



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS DE BLUMENAU
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÊXTIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL

Éderson Stiegelmaier

**DESENVOLVIMENTO DE TÊXTEIS TÉCNICOS FUNCIONALIZADOS PARA
REMOÇÃO DE ÁCIDO NAFTÊNICO PRESENTE EM ÁGUA PRODUZIDA
SINTÉTICA**

Blumenau

2022

Éderson Stiegelmaier

**DESENVOLVIMENTO DE TÊXTEIS TÉCNICOS FUNCIONALIZADOS PARA
REMOÇÃO DE ÁCIDO NAFTÊNICO PRESENTE EM ÁGUA PRODUZIDA
SINTÉTICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Têxtil.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula Serafini Immich Boemo

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Blumenau

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Stiegelmaier, Ederson

Desenvolvimento de têxteis técnicos funcionalizados para remoção de ácido naftênico presente em água produzida sintética / Ederson Stiegelmaier ; orientadora, Ana Paula Serafini Immich Boemo, coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, 2022.

145 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Ácido ciclohexanocarboxílico. 3. Fibras têxteis. 4. Funcionalização da fibra de poliamida 6. 5. Quantificação de aminas. I. Boemo, Ana Paula Serafini Immich. II. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. III. Souza, Antônio Augusto Ulson de IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil. V. Título.

Ederson Stiegelmaier

Desenvolvimento de têxteis técnicos funcionalizados para remoção de ácido naftênico presente em água produzida sintética

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Ana Paula Serafini Immich Boemo, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina – PGETEX

Prof.^a Catia Rosana Lange de Aguiar, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina - PGETEX

Prof. Adriano da Silva, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - POSENQ

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Têxtil, na área de concentração em Processos e Produtos Têxteis.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil

Prof.^a Ana Paula Serafini Immich Boemo, Dra.
Orientadora

Blumenau, 2022.

Dedico este trabalho à minha amada esposa
Marcele Baier Stiegelmaier e aos meus amados filhos Gustavo
Yan e Bruno Felipe, por todo apoio, amor e dedicação, e aos
meus pais Marlise e Paulo Stiegelmaier, sem os quais esse
momento não seria possível.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Têxtil, pela estrutura acadêmica e infraestrutura disponibilizada.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Ana Paula Serafini Immich Boemo, por todo tempo que dedicou na orientação do desenvolvimento do presente trabalho, pelo incentivo, pela paciência, pelas capacitações e principalmente pela seriedade com que desenvolveu o processo de orientação.

Aos meus coorientadores, Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza, pelas orientações, pelas trocas de experiências e por acreditar nesse projeto.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Têxtil, que exerceram papel fundamental para a minha formação, tanto profissional quanto humana.

Aos laboratórios LABSIN-LABMASSA – Laboratórios de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de Massa, e a Central de Análises, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA - UFSC), pela infraestrutura disponibilizada e apoio financeiro, e aos laboratórios, LABENE – Laboratório de Beneficiamento, LABMAM – Laboratório de Meio Ambiente, do Departamento de Engenharia Têxtil (UFSC), LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (UFSC), e CERMAT – Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica (UFSC), pela infraestrutura disponibilizada.

Aos laboratórios de Química Têxtil e ao Laboratório de Ensaio de Fios e Tecidos – do Departamento Têxtil, e aos laboratórios LAES – Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e ao Laboratório de Ensino e Pesquisa do Curso Técnico em Química, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFSC) – Campus Jaraguá do Sul Centro, pela infraestrutura disponibilizada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - pelo apoio financeiro.

Às empresas Textipan Indústria E Comércio Ltda (Elastok Elásticos), Color Química do Brasil e Colourtex pela doação de materiais e auxílio com informações técnicas.

À minha família, pela compreensão, incentivo e esforços sem medidas, demonstrados de maneira constante, sendo fundamentais para a conclusão dessa etapa.

À Doutoranda Tamires C. Costa, pelas capacitações para extração de ácido naftênico e pelas diversas vezes que tirou minhas dúvidas.

À Doutora Luciana P. Mazur, pelo apoio e pelas diversas orientações.

Ao Professor Giovani Pakuszewski pelas diversas explicações de química e pela ajuda nos conceitos e nas capacitações de titulação, contribuindo de forma relevante para o procedimento de quantificação dos grupos amínicos por potenciometria.

À Professora Patrícia Akemi Tuzimoto pelas vezes que sentou comigo para explicar conceitos teóricos e práticos de química, especialmente as explicações e capacitações para o uso do equipamento de FTIR e a interpretação dos seus espectros.

Ao Sr. Jair Nunes e ao Sr. Ingo Rubens Otto, técnicos dos laboratórios da área têxtil, pelo auxílio no uso dos recursos dos laboratórios da área têxtil.

Aos Professores e amigos do IFSC do Campus Jaraguá, em especial ao Professor Marcio Norberto Maieski e à Professora Vera Lúcia Aguiar, pelos ensinamentos, apoio e orientações para que esse mestrado fosse possível.

E às demais pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O processo de injeção de água nos poços de petróleo é uma prática comum na exploração do petróleo, porém acarreta a geração de um dos principais efluentes da etapa de extração, que é a água produzida (AP). A AP contém uma série de contaminantes que são prejudiciais ao meio ambiente, sendo estes contaminantes originários predominantemente do contato entre a AP e o petróleo. Para que esse efluente possa ser descartado é necessário efetuar tratamentos para remoção dos contaminantes, de modo a atender à legislação vigente, utilizando equipamentos e processos adequados. Como boa parte da produção de petróleo brasileira é oriunda de plataformas marítimas (*offshore*), o tamanho dos equipamentos e o tempo de processo são limitados pelo espaço e capacidade de peso nesses ambientes. Portanto, é de extrema importância desenvolver tecnologias que contribuam para melhorar os índices de remoção dos contaminantes da AP. Dessa forma o objetivo desse trabalho foi desenvolver um têxtil funcionalizado para a remoção de um ácido naftênico (AN) modelo da água produzida sintética via processos de adsorção. Neste contexto foram realizados ensaios de adsorção do AN (ácido ciclohexanocarboxílico) da AP sintética, utilizando fibras têxteis como material adsorvente. Foram estudadas as fibras têxteis de poliamida 6, poliéster, algodão e lã, objetivando encontrar a fibra têxtil (adsorvente) com maior capacidade adsorvente para funcionalização. O processo de funcionalização foi realizado para aumentar o número de grupos reativos por meio de hidrólise catalisada por ácidos. Foram testados os ácidos HCl (ácido clorídrico), H₂SO₄ (ácido sulfúrico) e HCOOH (ácido fórmico). Foi selecionado a funcionalização que apresentou o maior acréscimo de grupos amínicos para utilização nos ensaios de adsorção do AN. Os grupos amínicos foram quantificados através de um processo de potenciometria que mediu a quantidade de ácido removido pela fibra em equilíbrio. Os resultados da quantificação potenciométrica foram confirmados através de uma quantificação com o corante ácido Levaset Azul 2R, que mediu a quantidade de corante que se ligou a fibra durante o tingimento. A fibra com melhor desempenho passou por ensaios de adsorção para otimização de variáveis de processo. Após a otimização, foram realizados ensaios de cinéticas e de isotermas de adsorção para a fibra sem tratamento e para a fibra funcionalizada. Ao final, foram caracterizadas as mudanças na estrutura da fibra PA 6 através de ensaios tração, de espectros de infravermelho por transformada de Fourier, de estudos térmicos (DSC - calorimetria exploratória diferencial), e do potencial elétrico da fibra (pH_{PCZ}). Resultados relativos à seleção da fibra para funcionalização mostraram que a fibra têxtil de poliamida 6, em pH 4, obteve o melhor resultado de remoção de AN modelo da AP sintética, com remoção de aproximadamente 35 % após atingir o equilíbrio. Em pH 8 a fibra PA 6 gerou uma remoção em torno de 15 %. A adsorção do AN modelo pela fibra de PA 6 em pH 4 foi favorecida pelo desenvolvimento de cargas elétricas opostas entre AN modelo e a fibra e pela interação hidrofóbica, devido ao AN estar menos ionizado por se encontrar em pH inferior ao seu pKa (4,9) e pela fibra de poliamida 6 ser considerada hidrofóbica. Já para a poliamida 6 em pH 8, alcalino, foram desenvolvidas cargas negativas para fibra (igual do AN) e, portanto, ocorreu a repulsão do AN modelo, e como o AN modelo se encontrou ionizado, porque o pH estava acima do pKa, não foram favorecidas as interações hidrofóbicas. Na funcionalização foi selecionado o tratamento com 11 % de HCl. Esse tratamento teve o maior acréscimo de grupos amínicos, com um aumento de aproximadamente 110 %, medido pelo método de potenciometria e de aproximadamente 150 % pelo método de tingimento. No tingimento a fibra tratada com 11 % de HCl esgotou 91 % do corante do banho de tingimento, apresentou aumento na intensidade de cor e no valor de K/S, corroborando com a efetividade no aumento dos grupos amínicos. Nos ensaios de adsorção em pH 4 a fibra PA 6 funcionalizada obteve um aumento de 17 % na remoção do AN. Já, quanto a capacidade máxima de adsorção o valor passou de 12,76 mg.g⁻¹, da fibra sem tratamento, para 18,59 mg.g⁻¹, na fibra funcionalizada. Nas cinéticas de adsorção, tanto para fibra sem tratamento quanto para fibra funcionalizada nos pHs 4, 5 e 8 seguramente atingiram a região de equilíbrio

de adsorção a partir de 60 minutos. Quanto as isotermas, o modelo de Langmuir teve o melhor ajuste, o que indica que o sistema possui um número fixo de sítios de adsorção, uniformes e homogêneos, da mesma forma como ocorre no tingimento da fibra PA com corante ácido. No ensaio de tração foi observado a diminuição na tenacidade da fibra funcionalizada. Nos espectros de FTIR é possível observar o aumento na intensidade de bandas atribuídas as regiões cristalinas da fibra relacionadas com as ligações de hidrogênio da fibra. Nos ensaios de DSC são confirmados os resultados no FTIR com o aumento de 9 % na cristalinidade. No pH_{pcz} foi observado um pequeno aumento no pH do pcz, indicando que a adsorção abaixo do pH 7,5 é favorecida por cargas positivas na fibra. Nas micrografias de MEV foram observadas modificações superficiais causadas pela hidrólise. Portanto, os resultados mostram efetividade na geração de grupos amínicos, mas a capacidade de adsorção de AN utilizando PA 6 ainda pode ser melhorada.

Palavras-chave: Fibras Têxteis. Adsorção. Ácido Ciclohexanocarboxílico. Funcionalização. Quantificação de aminas.

ABSTRACT

The process of water injection in the oil wells is a common practice in the oil exploration; however, it causes the generation of one of the main effluents of the extraction stage, which is the produced water (PW). The PW is composed of a series of contaminants that are harmful to the environment and the great majority of the contaminants originate from the contact between the PW and oil. The volume of produced water generated by the extraction wells can reach numbers of times the volume of oil produced, with a tendency to increase with the aging of the reservoirs. To discard effluent, it is necessary to carry out treatments to remove contaminants according to the current legislation, using appropriate equipment and processes. As much of the Brazilian oil production comes from offshore platforms, the size of the equipment and the process time are limited by space and weight capacity in these environments. Therefore, it is important to develop technologies that contribute to improving the contaminants removal rates from PW. Consequently, the objective of this work was to develop a functional textile for the removal of a model naphthenic acid (NA) from synthetic produced water (PW) via adsorption processes. Therefore, adsorption tests of NA (cyclohexanecarboxylic acid) from synthetic PW were carried out, using textile fibers as adsorbent material. Textile fibers of polyamide 6, polyester, cotton and wool were studied, aiming to find the textile fiber (adsorbent) with the highest adsorptive capacity for functionalization. The functionalization process was carried out to increase the number of reactive groups through acid-catalyzed hydrolysis. HCl (hydrochloric acid), H₂SO₄ (sulfuric acid) and HCOOH (formic acid) acids were tested. The functionalization that presented the greatest increase in amine groups was selected for use in the NA adsorption assays. The amine groups were quantified through a potentiometry process that measured the amount of acid removed by the fiber at equilibrium. The quantification results were confirmed by a Levaset Blue 2R acid dye quantification, which measured the amount of dye that bound to the fiber during dyeing. Furthermore, the exhaustion of dyebath and color reflectance property were evaluated. The fiber with the best performance underwent adsorption tests to optimize process variables. After the optimization, kinetics and adsorption isotherms tests were carried out for the untreated fiber and for the functionalized fiber. The changes in the structure of the PA 6 fiber were characterized through tensile tests, infrared spectra by Fourier transform, thermal studies (DSC - differential scanning calorimetry), and the electrical potential of the textile (pH_{PCZ}). In the selection of the fiber for functionalization, the textile fiber of polyamide 6, at pH 4, obtained the best result of removing model NA from the synthetic WP, with removal of approximately 35 % after reaching equilibrium. At pH 8, the PA 6 fiber generated a removal of around 15 %. The adsorption of model NA by the PA 6 fiber at pH 4 was favored by the development of opposite electrical charges between the model NA and the fiber and by the hydrophobic interaction, due to the NA being less ionized because it is at a pH lower than its pK_a (4.9) and the polyamide 6 fiber is considered hydrophobic. As for polyamide 6 at pH 8, alkaline, negative charges were developed for fiber (equal the NA) and, therefore, the repulsion of the model NA occurred, and as the model NA was found to be ionized, because the pH was above the pK_a, hydrophobic interactions were not favored. In the functionalization, the treatment with 11 % HCl was selected. This treatment had the highest increase in amine groups, with an increase of approximately 110 %, measured by the potentiometry method, and approximately 150 % by the dyeing method. In the dyeing, the fiber treated with 11 % of HCl used up 91 % of the dye in the dyeing bath, showed an increase in the color intensity and in the K/S value, corroborating the effectiveness in the increase of the amine groups. In the adsorption tests at pH 4, the functionalized PA 6 fiber obtained an increase of 17 % in the NA removal. As for the maximum adsorption capacity, the value went from 12.76 mg.g⁻¹ in the untreated fiber to 18.59 mg.g⁻¹ in the functionalized fiber. In the adsorption kinetics, both untreated fiber and functionalized fiber at pH's 4, 5 and 8 certainly reached the adsorption equilibrium region after

60 minutes. As for the isotherms, the Langmuir model had the best fit, which indicates that the system has a fixed number of uniform and homogeneous adsorption sites, in the same way as occurs in the dyeing of PA fiber with acid dye. In the tensile test, a decrease in the tenacity of the functionalized fiber was observed. The literature suggests that toughness decreases because of the reduction in polymer chain size. In the FTIR spectra, it is possible to observe the increase in the intensity of bands attributed to the crystalline regions of the fiber related to the hydrogen bonds of the fiber. This is due to the reduction in the size of the polymer chains, which allows better packing of the fiber chains. The intensified bands (1477, 1262, 1200, 960 and 929) are related to intermolecular hydrogen bonds in the fiber. In the DSC tests, the FTIR results are confirmed with a 9 % increase in crystallinity. At pH_{PCZ} a small increase in the pH of the pcz was observed, indicating that adsorption below pH 7.5 is favored by positive charges on the fiber. In SEM micrographs, surface changes caused by hydrolysis were observed. Therefore, the results show effectiveness in the generation of amine groups, but the adsorption capacity of NA using PA 6 can still be improved, and one possibility is the combined study of hydrolysis with an increase in the surface area of the textile.

Keywords: Textile Fibers. Adsorption. Cyclohexanecarboxylic acid. Functionalization. Quantification of amines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reservatório de petróleo / recuperação primária.	27
Figura 2 - Poço de injeção para recuperação secundária e terciária de petróleo.	27
Figura 3 - Linha de processo.	35
Figura 4 – Sistema de adsorção Sólido-Líquido.....	37
Figura 5 – Isotermas típicas.....	40
Figura 6 – Isotermas de adsorção da classificação recomendada pela IUPAC.	41
Figura 7 – Classificação de isoterma de adsorção por Gilles.	42
Figura 8 – Isotermas típicas para descrever a adsorção do corante pelas fibras estudadas.	43
Figura 9 – Influência dos parâmetros de isoterma de Freundlich, K_f (a) e $1/n$ (b) na forma da isoterma.	46
Figura 10 – Diferentes formas da isoterma de Freundlich: (a) $1/n = 1$, (b) $1/n < 1$ e (c) $1/n > 1$	46
Figura 11 – Unidade de repetição do polímero da celulose.	49
Figura 12 – Estrutura geral de um polipeptídeo de lã.	52
Figura 13 – Estrutura química do PET.	54
Figura 14 – Estruturas da Poliamida 6 e da Poliamida 6.6.....	55
Figura 15 – Reação de hidrólise das poliamidas.	59
Figura 16 – Etapas do estudo.....	60
Figura 17 – Ácido ciclohexanocarboxílico.....	62
Figura 18 – Adsorvente utilizados na remoção do ácido naftênico – Fibras.....	62
Figura 19 – Rama Mathis (modelo D-HE).	65
Figura 20 – Espectrofotômetro FTIR PerkinElmer (modelo Spectrum Two).....	67
Figura 21 – Banho Maria (marca DIST) utilizados nos ensaios de adsorção.	68
Figura 22 – Reação dos grupos funcionais da poliamida 6 em solução aquosa de HCl.	74
Figura 23 – Aparelho de Tingimento Texcontrol HT-IR DYER TC-2200.....	75
Figura 24 – Gráfico do processo de tingimento e lavagem das fibras.....	76
Figura 25 – Espectrofotômetro Uv/Vis Femto Cirrus-80.....	76
Figura 26 – Molécula do corante Levaset Azul 2R.....	77
Figura 27 – Espectrofotômetro HunterLab UltraScan® VIS.....	80
Figura 28 – Espectros FTIR de absorvância do (a) N-Heptano e do (b) Ácido Naftênico.	84

Figura 29 – Curva de calibração resultante da absorbância do ácido naftênico no comprimento de onda 1709 cm^{-1} , nas concentrações conhecidas de AN (500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100 e 50 mg.L^{-1}).	84
Figura 30 – Percentual de remoção do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética utilizando fibras têxteis como adsorvente.	86
Figura 31 – Mecanismo de hidrólise catalisada por ácido do têxtil de fibra PA 6.	89
Figura 32 – Grupos terminais amínicos quantificados por potenciometria.	90
Figura 33 – Banhos de tingimentos com corante ácido Levaset Azul 2R. (a) Banho antes do tingimento; (b) Banho de esgotamento da fibra PA 6 sem tratamento; e, (c) Banho de esgotamento da fibra PA 6 funcionalizada com 11% de HCl.	92
Figura 34 – Percentual de esgotamento dos banhos de tingimento realizados com corante ácido Levaset Azul 2R.	93
Figura 35 – Grupos amínicos terminais quantificados via tingimento com corante ácido Levaset Azul 2R.	94
Figura 36 – K/S do têxtil de fibra PA 6 sem tratamento e do têxtil de fibra PA 6 funcionalizada com 11% HCl tingidas com corante ácido Levaset Azul 2R.	95
Figura 37 – Cinética de adsorção do AN da AP sintética pela fibra de PA 6 com 20 g.L^{-1}	96
Figura 38 – Percentual de remoção de ácido naftênico da AP sintética pela fibra de PA 6 em concentrações variadas de fibra (24 h, pH 4, temperatura 25 °C, agitação de 150 RPM).	97
Figura 39 – AN removido da AP sintética por grama de fibra de PA 6 (mg.g^{-1}) com concentrações variadas de fibra na solução (24 h, pH 4, temperatura 25 °C, agitação de 150 RPM).	97
Figura 40 – Erlenmeyers contendo 50 mL de AP com diferentes concentrações de fibra de poliamida 6, antes e após ensaio de adsorção.	98
Figura 41 – Percentual de remoção de AN da AP sintética obtido por adsorção utilizando a fibra PA 6, em temperatura 25 °C e 60 °C, e nos pH 4, 5 e 8.	99
Figura 42 – Ensaios cinéticos da fibra PA 6 sem tratamento com temperatura de 60°C.	101
Figura 43 – Isotermas de adsorção do AN pela fibra PA 6 sem tratamento (condição de adsorção em pH 4 a 60 °C).	102
Figura 44 – Isotermas de adsorção do AN para fibra PA 6 sem tratamento (condição de adsorção em pH 5 a 60 °C).	103
Figura 45 – Ensaios cinéticos de adsorção do AN para a fibra PA 6 sem tratamento e para a fibra PA 6 funcionalizada (condição de adsorção pH 4 a 60 °C).	105

Figura 46 – Isotermas de adsorção do AN pelo têxtil de fibra PA 6 funcionalizada (condição de adsorção pH 4 a 60 °C).	105
Figura 47 – Estruturas cristalinas da PA 6	110
Figura 48 – Espectros na região do infravermelho (FTIR) para o têxtil de PA 6 sem tratamento e para o têxtil com PA funcionalizada com 11% de HCL.....	110
Figura 49 – Imagens da microestrutura da fibra PA 6 (A-C) sem tratamento, (D-F) funcionalizada, (G-I) sem tratamento depois da adsorção do AN, e, (J-L) funcionalizada depois da adsorção do AN.....	116
Figura 50 – Análise dos pH do ponto de carga zero da (a) fibra sem tratamento e da (b) fibra funcionalizada.....	117
Figura 51 – Tipos de placas do filtro prensa.	118

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Variáveis do processo de purga e reagentes.	64
Quadro 2 – Bandas da PA 6 sem tratamento, da PA 6 com funcionalização e da literatura. .	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da água produzida.	29
Tabela 2 – Trabalhos de remoção de ANs.....	47
Tabela 3 – Condições do ensaio de hidrólise.	72
Tabela 4 – Concentração de AN nas soluções para construção da curva de calibração.....	83
Tabela 5 – Capacidade de remoção de AN por grama de fibras têxtil, q (mg.g ⁻¹).	85
Tabela 6 – Resultados colorimétricos do têxtil de fibra PA 6 sem tratamento e da fibra PA 6 funcionalizada com 11% HCl tingidas com corante ácido Levaset Azul 2R.....	94
Tabela 7 – Parâmetros ajustados para a isoterma de adsorção do AN pela fibra PA 6 sem tratamento (condição de adsorção em pH 4 a 60 °C).....	102
Tabela 8 – Parâmetros ajustados para a isoterma de adsorção do AN pelo têxtil de fibra PA 6 sem tratamento com pH 5 a 60 °C.	104
Tabela 9 – Parâmetros ajustados para a isoterma de adsorção do AN para a fibra PA 6 funcionalizada (condição de adsorção pH 4 a 60 °C).	106
Tabela 10 – Resultados dos ensaios de tração do fio de poliamida 6 não tratado e fio de poliamida 6 funcionalizado com 11% de HCl.....	108
Tabela 11 – Dados da análise de DSC.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AN Ácido naftênico

AP Água produzida

BTEX Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

BTX Benzeno, tolueno e xileno

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT/TOC Carbono orgânico total / Total organic carbono

Da Dalton

DNA Ácido desoxirribonucleico

DSC Calorimetria Exploratória Diferencial

FGV Fundação Getúlio Vargas

FTIR Infravermelho por transformada de Fourier

HPA/PAHs Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos / Polycyclic aromatic hydrocarbons

IEP Ponto isoelétrico

LABENE Laboratório de Beneficiamento do Departamento de Engenharia Têxtil, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

LABMAM Laboratório de Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Têxtil, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

LABSIN-LABMASSA Laboratório de Transferência de Massa, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA)

LAES Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFSC) – Campus Jaraguá do Sul Centro

LCME Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – UFSC

MEV Microscopia eletrônica de varredura

OCDE Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico

PA 6 Poliamida 6

PA 66 Poliamida 6.6

PBT Polibutileno de tereftalato

PET Politereftalato de etileno

PH Polímero hiper ramificada

pHpzc pH de ponto de carga zero

PIB Produto interno bruto

PTT Politrimetileno de tereftalato

RPM Rotação por minuto

SDT/TDS Sólidos totais dissolvidos / Total dissolved solids

T_g Transição vítrea

TGA Termogravimetria

TOG Teor de óleos e graxas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	IMPORTÂNCIA DO PETRÓLEO	24
2.2	EXTRAÇÃO DO PETRÓLEO E GERAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA	26
2.3	TRATAMENTOS DA ÁGUA PRODUZIDA	33
2.3.1	Adsorção	36
2.3.1.1	<i>Isotermas de adsorção</i>	<i>39</i>
2.3.1.1.1	Isoterma de Langmuir	44
2.3.1.1.2	Isoterma de Freundlich	45
2.4	ADSORVENTES	47
2.4.1	Fibra de Algodão	49
2.4.2	Fibra de Lã	51
2.4.3	Fibra de Poliéster	53
2.4.4	Fibra de Poliamida	55
2.5	ADSORBATO	57
2.6	FUNCIONALIZAÇÃO DA POLIAMIDA 6 POR HIDRÓLISE	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1	MATERIAIS	61
3.1.1	Adsorbato	61
3.1.2	Adsorvente – fibras	62
3.1.3	Reagentes adicionais	63
3.2	MÉTODOS	63
3.2.1	Preparo da Água produzida sintética	63
3.2.2	Preparação do adsorvente	64
3.2.3	Ensaio de adsorção	65

3.2.3.1	<i>Curva de Calibração do adsorbato (ácido naftênico).....</i>	65
3.2.3.2	<i>Extração do ácido naftênico (AN) modelo da água produzida (AP) sintética.....</i>	66
3.2.3.3	<i>Quantificação do AN.....</i>	67
3.2.3.4	<i>Ensaio de adsorção.....</i>	67
3.2.3.5	<i>Ensaio de adsorção para seleção do adsorvente – fibra têxtil.....</i>	68
3.2.3.6	<i>Otimização do processo de adsorção.....</i>	69
3.2.3.7	<i>Cinética de adsorção.....</i>	70
3.2.3.8	<i>Isotermas de adsorção.....</i>	70
3.2.4	Funcionalização.....	72
3.2.4.1	<i>Quantificação dos grupos terminais amínicos por potenciometria.....</i>	73
3.2.4.2	<i>Quantificação e avaliação do aumento de grupos amínicos através do tingimento da fibra PA 6 com corante ácido.....</i>	75
3.2.5	Caracterização.....	78
3.2.5.1	<i>Ponto de carga zero (pH_{PCz}).....</i>	78
3.2.5.2	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho.....</i>	78
3.2.5.3	<i>Análise Térmica - DSC.....</i>	79
3.2.5.4	<i>Teste de resistência à tração.....</i>	79
3.2.5.5	<i>Avaliação das propriedades tintoriais da fibra de PA.....</i>	80
3.2.5.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
4.1	CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÁCIDO NAFTÊNICO.....	83
4.2	SELEÇÃO DA FIBRA PARA FUNCIONALIZAÇÃO.....	85
4.3	FUNCIONALIZAÇÃO DA FIBRA COM HIDRÓLISE ÁCIDA.....	88
4.3.1	Quantificação dos grupos amínicos terminais por potenciometria.....	90
4.3.2	Quantificação dos grupos amínicos terminais por tingimento.....	91
4.4	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	96
4.4.1	Tempo de equilíbrio.....	96
4.4.2	Concentração de adsorvente.....	96

4.4.3	Temperatura e pH	99
4.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA A FIBRA PA 6 (SEM TRATAMENTO E FUNCIONALIZADA)	100
4.6	CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE POLIAMIDA 6.....	107
4.6.1	Teste de resistência à tração do fio de poliamida 6.....	107
4.6.2	FTIR - Análise por FTIR da fibra sem e com funcionalização	108
4.6.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	113
4.6.4	Morfologia da fibra sem tratamento e com funcionalização, antes e depois da adsorção	115
4.6.5	Ponto de carga zero (pH_{PCZ})	116
4.7	OUTRAS APLICAÇÕES PARA A POLIAMIDA FUNCIONALIZADA	117
5	CONCLUSÕES.....	119
6	TRABALHOS PUBLICADOS E ACEITOS	122
	REFERÊNCIAS	123

1 INTRODUÇÃO

O petróleo tem grande importância na matriz energética mundial e representa quase a integralidade dos combustíveis usados para transporte (BRITISH PETROLEUM, 2019; HSU; ROBINSON, 2019), e além disso seus subprodutos são de grande importância para economia global pois são usados na indústria para produzir uma série de outros itens como, por exemplo, plásticos, medicamentos e fertilizantes (SPEIGHT, 2020).

O petróleo é extraído de rochas-reservatório, localizadas no subsolo marinho ou terrestre, e durante a sua extração vem acompanhado por água produzida (AP). A AP é o principal rejeito da extração de petróleo e apresenta uma composição complexa com potencial tóxico. A produção de AP, de acordo com Wenzlick e Siefert (2020), apresenta uma média global de 3 porções para cada porção de óleo. Esse rejeito pode ocorrer naturalmente no reservatório e/ou pela reinjeção de água para melhorar o volume de óleo recuperado (AMAP, 2010; GABARDO, 2007).

Existem formas distintas para o descarte ou aproveitamento desse rejeito, como por exemplo a reinjeção no reservatório de petróleo (AL-GHOUTI *et al.*, 2019). Porém, quando a extração é realizada no mar (*offshore*), o destino mais frequente do rejeito é o descarte no leito marinho. Para isso, é necessário que a AP receba tratamentos, tanto para a reinjeção como para o descarte em leito marinho. Na primeira situação o tratamento é necessário para que a água não se torne prejudicial para as tubulações e para o reservatório de petróleo (rocha reservatório) (ROBINSON, 2010), e na segunda situação, o tratamento é importante para melhorar a qualidade da AP e evitar que ocorram impactos no ambiente marinho (AL-GHOUTI *et al.*, 2019; ROBINSON, 2013a).

Para que AP possa ser descartada no mar as empresas que fazem a extração de petróleo devem seguir legislações locais que determinam os parâmetros da AP para o descarte. O principal parâmetro para controle do nível de qualidade da AP é o teor de óleos e graxas (TOG). No Brasil, de acordo com a Resolução CONAMA 393, de 8 de agosto de 2007 (2007), para descarta a AP em regiões oceânicas o TOG diário está limitado a 42 mg.L⁻¹ e a média mensal está limitada a 29 mg.L⁻¹.

O TOG é formado por uma série de contaminantes (YANG, 2011), entre eles os ácidos naftênicos (ANs) que podem representar parte significativa de sua composição. Em estudo recente no mar norueguês, foi encontrada em uma plataforma *offshore* AP com uma concentração média de até 56 mg.L⁻¹ de ANs totais (SAMANIPOUR *et al.*, 2020).

Pelas limitações de espaço, peso e tempos de residência curtos da AP nos sistemas de tratamento nas plataforma de petróleo *offshore*, os ANs podem ser de difícil remoção e também podem ser recalcitrantes (KLEMZ *et al.*, 2020). Desta forma, muitos estudos concentraram-se em desenvolver metodologias para melhorar os índices de remoção do ANs de águas residuais (AHER *et al.*, 2017; DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2009; HENDGES *et al.*, 2021; KLEMZ *et al.*, 2020; QIN; HOW; GAMAL EL-DIN, 2019).

Neste contexto, este trabalho de pesquisa tem como objetivo desenvolver um têxtil funcional para a remoção de um AN modelo de um AP sintética, de forma a produzir conhecimento que possa eventualmente contribuir na remoção de óleos e graxas (fase dispersa e solúvel) da água produzida pelos sistemas de tratamento na plataforma de petróleo de modo a contribuir no atendimento do teor de óleos e graxas estabelecidos pela resolução 393 de 2007 do CONAMA.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo geral

Desenvolver um têxtil funcionalizado para a remoção de um ácido naftênico modelo da água produzida sintética via processos de adsorção.

Objetivo Específicos

- Selecionar a fibra têxtil com potencial para remoção de ácido naftênico modelo da água produzida sintética através de um processo de adsorção por batelada;
- Otimizar o processo de adsorção para a fibra selecionada;
- Funcionalizar a fibra têxtil selecionada para potencializar a remoção do ácido naftênico;
- Encontrar o tempo de equilíbrio e o modelo de isoterma que melhor descreve o sistema de adsorção: fibra funcionalizada versus ácido naftênico;
- Avaliar a influência da funcionalização da fibra têxtil com relação a sua capacidade adsortiva;
- Encontrar novas aplicações para a fibra funcionalizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo apresenta a indústria do petróleo, sua importância econômica e trata principalmente sobre a geração e tratamento da Água Produzida, um dos subprodutos não desejados de maior volume resultantes da extração de petróleo. Também fundamenta e revisa os conteúdos sobre adsorção e fibras têxteis usadas na pesquisa como adsorvente para remoção de compostos orgânicos no processo de tratamento da água produzida.

2.1 IMPORTÂNCIA DO PETRÓLEO

A palavra petróleo deriva do latim *petroleum*, que significa óleo de rocha ou óleo de pedra. O petróleo é encontrado em reservatórios naturais sob a superfície da terra, geralmente associado a gás e betume, e é uma mistura complexa de moléculas orgânicas, principalmente hidrocarbonetos, derivadas de organismos vivos antigos, podendo ser preto, marrom, verde ou tão claro quanto óleo vegetal. Pode ser tão fluido quanto a água ou viscoso, que necessita ser aquecido para fluir, ou ainda sólido, necessitando de mineração para ser recuperado. (HSU; ROBINSON, 2019).

A era moderna do petróleo se iniciou na década de 1840 com a construção de poços e refinarias. A princípio uma das maiores demandas foi o querosene para iluminação e depois o de combustível para transportes, predominante até a atualidade. Em 2018 o petróleo correspondeu por 33,6 % de todas as energias primárias consumidas no mundo, com percentual ainda maior para o Brasil, 45,6 % (BRITISH PETROLEUM, 2019). Em 2019 correspondia por cerca de 90 % de todos os combustíveis para transporte consumidos no mundo (HSU; ROBINSON, 2019), sendo usado em automóveis, tratores, caminhões, aeronaves e navios (COKER, 2018; SPEIGHT, 2014).

A partir do petróleo, além dos combustíveis, também são obtidos outros derivados, como por exemplo etileno, propileno, buteno, benzeno, tolueno e xileno, também são empregados na indústria petroquímica, na fabricação de plásticos, tintas, fertilizantes, materiais de construção, medicamentos, detergentes, resinas, solventes, inseticidas, pesticidas, borracha sintética e fibras sintéticas para produção de têxteis (SPEIGHT, 2020). Para esses produtos serem obtidos, o óleo cru deve passar pelos processos de refino, tais como, processos de separação e/ou conversão química.

Entre os produtos obtidos no refino, temos o gás natural de petróleo (1 a 2 carbonos) usado para aquecimento e para a indústria, o gás liquefeito de petróleo (3 a 4 carbonos) usado

principalmente para cozinha; a nafta (5 a 10 carbonos) usada para produção de gasolina ou como matéria-prima para a indústria petroquímica; a gasolina (5 a 8 carbonos) utilizada como combustível para motores do ciclo Otto; a querosene (11 a 12 carbonos) usada principalmente como combustível para turbinas de jatos; o óleo diesel (13 a 18 carbonos) usado em transporte rodoviário, aquaviário, termoelétricas e para aquecimento; o óleo lubrificante (26 a 38 carbonos) usado para lubrificação de motores e engrenagens e matéria-prima na produção de graxas; o óleo combustível (até 39 carbonos) utilizado principalmente como fonte de calor no segmento industrial; e os resíduos (até 80 carbonos), como coque, asfalto, alcatrão, breu, ceras e outros, que tem diversas aplicações (BRASIL. ANP, 2020).

Os tipos de produtos e quantidades obtidas dependem das características do petróleo, da refinaria e da demanda. Segundo relatório da *International Energy Agency* (2020), em outubro de 2019 o percentual de cada produto refinado pelos países pertencentes a OCDE (Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico) correspondeu a 34,1 % de gasolina; 32,4 % de diesel; 10,5 % de querosene de aviação; 6 % de nafta; 1,4 % de outras querosenes; 5,5 % de residual de óleo combustível; 2,7 % de coque de petróleo e 13,3 % de outros produtos.

Em 2018 a produção de petróleo bruto no mundo foi de 4,474 bilhões de toneladas e no Brasil foi de 0,140 bilhões de toneladas. O total de reservas prováveis no mundo correspondia a cerca de 244,1 bilhões de toneladas (1729,7 bilhões de barris) e no Brasil, a 2 bilhões de toneladas (13,4 bilhões de barris). A produção diária brasileira correspondia a 2,683 milhões de barris, com demanda de 3,081 milhões de barris (BRITISH PETROLEUM, 2019).

Em abril de 2020 a produção diária brasileira foi de 2,958 milhões de barris por dia. Desse total, os campos marítimos produziram 96,7 %, sendo 94,9 % dos campos operados pela Petrobras (39,9 % são exclusivos da Petrobras e 54,8 % são operados em conjunto com outras empresas). Também é importante mencionar que 69,5 % da produção total se originou de 113 poços dos campos no pré-sal, de um total de 508 poços marítimos (*offshore*), e 6481 terrestres (*onshore*) (ANP, 2020).

De acordo com o estudo da FGV Energia e Projetos (2018) a contribuição do setor Óleo e Gás para o PIB (produto interno bruto) brasileiro é de 4 %. O total de empregos formais do setor em abril de 2019 correspondeu a 521.265, representando 1,3 % do total de empregos formais no Brasil (INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS, 2019).

Portanto, pelos números do setor e diversidades de produtos oriundos do petróleo fica claro a relevância do setor para o país.

2.2 EXTRAÇÃO DO PETRÓLEO E GERAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA

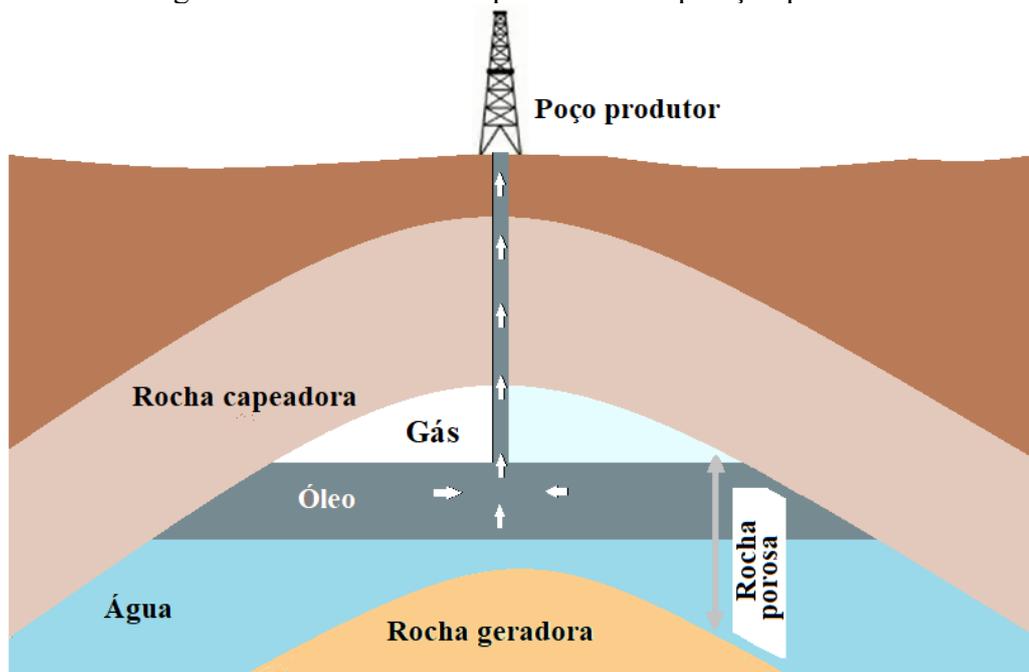
Segundo Hsu e Robison (2019), há duas fases importantes que antecedem a extração do petróleo, que são a prospecção e a exploração. A prospecção é a busca de locais com potencial para formação de depósitos, chamados de armadilhas, ou reservatórios, utilizando tecnologias para obtenção dos dados como gravimetria (BAHMANI; RIAHI; RAMIN, 2020), métodos sísmicos (GONÇALVES; LEITE, 2019), magnetometria (DOMINGUES, 2019; LEFFLER; PATTAROZZI; STERLING, 2011), entre outros. Já a exploração consiste em comprovar a existência de petróleo nesses locais reunindo informações que comprovem a viabilidade comercial. Esses dados são obtidos principalmente pela perfuração exploratória, onde se coleta amostras de rocha e fluido para análise. Na perfuração exploratória também ocorre o refinamento do mapa da estrutura da armadilha através da leitura das vibrações causadas pela perfuração (HSU; ROBINSON, 2019).

As rochas do reservatório com potencial para depósito são rochas porosas com uma capa de rocha de selamento, ilustra na Figura 1. A rocha porosa captura o petróleo no momento que ele está migrando da rocha geradora, local mais abaixo onde ocorreu a deposição e transformação do material orgânico, para a superfície. Caso não exista uma armadilha no caminho do petróleo, não ocorre o depósito e ele aflora para a superfície (HSU; ROBINSON, 2019).

Com o mapeamento dos locais de depósito, pode se iniciar a fase de exploração comercial com a construção dos poços de extração e poços de injeção. Os poços de injeção são importantes para a manutenção da taxa de extração e servem para injetar água e produtos químicos ou misturas de gás para aumentar a produtividade do poço ou para manter a pressão do reservatório (HSU; ROBINSON, 2019).

Após a instalação de toda infraestrutura necessária é iniciada a extração. Esta pode ocorrer em três fases. A recuperação primária, que esgota de 5 a 15 % do reservatório de petróleo, a recuperação secundária, que esgota de 20 a 40 %, e recuperação terciária, que esgota de 30 a 60 %. Na recuperação primária, os fluidos são empurrados para superfície pressionados pelas forças naturais da pressão causada pela expansão natural do gás e/ou da água do aquífero que ocorre após a perfuração (HSU; ROBINSON, 2019). O sistema é ilustrado na Figura 1.

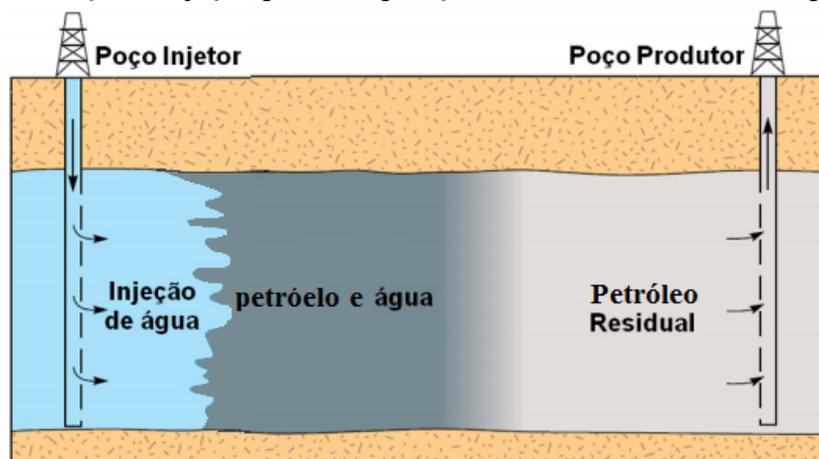
Figura 1 - Reservatório de petróleo / recuperação primária.



Fonte: adaptado de (HSU; ROBINSON, 2019).

Na recuperação secundária é acrescentado um meio artificial, uma bomba, para elevar os fluidos e a injeção de água ou gás, como ilustra a Figura 2, para manter a pressão do reservatório e, por consequência, a produtividade. Já na recuperação terciária (também conhecida como recuperação aprimorada), é realizada a injeção de água ou vapor ou gás, misturados ou não a outros produtos, todos com a finalidade de melhorar/aumentar a remoção de fluidos e a produtividade do poço (HSU; ROBINSON, 2019).

Figura 2 - Poço de injeção para recuperação secundária e terciária de petróleo.



Fonte: adaptado de (LAKE; SCHMIDT; VENUTO, 1992).

Este processo de injeção de água nos poços de petróleo para melhorar a remoção do fluido é uma prática comum, porém acarreta a geração de um dos principais rejeitos da etapa de extração, que é a água produzida, a qual está diretamente ligada ao tema dessa pesquisa.

Segundo Gabardo(2007) a água produzida é um dos principais subprodutos da extração de petróleo e gás. O seu volume de produção pode ser igual ou superior ao de hidrocarbonetos (GABARDO, 2007). Por exemplo, a média global atual dessa proporção, segundo Wenzlick e Siefert (2020), é de cerca de três barris de água produzida para cada barril de petróleo extraído.

A água produzida é extraída misturada ao petróleo e ao gás, e pode ser composta por água de formação do reservatório e pela água injetada para recuperação do petróleo (AMAP, 2010; GABARDO, 2007). Inicialmente o volume de água produzida gerada tende a ser baixo, mas com o envelhecimento do reservatório esse valor comumente aumenta. Esse aumento pode ocorrer porque a água de um lençol freático ocupa o espaço deixado pelo petróleo/gás conforme são drenados, como ilustra a Figura 1, e/ou pela água injetada para recuperar/melhorar a produtividade do poço, como ilustra a Figura 2 (GABARDO, 2007; HSU; ROBINSON, 2019).

Junto com o volume, a composição é um ponto importante quando falamos de água produzida. Esta é uma mistura complexa de produtos químicos orgânicos e inorgânicos dissolvidos e particulados, com propriedades físicas e químicas variando de acordo com a idade geológica, profundidade e geoquímica da formação de hidrocarbonetos, bem como da composição química das fases no reservatório, assim como também pelos produtos químicos adicionados durante a produção. Entre os produtos são encontrados sais inorgânicos, metais, radioisótopos, compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos (KABYL *et al.*, 2020; LEE; NEFF, 2011), como mostra a Tabela 1. Usualmente apresentam elevadas concentrações de metais pesados e compostos orgânicos solúveis, incluindo fenóis, hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos - BTEX), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) e ácidos naftênicos (ANs) (DA MOTTA *et al.*, 2013; LESHUK *et al.*, 2016).

Tabela 1 – Composição da água produzida.

Íons e elementos inorgânicos	Concentração (ppm)	Metais	Concentração (ppb)
Salinidade	<5.000 - >300.000.000	Arsênio	0,5-90
Sódio	23.000 – 57.300	Bário	301-342.000
Cloreto	46.100 - 141.000	Cádmio	<0,02-10
Cálcio	2.530 - 25.800	Crômio	<0,1-34
Magnésio	530 – 4.300	Cobre	<0,2-137
Potássio	130 - 3.100	Ferro	1.910-37.000
Sulfato	210 - 1.170	Chumbo	0,09-45
Brometo	46 - 1.200	Manganês	81-7.000
Estrôncio	7 - 1.000	Mercúrio	<0,01-10
Amônio	23 – 300	Molibdênio	0,3-2,2
Bicarbonato	77 – 560	Níquel	<0,1-420
Iodeto	3 – 210	Vanádio	<0,1-1,2
Boro	8 – 40	Zinco	<1-26.000
Carbonato	30 – 450		
Lítio	3 – 50		
Carbono orgânico total	≤0,1 - >11.000		
Ácidos orgânicos	≤0,001 - 10.000		
Hidrocarbonetos alifáticos	17 – 30		
Total de BTEX	0,068 – 578		
Total de HPAs	0,04 – 3		
Total de esteranos / triterpenos	0,14 - 0,175		
Cetonas	1,0 – 2,0		
Total de Fenóis	0,4 – 23		

Fonte: adaptado de (LEE; NEFF, 2011).

Em função da composição da água produzida, uma destinação inadequada ou tratamento incorreto pode representar riscos ao meio ambiente e ao ser humano. É relatado que os compostos orgânicos contidos na água produzida durante a extração da areia betuminosa são responsáveis pela maior parte da toxicidade para os organismos aquáticos, sendo os ácidos orgânicos uma das principais fontes de poluentes, como por exemplo os ácidos naftênicos (LESHUK *et al.*, 2016; MORANDI *et al.*, 2017).

Os ácidos naftênicos (ANs) ocorrem em altas concentrações em petróleos biodegradados por bactérias durante a formação do petróleo (SKAARE *et al.*, 2007). Estes podem apresentar solubilidade em água, dessa forma também estão presentes na água produzida. Em pesquisas com águas residuárias geradas pelo processo de extração de betume, realizada no Canadá, se encontrou quantidades de 24 a 68 mg.L⁻¹ de ácidos naftênicos totais (HOLOWENKO; MACKINNON; FEDORAK, 2002).

Outro estudo relata que os compostos orgânicos da água produzida causam distúrbios reprodutivos e danos ao DNA de espécies marinhas (KABYL *et al.*, 2020). Hansen e colaboradores demonstram que a exposição embrionária do bacalhau a água produzida causa deformações craniofacial e mandibular com grau variando de severo (diluição de 50 vezes na região da descarga) a leves (diluições de 5000 vezes) (HANSEN *et al.*, 2019).

Quanto aos metais, por exemplo o chumbo e o mercúrio, são tóxicos. O chumbo afeta órgãos do ser humano como rim e cérebro e sua contaminação ocorre pela ingestão, inalação e absorção da pele. E o mercúrio pode gerar irritação da pele e a morte de animais. (KABYL *et al.*, 2020). Um estudo com diversas plantas cultivadas em vasos, demonstrou que à água produzida, mesmo após 10 diluições, causa grandes impactos às plantas no nível de crescimento, gerando morte da maioria delas e acúmulo de metais pesados (ATIA *et al.*, 2019).

Também existem os aditivos químicos que podem ser adicionados ao fluxo de produção na água do mar para injeção, no tratamento do petróleo extraído e na água produzida para reinjeção. Estes aditivos podem ser biocidas, inibidores de corrosão, inibidores de parafina e detergentes, e quando presentes em altas concentrações podem ser tóxicos para os organismos marinhos (NEFF, 2002). Camus e colaboradores (2015) sugerem a possibilidade dos produtos químicos adicionados poderem ter contribuição importante na toxicidade da água produzida.

A fim de gerenciar os contaminantes e minimizar o potencial tóxico da água produzida descartada no mar, o teor de óleos e graxas (TOG), tem sido usado como um dos principais indicadores de qualidade da AP. Esse parâmetro é usado pela grande maioria dos países produtores de petróleo. A quantidade de óleos e graxas normalmente é controlada por medições diárias e por média mensal. Os valores de limite de cada país normalmente são apresentados

em legislação própria, geralmente construídas baseadas em documentos resultantes de convenções, das quais são signatários, como por exemplo os países Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França e Alemanha, signatários da convenção de OSPAR (OSPAR, 2015), e Suécia, Rússia, Polônia e Alemanha, signatários da HELCOM (HELCOM, 2007). Os valores de média mensal do TOG podem ser mais restritivos, 15 mg.L^{-1} (Argentina e países da convenção de HELCOM), e menos restritivos, 50 mg.L^{-1} (China), porém boa parte dos países tem valores que ficam entre 29 e 40 mg.L^{-1} (GOMES, 2014). Além da média mensal, alguns países possuem limites diários de lançamento. No Brasil, para o descarte da AP em regiões oceânicas, o limite diário é de 42 mg.L^{-1} , e o limite de média mensal é de 29 mg.L^{-1} (CONAMA, 2007) e, segundo Silva (2018), existem plataformas de petróleo mais restritivas, com limites de 20 mg.L^{-1} na Licença de Operação pelo fato da licença ser anterior à resolução 393 de 2007 do CONAMA. Contudo, é possível observar uma grande variação nos valores limites de controle do TOG, porém, de acordo com Yang (2011), deve-se tomar cuidado com as comparações dos valores, porque conforme o método de referência utilizado para medição, a fração extraída pode ser diferente. O mesmo autor afirma não ser possível comparar resultados obtidos de métodos diferentes.

Segundo Yang (2006), normalmente quando se refere ao TOG está subentendido óleos dispersos e dissolvidos, tal como hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, ácidos orgânicos, fenóis e uma variedade de outras substâncias. O óleo disperso é composto em grande parte por hidrocarbonetos alifáticos, que geralmente tem baixa solubilidade, e os hidrocarbonetos aromáticos. O óleo dissolvido é composto principalmente por hidrocarbonetos aromáticos e ácidos orgânicos (YANG, 2011). O TOG na água produzida pode se apresentar como óleo livre, que se apresenta na forma de gotas grandes de fácil remoção, como óleo disperso, que se encontra na forma de pequenas gotículas de remoção mais difícil, e como óleo dissolvido na água, normalmente a forma mais difícil de remover da água produzida (VEIL, 2011).

Os hidrocarbonetos alifáticos, devido as suas baixas solubilidade apresentam boa remoção no tratamento da água produzida e geralmente estão presentes em baixas concentrações, $17\text{-}30 \text{ mg.l}^{-1}$ (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

Os ácidos orgânicos presentes na água produzida são ácidos carboxílicos alifáticos e aromáticos. Boa parte destes são uma mistura de ácidos de baixo peso molecular com ácido fórmico, acético, propanoico, butanoico, pentanoico e hexanoico, e a maior fração costuma ser de ácido fórmico ou acético (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011; RØE UTVIK, 1999). Em um estudo realizado por Gabardo (2007) em plataformas brasileiras das bacias de Santos, Campos

e Ceará, foi encontrado a concentração mediana 365 mg.L^{-1} para o ácido acético e 47 mg.L^{-1} para o ácido propiônico. Em outro estudo realizado no Canadá por Leshuk e colaboradores (2016) com água produzida oriunda do processo de extração de areia betuminosa foi encontrado o valor de $43,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de ácidos orgânicos. Entre os ácidos orgânicos pode ocorrer ácidos naftênicos (cicloalcano ou benzeno carboxílico) (SKAARE *et al.*, 2007). Estes ácidos são motivo de preocupação porque contribuem para corrosão de tubulações e para toxicidade da água produzida (THOMAS *et al.*, 2009). Em estudo com seis plataformas de petróleo *offshore* norueguesas sobre a presença de AN na AP foram encontradas as concentrações médias que variaram entre 6 e 56 mg.L^{-1} (SAMANIPOUR *et al.*, 2020).

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular apresentam-se em altas concentrações entre $0,001$ e 10.000 mg.L^{-1} , e juntos com os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos, os BTX, são os produtos químicos orgânicos mais abundante na maioria das águas produzidas (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

Os hidrocarbonetos aromáticos de um anel (BTX) são os hidrocarbonetos mais abundantes na maioria das águas produzidas, $0,068$ - 578 mg.l^{-1} (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Em estudo realizado por Gabardo (2007) em plataformas brasileiras das bacias de Santos, Campos e Ceará, foi encontrado a concentração mediana de $4,6 \text{ mg.L}^{-1}$ e em estudo mais recente, realizado por Silva (2018) na bacia de campos, foi encontrado a mediana de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Apesar da possibilidade de altas concentrações, de acordo com Terrens e Tait (1996), volatilizam-se rapidamente durante o tratamento da água produzida, através da purga de ar, e durante a mistura inicial da água produzida descartada no mar.

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) são definidos como hidrocarbonetos contendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016), e são os hidrocarbonetos de maior preocupação ambiental na água produzida devido a toxicidade e persistência no ambiente marinho (NEFF, 2002) e são encontrados em concentrações de $0,040$ a 3 mg.L^{-1} (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Em estudo realizado por Gabardo (2007), em plataformas brasileiras das bacias de Santos, Campos e Ceará, foi encontrado a concentração mediana de $0,53 \text{ mg.L}^{-1}$ de HPA e em estudo mais recente, realizado por Silva (2018) na bacia de campos, foi encontrado a mediana de $0,038 \text{ mg.L}^{-1}$. Os HPAs com dois ou três anéis são mais difíceis de se remover nos tratamentos físicos da água produzidas devido ao seu menor peso molecular e por isso maior solubilidade, dessa forma são estes que se apresentam em maior quantidade (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

Os fenóis são compostos orgânicos aromáticos, e a concentração total de fenóis na água produzida varia entre $0,4$ a $0,23 \text{ mg.L}^{-1}$. Os fenóis mais abundantes na água produzida são

fenol, metil-fenóis e dimetil-fenóis (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Em estudo realizado por Gabardo (2007), em plataformas brasileiras das bacias de Santos, Campos e Ceará, foi encontrado a concentração mediana de 1,3 mg.L⁻¹ para fenóis totais e em estudo mais recente, realizado por Silva (2018) na bacia de campos, foi encontrado a mediana de 0,251 mg.L⁻¹. A legislação brasileira estipula como limite (águas salinas Classe 1) para os fenóis totais de 60 µg.L⁻¹ (CONAMA, 2005).

Além do TOG diário previsto na resolução 393 do CONAMA (2007), conforme o artigo 10º, as empresas também devem realizar monitoramento semestral da água produzida quanto a compostos inorgânicos (arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco), radioisótopos (rádio-226 e rádio -228), compostos orgânicos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos-BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo-HTP), toxicidade crônica da água produzida padronizado com organismos marinhos, e parâmetros complementares (carbono orgânico total-COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total).

Devido aos grandes volumes de água produzida, riscos ambientais e custos representativos para indústria, é importante buscar práticas orientadas no sentido do melhor gerenciamento desta água produzida. De acordo com Veil (2011) o gerenciamento em termos de hierarquia começa pela minimização dos volumes, depois reciclagem/reutilização e por último o descarte.

A minimização pode ser feita reduzindo o volume de água que entra no poço e que chega na superfície (VEIL, 2011). Para o reuso da água produzida, segundo Veil (2011), existe a possibilidade de reinjeção para recuperação de petróleo. Nos Estados Unidos em torno de 45 % da água produzida é reutilizada (CHARD; SAUNDERS, 2019).

Como última opção de gerenciamento de água produzida está o seu descarte em leito marítimo. Porém, para que este descarte seja realizado de forma segura deve atender os limites máximos de TOG estabelecidos pelas resoluções ambientais vigentes. Caso os valores de TOG ultrapassem os valores limites permitidos, a água produzida deve passar por tratamentos de redução de TOG antes de ser descartada. Estes tratamentos serão descritos na seção a seguir.

2.3 TRATAMENTOS DA ÁGUA PRODUZIDA

A água produzida precisa estar de acordo com os parâmetros impostos pela legislação para que possa ser descartada. Já para a de reinjeção (BADER, 2007; ROBINSON, 2013c) é

necessário diminuir o seu TOG, menor que 42 mg.L^{-1} , e os sólidos totais dissolvidos (SDT), menor que 10 mg.L^{-1} (BADER, 2007), para assim evitar problemas de eficiência produtiva por obstrução dos poros da rocha reservatório (DA MOTTA *et al.*, 2013). De acordo com Thomas (2001), também deve-se remover componentes responsáveis por processos corrosivos, como gases dissolvidos (CO_2 e H_2S) e bactérias indutoras de corrosão, principalmente as redutoras de sulfato, que podem trazer problemas de corrosão e incrustação para as instalações.

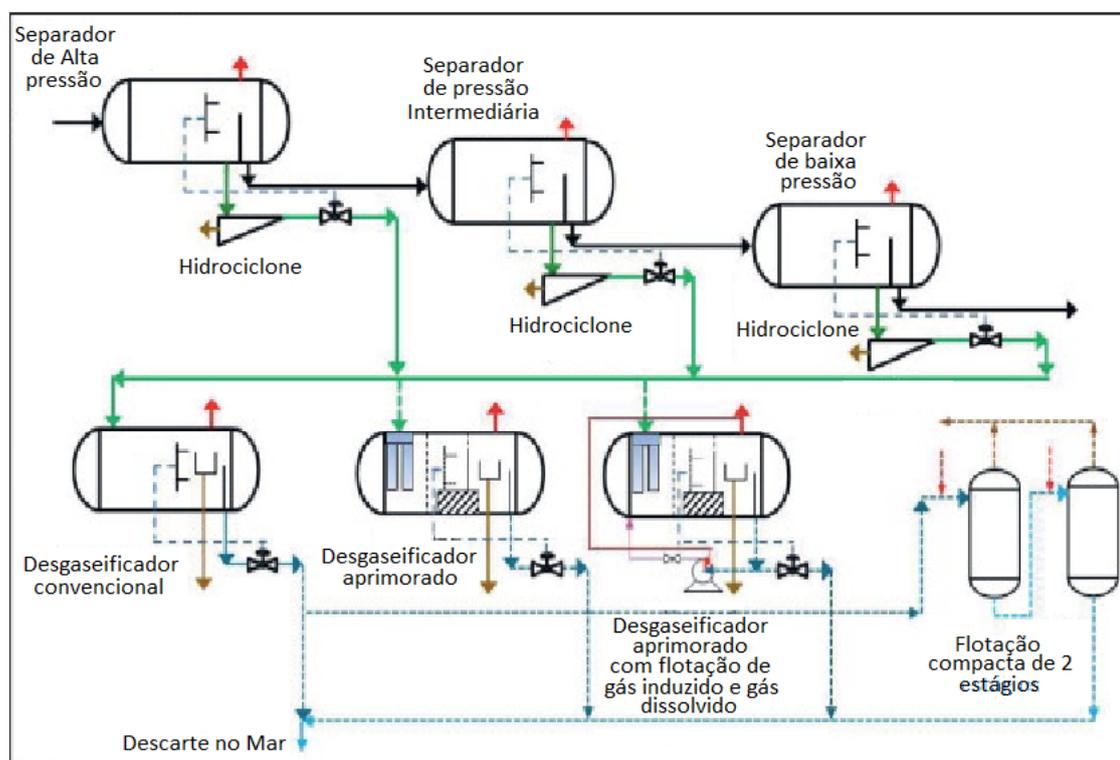
Os tipos de tratamentos e equipamentos usados para tratar a água produzida podem apresentar diferenças significativas de acordo com a destinação da água produzida (para reinjeção ou para descarte), pelo local de realização do tratamento, (em terra ou no mar) (ROBINSON, 2013a, 2013b, 2013c), e pelas características da água produzida (concentração de óleos e graxas dissolvidos e dispersos, o tamanho da gota de óleo livre, e temperatura do efluente) (WALSH, 2015; WALSH; GEORGIE, 2012).

Nos tratamentos *onshore* não são comuns as limitações de espaço e peso, diferente das plataformas *offshore*, e portanto, por exemplo, pode-se privilegiar equipamentos maiores, com tempos maiores de residência do efluente no processo, e obter melhores resultados na remoção dos compostos (ROBINSON, 2013b). Já para os tratamentos *offshore*, pelas limitações, é necessário o uso de equipamentos mais compactos com menor residência do efluente para atender o fluxo de AP gerada (ROBINSON, 2013a). De acordo com Gabardo (2007), os tempos de residência encontrados na Bacia de Campos, em geral, são menores do que 15 minutos.

Corroborando com o fato da maior fatia da exploração de petróleo brasileira ser *offshore* (ANP, 2020), e o enfoque desse trabalho na área, são abordados principalmente os tratamentos/equipamentos usados nas instalações *offshore*.

No tratamento, de acordo com Silva (2018), nas plataformas brasileiras da Bacia de Campos são usados principalmente hidrociclones e flotadores, separadores de água/óleo, desgaseificadores. De acordo com Robinson (2013a), os sistemas de tratamento para atividade *offshore* tipicamente são compostos por separadores de produção trifásicos, hidrociclones, vaso desgaseificador, e equipamento de flotação de gás induzida. Os equipamentos podem ser ligados em série, como no exemplo ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Linha de processo.



Fonte: (ROBINSON, 2013a).

Dessa forma o óleo passa pelo separador trifásico que separa as fases gás, óleo cru (passa por outros separadores trifásicos), água e sólidos (ROBINSON, 2010). A água separada segue para o hidrociclone, para separar líquidos de sólidos e líquidos de líquidos, com densidades diferentes, utilizando a força centrípeta (DITRIA; HOYACK, 1994). Geralmente, na sequência, a AP segue para uma unidade de vaso desgaseificador (CASTRO; BASTOS; SHIOYA, 1998; ROBINSON, 2013a) para retirar, pela diferença de densidade, os traços residuais de gás da AP (THOMAS, 2001). Na flotação, considerada um sistema de polimento anterior ao descarte AP, são removidas pequenas gotículas de óleo e partículas sólidas, por microbolhas de ar ou de outro gás introduzidas no fundo de um tanque selado com AP. O material se acumula na superfície, de onde é removido (ROBINSON, 2013a, 2013b; VEIL, 2011). Outro processo encontrado em duas plataformas da bacia de campos é o sistema de filtro, que de acordo com Silva (2018), são usados para melhorar o TOG. Os sistemas de filtro permitem a remoção de materiais pela passagem da água produzida retraindo as partículas sólidas em membranas, com tamanhos de poros adequados ao que se quer remover (VEIL, 2011).

Os laboratórios Labsin e Labmassa, na UFSC, apesar dos tratamentos tradicionais consolidados na indústria de petróleo *offshore*, têm desenvolvido estudos a respeito de outros processos de tratamento de água produzida com o objetivo de melhorar a remoção do TOG.

Entre esses estudos, encontram-se trabalhos de extração líquido-líquido (KLEMZ *et al.*, 2020), membranas de ultrafiltração (PASINI, 2014; REGIS, 2020) e adsorção (HENDGES, 2020; HENDGES *et al.*, 2021; OLIVEIRA, 2015; OLIVEIRA; SOUZA; SOUZA, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2015), onde se encaixa essa pesquisa.

Na extração líquido-líquido são removidos componentes de misturas pela diferença de solubilidade entre as fases líquidas imiscíveis. Na extração os componentes da mistura são separados por contato com um solvente, imiscível ou parcialmente miscível com o diluente, com afinidade pelo soluto no diluente (AZEVEDO; ALVES, 2017). Em estudo realizado por Klemz e colaboradores (2020) no Labsin-Labmassa, para avaliar a remoção de AN de AP, avaliou-se a eficiência de remoção com condensado sintético (solvente: composto por n-hexano e n-heptano), e obteve-se 81 % de remoção do AN, utilizando 75 % de condensado em pH 2.

No sistema de ultrafiltração uma solução macromolecular é forçada contra uma membrana, onde as macromoléculas são retidas e o solvente passa. No processo de ultrafiltração normalmente são retidas moléculas com massa molar entre 500 Daltons a 500.000 Daltons. Esse processo pode, por exemplo, ser aplicado na purificação de águas e no tratamento de resíduos industriais (PEPPIN; ELLIOTT, 2001). Em estudo realizado por Pasini (2014) no Labsin-Labmassa, para avaliar a remoção de óleos e graxas de efluente simulado da indústria petroquímica, utilizando membrana de ultrafiltração combinada a três tensoativos diferentes obteve-se como resultados as remoções de 82 a 96 % dos poluentes utilizando a combinação da membrana com tensoativo aniônico, a remoção de 87 a 95 % dos poluentes para combinação da membrana com tensoativo catiônico, e a remoção de 70 a 95 % com a combinação da membrana com tensoativo iônico .

O processo de adsorção, pela importância para esse trabalho, é tratado em título separado, descrito a seguir.

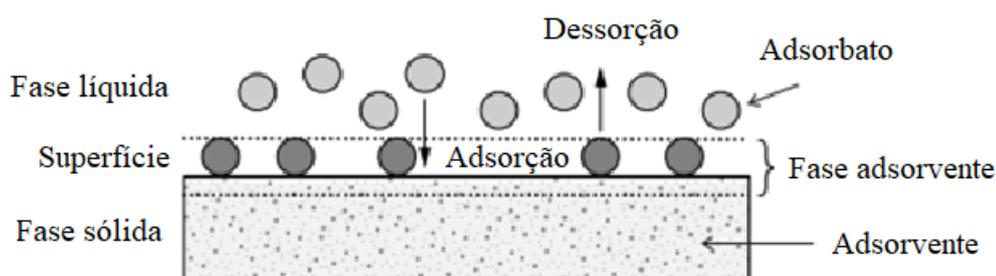
2.3.1 Adsorção

A adsorção é a concentração de espécies (moléculas, átomos, íons) contidas em um fluido, gás ou líquido, em uma superfície sólida (HARGRAVE *et al.*, 1983; ROUQUEROL *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984, 2001; THOMAS; CRITTENDEN, 1998; TREYBAL, 1980). As espécies se deslocam para superfície por meio de difusão e nesse local as espécies se aderem à superfície do sólido. Essa propriedade se origina na força de atração entre as espécies (RUTHVEN, 2001). O fenômeno de adsorção permite a remoção de componente residual

indesejável de uma mistura, a separação de componente de alto valor comercial e a catálise heterogênea (RUTHVEN, 1984, 2001).

No sistema de adsorção sólido-líquido as espécies que estão na solução aquosa são removidas para a superfície da fase sólida pelos sítios ativos (WORCH, 2012), ilustrados na Figura 4. As espécies que são adsorvidas na superfície do sólido são denominadas de adsorbato ou adsorbato e a superfície sólida é denominada de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984, 2001; VIDAL *et al.*, 2014). Nesse sistema a superfície sólida desempenha papel importante por concentrar as espécies adsorvidas, portanto, quanto maior a área superficial, mais favorável será a adsorção (RUTHVEN, 1984, 2001). A adsorção pode ser classificada como fisissorção, (adsorção física), ou quimissorção (adsorção química), conforme às diferentes forças de interação envolvidas no fenômeno (IMMICH, 2006; VIDAL *et al.*, 2014).

Figura 4 – Sistema de adsorção Sólido-Líquido.



Fonte: (WORCH, 2012).

Na fisissorção a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente é atribuída às forças de Van der Waals, que envolve uma interação relativamente fraca (IMMICH, 2006; VIDAL *et al.*, 2014). Nesse tipo de ligação (a) não há alteração química das espécies adsorvidas, (b) o processo é reversível, (c) são comuns multicamadas de adsorbato sobre a superfície do adsorvente, (d) ocorre principalmente em temperaturas baixas e (e) a adsorção é inespecífica, não localizada, ocorrendo em toda a superfície do adsorvente (ROUQUEROL *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984, 2001).

Já na quimissorção o adsorbato se liga a superfície do adsorvente por uma ligação química, através da troca (ligação iônica) ou partilha de elétrons (ligação covalente) entre as moléculas e, por ser uma ligação química, é mais forte que na fisissorção (IMMICH, 2006; VIDAL *et al.*, 2014). A quimissorção é (a) altamente específica, localizada, ocorrendo apenas nos sítios ativos, (b) pode ser irreversível, de acordo com a força da ligação química, (c) pode ocorrer apenas em uma camada sobre a superfície do adsorvente devido a ligação ser possível

apenas nos sítios ativos, (d) pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura e (e) pode formar novas espécies na dessorção (ROUQUEROL *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984, 2001).

A técnica de adsorção é amplamente utilizada para remover substâncias de fases fluidas, gases ou líquidos (WORCH, 2012), sendo utilizada para remover uma gama de poluentes orgânicos e inorgânicos encontrados em quantidades em resíduos líquidos e gasoso, como por exemplo, BTEX e HPA's. As técnicas de adsorção geralmente são aplicadas quando métodos como degradação biológica e/ou físico-químicos não apresentam uma remoção eficiente (VIDAL *et al.*, 2014).

A adsorção é influenciada por fatores tais como características do adsorvente e do adsorbato e condições operacionais. Entre as características do adsorvente encontram-se a área superficial específica, tamanho do poro, distribuição dos poros, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade como as mais importantes. Para o adsorbato são importantes o tamanho da molécula, solubilidade, o caráter iônico e a seletividade. E, entre as condições operacionais encontram-se a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio como parâmetros importantes (VIDAL *et al.*, 2014).

A alteração da temperatura pode influenciar principalmente a constante de velocidade de adsorção e taxa de difusão do adsorbato no adsorvente (VIDAL *et al.*, 2014). A elevação da temperatura diminui a viscosidade da solução, proporcionando aumento na difusão das moléculas do adsorbato em toda superfície externa e interna, nos poros, do adsorvente (DOĞAN *et al.*, 2006).

O pH afeta a atividade dos grupos funcionais dos adsorventes e a competição dos íons coexistentes na solução (ALI *et al.*, 2016). Isso ocorre porque o pH determina o grau de distribuição das espécies químicas. Esse efeito pode ter uma intensidade maior ou menor, conforme a carga da superfície do adsorvente, que pode ser positiva ou negativa. Para saber a carga do adsorvente, é necessário saber em qual pH a carga líquida do adsorvente é nula, definido como pH de ponto de carga zero (pHpzc) (VIDAL *et al.*, 2014). Para valores de pH inferiores ao pHpzc a carga superficial do adsorvente é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Para valores de pH superiores ao pHpzc a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APPEL *et al.*, 2003). O trabalho de Giacomini e colaboradores (2017) corrobora com a última afirmação, pois relata que as fibras de seda e algodão (adsorvente) adsorvem maior quantidade de corante ácido (adsorbato aniônico), quando em solução com pH inferior ao pH_{PCZ}, comprovado através de uma maior intensidade colorística. Também é importante que as cargas do adsorbato e da superfície do adsorvente sejam opostas para que

ocorra uma maior interação eletrostática, pois do contrário haverá repulsão eletrostática, o que prejudica a adsorção (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005).

Entre os adsorventes sólidos mais usados estão o carvão ativado, a alumina ativada, a sílica ativada, as zeólitas de peneira molecular e os adsorventes poliméricos. O carvão ativado é utilizado na recuperação de vapor orgânico, descoloração de soluções, tratamento de água para consumo humano e de águas residuais. A alumina possui alta capacidade de remoção de vapor de água e é usada principalmente como dessecante de gases e líquidos. A sílica é usada principalmente para desidratação do ar e remoção de espécies tóxicas do ar em máscaras de gás. As zeólitas são particularmente úteis na separação de misturas de hidrocarbonetos. E os adsorventes poliméricos, preparados a partir da polimerização de estireno e divinilbenzeno ou ésteres acrílicos, são usados para adsorver orgânicos não polares de soluções aquosas (TIEN, 2019).

Os processos de adsorção também apresentam potencial para serem utilizados na remoção de poluentes da água produzida. Nesse sentido existem diversos estudos buscando desenvolver processos e adsorvente (BEZERRA *et al.*, 2019; GALLO-CORDOVA *et al.*, 2017; HENDGES, 2020; HENDGES *et al.*, 2021; OLIVEIRA, 2015; OLIVEIRA; SOUZA; SOUZA, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2015; SALEH JAFER; HASSAN, 2019; YOUNKER; WALSH, 2014; ZHA *et al.*, 2016).

Para qualificar as pesquisas de adsorção é usual o uso de isotermas de adsorção, que permitem, por exemplo, a obtenção de dados sobre o tipo de adsorção, quantidade de adsorvente necessária e eficiência de remoção.

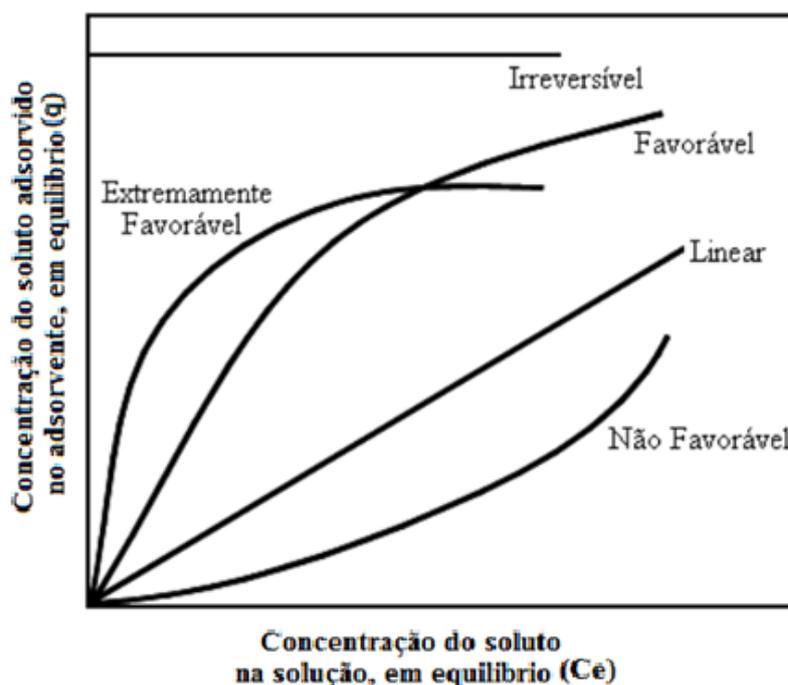
2.3.1.1 Isotermas de adsorção

De acordo com Dabrowki (2001), a isoterma de adsorção é o conceito fundamental da ciência de adsorção, e além dos dados obtidos com as medições calorimétricas, as isotermas são a principal fonte de informações do processo de adsorção. Através das isotermas são obtidos dados que qualificam o sistema como, por exemplo, com relação à estimativa entre a quantidade de adsorvente necessário para a quantidade de adsorbato (em condições diversas), a capacidade do adsorvente, a quantidade de camadas de adsorbato na superfície do adsorvente, a forma como o adsorvente adsorverá o soluto. E os dados são obtidos a partir do ponto em que ocorre a relação de equilíbrio na adsorção (VIDAL *et al.*, 2014).

A relação de equilíbrio é o momento em que as espécies/soluto (íons ou moléculas), fluindo do meio aquoso para a superfície do adsorvente, atingem uma concentração constante

na fase líquida (C_e), e da mesma forma é encontrado a concentração constante do soluto na superfície do adsorvente (q). Então com a razão dos dados de “ C_e ” e “ q ” é possível fazer a representação gráfica das isotermas (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; VIDAL *et al.*, 2014), conforme as isotermas típicas ilustradas na Figura 5.

Figura 5 – Isotermas típicas.



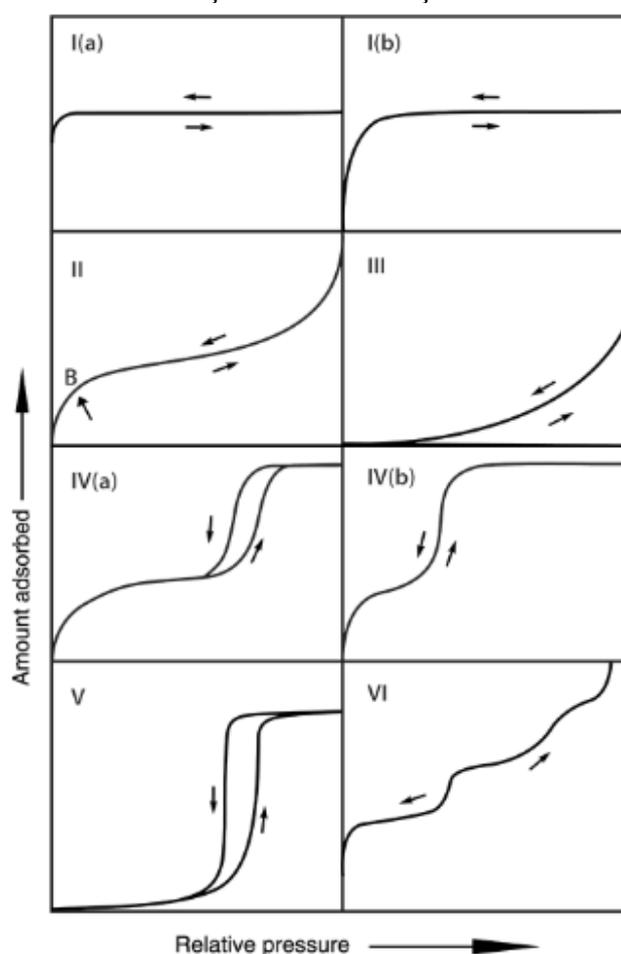
Fonte: (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

As isotermas podem ser favoráveis, desfavoráveis e lineares, como ilustradas na Figura 5. As isotermas favoráveis são chamadas dessa forma porque são capazes de extrair quantidades relativamente altas de adsorbato, mesmo esse em baixas concentrações no fluido. As isotermas desfavoráveis apresentam adsorções realmente baixa e por isso há necessidade de grandes zonas de transferências. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, portanto não indicando uma capacidade máxima para a adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Para o estudos dos sistemas de adsorção foram criadas classificações para as isotermas, e entre as mais usuais, na literatura, encontra se a classificação recomenda pela IUPAC, para isotermas de fisissorção (THOMMES *et al.*, 2015), e a classificação proposta por Giles e colaboradores (1960), para isotermas de adsorção para soluções com solutos orgânicos.

A classificação recomendada pela IUPAC divide as isotermas em classes I(a), I(b), II, III, IV(a), IV(b), V e VI, conforme ilustra a Figura 6. As isotermas do tipo I caracterizam sistemas reversíveis com sólidos microporosos. As isotermas do tipo II caracterizam sistemas

não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo III e V caracterizam interações relativamente fracas, entre adsorvente e o adsorbato, e nenhuma formação de monocamada identificável, a isoterma do tipo V é observada para adsorção de água em adsorventes microporosos e mesoporosos hidrofóbicos. As isotermas do tipo IV são caracterizadas por adsorventes mesoporosos, com adsorção inicial em mono-multicamada nas paredes do mesoporo, e formação típica de um platô de saturação final. E as isotermas do tipo VI caracterizam sistemas de adsorção multicamadas em superfície não porosa altamente uniforme (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 6 – Isotermas de adsorção da classificação recomendada pela IUPAC.

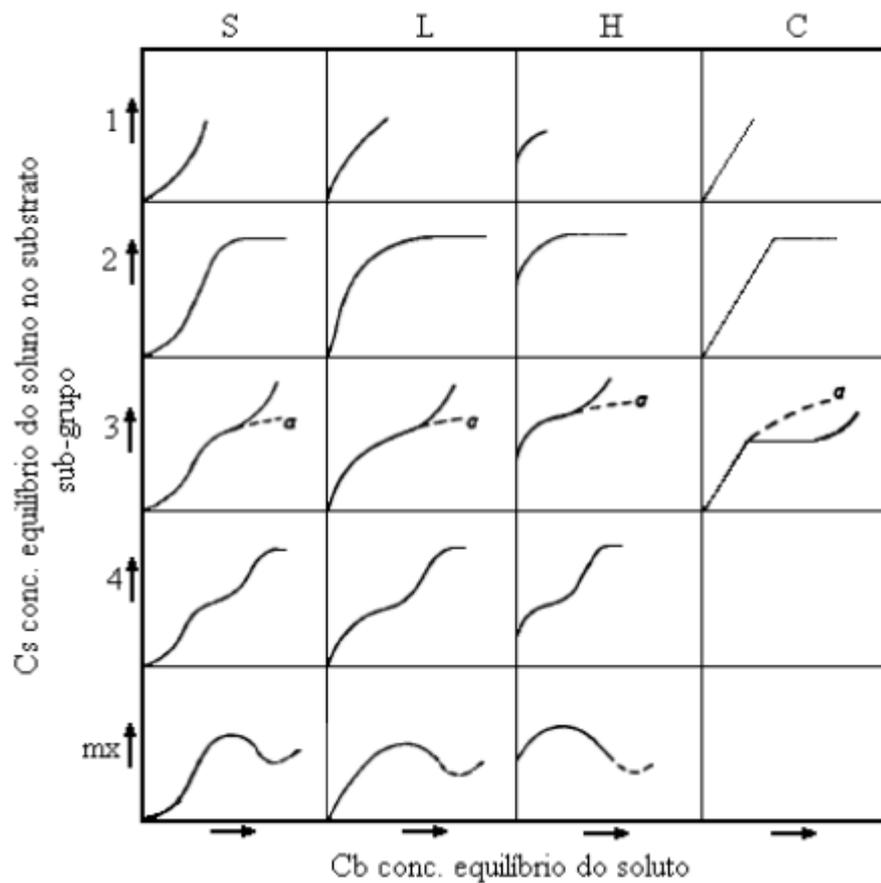


Fonte: (THOMMES *et al.*, 2015).

A classificação proposta por Giles e colaboradores (1960) apresenta um sistema de classificação de isotermas de adsorção para soluções com solutos orgânicos. No estudo que propõem essa classificação, os autores mencionam que essas isotermas permitem diagnosticar o mecanismo de adsorção para obter informações sobre a natureza física do soluto, da superfície do adsorvente, e para medir a área de superfície específica do adsorvente. Nesse sistema as

isotermas são divididas em quatro classes principais e em cinco subgrupos. As classes principais são divididas de acordo com a inclinação inicial das curvas, e os subgrupos de cada classe são divididos de acordo com as formas das partes superiores das curvas (platôs, pontos de inflexão e máximos) (GILES *et al.*, 1960). As classes principais são nomeadas isotermas S, L (tipo Langmuir), H (alta afinidade) e C (partição constante) (GILES *et al.*, 1960), conforme ilustra a Figura 7.

Figura 7 – Classificação de isoterma de adsorção por Gilles.

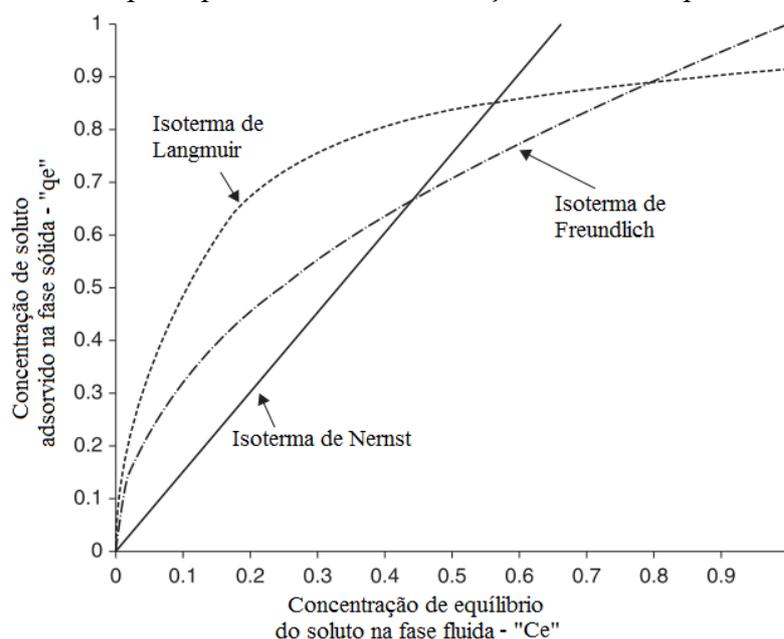


Fonte: (GILES *et al.*, 1960).

Para selecionar a isoterma que melhor se ajusta aos pontos experimentais e descrever o comportamento experimental existem uma série de modelos matemáticos que correlacionam à quantidade adsorvida no equilíbrio com a concentração em equilíbrio na fase do entorno. E para entender melhor o comportamento do sistema de adsorção em estudo, para o adsorbato (o AN, mais precisamente o ácido ciclohexanocarboxílico) e os adsorventes (as fibras têxteis de algodão, lã, poliéster e poliamida). Esperando para o AN um comportamento semelhante ao dos corantes com as fibras, foram utilizadas isotermas típicas para tingimento têxtil dessas fibras. Nos processos de tingimento para demonstrar o comportamento de adsorção dos corantes

nessas fibras são frequentemente usadas as isotermas Langmuir, Freundlich e Nernst (CLARK, 2011a; SALEM, 2010; WARDMAN, 2018). Essas isotermas são ilustradas na Figura 8. A isoterma de Nernst não será usada porque, de acordo Shamey e Zhao (2014), o comportamento linear típico dessa isoterma pode ser detectado pela isoterma de Langmuir. A isoterma Nernst é tipicamente demonstrada em tingimentos com corantes dispersos com fibras hidrofóbicas como poliéster e poliamida e para esses casos o corante e a fibra são eletricamente neutros (WARDMAN, 2018).

Figura 8 – Isotermas típicas para descrever a adsorção do corante pelas fibras estudadas.



Fonte: adaptado de (SHAMEY; ZHAO, 2014).

No tingimento, a isoterma de Langmuir explica bem o mecanismo entre as fibras de lã e poliamida com os corantes ácidos, e a isoterma de Freundlich explica bem o mecanismo entre as fibras de algodão (fibras celulósicas) com os corantes direto e reativos (SALEM, 2010). Essas isotermas, habitualmente são usadas em trabalhos de adsorção com os adsorventes em estudo (AGATHIAN *et al.*, 2018; ENKHZAYA; SHIOMORI; OYUNTSETSEG, 2020; GUO *et al.*, 2020; JIA *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2017; MA *et al.*, 2018; OSMAN; HENDI; SALEH, 2020; SALIMPOUR ABKENAR; MALEK; MAZAHARI, 2015; SU *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020b; YU *et al.*, 2019).

2.3.1.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é uma das mais usadas para processos de adsorção, e a sua teoria é baseada na suposição (a) que a superfície do adsorvente apresenta um número fixo de sítios de adsorção, é uniforme e homogênea; (b) que todos os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; (c) que cada sítio comporta apenas uma molécula; e (d) que a adsorção ocorre em mono camada (MELO *et al.*, 2014; PINHEIRO *et al.*, 2013). Esse modelo de isoterma é expresso pela Equação (1) (ARQUITECTURA *et al.*, 2015; MELO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984; TIEN, 2019):

$$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

onde:

q = concentração de soluto adsorvido no adsorvente, no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_m = capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_L = constante;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Outra informação usada quando se trata do modelo de Langmuir é o indicativo correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, o valor de R_L (fator de separação), calculado através da Equação (2) (MELO *et al.*, 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de adsorbato e o fator R_L indica se a reação de adsorção é favorável ou não. A adsorção é considerada desfavorável quando $R_L > 1$, favorável quando $0 < R_L < 1$, linear quando $R_L = 1$ e irreversível quando $R_L = 0$ (BAYRAK, 2006; PINHEIRO *et al.*, 2013).

2.3.1.1.2 Isoterma de Freundlich

A maioria dos sólidos são muito heterogêneos e por isso a adsorção em superfícies com energia de interação constante na prática é rara, divergindo da homogeneidade proposta no modelo de Langmuir (RAGANATI *et al.*, 2018). E de acordo com Melo e colaboradores (2014), o modelo empírico de Freundlich prevê a distribuição de energia para os sítios de adsorção do tipo exponencial e não uniforme, portanto ideal para superfícies heterogêneas, bem como para a adsorção em multicamadas e reversível. Esse modelo é expresso pela Equação (3) (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; HENDGES, 2020; MANTELL, 1945; MELO *et al.*, 2014; RAGANATI *et al.*, 2018; RUTHVEN, 1984; TIEN, 2019):

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n_f} \quad (3)$$

onde:

q : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e : concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

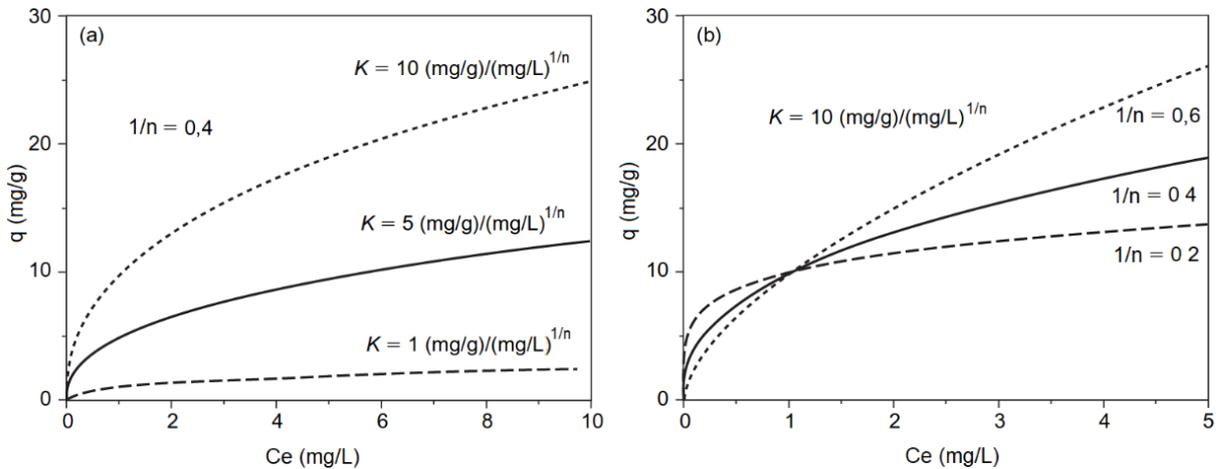
$1/n$: parâmetro de heterogeneidade energética da superfície;

K_F : parâmetro da constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$).

A equação também pode ser escrita com o expoente “ n ” no lugar de $1/n$, onde $n=1/n$ (PROCTOR; TORO-VAZQUEZ, 2009).

Dos parâmetros K_F e $1/n$, o primeiro parâmetro caracteriza a capacidade de adsorção e à medida que o seu valor aumenta a capacidade de adsorção do adsorvente aumenta, como ilustra a Figura 9a, já o segundo parâmetro é a constante de intensidade e heterogeneidade energética, como ilustra a figura 9b (DELLE SITE, 2001; HENDGES, 2020; RAGANATI *et al.*, 2018; RAUF *et al.*, 2008; WORCH, 2012), e também demonstra se a adsorção é favorável através da condição $0 < 1/n < 1$ (IMMICH, 2006).

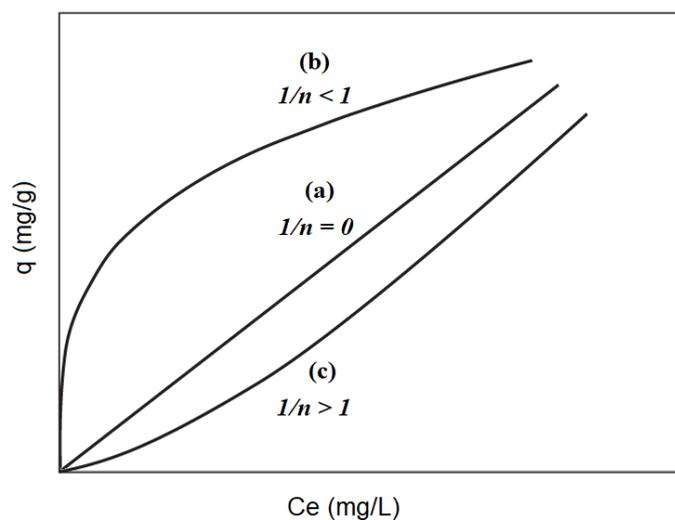
Figura 9 – Influência dos parâmetros de isoterma de Freundlich, K_f (a) e $1/n$ (b) na forma da isoterma.



Fonte: (WORCH, 2012).

De acordo com Rauf e colaboradores (2008), a constante de intensidade e heterogeneidade energética, $1/n$, pode ser (a) $1/n = 0$, onde a adsorção é homogênea e não ocorre interação entre as espécies adsorvidas, ilustrado na Figura 10a, (b) $1/n < 1$, onde a adsorção é favorecida e novos sítios de adsorção são gerados, ilustrado na Figura 10b, (c) $1/n > 1$, onde a adsorção é desfavorável, as ligações tornam-se fracas ao longo do processo de adsorção e a capacidade de adsorção diminui, ilustrado na Figura 10c.

Figura 10 – Diferentes formas da isoterma de Freundlich: (a) $1/n = 1$, (b) $1/n < 1$ e (c) $1/n > 1$.



Fonte: (WORCH, 2012).

2.4 ADSORVENTES

Os adsorventes podem ser classificados como adsorventes amorfos e adsorventes cristalinos. Na seleção de um adsorvente são importantes considerações quanto a área superficial, o tipo de soluto e solvente no processo de adsorção, e conhecer as possibilidades de ligações que podem ocorrer entre o sólido e o fluido (PEREIRA, 2015).

A eficiência do processo depende do comportamento do adsorvente no equilíbrio e na cinética. Um bom adsorvente sólido é aquele que possui boa capacidade adsortiva e boa velocidade de adsorção (PEREIRA, 2015).

Este trabalho busca estudar a adsorção de AN em uma fibra têxtil.

Para a adsorção do ácido naftênico existem estudos, com diversos adsorventes, como os relatados na Tabela 2.

Tabela 2 – Trabalhos de remoção de ANs.

(continua)

Adsorvente (origem e tipo)	Ácido Naftênico	Remoção	Referências
Resina macroporosa Macronet™ MN 202	ácido ciclohexanocarboxílico	$\cong 100 \text{ mg.g}^{-1}$ - (pH 4)	Hendges <i>et al.</i> (2021)
Resina macroporosa Macronet™ MN 202	ácido ciclohexanocarboxílico	$\cong 55 \text{ mg.g}^{-1}$ - (pH 5)	Hendges <i>et al.</i> (2021)
Resina polimérica resina Dowex™ L 493	ácido ciclohexanocarboxílico	$\cong 85 \text{ mg.g}^{-1}$ - (pH 4)	Hendges <i>et al.</i> (2021)
Carvão ativado comercial (CAC)	ácido naftóico	$153,8 \text{ mg.g}^{-1}$ - (pH 8)	Niasar <i>et al.</i> (2019)
Coque de petróleo ativado (APC)	ácido naftóico	284 mg.g^{-1} - (pH 8)	Niasar <i>et al.</i> (2019)
Carvão ativado comercial (CAC)	ácido difenilacético	$35,8 \text{ mg.g}^{-1}$ - (pH 8)	Niasar <i>et al.</i> (2019)
Coque de petróleo ativado (APC)	ácido difenilacético	$156,3 \text{ mg.g}^{-1}$ - (pH 8)	Niasar <i>et al.</i> (2019)
Magnetita (293 K)	Ácido Naftênico	$1,6 \text{ mmol.L}^{-1}$	Balmasova <i>et al.</i> (2015)
Magnetita (298 K)	Ácido Naftênico	$2,2 \text{ mmol.L}^{-1}$	Balmasova <i>et al.</i> (2015)
Magnetita (303 K)	Ácido Naftênico	$2,4 \text{ mmol.L}^{-1}$	Balmasova <i>et al.</i> (2015)

Tabela 2 – Trabalhos de remoção de ANs.

(conclusão)

Adsorvente (origem e tipo)	Ácido Naftênico	Remoção	Referências
Magnetita (308 K)	Ácido Naftênico	2,7 mmol.L ⁻¹	Balmasova <i>et al.</i> (2015)
CA derivado da serragem de madeira de pinho	Ácido naftênico comercial - Sigma-Aldrich	35 mg.g ⁻¹	Iranmanesh <i>et al.</i> (2014)
Argila de montmorilonita ácida	Ácido ciclohexano butírico	19,4 mg.g ⁻¹	Silva <i>et al.</i> (2013)
Argila de montmorilonita ácida	Ácido ciclopentano carboxílico	25,3 mg.g ⁻¹	Silva <i>et al.</i> (2013)
CA granular	ANs de água de lagoa de rejeitos	159 (pH 9) – 107 (pH 5) m.g ⁻¹	Mohamed <i>et al.</i> (2008)
Ciclodextrinas poliméricas - CD-PDI	ANs de água de lagoa de rejeitos	28.6 (pH 9) – 19,7 (pH 5) – m.g ⁻¹	Mohamed <i>et al.</i> (2008)
Ciclodextrinas poliméricas - CD-EP	ANs de água de lagoa de rejeitos	29.1 (pH 9) – 39,5 (pH 5) – m.g ⁻¹	Mohamed <i>et al.</i> (2008)
Resinas de troca aniônica fracas - A-2X MP	Acido naftênico comerciais - Fluka	0,92 mols.kg ⁻¹	Gaikar e Maiti (1996)
Resinas de troca aniônica fracas - Indion 850	Acido naftênico comerciais - Fluka	0,884 mols.kg ⁻¹	Gaikar e Maiti (1996)
Resina de troca aniônica forte - Indion FFIP	Acido naftênico comerciais - Fluka	0,401 mols.kg ⁻¹	Gaikar e Maiti (1996)

Fonte: Autor (2022).

Apesar de não haver estudos de fibras têxteis para remoção do ácido naftênico, o uso desse tipo de adsorvente para remoção de poluentes pode ser encontrado na literatura, por exemplo, para fibras de algodão (AKPOMIE; CONRADIE, 2020; NIU *et al.*, 2019; RAKRUAM *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2019), lã (ABDELHAMEED; EMAM, 2019; CAO *et al.*, 2014; ENKHZAYA; SHIOMORI; OYUNTSETSEG, 2020; NAIK *et al.*, 2010; SU *et al.*, 2020) poliéster (HAZARIKA; KARAK, 2019; MADRID; UEKI; SEKO, 2013), poliamida (JASNI *et al.*, 2017; KAKORIA; SINHA-RAY; SINHA-RAY, 2021; TING *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2019).

Uma característica importante para um adsorvente é a sua disponibilidade, o que pode ser encontrado nas fibras têxteis. A produção de fibras, em algum momento da história, já foi predominante de fibras naturais. No início da década de 1990 as fibras naturais e sintéticas estavam equilibradas (MATHER; WARDMAN, 2015), e nos dados de 2018 a quantidade de fibras sintéticas foi significativamente maior (sintéticas – 66,5 milhões de toneladas e

naturais – 33,7 milhões de toneladas) (OPPERSKALSKI *et al.*, 2019). Para a produção de 2015, de acordo com Mather e Wardman (2015), o destino dessas fibras foi para a produção de têxteis industriais e técnicos (25 %), têxteis de interiores e lar (33 %), e o restante para vestuário.

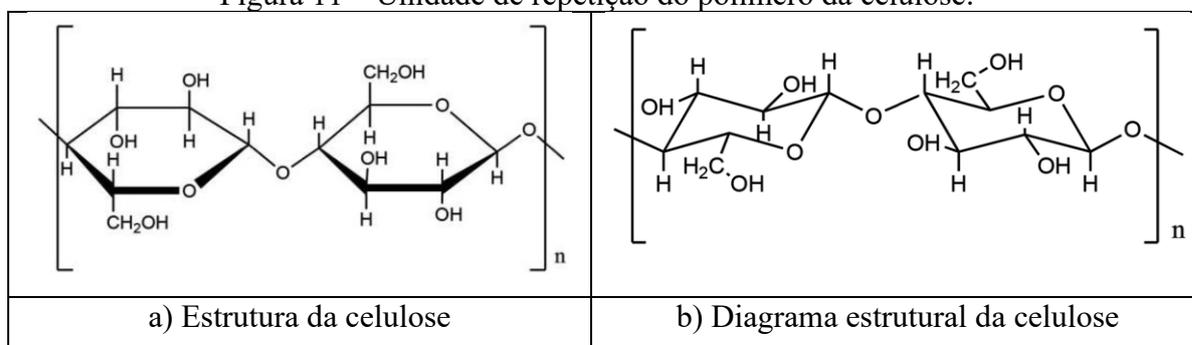
Esta pesquisa tem como objetivo investigar a capacidade adsortiva das seguintes fibras têxteis: fibras naturais (algodão e lã) e fibras sintéticas (poliéster e poliamida).

2.4.1 Fibra de Algodão

A fibra de algodão é uma fibra natural que envolve as sementes de várias plantas do gênero *Gossypium*. (SALEM, 2010). O algodão é utilizado principalmente no vestuário. A produção mundial de 2018-2019 foi de 26,26 milhões de toneladas e o consumo mundial per capita em 2017 foi de 12,6 Kg (NEGM; SANAD, 2020). Em 2019 o Brasil foi o quarto maior produtor de algodão, com 2,9 milhões de toneladas e a Índia foi a primeira com 6,4 milhões de toneladas (STATISTA, 2020).

As fibras de algodão são quase que integralmente compostas por celulose (em torno de 90 %), enquanto fibras de caule (linho, juta, rami e kenaf) possuem em torno de três quartos de celulose (HSIEH, 2007). A celulose, ilustrada na Figura 11, é formada pela polimerização de condensação da glucopirranose. A sua forma molecular é bastante plana, com cadeias moleculares capazes de se alinhar estreitamente, fazendo com que a celulose do algodão seja altamente cristalina e ordenada. O grau de polimerização da fibra de algodão pode variar bastante, mas geralmente é da ordem de 3000, e para esse grau de polimerização corresponde a uma massa molar acima $400.000 \text{ g.mol}^{-1}$ (MATHER; WARDMAN, 2015), e de acordo com Hsieh (2007), essa fibra apresenta o maior peso molecular entre as fibras vegetais.

Figura 11 – Unidade de repetição do polímero da celulose.



Fonte: (MATHER; WARDMAN, 2015).

Na literatura foram encontrados índices de cristalinidade de 74 a 90 % (NAM *et al.*, 2016; NAM; HILLYER; CONDON, 2020; WAKELYN *et al.*, 2006). De acordo Gordon e

Hsieh (2007), a cristalinidade das fibras de algodão variam de 50 % a quase 100 %, dependendo das técnicas de medição e das variações nas fibras pelas combinações de fatores varietais e ambientais.

De acordo com Nam, Hillyer e Condon (2020), a fibra de algodão apresenta transição vítrea (T_g) de 160-180 °C, desidratação da celulose amorfa a 200–220 °C, cristalização de celulose amorfa a 240-260 °C, desidratação de celulose cristalina acima de 260 °C, e a decomposição térmica da celulose ocorre em torno de 312 °C a 395 °C.

No beneficiamento das fibras de algodão na indústria têxtil, estas são frequentemente tingidas para agregar valor ao produto. O tingimento do algodão é realizado em meio aquoso, comumente alcalino, com corantes diretos, reativos, à tina, sulfurosos e azoicos (CLARK, 2011a; SALEM, 2010; SENAI-SP, 2015). O entendimento a respeito das reações de tingimento entre a fibra e o corante são de grande importância para este projeto de pesquisa, pois podem ser utilizadas, de forma análoga, para explicar os processos de adsorção de compostos orgânicos, utilizando as fibras têxteis como adsorventes.

No tingimento a acessibilidade dos grupos hidroxila pelos corantes é importante e de acordo com Burkinshaw (2016), devido ao poder plastificante da água são quebradas as ligações de hidrogênio intramolecular nas regiões amorfas da fibra o que provoca um inchamento da fibra, permitindo maior acessibilidade aos grupos hidroxila pela água.

No tingimento com corante direto, este é aplicado em meio aquoso e se fixa por meio de ligações de hidrogênio, dos grupos NH_2 ou OH do corante com os grupos $-OH$ da fibra, e por forças de Van der Waals (WARDMAN, 2018). Normalmente os tingimentos iniciam a uma temperatura de 40 °C, onde se inicia a adsorção, e gradualmente é elevada a temperatura de fervura, onde ocorre a fixação (CLARK, 2011a). Esses corantes são aniônicos, apresentam carga negativa, e a fibra de algodão, em meio aquoso, também adquire carga elétrica superficial negativa (potencial zeta negativo) e por consequência resulta em repulsão eletrostática entre o corante e fibra (WARDMAN, 2018). Para acontecer a interação e fixação entre a fibra e o corante, é adicionado um eletrólito, comumente o $NaCl$, ao banho de tingimento para reduzir a carga elétrica negativa da fibra (BURKINSHAW, 2016; CHAKRABORTY, 2014; CLARK, 2011a; WARDMAN, 2018). O caráter negativo do algodão em meio aquoso ocorre em pHs superiores ao ponto isoelétrico (IEP) de 2,9 da fibra (BURKINSHAW, 2016).

Já, o corante reativo em pH alcalino faz ligações covalentes com a fibra de algodão. Em pH alcalino o grupo hidroxila da fibra é ionizado e pode estabelecer uma ligação com os corantes reativos por reação de substituição nucleofílica e/ou reação de adição nucleofílica (CLARK, 2011a; SALEM, 2010; SENAI-SP, 2015), também chamada por Lewis e Rippon

(2013) reação nucleofílica SN2 e reação de adição Michael. No tingimento com corante reativo o eletrólito, NaCl, da mesma forma como com o corante direto, precisa reduzir a força eletrostática de repulsão de longo alcance da fibra para que ocorra a interação entre fibra e corante, e assim a ligação covalente (CLARK, 2011a). A temperatura de aplicação desse corantes varia de 25 a 98 °C (SALEM, 2010).

Os corantes à tina, sulfurosos e azóicos são fixados à fibra de algodão por retenção mecânica. Para tanto eles são solubilizados, adsorvidos pela fibra e convertidos na variante insolúvel (oxidados para retornar a forma insolúvel dentro da fibra) (BURKINSHAW, 2016).

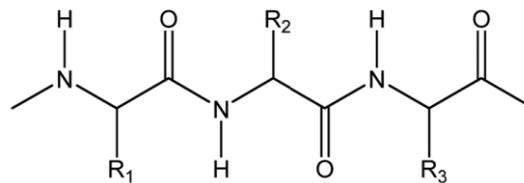
2.4.2 Fibra de Lã

A produção mundial de fibra de lã em 2018 foi de 1,07 milhões de toneladas (OPPERSKALSKI *et al.*, 2019). A fibra de lã é utilizada para produção de tecidos diversos, é obtida a partir do pelo da ovelha, e o seu principal componente é a queratina. A queratina é uma substância proteica composta por carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre. (SALEM, 2010).

A queratina tem cadeias contendo ligações amídicas (-CO-NH-) e essas cadeias são interligadas com ligações cistínicas. Nas cadeias laterais existem grupos terminais amínicos (-NH₂) e carboxílicos (-COOH) que dão caráter anfotérico à fibra de lã. Por essa razão, a fibra de lã pode reagir com produtos aniônicos ou catiônicos de acordo com o pH (SALEM, 2010). O caráter anfótero ocorre em meio aquoso porque os terminais carboxílicos transferem o hidrogênio para a amina se tornando negativo (-COO⁻) e os terminais amínicos se tornam positivos (-NH₃⁺) (CHAKRABORTY, 2014).

A fibra de lã é um polímero proteico semicristalino que tem entre 15 e 25 µm de diâmetro (para a ovelha da raça merino). O polímero é composto de 20 aminoácidos que se combinam de diferentes formas, formando cerca de 170 tipos diferentes de polipeptídios. A massa molecular relativa do polímero varia de 10.000 Da a 50.000 Da (RIPPON; EVANS, 2020). A estrutura geral de um polipeptídio de lã é ilustrada na Figura 12, onde R₁, R₂, R₃ representam as cadeias laterais de aminoácidos (LEWIS; RIPPON, 2013).

Figura 12 – Estrutura geral de um polipeptídio de lã.



Fonte: (LEWIS; RIPPON, 2013).

A fibra é cerca de 25-30 % cristalina e 70-75 % amorfa, e é composta por 52,3-52,5 % de carbono, por 6,4-7,3 % de hidrogênio, por 16,2-17,7 % de nitrogênio, por 20,7-25,0 % de oxigênio, e por 0,7-5,0 % de enxofre (SREENIVASA MURTHY, 2016).

As fibras de lã têm T_g de aproximadamente 60 °C com umidade de 15 a 16 %, de 30 °C com umidade de 20 %, e de cerca de 170-175 °C com 0 % de umidade (KOZLOWSKI, 2012).

A fibra de lã pode ser tingida com corante ácido, corante complexo metálico 1:1 e 1:2, e corantes reativos especiais para lã (SALEM, 2010).

O tingimento ocorre normalmente em meio aquoso ácido (RIPPON; EVANS, 2020). Em meio ácido os terminais $-\text{COO}^-$ recebem o íon H^+ do ácido e são neutralizados fazendo com que a fibra se torne catiônica (CHAKRABORTY, 2014).

Os corantes ácidos para lã podem ser divididos em corantes com boa igualização, corantes ácidos rápidos e os corantes ácidos *milling* (corantes resistentes ao processo de acabamento com feltagem). Os corantes ácidos com boa igualização e os corantes ácidos rápidos se fixam por ligação iônica e os corantes ácidos *milling* por interação hidrofóbica e forças de Van der Waals. Os corantes com boa igualização são aplicados em pH 2,5 a 3,5, onde a maioria dos grupos aminos estão protonados (por exemplo, arginina, histidina e lisina), assim aptos a fazer a ligação com o ânion do corante. Os corantes ácidos rápidos devido a sua baixa migração são aplicados em pHs mais altos, 4,5-5,0, para que o tingimento seja igualizado. Os corantes ácidos *milling* possuem baixa migração e por apresentarem cadeia hidrofóbica são aplicados em pHs mais elevados, 4,5 a 6,5, para que se atinja uma melhor igualização no tingimento (LEWIS; RIPPON, 2013).

Em meio aquoso as regiões amorfas da fibra incham devido ao enfraquecimento das ligações salinas e das ligações de hidrogênio do polímero, provocando separação das cadeias principais, abrindo-se poros de cerca de 60 Å (SALEM, 2010). O trabalho de Rowen e Blaine (1947) corrobora com essa possibilidade quando compara o cálculo da área de superfície de

uma fibra de lã utilizando o método de cálculo de adsorção de vapor de água, 206 m^2 , com o método de cálculo de BET utilizando a adsorção de nitrogênio, $0,96 \text{ m}^2$, que é inerte a fibra.

Dependendo do pH do meio aquoso a lã pode apresentar carga positiva, negativa ou neutra. De acordo com Lewis e Rippon (2013) são desenvolvidas cargas positivas até pH 4, neutras na faixa do pH 4 ao 8 (conhecido como ponto isoelétrico), e negativas em pHs acima de 8. Na literatura são apresentados pontos isoelétricos diferentes para a lã, pH 4 ao 5 (BURKINSHAW, 2016), pH 5 (SALEM, 2010).

Os corantes complexo metálicos são incluídos na classificação de aplicação de corantes ácidos (LEWIS; RIPPON, 2013). Esse são divididos em corantes complexos metálicos 1:1, aplicados em pH em torno de 2, e os complexos metálicos 1:2, aplicados em pH 5 a 7 (RIPPON; EVANS, 2020). Os corantes complexo metálico 1:1 se fixam a fibra por ligações iônicas e o complexo metálico 1:2 se liga por forças de atração não iônica (SALEM, 2010).

Os corantes reativos, quando utilizados, se ligam a fibra de lã por meio de ligação covalente, ou seja, formam uma ligação de elétrons compartilhados. (LEWIS; RIPPON, 2013). As linhas comerciais de corantes reativos para lã reagem por reações de substituição nucleofílica e/ou por reação de adição de Michael (LEWIS; RIPPON, 2013).

O tingimento com corante reativo é geralmente realizado em um banho de tingimento levemente ácido, pH 5,0–6,0, onde as interações covalentes são importantes para a atração do corante para fibra. E para fixação do corante, o banho é elevado à fervura por 60 a 120 minutos (LEWIS; RIPPON, 2013).

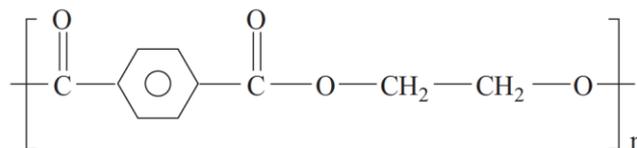
2.4.3 Fibra de Poliéster

A fibra de poliéster é utilizada em diversas áreas, desde têxteis clássicos a estruturas de têxteis técnicos e especiais (BUNSELL, 2018). Essa fibra é definida como uma fibra manufaturada de qualquer polímero de cadeia longa composto por pelo menos 85 %, em peso, de um éster de um ácido carboxílico aromático substituído (BUNSELL, 2018), e de acordo com Mather e Wardman (2015), os poliésteres são polímeros cujas unidades monoméricas são unidas pela ligação éster, $-\text{O}-\text{CO}-$.

Inicialmente os primeiros poliésteres foram desenvolvidos pelo grupo de W. H. Carothers nos laboratórios da DuPont, mas não tinham propriedades adequadas para o uso têxtil, e a partir das publicações do grupo de Carothers, em 1941, JT Dickson desenvolveu a fibra de poliéster a partir da policondensação do ácido tereftálico com o etilenoglicol, o politereftalato de etileno (PET) (MATHER; WARDMAN, 2015), ilustrado na Figura 13. Além

do PET existem outros poliésteres, como por exemplo, o tereftalato de polibutileno (PBT) e o tereftalato de politrimetileno (PTT) (MATHER; WARDMAN, 2015).

Figura 13 – Estrutura química do PET.



Fonte: (DEOPURA; ALAGIRUSAMY; GUPTA, 2008).

A fibra de poliéster de PET é predominante pelas suas características favoráveis ao uso têxtil e/ou por apresentar viabilidade econômica. A partir de meados da década de 1970 a sua produção ultrapassou a de poliamida (MATHER; WARDMAN, 2015), e em 2018 a produção mundial de fibra de poliéster foi de 55,1 milhões de toneladas (OPPERSKALSKI *et al.*, 2019).

O peso molecular médio do PET para fibras é de 10.000 a 18.000 g.mol⁻¹ e para fios é de 24.000 a 40.000 g.mol⁻¹ (DEOPURA; ALAGIRUSAMY; GUPTA, 2008). As fibras têxteis de PET normalmente são compostas por regiões cristalinas, semicristalinas e amorfas. A densidade do poliéster amorfo é de 1,33 g.cm⁻³, podendo variar entre 1,38 – 1,40 g.cm⁻³ de acordo com a orientação e cristalinidade. A fibra apresenta T_g em torno de 70 °C, temperatura de fusão em torno de 260 °C (DEOPURA; ALAGIRUSAMY; GUPTA, 2008).

As fibras de poliéster são frequentemente tingidas pela indústria têxtil com corante disperso em banho aquoso em pH 4,5 a 5 para evitar a hidrólise da fibra em condições alcalinas. O tingimento se dá apenas com corante disperso porque a fibra é hidrofóbica e de natureza não iônica (CHAKRABORTY, 2014).

Os corantes dispersos possuem caráter hidrofóbico e por isso possuem a capacidade de interagir com fibras hidrofóbicas como o poliéster (WARDMAN, 2018). Inicialmente a fibra de poliéster apresenta uma estrutura muito cristalina e compacta, que impede o acesso de produtos químicos. A partir da T_g começam a abertura de poros. Esses poros, a partir de 120 °C em máquinas de tingimento pressurizada, atingem proporções grandes o suficiente para que a maioria das moléculas de corante possa entrar e se difundir na fibra de poliéster. Porém, a temperatura de tingimento é elevada para 130 °C para que ocorra uma boa migração e igualização do tingimento. Uma vez que o tempo suficiente para a distribuição do corante ao longo da fibra tenha decorrido, o banho de tingimento é resfriado para fechar os poros da fibra, fazendo com que o corante permaneça na fibra através de ligações de hidrogênio e forças de

Van der Waals. A abertura necessária dos poros também pode ser obtida em temperaturas mais baixas, com por exemplo a temperatura de fervura, utilizando um agente dilatador (*carrier*) (CHAKRABORTY, 2014). Entretanto, o uso destes dilatadores tem sido evitado nos últimos anos.

2.4.4 Fibra de Poliamida

As poliamidas (PA) são polímeros úteis em uma ampla gama de aplicações industriais. Entre as aplicações podem-se encontrar roupas esportivas, roupas íntimas femininas, meias finas, vestuário diverso, cordas, paraquedas, linhas de pesca, coletes protetores, pneus, *airbags* e têxteis técnicos diversos. A produção mundial de fibras de poliamida em 2018 foi de 5,35 milhões de toneladas (OPPERSKALSKI *et al.*, 2019).

As principais poliamidas são a poliamida 6 (PA 6) e a poliamida 6.6 (PA 6.6), usadas para fibras e para materiais de engenharia. As poliamidas 6 e 6.6 são poliamidas alifáticas. As poliamidas alifáticas são membros da classe genérica dos náilons, enquanto as poliamidas aromáticas são designadas por aramidas (BUNSELL, 2018; MCINTYRE, 2005).

O desenvolvimento das poliamidas foi iniciado em 1927 por pesquisadores como W.H. Carother e P. Schlack. Em 1941 Gerad Berchet produziu pela primeira vez a PA 6.6 e em 1941 a PA 6 foi patenteada por Paul Schlack (BUNSELL, 2018). A poliamida 6.6 é produzida pela reação de condensação do ácido adípico com a hexametilenodiamina. Já, a poliamida 6 é produzida a partir da polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactama (SALEM, 2010). A estrutura das poliamidas 6 e 6.6 está ilustrada na Figura 14.

Figura 14 – Estruturas da Poliamida 6 e da Poliamida 6.6.

$-\text{[HN(CH}_2\text{)}_5\text{CO-]}_n-$	$-\text{[HN - (CH}_2\text{)}_6\text{-NH - OC - (CH}_2\text{)}_4\text{-CO-]}_n-$
a) Poliamida 6	b) Poliamida 6.6

Fonte: (BUNSELL, 2018).

O grau de polimerização para formação da fibra é aproximadamente 150-770 e o peso molecular é de 15.000 a 30.000 g.mol^{-1} . A fibra de poliamida 6 apresenta ponto de fusão de 220 °C, T_g de 60 °C (0 % teor de umidade) e 40 °C (4,5 % de teor de umidade), ponto isoelétrico (pH) 5,4 e possui 54 grupos terminais NH_2 (mmol.kg^{-1}) e 100 COOH (mmol.kg^{-1}) acessíveis (BUNSELL, 2018). Clark (2011b) menciona concentrações de grupos aminos de 10 mmol.Kg^{-1} (para tingimento de cores claras) a 120 mmol.Kg^{-1} (para tingimento de cores

ultra intensas). No trabalho Mathieson e colaboradores (1964), com poliamidas 6 de diferentes pesos moleculares, é apresentado uma faixa de ponto isoelétrico mais ampla, com pH em torno de 6 a 7,8.

As fibras de poliamida podem ser tingidas com corantes ácidos, corantes dispersos, reativos e diretos (SALEM, 2010).

Para o tingimento da maioria dos corantes é importante a característica da poliamida de formar íons *zwitter* ($-\text{COO}^-$ e $-\text{NH}_3^+$) quando imerso em banho aquoso. A protonação dos grupos terminais $-\text{NH}_2$ da fibra ocorre pela transferência do próton do grupo terminal $-\text{COOH}$ da fibra (CHAKRABORTY, 2014), e dessa forma a fibra apresenta caráter anfótero. Quando a fibra se encontra em banho aquoso ácido os íons $-\text{COO}^-$ são neutralizados pelo próton H^+ e a fibra se torna catiônica, ideal para que ocorra a ligação do ânion do corante ácido ao cátion NH_3^+ da fibra, e quando a fibra se encontra em banho alcalino o íon NH_3^+ é neutralizado pela hidroxila OH^- e a fibra se torna aniônica, ideal para ligação de corante catiônico ao ânion COO^- (CHAKRABORTY, 2014; CLARK, 2011a). O limite do desenvolvimento das cargas elétricas positivas e negativas é definido pelo pH (ou faixa de pH) do IEP da fibra, ou seja em pHs abaixo do IEP se desenvolvem cargas elétricas positivas e em pHs acima, se desenvolvem cargas elétricas negativas (BURKINSHAW, 2016).

Corante ácido é um termo genérico atribuído a corantes usados para tingir as fibras de poliamida, seda e lã em banho ácido ou neutro. Nesse termo genérico estão incluídos os próprios corantes ácidos verdadeiros, os corantes complexo metálicos e os corantes cromo. Os corantes ácidos são atraídos para fibra por mecanismo iônicos e hidrofóbicos, assim como a sua ligação ao corante pode ocorrer por meios iônicos, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (CLARK, 2011a).

Na ligação iônica os corantes ácidos se ligam ao cátion NH_3^+ da fibra por substituição nucleofílica. Por exemplo, quando usamos o ácido acético para ajustar o pH, o ânion do corante precisa substituir o ânion do ácido (CH_3COO^-) ligado ao cátion da fibra. Essa substituição inicia lentamente a temperatura de 40 °C e atinge o esgotamento, dependendo do corante, em temperaturas de 60 a 98 °C (CHAKRABORTY, 2014).

Os corantes que formam apenas ligação iônica apresentam menor afinidade, necessitando de pHs mais baixos para a adsorção e uma boa igualização, os corantes que são adsorvidos por atração eletrostática e interação hidrofóbica apresentam maior afinidade e necessitam de pHs mais altos para não serem adsorvidos rapidamente e causarem problemas de igualização (CLARK, 2011a). De acordo com Chakraborty (2014), a adsorção dos corantes aumenta lentamente do pH 7 ao 4, se mantém uniforme do pH 4 ao 2,7, e aumenta

acentuadamente do pH 2,7 ao 1,0 devido a protonação dos grupos internos -CONH. Essa protonação causa degradação da fibra de poliamida (CHAKRABORTY, 2014).

Os corantes dispersos não realizam nenhuma ligação química com a fibra. Estes são adsorvidos na superfície da fibra e se difundem para o interior da mesma (SALEM, 2010). São usados corantes que possuem moléculas maiores, devido a T_g da poliamida ser menor que a do poliéster, e os tingimentos são limitadas a cores claras devido a problemas de solidez a úmido em cores mais intensas. Diferente do poliéster, a poliamida é tingida em temperatura mais baixa, a temperatura de fervura (WARDMAN, 2018).

Os corantes diretos são aniônicos e são usados apenas em situações em que se exige menor qualidade no tingimento, porque apresentam problemas de solidez a lavagem, pois possuem uma molécula grande. Esses corantes são dotados de grupos sulfônicos e quanto maior a presença desses grupos, maior é a afinidade pela fibra de poliamida. Esses corantes são aplicados em meio ácido da mesma maneira como os corantes ácidos são aplicados à poliamida (CHAKRABORTY, 2014).

Os corantes reativos, assim como para a fibra de algodão, reagem com a fibra de poliamida por reação de substituição nucleofílica ou adição nucleofílica (CHAKRABORTY, 2014; WARDMAN, 2018). Os corantes reativos clorotriazina e vinilsulfônico, aniônicos, são adsorvidos em pH \sim 3,0 - 4,0, e os reativos dispersos, não iônicos, são adsorvidos em pH 4,0 - 4,5. O tingimento se inicia em 40 °C e lentamente é elevado a 95 °C, onde, após permanecer por 45 a 60 minutos, o pH é elevado para \sim 10,0 - 10,5 para que ocorra a ligação covalente do corante com a fibra (CHAKRABORTY, 2014).

2.5 ADSORBATO

O adsorbato em estudo é um ácido naftênico. Os ácidos naftênicos são apontados como moléculas que contribuem com a toxicidade da água produzida (MORANDI *et al.*, 2017; THOMAS *et al.*, 2009). Estes estão presentes em muitas fontes de petróleo, são frequentemente detectados na AP (CLEMENTE; FEDORAK, 2005) e podem resistir à biodegradação posterior e persistir em sistemas aquáticos (QUAGRAINE; HEADLEY; PETERSON, 2005). Klemz (2020) sugere que os ácidos naftênicos possam ser um dos principais grupos de compostos orgânicos responsáveis pelo teor de óleos e graxas da água produzida.

O termo ácido naftênico se refere a uma família de ácidos carboxílicos que tem a fórmula geral $C_n H_{2n+z} O_x$, onde n é o número de átomos de carbono e z representa a deficiência de átomos de hidrogênio perdidos (grau insaturado) na formação do anel, que deve ser um

número inteiro negativo e pode variar de 0 a -12, e x representa os átomos de oxigênio, sendo para compostos clássicos o $x=2$ e para compostos oxidados o $x=3$ até 5 (GREWER *et al.*, 2010; ISLAM *et al.*, 2015).

De acordo com Gruber e colaboradores (2012) o AN possui características surfactantes e forma ligações de hidrogênio. Em estudo de adsorção com caulinita e ilita realizado por Zou e colaboradores (1997) se observou que o processo de adsorção ocorria por meio de ligações de hidrogênio e interação hidrofóbica com ligações por forças de Van der Waals. Já as propriedades surfactantes ocorrem devido ao grupo funcional carboxila hidrofílico e à extremidade alicíclica hidrofóbica, e por apresentar densidades específicas menores que 1 (BROWN; ULRICH, 2015).

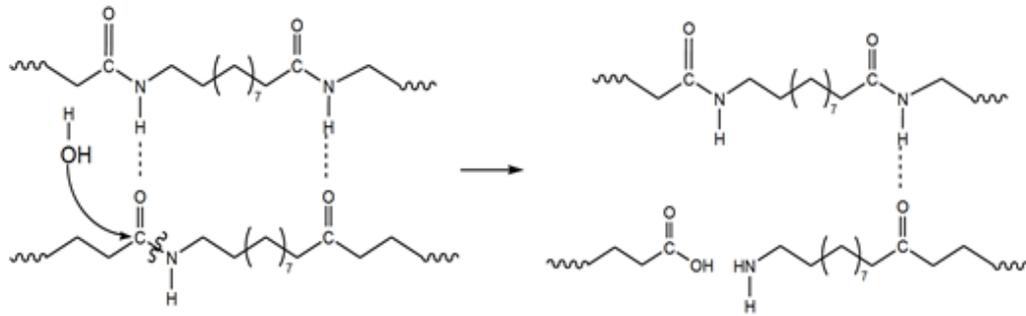
Os ANs possuem um pKa na faixa de 5-6, e podem ser considerados ácidos fracos. Os ANs são solúveis na fase hidrofóbica em pHs abaixo de 5, e são solúveis na fase hidrofílica em pHs maiores que 6. Comparados com tensoativos aniônicos sintéticos, como alquilsulfatos e fosfatos, tem menor preferência pela fase aquosa (QUINLAN; TAM, 2015).

2.6 FUNCIONALIZAÇÃO DA POLIAMIDA 6 POR HIDRÓLISE

São muitas as pesquisas desenvolvidas para melhorar as propriedades das poliamidas. Os métodos de modificação para a poliamida podem ser diversos, como por exemplo o enxerto de superfície sob a radiação com feixe de elétrons, modificação da superfície usando plasmas, enzimas, fluido de CO₂ supercrítico, e blendas (GOH; ISMAIL, 2020; JIA; HERRERA-ALONSO; MCCARTHY, 2006; KUANG *et al.*, 2017; NIRMALA *et al.*, 2011; OLIVEIRA, 2009; WANG *et al.*, 2020a; ZHENG *et al.*, 2018). Um forma utilizada para desenvolver melhorias na poliamida é através da hidrólise, que pode ser realizada utilizando ácidos (KISNER *et al.*, 2013; KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2011) e álcalis (KISNER *et al.*, 2013) como catalizadores e enzimas (EL-BENDARY; EL-OLA; MOHARAM, 2012; IMME, 2021; KANELLI *et al.*, 2017; KIM; SEO, 2013).

A fibra de PA 6 é propensa a hidrólise devido aos grupos amida na cadeia, que são clivados (quebrados) dando origem a grupos terminais carboxílicos e amínicos. A reação de hidrólise se torna intensa em temperaturas superiores a 100 °C, e pode ser catalisada com ácidos para ocorrer em baixas temperaturas (WANG *et al.*, 2011). A hidrólise da poliamida é ilustrada na Figura 15.

Figura 15 – Reação de hidrólise das poliamidas.



Fonte: (DOMINGOS, 2011).

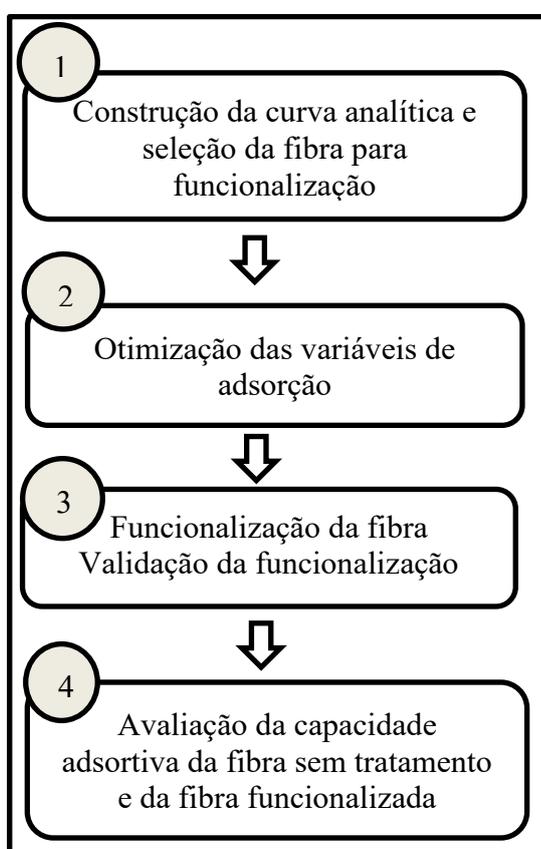
Após hidrólise, com a quebra do grupo amida, novos grupos carboxílicos e amínicos terminais são gerados. Estes grupos estarão disponíveis para as futuras reações de funcionalização que se desejam realizar.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais, equipamentos e métodos que foram empregados na execução dos experimentos necessários para desenvolver os estudos com as fibras têxteis para remoção do ácido ciclohexanocarboxílico, o AN modelo, presente na água produzida (AP) sintética.

O desenvolvimento deste projeto foi dividido em 4 etapas, conforme ilustrado na Figura 16. A 1ª etapa consistiu na avaliação preliminar da capacidade adsortiva das seguintes fibras têxteis: poliamida 6, poliéster, algodão e lã. Estas fibras foram testadas quanto a capacidade de adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética. A 2ª etapa consistiu na otimização dos ensaios de adsorção, com a fibra selecionada e o ácido ciclohexanocarboxílico. A 3ª etapa consistiu na funcionalização da fibra têxtil. E, a 4ª etapa consistiu na avaliação da capacidade adsortiva da fibra sem tratamento e da fibra funcionalizada.

Figura 16 – Etapas do estudo.



Fonte: Do autor (2022).

Além dessas etapas foram realizados ensaios de caracterização, tais como ponto de carga zero (pH_{PCZ}), teste de resistência a tração, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (DSC) e análise de morfologia da fibra utilizando-se microscopia eletrônico de varredura (MEV).

Os ensaios foram realizados em duplicata nos Laboratórios Controle de qualidade de Têxteis e no Laboratório Química Têxtil – do Departamento Têxtil, no LAES – Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e no Laboratório de Ensino e Pesquisa do Curso Técnico em Química, no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFSC) – Campus Jaraguá do Sul Centro, e nos laboratórios LABSIN-LABMASSA – Laboratórios de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de Massa e no Laboratório Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), no laboratório, LABENE – Laboratório de Beneficiamento e LABMAM – Laboratório de Meio Ambiente, do Departamento de Engenharia Têxtil, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), e no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

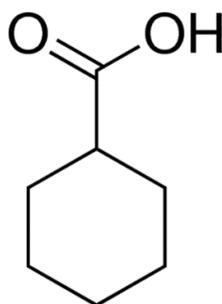
3.1 MATERIAIS

3.1.1 Adsorbato

Nesse trabalho foi utilizado como adsorbato o ácido ciclohexanocarboxílico, um representante dos ácidos naftênico (AN). Este ácido foi usado em estudos prévios, os quais se propuseram a desenvolver pesquisas para remoção de poluentes da água produzida (HENDGES *et al.*, 2021; KLEMZ *et al.*, 2020). De acordo com Klemz e colaboradores (2020), a escolha desse ácido se justifica por essa espécie, O₂-NA, ser recalcitrante na água produzida, devido à sua cadeia de carbono curta e alta solubilidade em água. Esses autores também atribuem esta escolha às semelhanças na estrutura química e nas propriedades físicas dos ácidos naftênicos, o que possivelmente permitirá que os resultados de remoção obtidos com esse ácido possam ser reproduzidos para outros ácidos naftênicos.

O ácido ciclohexanocarboxílico, com estrutura química ilustrada na Figura 17, apresenta fórmula química C₇H₁₂O₂, peso molecular de 128,17 g·mol⁻¹, densidade 1,033 g·mL⁻¹ a 25 °C, solubilidade de 0,201 g em 100 g de água a 15 °C, ponto de fusão entre 29-31 °C, ponto de ebulição entre 232-233 °C (SIGMA-ALDRICH, 2020), e pKa de 4,9 a 25 °C (CHEMICALBOOK, 2017).

Figura 17 – Ácido ciclohexanocarboxílico.



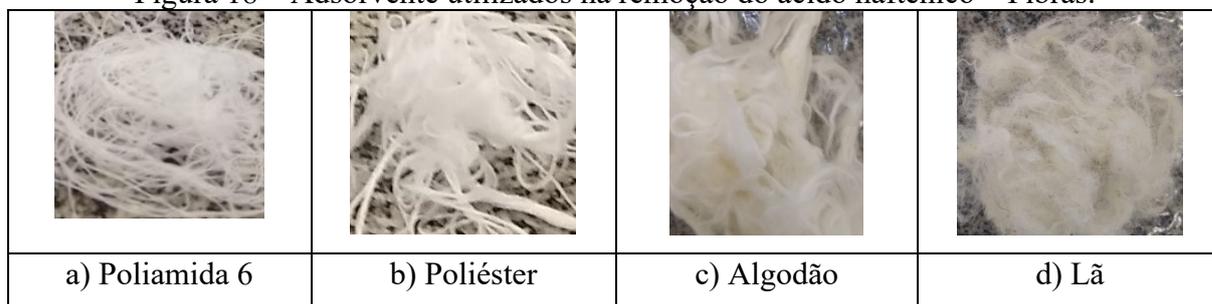
Fonte: (SIGMA-ALDRICH, 2020).

3.1.2 Adsorvente – fibras

Como adsorvente de estudo foram utilizadas as fibras têxteis sintéticas (poliamida 6 e poliéster) e naturais (algodão e lã). As fibras de poliamida e de poliéster foram doadas pela Empresa Textipan Indústria E Comércio Ltda, a fibra de algodão foi doada pela Empresa Fiação São Bento S.A. e a fibra de Lã é do banco de fibras do pesquisador.

A fibra de poliamida 6 é oriunda de um cone de fio com título 2/78/24 Denier. A fibra de poliéster é oriunda de um cone de fio com título 167/48 Dtex. Já as fibras de algodão e lã são fibras oriundas de processos anteriores a formação do fio. As fibras estão ilustradas na Figura 18.

Figura 18 – Adsorvente utilizados na remoção do ácido naftênico – Fibras.



Fonte: Do autor (2022).

3.1.3 Reagentes adicionais

A água produzida sintética foi preparada usando o ácido ciclohexanocarboxílico como modelo de AN ($C_7H_{12}O_2$, > 98 %, Sigma-Aldrich), cloreto de sódio (NaCl, > 99 %, MH₃) e hidróxido de sódio (NaOH, > 98 %, Alphatec). As fibras foram purgadas usando detergente/umectante não iônico – uso industrial (dodecil benzeno sulfonato de sódio \leq 10 %, Meta Química); carbonato de sódio (Na_2CO_3 , > 99 %, Dinâmica); hidróxido de sódio na forma de micropérolas (NaOH, > 98 %, Dinâmica). Para construção da curva de calibração, adsorção e extração foram necessários ajustes do pH, realizados por meio de soluções de 1 M e 3 M de ácido clorídrico (HCl, 37 %, Química Moderna), 0,5 M e 2 M ácido acético (CH_3COOH , > 99 %, Vetec) e 0,5 M e 2 M de hidróxido de sódio (NaOH, > 98 %, Alphatec). Para o processo de extração do AN modelo da AP sintética foi utilizado n-heptano (C_7H_{16} > 99 %, Dinâmica) e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , > 99 %, Alphatec). Para a funcionalização foram utilizados o ácido clorídrico (HCl, 37 %, Química Moderna), o ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95 %, PROQUÍMIOS), o ácido fórmico ($HCOOH$, 88 %, Synth), e o Carbonato de sódio para neutralização (Na_2CO_3 , 99,5 %, Alphatec). Para validação da funcionalização foram usados o ácido clorídrico (HCl, 37 %, Química Moderna), o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, 99,5 %, Alphatec), o corante ácido Levaset Azul 2R ($C_{29}H_{27}Cl_2N_4NaO_7S$, 62 %, Colourtex, C.I. Azul Ácido 225, CAS-80010-51-1) e detergente/umectante não iônico – uso industrial (dodecil benzeno sulfonato de sódio \leq 10 %, Meta Química);

3.2 MÉTODOS

Para realização dos experimentos foram preparadas a solução de adsorbato (a água produzida sintética) e os adsorventes (as fibras têxteis), para realização dos ensaios de adsorção, avaliações e as caracterizações.

3.2.1 Preparo da Água produzida sintética

A água produzida sintética foi preparada de acordo com a formulação adotada por Hendges e colaboradores (HENDGES *et al.*, 2021). Assim essa foi preparada com 500 mg.L⁻¹ de ácido ciclohexanocarboxílico, 100 g.L⁻¹ de cloreto de sódio e 0,05 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio. A solução foi preparada com água deionizada, com agitação constante até a total dissolução.

Para a completa solubilização do ácido ciclohexanocarboxílico foi adicionado NaOH, possibilitando, deste modo, efetuar os devidos fracionamentos da água produzida sintética. O ácido ciclohexanocarboxílico fica completamente solúvel em pHs maiores ou iguais 8.

3.2.2 Preparação do adsorvente

As fibras têxteis foram cortadas com aproximadamente 1 cm de comprimento e purgadas para melhorar a hidrofildade e eliminar possíveis contaminantes. A purga foi realizada individualmente para cada fibra. O processo de purga para cada fibra é uma adaptação de Karmakar (1999),

As fibras foram purgadas em solução de 500 mL, em béquer de 1 L, em uma relação de banho de aproximadamente 1:15, sobre uma chapa de aquecimento com agitação manual.

A purga das fibras de poliamida 6 foi realizada a 80 °C por 30 min, em solução aquosa de 2 g.L⁻¹ de detergente/umectante não iônico.

A purga das fibras de poliéster foi realizada a 80 °C por 30 min, em solução aquosa de 2 g.L⁻¹ de detergente/umectante não iônico, 2 % de carbonato de sódio sobre o peso de fibra.

A purga das fibras de algodão foi realizada a 80 °C por 20 min, em solução aquosa de 1 g.L⁻¹ de detergente/umectante não iônico e 2 g.L⁻¹ de hidróxido de sódio na forma de micropérolas.

A purga das fibras de lã foi realizada a 55 °C por 15 min, em solução aquosa de 1 g.L⁻¹ de detergente/umectante não iônico e 2 % de carbonato de sódio sobre o peso de fibra. A fibra de lã deverá passar por esse processo 3 vezes antes de ser lavada com água deionizada devido a sua alta carga de impurezas.

No Quadro 1 é apresentado um resumo das variáveis do processo de purga e reagentes.

Quadro 1 – Variáveis do processo de purga e reagentes.

Descrição de variáveis e reagentes	Fibras			
	Algodão	Lã	Poliéster	Poliamida 6
Tempo	20 min	15 min	30 min	30 min
Temperatura	80 °C	55 °C	80 °C	80 °C
Detergente/umectante não iônico	1 g.L ⁻¹	1 g.L ⁻¹	2 g.L ⁻¹	2 g.L ⁻¹
Carbonato de sódio	-	2 %	2 %	-
Hidróxido de sódio	2 g.L ⁻¹	-	-	-

Fonte: adaptado de Karmakar (1999).

Após a purga, cada fibra passou por 5 lavagens de 5 min, com 500 mL de água deionizada em temperatura ambiente. Após lavagem, as fibras foram secas a 100 °C em uma rama Mathis (modelo D-HE), durante 60 min, ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Rama Mathis (modelo D-HE).



Fonte: Do autor (2022).

3.2.3 Ensaio de adsorção

3.2.3.1 Curva de Calibração do adsorbato (ácido naftênico)

A curva de calibração, construída seguindo a lei de Lambert-Beer, consiste de um gráfico, onde é plotado a concentração conhecida de AN versus a respectiva absorvância, que fornece uma equação da reta.

Para a construção da curva foram preparadas 10 soluções com água produzida sintética, preparada conforme item 3.2.1 e diluída nas concentrações de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mg.L⁻¹, com solução salina contendo 100 g.L⁻¹ de NaCl e 0,5 M de NaOH. Das soluções preparadas, o AN foi extraído em fase orgânica, conforme item 3.2.3.2, e medido em um espectrofotômetro FTIR da marca PerkinElmer, modelo Spectrum Two, conforme descrito no item 3.2.3.3.

Com as absorvâncias, obtidas no equipamento de FTIR, e suas respectivas concentrações, através da regressão linear é possível obter a equação da reta (INMETRO, 2016), Equação (4),

$$y = a + bx \quad (4)$$

onde y é a absorvância; e x é a concentração.

3.2.3.2 Extração do ácido naftênico (AN) modelo da água produzida (AP) sintética

Para leitura de absorvância do AN no espectrofotômetro de infravermelho, e quantificação do extrato de residual, é necessário que o AN esteja em fase orgânica, neste caso o n-heptano. Isso se faz necessário porque a cela de FTIR utilizada para leitura é composta por brometo de potássio (KBr), que de acordo com (PAVIA *et al.*, 2015), é solúvel em água. Além disso, a água apresenta picos amplos e intensos em torno de 3500 e 1600 cm^{-1} que podem mascarar solutos dissolvidos, mesmo usando a subtração espectral (SMITH, 2011).

A extração de AN da solução aquosa de água produzida sintética para a fase orgânica foi realizada de acordo com as etapas seguintes:

- 1) 50 mL da solução de AP, em temperatura ambiente, foram transferidos para um frasco âmbar de 100 mL, onde se procedeu o ajuste do pH para 2, utilizando as soluções de HCL e NaOH;
- 2) a solução de AP com pH ajustado foi transferida para um funil de extração de 250 mL, com adição de 3 mL de n-heptano e, então, o funil foi selado;
- 3) após selado, o funil de extração foi agitado vigorosamente de forma manual por 45 segundos, com pausas a cada 15 segundos para liberação da pressão formada;
- 4) o funil de extração foi mantido em repouso por 1 minuto e 20 segundos para separação das fases, permanecendo a fase aquosa na parte inferior e a orgânica na parte superior;
- 5) a fase aquosa foi transferida para o frasco âmbar de 100 mL e a fase orgânica foi transferida para um frasco de 15 mL com tampa, para evitar evaporação;
- 6) as etapas 2, 3, 4 e 5 foram realizadas em triplicata para cada amostra. As fases orgânicas resultantes das três repetições foram armazenadas no mesmo frasco de 15 mL. Esta etapa foi realizada para remover qualquer extrato de AN que tenha permanecido na fase aquosa;
- 7) a fase orgânica (aproximadamente 9 mL), contida no frasco de 15 mL, foi filtrada em balão volumétrico de 10 mL, utilizando funil com papel analítico contendo 6 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4);
- 8) o volume do balão volumétrico de 10 mL foi completado com n-heptano; o conteúdo do balão volumétrico de 10 mL foi transferido para um frasco de 15 mL, selado e conservado em refrigeração até a quantificação propriamente dita, descrita no item 3.2.3.3.

3.2.3.3 Quantificação do AN

Para quantificar do AN residual, após processos de adsorção, este foi extraído, de acordo com o item 3.2.3.2, e sua absorvância medida por FTIR. A absorvância medida foi substituída na equação da reta obtida com a curva de calibração, obtida conforme o item 3.2.3.1, para cálculo da concentração final.

A análise de absorvância foi realizada no espectrofotômetro de infravermelho PerkinElmer (modelo Spectrum Two), ilustrado na Figura 20a. Conforme o trabalho de Stiegelmaier e colaboradores (2020), a análise foi realizada em cela de líquidos desmontável, ilustrado na Figura 20b, com janelas de KBr, caminho ótico de 1 mm, temperatura de 25 °C (temperatura ambiente) e umidade relativa inferior a 65 %. Para coletar o espectro, o equipamento realizou 12 varreduras na faixa de comprimento de onda de 1800 a 1600 cm^{-1} , na resolução 4,2 cm^{-1} . Antes da leitura de absorvâncias das amostras, a linha de base foi realizada utilizando o solvente N-Heptano.

Figura 20 – Espectrofotômetro FTIR PerkinElmer (modelo Spectrum Two).



Fonte: Do autor (2022).

3.2.3.4 Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata com a AP sintética, contendo o ácido naftênico ciclohexanocarboxílico (adsorbato), e as fibras têxteis (adsorvente). Os ensaios foram realizados em batelada, em equipamento Banho Maria (marca DIST), ilustrado na Figura 21.

Figura 21 – Banho Maria (marca DIST) utilizados nos ensaios de adsorção.



Fonte: Do autor (2022).

Os ensaios de adsorção no equipamento Banho Maria foram realizados para a seleção da fibra mais adsorvente (item 3.2.3.5), bem como para a otimização do processo de adsorção (item 3.2.3.6), a avaliação da capacidade adsorvente da fibra selecionada (itens 3.2.3.7 e 3.2.3.8) e a avaliação da capacidade adsorvente da fibra funcionalizada (item 3.2.3.7 e 3.2.3.8).

A quantidade de soluto adsorvida pelo adsorvente foi calculada de acordo com a Equação (5) (IMMICH, 2006), utilizando a concentração (C_e) do extrato de AN, obtida conforme o item 3.2.3.3.

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{W} \quad (5)$$

onde, q = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_o = concentração de adsorbato inicial ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_e = concentração de equilíbrio do adsorbato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V = volume da solução (L) e W = massa de adsorvente (g).

3.2.3.5 Ensaios de adsorção para seleção do adsorvente – fibra têxtil

Nos ensaios iniciais de adsorção, foi avaliada a capacidade adsorvente das fibras têxteis em remover o AN da AP sintética, com o objetivo de selecionar a fibra que apresentou o melhor desempenho. Os ensaios foram realizados por batelada (item 3.2.3.4) com agitação recíproca de 150 rpm, temperatura de 25 °C, com duração de 24 h, em pH 4 e 8.

Os ensaios foram realizados em erlenmeyer contendo 50 mL de AP com 500 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de AN e 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente (fibras têxteis em teste). O pH foi ajustado previamente e o adsorvente foi adicionado na partida do equipamento.

Os erlenmeyers foram tampados para evitar a perda de compostos por evaporação. Ao término dos ensaios, as soluções foram filtradas com papel filtro qualitativo em frasco âmbar,

tampados e reservadas para extração e quantificação do AN, de acordo com os itens 3.2.3.2 e 3.2.3.3.

3.2.3.6 Otimização do processo de adsorção

Para otimização do processo de adsorção, a temperatura, o pH e a quantidade de adsorvente foram avaliadas, tomando por base os trabalhos de Hendges (2020), Klemz e colaboradores (2020), e parâmetros da água produzida de alguns poços da região Sudeste e Nordeste do Brasil. Quanto aos parâmetros da literatura, há apontamentos da água produzida brasileira (alguns poços da região sudeste e nordeste) com pH variando de 5 a 8,3 (CARVALHO, 2011; FERNANDES JR, 2006; GABARDO, 2007; SENA, 2014; SILVA FILHO, 2013), salinidade (cloreto de sódio) variando de 38 a 229 g/L (FERNANDES JR, 2006; GABARDO, 2007; SENA, 2014; SILVA FILHO, 2013) e temperaturas variando de 33 a 90 °C (GABARDO, 2007; SILVA FILHO, 2013).

A variável concentração de cloreto de sódio (NaCl) não foi estudada. Para a concentração de NaCl, com base nos trabalhos de Hendges (2020) e Klemz e colaboradores (2020), foi utilizado o valor de 100 g.L⁻¹.

Para o pH, optou-se por utilizar o pH 4 para seleção da concentração de adsorvente. E, na otimização do processo de adsorção para fibra selecionada, a fibra PA 6, foi testado o pH 4, usado em outros trabalhos (HENDGES *et al.*, 2021; KLEMZ *et al.*, 2020), e foi testado os pHs 5 e 8, que são próximos aos extremos da variação do pH da AP.

Assim, optou-se por testar: (a) as concentrações de adsorvente de 10 e 20, 30, 40, 50 e 60 g.L⁻¹, no pH 4 e agitação de 150 RPM; (b) as temperaturas de 25 °C e 60 °C, nos pHs 4, 5 e 8, agitação de 150 RPM e concentração de adsorvente selecionada; e (c) os pH 4, 5 e 8 na agitação de 150 RPM, com a concentração de adsorvente selecionada e temperaturas 25 °C e 60 °C. Os parâmetros foram selecionados avaliando a quantidade de AN que a fibra removeu da AP sintética.

Os ensaios de adsorção por batelada (item 3.2.3.4) foram realizados em erlenmeyer contendo 50 mL de AP com 500 g.L⁻¹ de AN com o adsorvente selecionado no item 3.2.3.2. O pH foi ajustado previamente e o adsorvente foi adicionado quando a solução atingiu a temperatura desejada.

Os erlenmeyers foram tampados para que não ocorresse perda de compostos por evaporação e ao término dos ensaios, as soluções foram filtradas com papel filtro qualitativo

em balão volumétrico de 50 mL, tampados e reservados para extração e quantificação do extrato de AN, de acordo com os itens 3.2.3.2 e 3.2.3.3.

3.2.3.7 Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados para identificar o tempo de equilíbrio de adsorção, que é o momento em que o valor da concentração da solução permanece constante, ocorrendo então o equilíbrio entre o adsorbato que foi adsorvido e o adsorbato remanescente na solução.

Os ensaios foram realizados com a fibra selecionada de acordo com o item 3.2.3.4 e com a fibra funcionalizada, obtida de acordo com o item 3.2.4.

Os ensaios de adsorção por batelada foram realizados em erlenmeyer contendo 50 mL de AP com 500 g.L⁻¹ de AN e o adsorvente em concentração de 20g/L. Para cada intervalo de tempo de coleta (60, 120, 240 e 330 min) foi preparada uma solução exclusiva. O pH foi ajustado previamente e o adsorvente foi adicionado quando a solução atingiu a temperatura desejada, e permaneceu nessa condição até atingir o tempo pré-determinado para coleta.

As cinéticas foram realizadas no pH 4 e 5, com temperatura de 60 °C, velocidade de agitação de 150 RPM e concentração de adsorvente de 20 g.L⁻¹, otimizadas de acordo com o item 3.2.3.6.

Os erlenmeyers foram tampados para evitar perda de compostos por evaporação e, ao término dos ensaios, as soluções foram filtradas com papel filtro qualitativo em balão volumétrico de 50 mL, tampados e reservadas para extração e quantificação do AN, de acordo com os itens 3.2.3.2 e 3.2.3.3.

Através da concentração do AN medida em cada intervalo de tempo foi realizada a construção da curva cinética, concentração versus tempo, e a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção.

3.2.3.8 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich foram construídas para a fibra otimizada de acordo com o item 3.2.3.5, e para fibra funcionalizada de acordo com o item 3.2.4.

Para a construção das isotermas, ensaios de adsorção por batelada (item 3.2.3.4) foram realizados em erlenmeyer contendo 50 mL de AP com 20 g.L⁻¹ de adsorvente, variando a concentração de AN na faixa de 200 até 630 mg.L⁻¹. Os ensaios foram realizados em pH 4 e 5,

na temperatura de 60 °C e velocidade de agitação de 150 RPM, otimizados de acordo com o item 3.2.3.6, no intervalo de tempo de equilíbrio identificado nos ensaios cinéticos, de acordo com o item 3.2.3.7.

O pH foi ajustado previamente e o adsorvente foi adicionado quando a solução atingiu a temperatura desejada, e permaneceu nessa condição até atingir o tempo pré-determinado para coleta.

Os erlenmeyers foram tampados para evitar a perda de compostos por evaporação e, ao término dos ensaios, as soluções foram filtradas com papel filtro qualitativo em balão volumétrico de 50 mL, tampados e reservados para extração e quantificação do AN, de acordo com os itens 3.2.3.2 e 3.2.3.3.

Com a quantidade final de AN (C_e) e variáveis do ensaio de adsorção, utilizando a Equação (5), foi calculada a concentração de soluto adsorvido (q) na fase sólida (fibra têxtil). Os parâmetros ajustados para os modelos Langmuir (K_L e q_m) e Freundlich (nf e K_F) foram encontrados a partir da linearização das Equações (1) e (2).

Para encontrar os parâmetros K_L e q_m para o modelo de Langmuir, foi utilizado o modelo linear, representado pela Equação (6) (MELO *et al.*, 2014):

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (6)$$

onde $1/C_e$ versus $1/q$ foram usados para montar a reta, e a parte correspondente ao coeficiente angular (inclinação) e coeficiente linear (interceptação da linearização) foram usadas para calcular o K_L e q_m .

Para encontrar os parâmetros K_F e nf para o modelo de Freundlich, foi utilizado o modelo linear, representado pela Equação (7) (MELO *et al.*, 2014):

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{nf} \cdot \log C_e \quad (7)$$

onde $\log C_e$ versus $\log q$ foram usados para montar a reta, e a parte correspondente ao coeficiente angular (inclinação) e coeficiente linear (interceptação da linearização) foram usadas para calcular o nf e K_F , respectivamente.

3.2.4 Funcionalização

A funcionalização objetivou aumentar o número de grupos amínicos na cadeia polimérica da fibra de poliamida 6 para melhorar sua capacidade adsortiva.

A funcionalização foi realizada por meio de hidrólise ácida. A fibra de PA 6 é propensa a hidrólise devido aos grupos amida na cadeia, que são clivados (quebrados) dando origem a grupos terminais carboxílicos e amínicos.

Os ensaios de hidrólise foram realizados em erlenmeyer fechados e agitados a 150 RPM em equipamento Banho Maria (marca DIST), ilustrado na Figura 21, em soluções com diferentes ácidos: ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido fórmico. As fibras foram tratadas em erlenmeyer fechado.

As condições testadas foram adaptadas da literatura (KISNER *et al.*, 2013; KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2011), conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições do ensaio de hidrólise.

Ácidos	Concentração (% de massa sobre volume)	Concentração (mol.L ⁻¹)	Relação de banho	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Fonte
H ₂ SO ₄	6	0,6117	50:1	90	25	(WANG <i>et al.</i> , 2011)
HCl	4	1,097	50:1	250	60	(KISNER <i>et al.</i> , 2013)
HCl	11	3,017	50:1	250	60	(KISNER <i>et al.</i> , 2013)
HCOOH	11	2,3758	50:1	30	70	(KRISHNA PRASAD <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: Autor (2022).

Após os ensaios as fibras foram neutralizadas em solução de carbonato de sódio a 1% contidos em erlenmeyer fechados com relação de banho de 1:100. A neutralização foi realizada a 60 °C durante 30 minutos a uma agitação de 150 RPM em equipamento Banho Maria (marca DIST), ilustrado na Figura 21.

Após a neutralização, a solução no erlenmeyer foi substituída por água deionizada (relação de banho de mais ou menos 1:100), agitada brevemente e desprezada, repetindo esse procedimento até se obter um pH em torno de 7.

Após as breves lavagens com água deionizada foi realizada mais uma lavagem com água deionizada repetindo a relação de banho e parâmetros de processo da neutralização com carbonato de sódio. O pH dessa solução após a lavagem deve ficar por volta de 5,5 a 6,5 e caso contrário, essa lavagem deve ser repetida até atingir esse requisito.

Depois da última lavagem as fibras foram mantidas em água deionizada durante 24 horas para estabilização do pH na faixa de 5,5 a 6,5.

Após o último procedimento as fibras foram secas em estufa Digital SolidSteel a 40 °C até não haver mais variação de peso. Para as pesagens de verificação, as amostras foram aclimatadas em dessecador por 20 minutos.

Após a hidrólise, o acréscimo de grupos terminais amínicos nas fibras foi quantificado para selecionar o tratamento com o melhor resultado para utilização nos ensaios de adsorção com o AN.

3.2.4.1 Quantificação dos grupos terminais amínicos por potenciometria

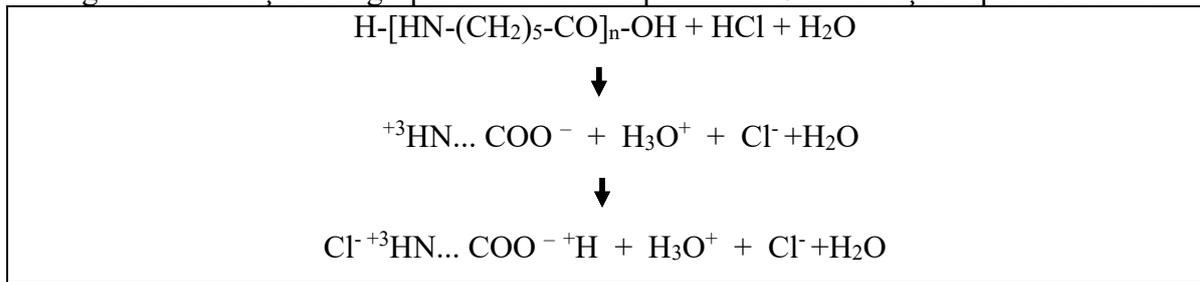
Para quantificar os grupos terminais amínicos acessíveis nas fibras, a metodologia foi adaptada de Mathieson e colaboradores (1964) e Marshall (1968). Para o procedimento as fibras foram lavadas, secas e colocadas em equilíbrio em solução ácida para medição do pH. A medição do pH ocorreu antes da imersão das fibras na solução ácida e após o equilíbrio.

Inicialmente as fibras foram lavadas em solução aquosa de 2 g.L⁻¹ de detergente/umectante não iônico a 60 °C por 30 min, e depois foram lavadas em béquer com água purificada até pH constante, por volta de 5,5 a 6,5. As fibras foram mantidas em água purificada durante 24 horas para estabilização do pH na faixa de 5,5 a 6,5.

Após a lavagem as fibras foram secas em estufa Digital SolidSteel a 40 °C até não haver mais variação de peso. Para as pesagens de verificação as amostras foram aclimatadas em dessecador. Na sequência da secagem, as fibras foram mantidas em ambiente condicionado a 20°C e 65% UR durante 24 horas para recuperação da umidade.

Para a quantificação dos grupos amínicos da poliamida, foi medida a quantidade de íons H⁺ removidos pelo íon COO⁻ da fibra da poliamida 6 de uma solução ácida contendo HCl. Esse íon é formado em banho aquoso pela doação do próton H⁺, do grupo terminal carboxílico COOH, para o grupo terminal amínico NH₂, formando NH₃⁺ (CHAKRABORTY, 2014). E, apesar do grupo carboxílico COOH normalmente estar em um número superior ao número de grupos amínicos na fibra (CHAKRABORTY, 2014; MATHIESON; WHEWELL; WILLIAMS, 1964), o grupo é ionizado apenas em um número igual ao número de grupos amínicos presentes na fibra, formando o íon zwitter (CHAKRABORTY, 2014), como ilustrado na Figura 22. Portanto, os íons COO⁻ irão remover da solução ácida um número de íons H⁺ igual ao número de grupos amínicos.

Figura 22 – Reação dos grupos funcionais da poliamida 6 em solução aquosa de HCl.



Fonte: (AUTOR, 2022).

No procedimento, a quantificação dos grupos amínicos da fibra de PA 6 foi obtida pelo equilíbrio de adsorção de 0,2 g de fibra PA 6 em 10 mL de solução aquosa de HCl com pH 2,5 (aproximadamente 3,2 mmol.L⁻¹ de HCl) e temperatura de 25 °C. Para o equilíbrio de adsorção foi utilizado o tempo de 24 horas, indicado como suficiente para esse ácido e essa fibra nas pesquisas de Mathieson e colaboradores (1964) e Marshall (1968). O pH 2,5 foi selecionado por se encontrar em um pH limite para protonação completa dos grupos carboxílicos e num pH anterior ao início da região de protonação da ligação amida, para poliamida 6 (MATHIESON; WHEWELL; WILLIAMS, 1964).

Os íons H⁺ adsorvidos pela fibra foram calculados pela diferença do pH inicial com o pH final. Para medir o pH foi utilizado MedidorPH-MPA210-Tecnopon com precisão de 0,005. A quantidade de H⁺ adsorvida pela fibra foi calculado de acordo com a Equação (8), adaptada de Baccan e colaboradores (2017).

$$[H^+_{am}] = \frac{(10^{-pH_{Ai}} - 10^{-pH_{Af}})}{m_{Fib}} \cdot V_S \cdot 1000 \quad (8)$$

onde, $[H^+_{am}]$ (mmol.kg⁻¹) é igual a quantidade de mmols de grupos amínicos acessíveis na fibra por kg de fibra; pH_{Ai} é o valor do pH da solução ácida antes de adicionar a fibra; pH_{Af} é o valor do pH da solução ácida após o equilíbrio; V_S (mL) é o volume de solução; e m_{Fib} (g) é a massa de fibra usada no ensaio.

Após os resultados foi selecionada a fibra funcionalizada com o maior número de grupos amínicos para continuidade dos ensaios de adsorção do AN.

3.2.4.2 Quantificação e avaliação do aumento de grupos amínicos através do tingimento da fibra PA 6 com corante ácido

Para avaliação dos grupos amínicos pelo tingimento com corante ácido foi verificado o percentual de exaustão/esgotamento do banho de tingimento, a concentração de grupos amínicos e os resultados de reflectância das fibras tingidas.

O tingimento das fibras de PA 6 foi realizado em canecas de aço inox com 150 cm³ em aparelho de tingimento Texcontrol HT-IR DYER TC-2200, ilustrado na Figura 23.

Figura 23 – Aparelho de Tingimento Texcontrol HT-IR DYER TC-2200.

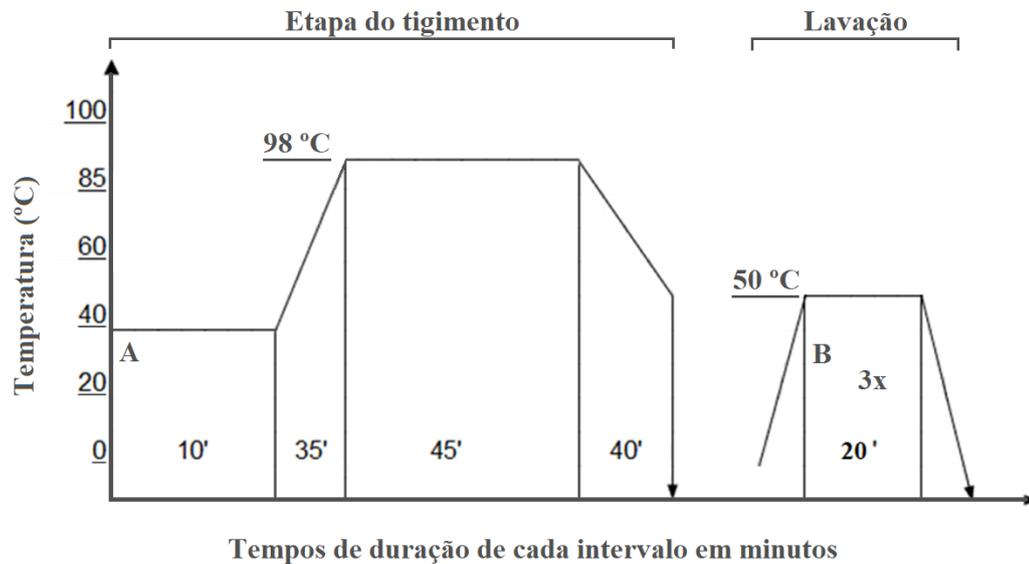


Fonte: (AUTOR, 2022).

O tingimento foi realizado conforme ilustrado na Figura 24, de acordo com os parâmetros de processo apontados na etapa nomeada como tingimento, com uma relação de banho de 1:250. Na caneca da máquina foi adicionado 60 mg de fibra, 3 g.L⁻¹ de ácido cítrico, água purificada e 10,8 % de corante Levaset Azul 2R sobre o peso de fibra (g.g⁻¹). A quantidade de corante apontada, considerando o peso molar do corante de 669,506 g.mol⁻¹ e sua pureza de 62 % equivale a aproximadamente 100 mmol de corante por Kg de fibra.

A lavagem da fibra tingida foi realizada conforme ilustrado na Figura 24, de acordo com os parâmetros de processo apontados na etapa nomeada como lavagem, com uma relação de banho de 1:500. Na caneca da máquina foi adicionado 2 g.L⁻¹ de detergente/umectante não iônico, água purificada e a fibra tingida. O processo de lavagem foi repetido 3 vezes.

Figura 24 – Gráfico do processo de tingimento e lavagem das fibras.



Fonte: (AUTOR, 2022).

Para calcular a exaustão do banho de tingimento foi considerado o corante contido no banho após o tingimento e o corante contido nas soluções de três lavagens. A exaustão do banho foi calculada através da Equação (9) (KIUMARSI; PARVINZADEH, 2010).

$$\% \text{ Exaustão} = \frac{(A_o - A_f)}{A_o} \cdot 100 \quad (9)$$

onde % *Exaustão* é igual ao percentual de corante removido do banho de tingimento; A_o é o valor da absorbância do banho antes do tingimento (λ), e, A_f é o valor da absorbância do banho no fim do processo de tingimento (λ). As absorbâncias foram medidas no comprimento de onda 588 nm usando um espectrofotômetro Uv/Vis FEMTO Cirrus-80, como ilustrado na Figura 25.

Figura 25 – Espectrofotômetro Uv/Vis Femto Cirrus-80

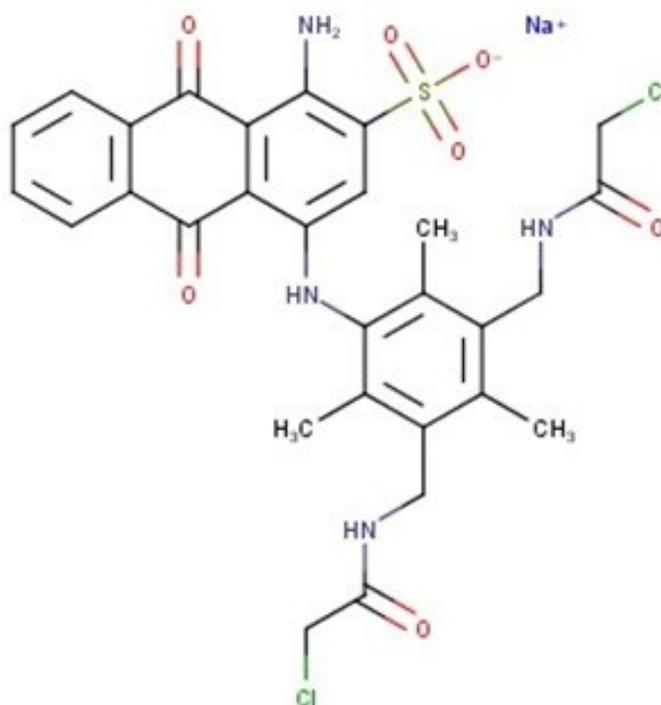


Fonte: (AUTOR, 2022).

A quantidade de grupos amínicos foi obtido considerando que um grupo sulfônico do corante ácido se liga ionicamente a apenas um grupo amínico na fibra (SALEM, 2010). E, a

molécula do corante Levaset Azul 2R possui somente um grupo sulfônico, como ilustrado na Figura 26.

Figura 26 – Molécula do corante Levaset Azul 2R.



Fonte: (ECHA - EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2021).

Portanto, a quantidade de grupos amínicos foi calculado pela diferença inicial de mols de corante no banho de tingimento para quantidade final de mols de corante no banho de tingimento. O peso molar do corante Levaset Azul 2R é de 669,506 g.mol⁻¹(ECHA - EUROPEAN CHEMICALS AGENCY, 2021). Para o cálculo da concentração de corante foram utilizados os valores de absorvância usados nos cálculos de exaustão do banho de tingimento (esgotamento e lavagens da fibra) e a equação da absorvidade molar, a Equação 10 (SKOOG *et al.*, 2014), também usada para quantificar grupos amínicos nos trabalhos de Hartwig e colaboradores (1994), Seo e colaboradores (2010) e de Imme (2021).

$$C = \frac{\mathcal{E} * A}{b} \quad (10)$$

onde, C (mol.L⁻¹) é a concentração de corante nas soluções; \mathcal{E} (L.mol⁻¹.cm⁻¹) é a constante de proporcionalidade, chamada de absorvidade molar; A é a absorvância da solução de corante medida; e b (cm) é o caminho óptico da cubeta. O \mathcal{E} foi calculado utilizando a Equação 10. E, para o cálculo foi medido a absorvância de 3 soluções de corante Levaset Azul 2R, com

concentrações conhecidas. O resultado do \mathcal{E} foi obtido a partir da média do resultado das 3 soluções de corante.

3.2.5 Caracterização

3.2.5.1 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} da fibra selecionada (PA 6) e da fibra funcionalizada (PA 6 hidrolisada com 11% HCl) foi avaliado baseado em metodologias da literatura (BABIC *et al.*, 1999; CORREIA, 2017; GIACOMNI *et al.*, 2017; MILONJIĆ; RUVARAC; ŠUŠIĆ, 1975; REGALBUTO; ROBLES, 2004).

Dessa forma, inicialmente, 20 mL de soluções 0,1 M de NaCl foram adicionados em tubo falcon 50 mL. O pH inicial dessas soluções foi ajustado para valores entre 1 e 11 utilizando solução de NaOH, com 0,1 M, e solução de HCl, com 0,1 M. Após o ajuste do pH e adição de 0,02 g de fibras, os tubos falcon foram colocados sob agitação (150 rpm) a temperatura de 25 °C durante 24 h. No final desse período o pH final foi medido.

Para análise foi construído um gráfico com a diferença entre o valor de pH medido no fim e início do processo, e o pH inicial no ponto onde a variação corta o eixo das abscissas indica o valor do pH_{PCZ} (CORREIA, 2017).

3.2.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para a fibra selecionada e funcionalizada, bruta e saturada. Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro de infravermelho PerkinElmer (modelo Spectrum Two), com acessório de reflectância total atenuada (ATR). As aquisições foram realizadas no intervalo do número de onda de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e com 16 varreduras, em temperatura ambiente (25 °C) e umidade relativa inferior a 65 %.

Os espectros de FTIR foram obtidos no espectrofotômetro do Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular – LAES do departamento de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFSC) – Campus Jaraguá do Sul Centro.

3.2.5.3 Análise Térmica - DSC

O experimento de análise térmica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Foram experimentados a fibra selecionada e a fibra funcionalizada.

Os ensaios de DSC foram efetuadas com o equipamento Shimadzu DSC-50, em atmosfera inerte de N₂, com fluxo de 50 mL.min⁻¹. As análises foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Inicialmente a amostra é aquecida a 250 °C, com isoterma de 5 minutos, resfriamento até 20 °C e um novo aquecimento até 250 °C. O procedimento foi realizado de acordo com o método de teste padrão para temperaturas de transição e entalpias de fusão e cristalização de polímeros por calorimetria de varredura diferencial, a norma ASTM D3418-15 (ASTM INTERNATIONAL, 2012). A curva de resfriamento foi registrada para explicar os comportamentos térmico.

Para calcular o percentual de cristalinidade foi utilizada a Equação 11(CANEVAROLO-JR., 2003).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mh}^0} \cdot 100 \quad (11)$$

onde, X_c = grau de cristalinidade; ΔH_m = entalpia de fusão e ΔH_{mh}^0 = a entalpia de fusão hipotética de uma PA 6 100% cristalina. O valor de entalpia mais usado para a PA 6 é 190 J.g⁻¹ (CANEVAROLO-JR., 2003).

3.2.5.4 Teste de resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados no laboratório de Ensaio de Fios e Tecidos do Departamento Têxtil do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFSC) – Campus Jaraguá do Sul Centro. Foram testados o fio da fibra selecionada e o fio da fibra funcionalizada.

Os ensaios foram realizados em um Dinamômetro universal MAQTEST operando a uma velocidade de separação de garras de 500 mm.min⁻¹, com uma célula de carga de 5 kg. Todas as medições foram realizadas a 25 °C, e umidade relativa de 60 %. As condições de ensaios foram adaptadas da norma ASTM D2256/D2256M-21 (ASTM INTERNATIONAL, 2021).

3.2.5.5 Avaliação das propriedades tintoriais da fibra de PA

Os resultados de reflectância das fibras tingidas foram avaliados quanto a diferença de cor, ΔE , usando o sistema de cor CIE $L^*a^*b^*$ estabelecido pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE-Comissão Internacional de Iluminação); e de intensidade de cor, K/S .

As medições de reflectância foram realizados no laboratório de Ensaio de Fios e Tecidos do Departamento Têxtil do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFSC) – Campus Jaraguá do Sul Centro.

Os resultados de reflectância foram obtidos no equipamento espectrofotômetro HunterLab UltraScan® VIS, ilustrado na Figura 27, utilizando iluminante D65, observador 10°, e abertura de 9,525 mm.

Figura 27 – Espectrofotômetro HunterLab UltraScan® VIS



Fonte: (AUTOR, 2022).

A diferença total de cor, ΔE , foi calculada a partir das coordenadas do sistema CIE $L^*a^*b^*$, considerando a fibra de PA 6 tinta sem tratamento como referência e a fibra PA 6 tinta com tratamento como amostra. As letras L , a e b são coordenadas de cor. A coordenada L representa a luminosidade da cor, variando de 0 (para menos luminoso – mais escuro) a 100 (para mais luminoso – mais clara), e pode ser medida independentemente da tonalidade da cor. A coordenada a representa o eixo horizontal, vermelho(+ a) e verde(- a), e o b representa o eixo vertical, amarelo(+ b) e azul(- b) (KIUMARSI; PARVINZADEH, 2010). Para calcular a diferença de cor foi utilizando a Equação 12 (FERREIRA DE OLIVEIRA, 2006; KANELLI et al., 2015; OLEARI, 2016).

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2} \quad (12)$$

Onde, ΔE é igual a diferença de cor, L_1 é igual a L^* padrão, L_2 é igual a L^* amostra, a_1 é igual a^* padrão; a_2 é igual a^* amostra, b_1 é igual b^* padrão, e, b_2 é igual b^* amostra.

A intensidade da cor, K/S , das fibras tingidas foi calculada de acordo com a Equação 13, de Kubelka-Munk, no comprimento de onda de refletância mínima (INGAMELLS; INGAMELLS, 1993; KANELLI *et al.*, 2015; KISNER *et al.*, 2013).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (13)$$

onde, K/S é igual a intensidade de cor e R é a intensidade da refletância no comprimento de onda com a menor reflexão.

3.2.5.6 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A morfologia da fibra têxtil, do adsorvente selecionado e do adsorvente funcionalizado, bruto e saturado, foram analisadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras foram preparadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e analisadas no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC.

As amostras foram fixadas com fita de carbono em suportes metálicos (stubs) e recobertas por nanocamada de ouro em um equipamento metalizador LEICA (modelo EM SCD 500) e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM 3030, com potência de 15 kV. Foram realizadas ampliações de até 3000 vezes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados do estudo de seleção, funcionalização e adsorção de uma fibra para remoção de um determinado ácido naftênico, o ácido ciclohexanocarboxílico, de uma solução de água produzida sintética. Os resultados e discussões são organizados na seguinte ordem de tópicos: (I) curva de calibração do ácido naftênico; (II) seleção da fibra de melhor desempenho para funcionalização; (III) funcionalização da fibra; (IV) otimização do processo de adsorção do AN; (V) remoção do AN de uma água produzida sintética utilizando uma fibra sem tratamento e uma fibra funcionalizada; (VI) caracterização da fibra de poliamida 6; e, (VII) outras aplicações para a poliamida funcionalizada.

No tópico curva de calibração do ácido naftênico são apresentados os dados dos espectros do AN e do branco, o n-heptano, e os resultados da curva de calibração para obtenção dos valores de AN removido pela fibra nos ensaios de adsorção.

No tópico seleção de uma fibra para funcionalização são apresentados e discutidos os dados da capacidade de remoção por adsorção do AN de uma água produzida sintética para os têxteis compostos por fibras de poliamida 6, poliéster, algodão e lã. Além disso, a partir de uma analogia aos processos de tingimento desses têxteis são sugeridos alguns possíveis mecanismos envolvidos na remoção do AN nesses processos de adsorção.

No tópico de funcionalização da fibra, são apresentados e discutidos os dados da funcionalização da fibra, que teve por objetivo aumentar o número de grupos funcionais amínicos na fibra de poliamida 6, através da hidrólise catalisada por diferentes ácidos. Os dados quanto ao desempenho da funcionalização foram avaliados quanto ao aumento dos grupos funcionais amínicos e as mudanças estruturais na fibra que sugerem a ocorrência da hidrólise. A quantificação dos grupos funcionais amínicos foi realizada de forma direta e indireta, por meio de potenciometria e tingimento da fibra com corante ácido.

No tópico otimização do processo de adsorção, são apresentados e discutidos os dados das análises de algumas variáveis de adsorção buscando uma combinação ótima para a realização dos ensaios de equilíbrio de adsorção.

No tópico remoção do AN de uma água produzida sintética utilizando uma fibra, são apresentados e discutidos os resultados de adsorção das cinéticas e das isotermas da fibra funcionalizada e da fibra sem funcionalização.

No tópico caracterização da fibra de poliamida 6 são caracterizadas as mudanças na estrutura da fibra PA 6 através da resistência a ruptura da fibra, dos espectros de infravermelho

por transformada de Fourier, dos estudos térmicos (DSC - calorimetria exploratória diferencial), do potencial elétrico do têxtil (pH_{PCZ} - pH do potencial de carga zero) e da morfologia da fibra avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

E, no tópico outras aplicações para a poliamida funcionalizada é realizado uma breve apresentação de um sistema com filtro prensa combinado a fibra funcionalizada para remoção de corante de efluentes.

4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÁCIDO NAFTÊNICO

O processo de adsorção desenvolvido neste trabalho teve como principal objetivo remover o ácido naftênico da água produzida sintética. Portanto, para detecção do composto orgânico nas soluções aquosas foi construída uma curva de calibração com 10 pontos. A concentração do ácido naftênico presente em cada amostra de água produzida é apresentada na Tabela 4. As leituras da concentração do AN foram feitas no espectrômetro FTIR.

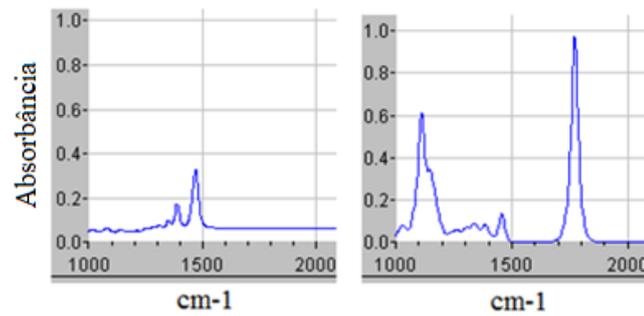
Tabela 4 – Concentração de AN nas soluções para construção da curva de calibração.

Soluções	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Concentração	500	450	400	350	300	250	200	150	100	50
	mg.L ⁻¹									

Fonte: Autor (2022).

O pico de absorvância encontrado nas leituras de FTIR para o ácido naftênico foi em 1709 cm⁻¹. O AN apresenta algumas regiões de absorvância que funcionam como uma impressão digital que permite a sua identificação. A região em torno de 1700 cm⁻¹, ilustrado na Figura 28b, foi escolhida para análise porque não é sobreposta por picos do N-heptano, ilustrada na Figura 28a, o que é uma condição necessária para se realizar a quantificação do AN, conforme recomenda Pereira (2016). O grupo funcional carbonila, C=O, é responsável pelo pico na região de 1700 cm⁻¹ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 28 – Espectros FTIR de absorvância do (a) N-Heptano e do (b) Ácido Naftênico.



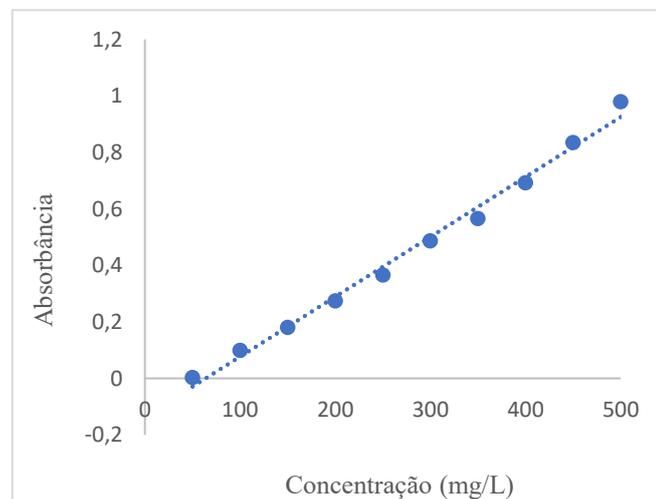
a) N-Heptano

b) Ácido Naftênico

Fonte: Adaptado de (NIST, 2018a, 2018b).

Os espectros resultantes das leituras dos extratos de AN das soluções de água produzida com diferentes concentrações de AN foram usados para construir a curva de calibração ilustrada na Figura 29. A curva de calibração foi construída com base no resultado do pico de absorvância em 1709 cm^{-1} . A curva de calibração da Figura 29 correlaciona a concentração do ácido naftênico X absorvância.

Figura 29 – Curva de calibração resultante da absorvância do ácido naftênico no comprimento de onda 1709 cm^{-1} , nas concentrações conhecidas de AN (500, 450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100 e 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).



Fonte: (Autor, 2022).

A equação da reta gerada pela curva ilustrada na Figura 29 é apresentada na Equação

(9)

$$y = 0,0021x - 0,1353 \quad (9)$$

onde y é a absorvância da amostra medida no espectrômetro FTIR; x é a concentração de ácido naftênico conhecida previamente.

A curva de calibração, ilustrada na Figura 29, também permitiu calcular o coeficiente de correlação (R^2) que foi de 0,99. Este valor permite avaliar a dispersão dos pontos obtidos no gráfico e a incerteza do coeficiente de regressão estimado, apresentados pela Equação (9). E de acordo com Pereira (2016), quanto mais próximo de 1 é o valor do R^2 maior é a qualidade da curva, ou seja, indica menor dispersão e menor incerteza dos coeficientes. Além disso, o R^2 atende à recomendação sobre validação de método analítico da ANVISA (2017), que menciona que o R^2 deve ser acima de 0,99. Portanto, a curva obtida pelo método de regressão linear mostra a habilidade do modelo de gerar resultados que sejam diretamente proporcionais para o analito na faixa de concentração determinada (INMETRO, 2016; PEREIRA, 2016).

O coeficiente de correlação e a linearidade da curva de calibração indicam que o método tem capacidade de calcular a concentração de ácido naftênico através do sinal obtido do espectrômetro de FTIR com precisão, confiabilidade e reprodutibilidade, apresentando limite mínimo de detecção de 30,9 mg.L⁻¹.

4.2 SELEÇÃO DA FIBRA PARA FUNCIONALIZAÇÃO

Os resultados da adsorção do AN, ácido ciclohexanocarboxílico, em pH 4 e pH 8 utilizando como adsorvente as fibras poliamida 6, poliéster, lã e algodão são apresentados na Tabela 5, com q calculado de acordo com a Equação (5).

Tabela 5 – Capacidade de remoção de AN por grama de fibras têxtil, q (mg.g⁻¹).

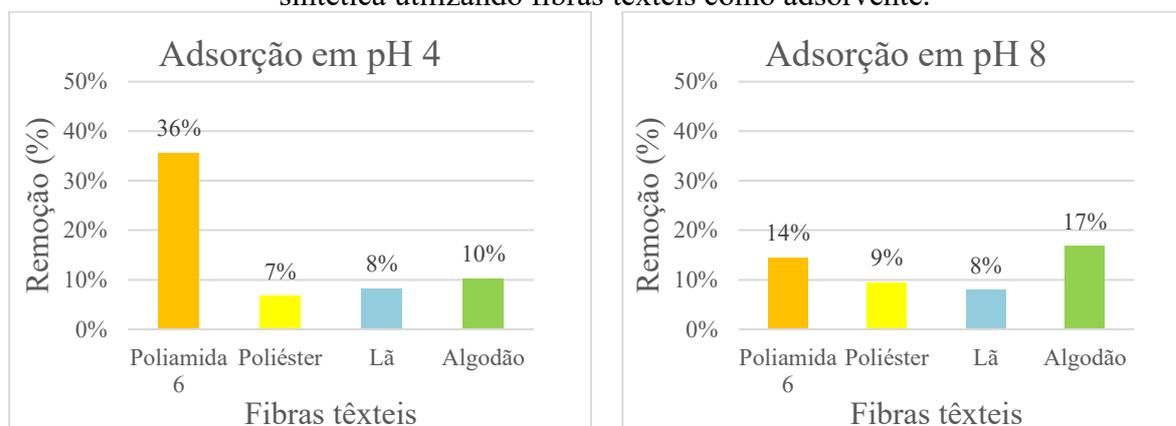
pH da adsorção	Poliamida	Poliéster	Lã	Algodão
Remoção em pH 4	8,89	1,67	2,04	2,55
Remoção em pH 8	3,59	2,36	1,97	4,19

Fonte: Autor (2022).

Os resultados apresentados na Tabela 5 já evidenciam a maior capacidade adsortiva da fibra de poliamida em pH 4, com 8,89 mg de ácido naftênico removido por g de adsorvente.

A Figura 30 apresenta o percentual de remoção de NA da água produzida utilizando as fibras têxteis estudadas.

Figura 30 – Percentual de remoção do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética utilizando fibras têxteis como adsorvente.



Fonte: do Autor (2022).

O maior valor de remoção de ácido naftênico da AP sintética por processos adsorptivos foi obtido para a fibra de poliamida 6 em pH ácido, com remoção de aproximadamente 35 % de AN em 24 h. É possível que o mecanismo de adsorção em meio ácido seja análogo ao processo de tingimento têxtil da fibra de poliamida 6 com corante ácido em solução aquosa acidificada com ácido acético, onde, de acordo com Chakraborty (2014), a fibra se torna catiônica, e o íon amina (NH_3^+) se liga ao íon do ácido acético ionizado e por substituição nucleofílica ao íon do corante ácido dissociado. Da mesma forma, na adsorção do AN pela fibra de poliamida 6, o íon (COO^-) do AN se liga ao cátion da fibra (NH_3^+).

Outro ponto que favoreceu o resultado da poliamida 6 em pH 4 foi o seu ponto isoelétrico (IEP), que de acordo com Suzawa e Saito (1968), é no pH 5,4. O IEP é o pH onde o potencial zeta é zero, e nesse pH as cargas elétricas negativas e positivas se equilibram, assim, em pHs menores que o IEP foram desenvolvidas cargas positivas (BURKINSHAW, 2016) que favoreceram a remoção do ânion do AN, com carga elétrica negativa.

Também com relação ao pH 4 da adsorção, pelo fato da fibra de poliamida ser considerada hidrofóbica (BURKINSHAW, 2016) e os compostos em pHs inferiores ao seu pKa se encontrarem menos solúveis (QUINLAN; TAM, 2015), o sistema sugere que a adsorção foi favorecida por interações hidrofóbicas entre adsorbato e o adsorvente. O pKa do ácido ciclohexanocarboxílico é 4,9 (CHEMICALBOOK, 2017).

Já o resultado de remoção para a poliamida 6 em pH alcalino foi menor, em torno de 15 %. Essa diferença no resultado possivelmente ocorreu devido a fatores como a menor interação hidrofóbica entre o AN e a fibra e a repulsão eletrostática da fibra com o ânion do AN. A menor interação hidrofóbica se deve a maior solubilidade do AN, porque a adsorção ocorreu em pH maior que o seu pKa, e, de acordo com Klemz e colaboradores (2020), nesse

pH o ácido ciclohexanocarboxílico está completamente solubilizado. Já a repulsão, de acordo com Chakraborty (2014), ocorrem para poliamidas 6 em pHs maiores que 7.

Para a fibra de lã como adsorvente, pela presença dos grupos amínicos, era esperado um comportamento parecido com a fibra de PA 6, com uma maior remoção de AN em pH ácido e menor em pH alcalino. Porém não foi o que ocorreu, e é possível que o resultado baixo em pH 4 possa estar relacionado as diferenças na carga elétrica das fibras na adsorção, com uma carga elétrica nula para a lã, por estar na região do ponto isoelétrico da fibra (IEP). A região isoelétrica da fibra de lã é do pH 4 ao 8 (LEWIS; RIPPON, 2013), e para poliamida 6 o ponto isoelétrico é 5,4 (SUZAWA; SAITO, 1968). Portanto, a fibra de lã terá uma carga elétrica nula em todo o intervalo de pH estudado (4 a 8), o que inviabiliza o processo de adsorção, pois não haverá a protonação dos grupos amínicos da lã (NH_3^+), etapa fundamental para reação com os grupos ácidos do meio.

Para a fibra de poliéster, também foram encontrados valores baixos de remoção por adsorção de AN, em torno de 5 % para o pH ácido e em torno de 10 % para o pH alcalino. De acordo com Grancaric e colaboradores (2005), o ponto isoelétrico do poliéster é inferior a 2,5, o que acaba gerando uma carga negativa na superfície da fibra e esta carga promove a repulsão eletrostática dos ânions do AN. Outros fatores que podem ter contribuído de forma desfavorável para o resultado de adsorção do poliéster é a ausência de grupos reativos e a estrutura cristalina e compacta da fibra que impede o acesso de reagentes químicos (CHAKRABORTY, 2014; GRANCARIC; TARBUK; PUSIC, 2005). A estrutura do poliéster só começa a se abrir acima da sua T_g (CHAKRABORTY, 2014), que é em torno de 70 °C (DEOPURA; ALAGIRUSAMY; GUPTA, 2008).

A fibra de algodão obteve a segunda maior remoção de AN por adsorção, que foi em torno de 17 %, em pH alcalino, e para o pH ácido foi em torno de 10 %. O resultado maior no pH alcalino possivelmente pode ser atribuído a maior acessibilidade as regiões internas da fibra de algodão nesse pH e a presença de eletrólito que reduz as forças de repulsão desenvolvidas pela carga negativa que essa fibra desenvolve em meio aquoso.

A maior acessibilidade ocorre, de acordo com Burkinshaw (2016), devido ao poder plastificante da água que consegue quebrar ligações de hidrogênio intramolecular, nas regiões amorfas da fibra, proporcionando maior mobilidade e maior área específica para a fibra. Conforme o trabalho de Grignon e Scallan (1980), esse resultado atinge um platô de intensidade na faixa de pH entre 6 e 10, quando na presença do eletrólito NaCl, o que corrobora com o melhor resultado da fibra de algodão em pH 8. O aumento na área específica da fibra pode ser observado quando são comparados os resultados de áreas de superfície específica da literatura,

obtidos utilizando a técnica BET com nitrogênio (gás inerte), e uma técnica que utiliza a sorção de vapor de água. Por exemplo, utilizando o nitrogênio, obteve-se áreas de $0,604 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (NIU *et al.*, 2019) e $0,72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (ROWEN; BLAINE, 1947), e utilizando a sorção de vapor de água, obtiveram-se áreas de $108 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (ROWEN; BLAINE, 1947) e $139-162 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (HA, 1993).

O eletrólito NaCl, também presente na AP sintética, de acordo com Chakraborty (2014) e Burkinshaw (2016)(BURKINSHAW, 2016), reduz as forças eletrostáticas de repulsão de longo alcance desenvolvidas pela fibra de algodão quando em meio aquoso, permitindo dessa forma maior interação entre a molécula de corante e a fibra, permitindo, por exemplo a formação de ligações de hidrogênio e outras de menor intensidade entre o corante e a fibra. Essa maior interação entre a fibra e o corante, por analogia ao tingimento, possivelmente pode ser estendida para a fibra de algodão com o AN, assim como as possibilidades de ligações.

Após os ensaios preliminares, observou-se que a poliamida 6 teve melhor desempenho na remoção do AN, logo, tem maior potencial para ser utilizada como um adsorvente nos processos de remoção de ácido naftênico de água produzida sintética. Portanto, esta fibra foi selecionada para continuidade do projeto.

4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DA FIBRA COM HIDRÓLISE ÁCIDA

Apesar da fibra de poliamida 6 ter sido selecionada devido ao melhor desempenho quanto a remoção do AN da água produzida, o percentual removido ainda é baixo em comparação com outros adsorventes. Logo, com o objetivo de melhorar o percentual de remoção do AN da água produzida sintética, a poliamida 6 foi funcionalizada.

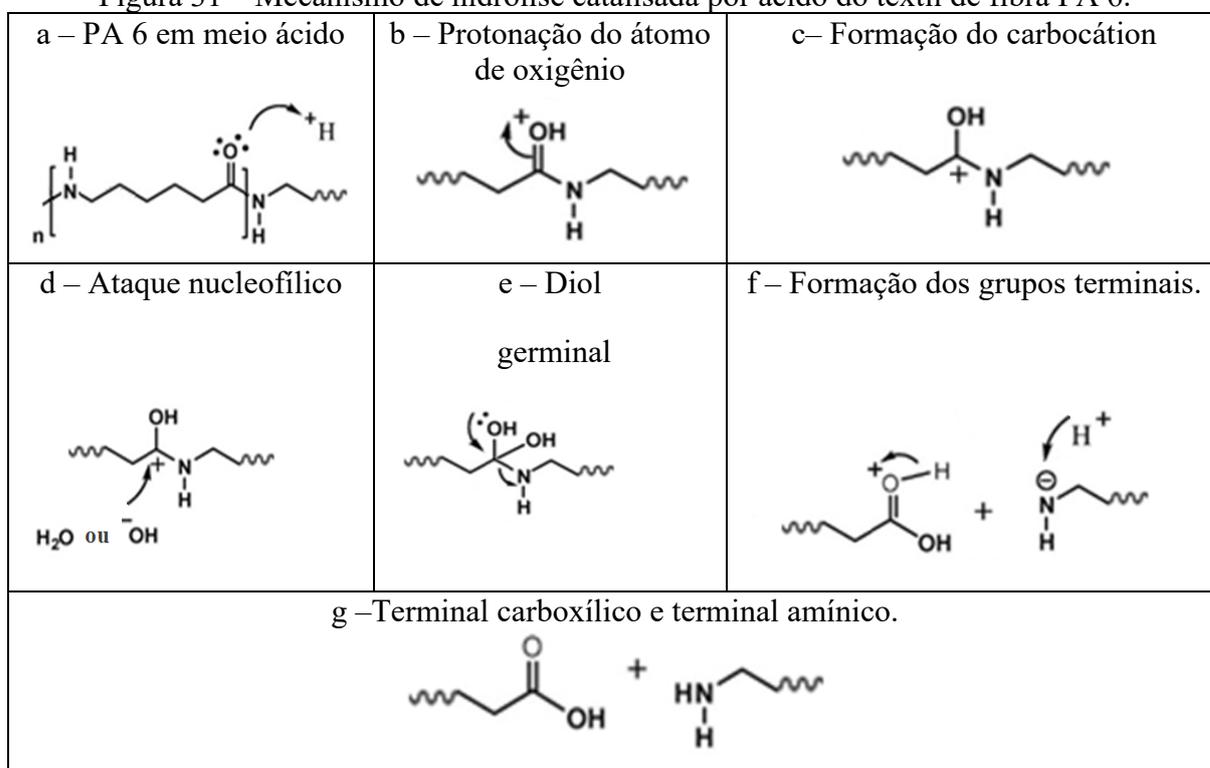
Na funcionalização buscou-se aumentar o número de grupos funcionais amínicos na fibra PA 6, devido a possibilidade da participação desses grupos no processo de adsorção do AN, conforme discutido nos resultados do tópico 4.2, onde foi realizada uma comparação análoga ao processo de tingimento dessa fibra com corantes ácidos, em que os grupos amínicos são protonados para a posterior reação com o ácido.

O processo de funcionalização foi realizado por meio de hidrólise catalisada por ácidos, onde os ácidos HCl (ácido clorídrico), H_2SO_4 (ácido sulfúrico) e HCOOH (ácido fórmico) foram testados, de acordo com os parâmetros adaptados da literatura (KISNER *et al.*, 2013; KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2011), e apresentados na Tabela 3.

A hidrólise da poliamida catalisada por ácido se deu pela cisão da ligação amida, e de acordo como ilustra a Figura 31, ocorreu pela seguinte ordem: A PA 6 sofreu protonação do átomo de oxigênio do grupo carbonila devido ao meio ácido (Figura 31.a e 31.b) com posterior

formação do carbocátion (Figura 31.c); e, pela deficiência de elétrons no carbono da carbonila, ocorre o ataque dos nucleófilos pelos grupos OH^- e pelas molécula de água (Figura 31.d), resultando na formação do diol germinal (Figura 31.e), o qual é considerado uma estrutura altamente instável devido à forte repulsão eletrônica entre os pares de elétrons dos grupos hidroxila, e o par de elétrons de um dos grupos hidroxila retorna para formar a ligação dupla entre oxigênio e carbono, do grupo carbonila, o que resulta na clivagem da ligação amida para estabilizar-se (Figura 31.f); a clivagem da ligação amida em última análise, leva à formação do grupo terminal ácido e amina (Figura 31.g) (KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017).

Figura 31 – Mecanismo de hidrólise catalisada por ácido do têxtil de fibra PA 6.



Fonte: adaptado (KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017).

Portanto, na hidrólise ocorre a cisão da ligação amida e regeneração dos grupos amina e carboxílicos originais.

Para seleção da melhor metodologia de funcionalização, ou seja, uso de diferentes ácidos e concentrações para a hidrólise, foi realizada a quantificação dos grupos amínicos existentes, antes e após funcionalização, através da medição de ácido adsorvido pela fibra, utilizando inicialmente a técnica de potenciometria. Para confirmar, ou validar, os resultados obtidos por potenciometria, foi realizada a quantificação por tingimento com corante ácido, para a fibra antes e após a funcionalização. Na quantificação por tingimento, foi medida a

quantidade de corante que reagiu com a fibra pela diferença de concentração de corante no banho, antes e depois do tingimento, utilizando técnica de colorimetria.

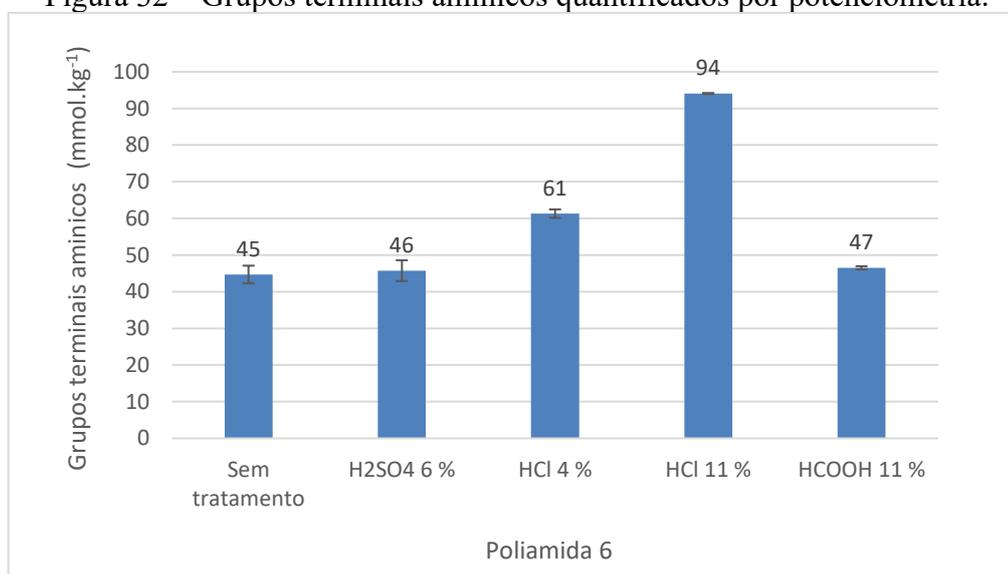
4.3.1 Quantificação dos grupos amínicos terminais por potenciometria

A quantificação do número de amina presente na fibra de PA 6 é fundamental para poder avaliar os resultados nos diferentes ensaios de funcionalização e assim selecionar de forma assertiva o tratamento que apresentou aumento efetivo na quantidade de grupos amínicos, principalmente porque a expectativa de melhora da remoção do AN da AP sintética por adsorção depende dessa condição.

A quantificação potenciométrica foi realizada medindo a quantidade de HCL adsorvido pelas fibras, através da diferença do pH de uma solução antes e após adição da fibra, após atingir o equilíbrio de adsorção.

Na Figura 32 são apresentados os resultados da quantificação dos grupos amínicos para a fibra sem tratamento e para a fibra com os diferentes ensaios de funcionalização.

Figura 32 – Grupos terminais amínicos quantificados por potenciometria.



Fonte: (Autor, 2022).

Considerando a quantificação dos grupos amínicos, os resultados de maior incremento de grupos funcionais amínicos em ordem decrescente são: o tratamento com 11% de HCl, seguido do tratamento com 4 % HCl, e os tratamentos com H₂SO₄ e HCOOH, considerando o desvio padrão, apresentaram resultados semelhantes à fibra sem tratamento, o que sugere que a hidrólise foi em menor proporção.

No tratamento com ácido fórmico era esperado um melhor resultado, baseado no incremento de 4,6 vezes relatado por Wang e colaboradores (2011). O ácido fórmico pode hidrolisar completamente a poliamida em concentrações superiores a 80 % (KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017), então, pode se supor que a concentração de 11 % utilizada para o tratamento foi insuficiente. Essa suposição ocorre porque foi utilizado como referência a quantidade ótima da pesquisa de Krishna e colaboradores (2017), que tinham como preocupação alterar a rugosidade da superfície de um têxtil para melhorar a adesão de um revestimento com a menor perda possível de resistência a tração, mas não utilizaram nenhum método de quantificação direta para o número de grupos amínicos obtidos com as hidrólises. Wang e colaboradores (2011) obtiveram, na quantificação, o resultado de 120 mmol/Kg de grupos amínicos para a PA6 sem tratamento e 590 mmol/kg para a PA6 funcionalizada.

Para o tratamento com H_2SO_4 , a concentração de ácido também pode ter sido insuficiente, pois o incremento esperado de 5,1 vezes também foi baseado nos parâmetros da pesquisa de Wang e colaboradores (2011), que apresentaram um resultado de 650 mmol/kg de grupos amínico para a PA 6.

Entretanto, para a funcionalização da PA 6 com HCl, os resultados apresentaram um certa coerência, pois (KISNER *et al.*, 2013), obtiveram um incremento de 15 % (aumento aproximado de 32,5 para 37,5 mmol/kg de grupos amínicos terminais) para o tratamento com 4 % de HCl, e de 80 % (aumento aproximado de 32,5 para 59 mmol/kg) para o tratamento com 11 % HCl. Para o tratamento realizado nessa pesquisa o incremento foi de aproximadamente 35% e 108% de grupos amínicos terminais, quando HCl a 4 e 11% foram utilizados, respectivamente.

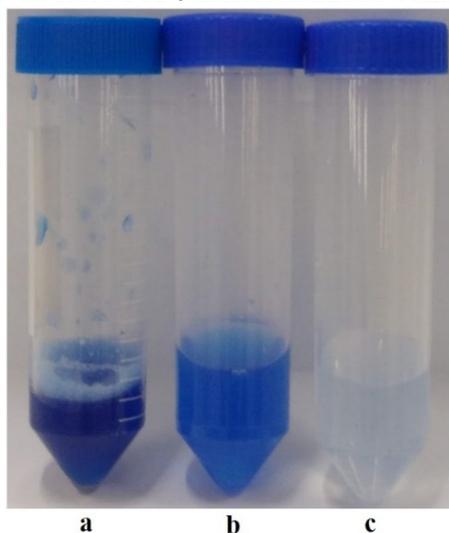
4.3.2 Quantificação dos grupos amínicos terminais por tingimento

A quantificação dos grupos amínicos terminais via tingimento da fibra com corante ácido foi realizada para a fibra de PA 6, antes e após funcionalização com HCl 11%, com a finalidade de confirmar e validar os resultados da quantificação potenciométrica. Esse ensaio foi fundamentado na reação equimolar entre o corante e os grupos amínicos da PA 6. E, deste ensaio são apresentados os resultados de esgotamento do banho, quantificação de grupos amínicos, diferenças de cor entre as fibras tintas e a força colorística das fibras, o K/S

O tingimento foi realizado com aproximadamente 100 mmol de corante por quilo de fibra, já com a impureza subtraída. Esse valor foi usado, baseado no resultado da potenciometria, buscando saturar completamente os sítios amínicos dos têxteis.

A Figura 33 apresenta imagens dos banhos de tingimento e esgotamento da PA 6 com e sem funcionalização.

Figura 33 – Banhos de tingimentos com corante ácido Levaset Azul 2R. (a) Banho antes do tingimento; (b) Banho de esgotamento da fibra PA 6 sem tratamento; e, (c) Banho de esgotamento da fibra PA 6 funcionalizada com 11% de HCl.



Fonte: (Autor, 2022).

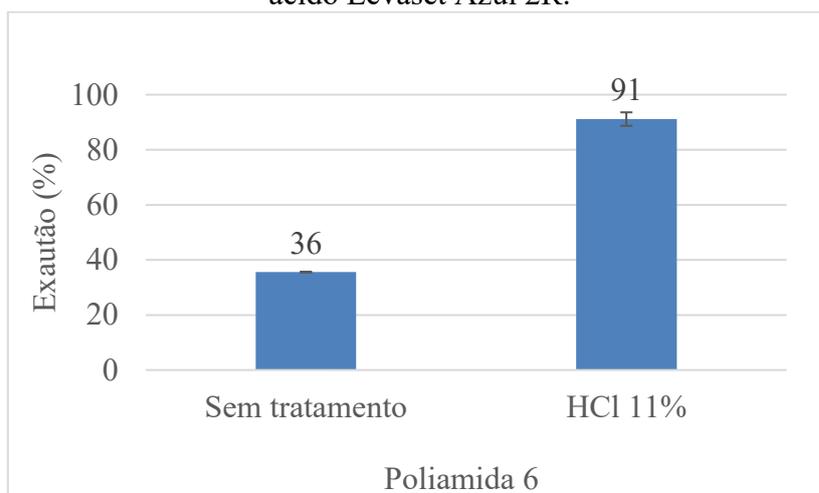
A partir da Figura 33 já é possível avaliar a diferença expressiva na cor do banho de esgotamento da PA sem funcionalização (Fig. 33.b) e da PA funcionalizada (Fig. 33.c). O banho residual de esgotamento da fibra PA 6 funcionalizada apresenta grande transparência, o que denota baixo residual de corante, podendo ser até confundido com água limpa. Esse resultado era esperado, já que a concentração em mmol.kg^{-1} de aminas terminais na fibra funcionalizada (94 mmol.kg^{-1}) e a concentração de corante no banho em relação a fibra, mmol.kg^{-1} de fibra (100 mmol.kg^{-1}), eram bem próximos.

Fazendo inicialmente uma análise comparativa visual entre a Fig 33.b e a Fig 33.c, percebe-se a efetividade na hidrólise pela evidente diferença de cor entre ambos os banhos de esgotamento, para tingimento da fibra de PA 6 sem funcionalização e da fibra funcionalizada, respectivamente.

A Figura 34 apresenta os percentuais de esgotamento/exaustão após tingimento das fibras de PA6 antes e após funcionalização. Nesse resultado, a fibra funcionalizada obteve um esgotamento, considerando o desvio padrão, de aproximadamente 95%, o que mostra coerência com a quantificação de grupos amínicos realizadas por potenciometria. Resultados de melhor esgotamento para as poliamidas hidrolisadas são também encontrados por outros trabalhos que buscam alguma modificação em têxteis (KANELLI *et al.*, 2017; KISNER *et al.*, 2013; PARVINZADEH; ASSEFIPOUR; KIUMARSI, 2009; WANG *et al.*, 2011). É importante

mencionar que para a obtenção de resultados mais próximos da realidade, o cálculo do percentual de esgotamento considerou o valor de corante removido em três lavagens consecutivas para cada amostra. Este procedimento foi realizado, pois sabe-se que uma fração de corante sempre permanece na superfície da fibra sem reação, devendo este ser removido por lavagem.

Figura 34 – Percentual de esgotamento dos banhos de tingimento realizados com corante ácido Levaset Azul 2R.

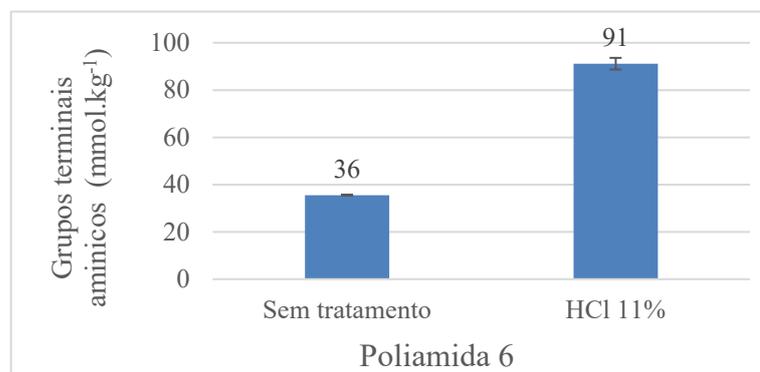


Fonte: (Autor, 2022).

Para a quantificação da concentração em mol.L^{-1} de grupos terminais amínicos via método de tingimento, a Equação (10) foi utilizada, a qual, de acordo com a Lei de Labert-Beer, considera a constante absorvidade molar para obter a concentração de analito (SKOOG *et al.*, 2014). Para o corante ácido Azul Levaset 2R foi encontrado a constante de absorvidade molar de $5475,48 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, com um erro de ± 132 . Esse erro pode gerar um erro na concentração de grupos amínicos, de acordo com os resultados obtidos, de $1,21 \text{ mmol.L}^{-1}$ para a fibra sem tratamento, e de $3,11 \text{ mmol.L}^{-1}$ para a fibra funcionalizada.

Os resultados da quantificação dos grupos amínicos terminais via tingimento com corante ácido são apresentados na Figura 35, e apesar de serem um pouco inferiores aos resultados obtidos pela quantificação potenciométrica, apresentam proporcionalidade e coerência.

Figura 35 – Grupos amínicos terminais quantificados via tingimento com corante ácido Levaset Azul 2R.



Fonte: (Autor, 2022).

Após o tingimento, as fibras foram analisadas quanto suas propriedades tintoriais. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, houve um decréscimo no eixo L , da luminosidade, para a fibra funcionalizada, ficando mais escura. De acordo com Schabbach (2004), a redução da luminosidade é provocada pelo aumento da absorção de luz devido a maior quantidade de corante no material.

Nos eixos a e b as diferenças tenderam para o lado positivo dos eixos, indicando que a amostra ficou mais vermelha e mais amarela do que a PA 6 sem tratamento. Os valores de L , a e b foram usados para cálculo de diferença de cor, de acordo com a Equação (11), e o resultado foi de um ΔE igual a 6,75. Este resultado de diferença de cor corrobora com os resultados de diferenças de conteúdo amínico nas fibras.

Tabela 6 – Resultados colorimétricos do têxtil de fibra PA 6 sem tratamento e da fibra PA 6 funcionalizada com 11% HCl tingidas com corante ácido Levaset Azul 2R.

Descrição	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE
PA 6 sem Tratamento (padrão)	28,26 (+0,33)	11,80 (+0,97)	-43,18 (+1,16)	-	-	-	-
PA 6 funcionalizada com 11 % de HCl (amostra)	23,12 (+0,71)	14,26 (+0,54)	-39,75 (+0,58)	- 5,15 (+0,37)	2,46 (+0,43)	3,44 (+1,74)	6,75 (+1,02)

Desvio padrão entre parênteses;

L , a e b são coordenadas de cor.

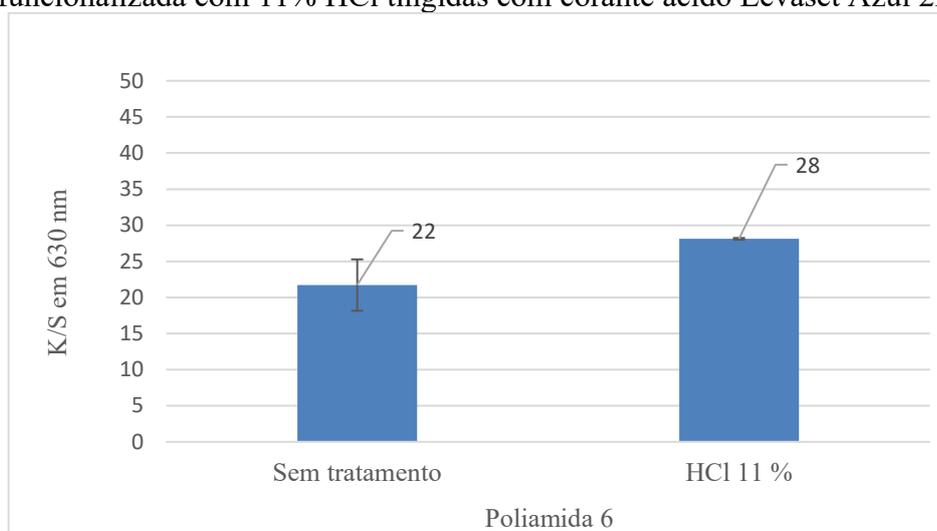
ΔL , Δa e Δb são as diferenças das coordenadas de cor.

ΔE é a diferença de cor.

Fonte: Autor (2022).

A intensidade colorística, K/S, é utilizada por alguns autores (IMME, 2021; KANELLI *et al.*, 2017; KIUMARSI; PARVINZADEH, 2010) como meio de comprovar a mudança de conteúdo amínico em tratamentos de hidrólise para poliamida. Isso é possível porque o K/S indica a força colorística do material lido, e conforme aumenta a concentração de corante reagido com o têxtil esse valor sofre acréscimo. Os resultados de K/S para esse estudo são ilustrados na Figura 36.

Figura 36 – K/S do têxtil de fibra PA 6 sem tratamento e do têxtil de fibra PA 6 funcionalizada com 11% HCl tingidas com corante ácido Levaset Azul 2R.



Fonte: (Autor, 2022).

Nesta figura nota-se o acréscimo no valor de K/S para a fibra funcionalizada, porém não foram observadas as mesmas proporcionalidades encontradas nas quantificações de grupos amínicos por esgotamento do banho de tingimento das fibras não tratadas e funcionalizadas. Essa falta de proporcionalidade pode estar relacionada a alta concentração de corante, aproximadamente 11 % ($\pm 100 \text{ mmol.kg}^{-1}$ de fibra descontado as impurezas do corante), utilizada para saturar os grupos funcionais amínicos. Schabbach (2004), que também obteve resultados de K/S sem linearidade, sugere que esses casos de falta de proporcionalidade estão relacionados a altas concentrações de corante, e, de acordo com a Lei de Lambert-Beer, a linearidade se mantém apenas em baixas concentrações. O trabalho Schabbach (2004) estuda pigmentos, e a perda de linearidade ocorreu para concentrações superiores a 3 %.

De forma geral, para os que os ensaios de quantificação de grupos amínicos via método de tingimento apresentassem resultados coerentes com a eficiência da funcionalização e com a quantificação potenciométrica, foi fundamental a utilização de uma concentração de corante

que saturasse os grupos funcionais amina e ainda, que apresentasse algum residual no banho após o tingimento.

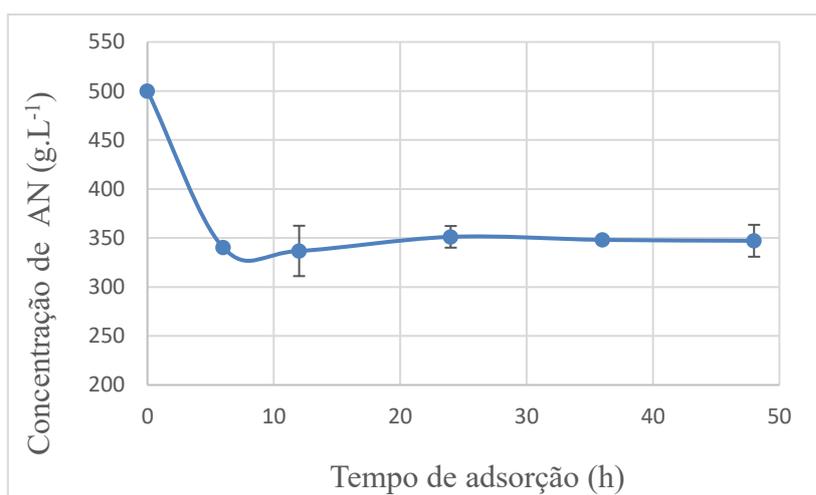
4.4 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

4.4.1 Tempo de equilíbrio

Na otimização buscou-se selecionar condições ótimas para o processo de adsorção.

Com o objetivo de encontrar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção do AN, um ensaio cinético de adsorção foi realizado para a poliamida 6 durante 48h, como ilustra a Figura 37. Este ensaio cinético foi realizado em pH 4, temperatura 25 °C, agitação de 150 RPM e 20 g.L⁻¹.

Figura 37 – Cinética de adsorção do AN da AP sintética pela fibra de PA 6 com 20 g.L⁻¹.



Fonte: (Autor, 2022).

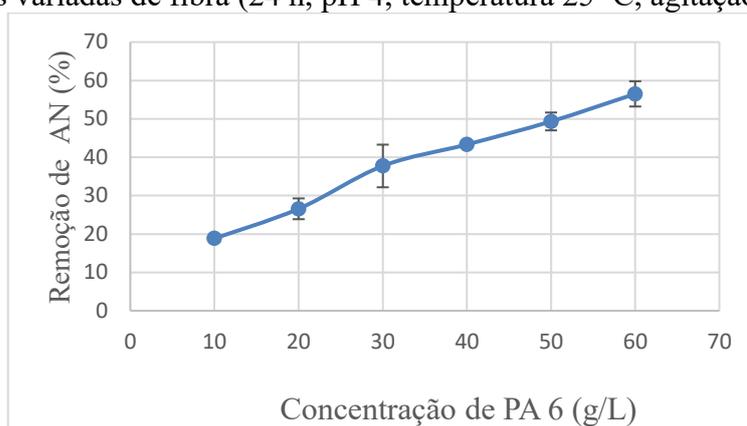
Ao final do ensaio cinético, observa-se que a partir de 6h o equilíbrio de adsorção é atingido, havendo uma pequena oscilação de valores até 48h.

4.4.2 Concentração de adsorvente

Após otimização do tempo de equilíbrio de adsorção, é necessário determinar a quantidade ótima de adsorvente para o processo de adsorção. Assim, um novo ensaio de adsorção do AN foi realizado utilizando diferentes concentrações de poliamida 6 (10, 20, 30, 40, 50 e 60 g.L⁻¹) nas soluções de AP. Os resultados são apresentados na Figura 38.

Para os ensaios de adsorção de AN com diferentes concentrações de adsorvente, o percentual de remoção cresceu com o aumento da concentração da fibra, partindo de aproximadamente 20 % de remoção de AN, com 10 g.L^{-1} de fibra PA 6, até próximo de 60 %, com 60 g.L^{-1} , conforme pode se observar na Figura 38.

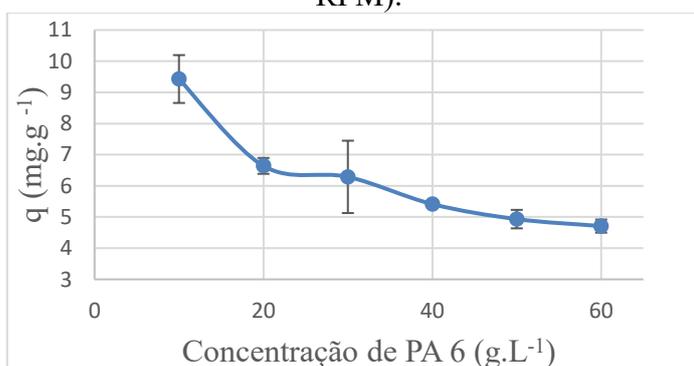
Figura 38 – Percentual de remoção de ácido naftênico da AP sintética pela fibra de PA 6 em concentrações variadas de fibra (24 h, pH 4, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação de 150 RPM).



Fonte: (Autor, 2022).

Com os dados de adsorção e a Equação (5) também foi calculado o q (em mg.g^{-1}), ou seja, a quantidade de ácido naftênico adsorvido por g de fibra de PA 6 para cada ensaio, com as diferentes concentrações de adsorvente na solução de AP sintética, como ilustra a Figura 39. Nesta figura, verifica-se que quanto maior a quantidade de adsorvente, menor é a quantidade de AN adsorvido por grama de fibra de PA 6. Na Figura 39, observa-se que o q decresce consideravelmente até a concentração de 30 g.L^{-1} , reduzindo em aproximadamente 35 % o seu valor. A partir deste ponto, o aumento da quantidade de adsorvente não modifica muito o valor de q , reduzindo em apenas 15 % seu valor ao dobrar a quantidade de adsorvente para 60 g.L^{-1} .

Figura 39 – AN removido da AP sintética por grama de fibra de PA 6 (mg.g^{-1}) com concentrações variadas de fibra na solução (24 h, pH 4, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação de 150 RPM).



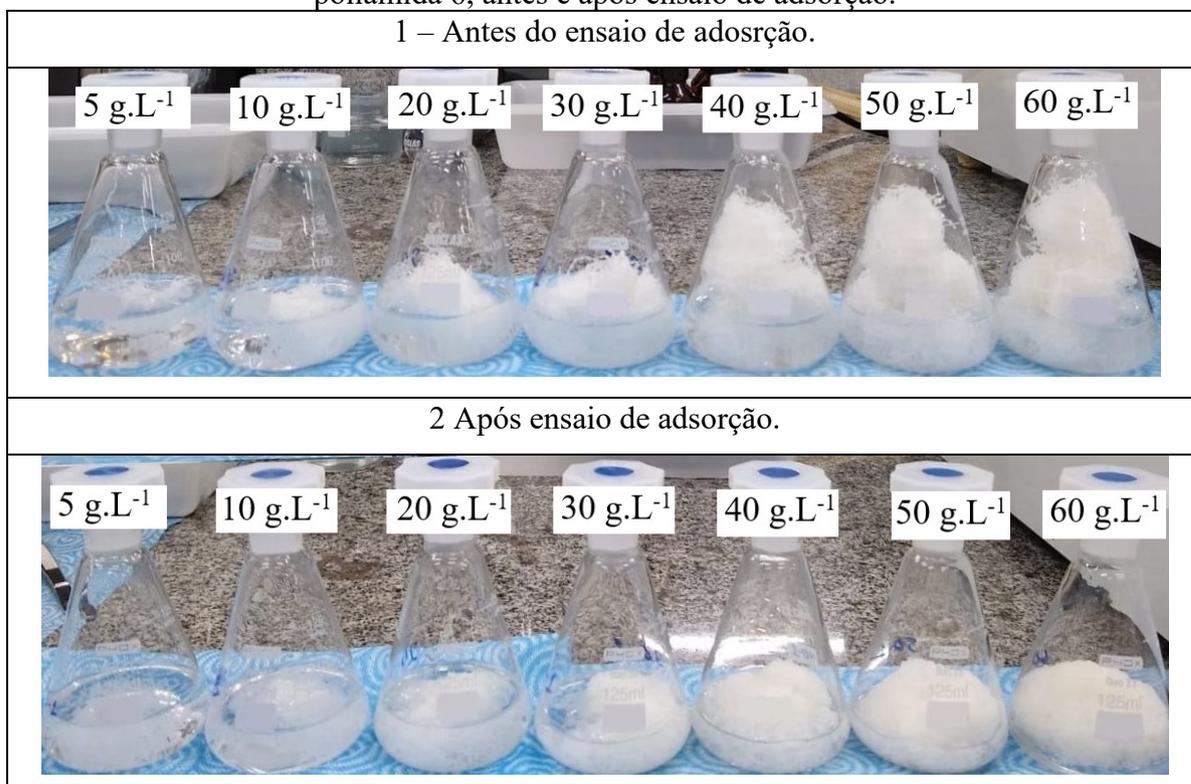
Fonte: (Autor, 2022).

Os resultados apresentados na Figura 39 mostram que em baixas concentrações de adsorvente (como 10 e 20 g.L⁻¹), este satura mais rapidamente, apresentando uma maior concentração de ácido naftênico em comparação com as soluções mais concentradas de adsorvente (40-60 g.L⁻¹). Isto acontece, pois em uma condição de baixa concentração de adsorvente, há um número reduzido de sítios ativos disponíveis para reação com o adsorbato, ou seja, com o ácido naftênico, e logo o adsorvente satura. Já, em uma condição com maior concentração de adsorvente, há um maior número de sítios ativos disponíveis para reação, os quais necessitam um tempo maior de reação para atingir uma situação de saturação.

Na Figura 40 são apresentadas imagens do experimento de adsorção com diferentes quantidades de adsorvente, em que se pode observar que a partir de 40 g.L⁻¹ a solução de AP fica saturada do adsorvente, dificultando o molhamento do mesmo e, conseqüentemente, o bom desempenho do processo

Dessa forma, procurando conciliar a saturação do adsorvente e a concentração da solução com adsorvente, optou-se por utilizar a concentração de 20 g.L⁻¹ como concentração ótima de adsorvente, por apresentar um percentual de remoção de AN aceitável, e ser uma concentração que possibilita maior remoção de ácido naftênico sem saturar a solução de AP.

Figura 40 – Erlenmeyers contendo 50 mL de AP com diferentes concentrações de fibra de poliamida 6, antes e após ensaio de adsorção.

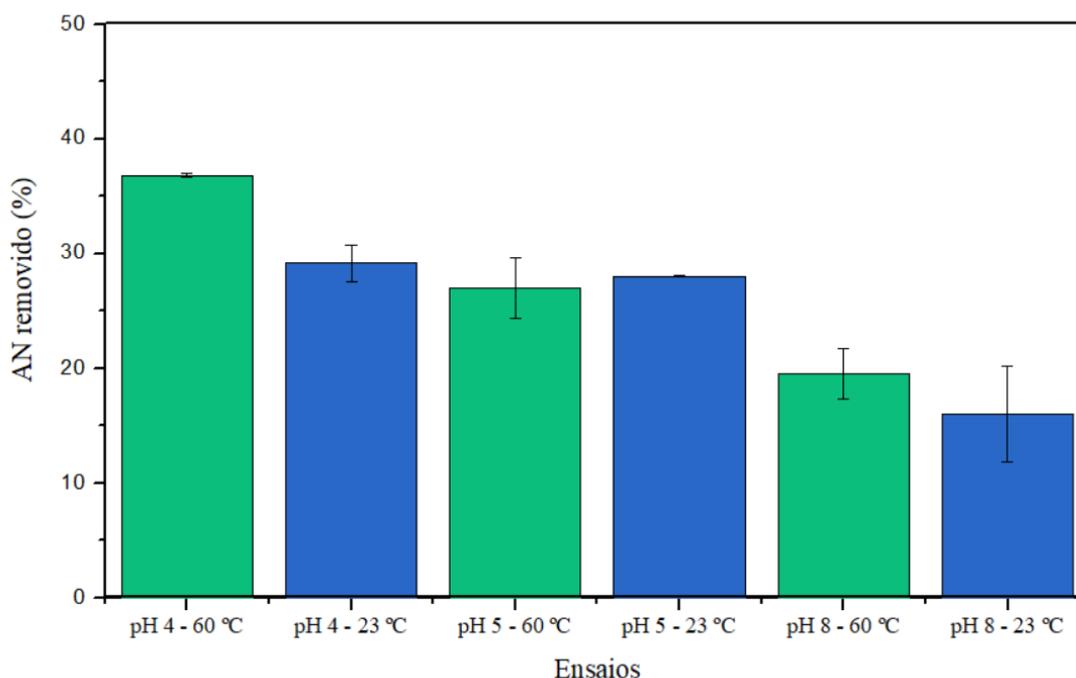


Fonte: Do autor (2022).

4.4.3 Temperatura e pH

Na Figura 41 são ilustrados os resultados de remoção do AN da AP sintética pelo processo de adsorção utilizando a fibra PA 6 em diferentes condições de pH (pH 4, 5 e 8) e temperatura (25 °C e 60 °C). Os pH's 5 e 8 foram testados por serem valores limites encontrados para alguns poços brasileiros (CARVALHO, 2011; FERNANDES JR, 2006; GABARDO, 2007; SENA, 2014; SILVA FILHO, 2013) e, pela analogia ao tingimento, o pH 4 foi testado por ser citado como um pH onde se intensifica a adsorção dos corantes ácidos (CHAKRABORTY, 2014).

Figura 41 – Percentual de remoção de AN da AP sintética obtido por adsorção utilizando a fibra PA 6, em temperatura 25 °C e 60 °C, e nos pH 4, 5 e 8.



Fonte: Do autor (2022).

Como apontado no tópico 4.2, onde se faz uma analogia comparativa da adsorção do AN pela fibra PA 6 ao seu tingimento com corante ácido, em condições de pH inferior ao IEP, de pH 5,4, ocorre a condição de carga positiva para a PA 6. Essa carga positiva ocorre devido a neutralização da carga negativa que grupo carboxílico terminal adquiriu ao doar o íon hidrogênio que dá a carga positiva ao grupo terminal amina, conforme o pH do meio diminui (CHAKRABORTY, 2014). Dessa forma, o desequilíbrio das cargas é deslocado para o lado positivo devido a carga positiva do grupo amínico, provocando um aumento da interação eletrostática do AN com a PA 6, nos pHs 4 e 5, com maior interação para o pH 4. Outro fator

mencionado quando foi feita a analogia entre adsorção e tingimento, é o pka de 4,9 do AN (ácido ciclohexanocarboxílico), que também favorece o pH 4, pois em pH's menores que o pka o AN apresenta menor afinidade pela água (QUINLAN; TAM, 2015) e apresenta maior interação com a fibra. Dessa forma, no pH 5, além de haver uma menor carga elétrica positiva para a fibra PA 6, também há uma menor interação do AN com a fibra devido ao pH do meio. Já no pH 8, pelo fato da fibra estar acima do IEP a carga desenvolvida pela fibra é negativa, e além de não ocorrer a atração eletrostática entre adsorbato e adsorvente, pelo contrário, ocorre a repulsão, o que reduz a interação, e possivelmente explica o menor resultado.

Quanto a temperatura, trazendo para a analogia ao tingimento com corante ácido, ocorre o aumento da energia no sistema, e mesmo com algumas restrições como a repulsão eletrostática, há um aumento da interação das espécies com a fibra, o que faz com que ocorram mais ligações (CHAKRABORTY, 2014), fazendo com que em todos os pHs ocorra uma melhora nos resultados de adsorção do AN. Outro fator que contribui para os melhores resultados nessa temperatura é que a fibra se encontra em uma temperatura maior que a T_g (BUNSELL, 2018), permitindo maior mobilidade das cadeias e acessibilidade as regiões internas da fibra (BURKINSHAW, 2016).

Quanto ao pH, considerando os resultados menores de remoção para o pH 8, e considerando os altos tempos demandados pela técnica para quantificar a concentração de equilíbrio optou-se por dar continuidade aos ensaios em pH 4 e 5.

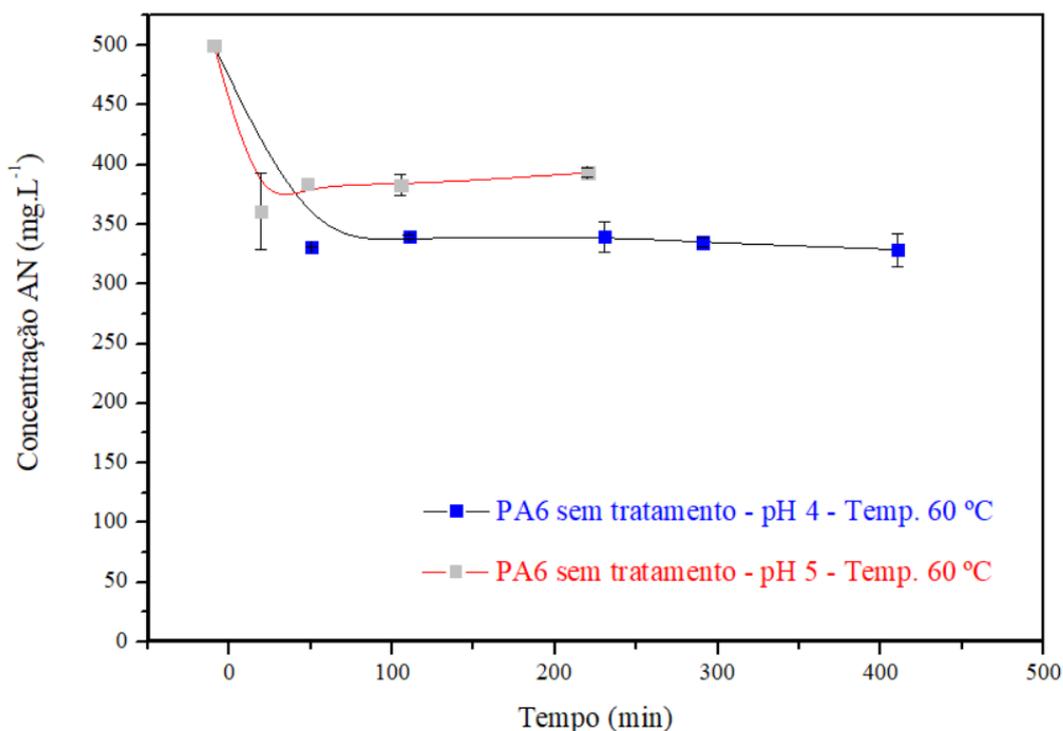
Dessa forma, ficaram definidos como condições do processo de adsorção do AN da AP sintética para continuidade dos ensaios, o tempo de equilíbrio do processo de adsorção de 6 h, a concentração de adsorvente de 20 g.L^{-1} , a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH's 4 e 5. Todos os ensaios foram realizados com agitação de 150 RPM para garantir movimentação da fibra e homogeneidade do processo.

4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA A FIBRA PA 6 (SEM TRATAMENTO E FUNCIONALIZADA)

Nesse tópico são apresentados e discutidos os resultados da capacidade adsortiva da fibra PA 6 sem tratamento e da fibra PA 6 funcionalizada, para remoção do AN, o ácido ciclohexanocarboxílico, da AP sintética. Para a fibra sem tratamento, são apresentados e discutidos os resultados das cinéticas de adsorção em pH 4 e pH 5, e a isoterma de adsorção em pH 4 e pH 5. E, para fibra funcionalizada são apresentados e discutidos os resultados da cinética em pH 4 e da isoterma em pH 4.

Na figura 42 são apresentados os resultados da cinética para o pH 4 e pH 5 para a fibra PA 6 sem tratamento. Esses gráficos são obtidos a partir do cruzamento das informações de tempo versus concentração de equilíbrio. Em ambos os pHs o equilíbrio de adsorção seguramente foi alcançado a partir de 1 hora. Para a cinética em pH 5 o percentual de remoção foi de aproximadamente 25 %. E, no pH 4 os resultados de remoção ficaram entre 32 e 34%.

Figura 42 – Ensaio cinéticos da fibra PA 6 sem tratamento com temperatura de 60°C.



Fonte: (Autor, 2022).

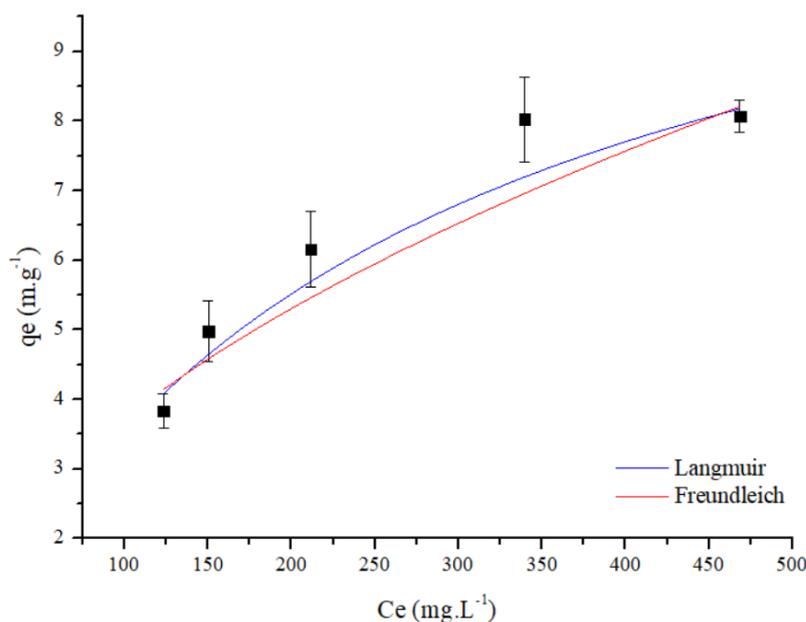
A primeira cinética realizada foi em pH 4 e considerou o tempo de equilíbrio apontado no tópico de otimização da adsorção, mas os ensaios seguintes tiveram o seu tempo reduzido para 4 horas, visto que de acordo com a cinética em pH 4 esse tempo ainda se encontravam em uma região segura para o equilíbrio de adsorção. Além disso, é importante mencionar que os sistemas podem ter atingido o equilíbrio de adsorção em tempos mais reduzidos, mas devido a metodologia, ocorre um tempo considerável para separação do adsorvente da solução, e, possivelmente por isso, pontos em tempos menores apresentaram maiores erros e menor reprodutibilidades, e, por isso optou se por não explorar uma precisão maior quanto a região onde se inicia o equilíbrio de adsorção.

Os tempos de equilíbrio de adsorção são importantes para saber qual o tempo de saturação do adsorvente, o que é uma condição para construção das isotermas. As isotermas

forneem informações importantes como capacidade de adsorção máxima por grama de adsorvente do sistema e qual é o tipo do sistema adsorção.

Na figura 43 são ilustradas as isotermas de adsorção do AN pela fibra sem tratamento em pH 4 ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, e, na Tabela 7 são apresentados os dados ajustados dessas isotermas.

Figura 43 – Isotermas de adsorção do AN pela fibra PA 6 sem tratamento (condição de adsorção em pH 4 a 60 °C).



Fonte: (Autor, 2022).

As isotermas ajustadas para a fibra sem tratamento em pH 4, apresentaram coeficientes de correlação (R^2) bem próximos, com melhor ajuste para o modelo de Langmuir, 0,96; e com um resultado de 0,94 para o modelo de Freundlich. Os parâmetros das isotermas de adsorção são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros ajustados para a isoterma de adsorção do AN pela fibra PA 6 sem tratamento (condição de adsorção em pH 4 a 60 °C).

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R^2
Langmuir	$q_m = 12,764 \text{ mg.g}^{-1}$ ($\pm 1,298$)	$K_l = 0,004$ ($\pm 8,530 \cdot 10^{-4}$)	0,966
Freundlich	$K_F = 0,350$ ($\pm 0,142$)	$1/n = 0,513$ ($\pm 0,069$)	0,942

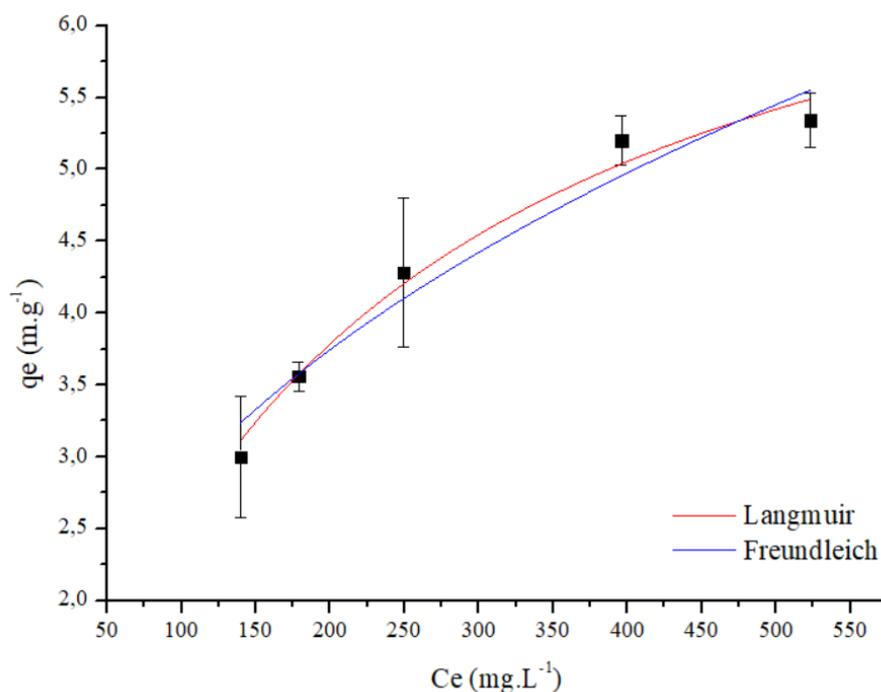
Fonte: Autor (2022).

Além dos coeficientes de correlação também são calculados outros índices de desempenho para as isotermas, como fator de separação, o R_L , para modelo de Langmuir, e a constante de intensidade e heterogeneidade energética, o $1/n$, para o modelo de Freundlich.

O fator de separação foi calculado utilizando os parâmetros da Tabela 7 e a Equação 2, com R_L resultante igual a 0,3448. Esse resultado indica que a isoterma é favorável, e de acordo com Pinheiro e colaboradores (2013), o R_L maior que 0 e menor que 1, indica que o adsorbato tem preferência pela fase sólida, ou seja, para o sistema estudado a preferência do adsorbato é pelo adsorvente, a fibra, e não pela AP sintética.

A constante de intensidade e heterogeneidade energética, $1/n$, é apresentada na Tabela 7, e é igual a 0,5128. Esse valor indica que a adsorção é favorável. De acordo com Rauf e colaboradores (2008), valores de $1/n$ menores que 1 são um indicativo de formação de novos sítios e, segundo Delle Site (2001), quanto menor o valor de $1/n$ mais forte é a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Na Figura 44 são apresentadas as isotermas de adsorção do AN para a fibra sem tratamento em pH 5 ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, e, na Tabela 8 são apresentados os dados ajustados dessas isotermas.

Figura 44 – Isotermas de adsorção do AN para fibra PA 6 sem tratamento (condição de adsorção em pH 5 a 60 °C).



Fonte: (Autor, 2022).

Tabela 8 – Parâmetros ajustados para a isoterma de adsorção do AN pelo têxtil de fibra PA 6 sem tratamento com pH 5 a 60 °C.

Tipo de Isotherma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R ²
Langmuir	$q_m = 7,603 \text{ mg.g}^{-1}$ ($\pm 0,375$)	$K_L = 0,005$ ($\pm 5,809 \cdot 10^{-4}$)	0,982
Freundlich	$K_F = 0,428$ ($\pm 0,102$)	$1/n = 0,409$ ($\pm 0,041$)	0,958

Fonte: Autor (2022).

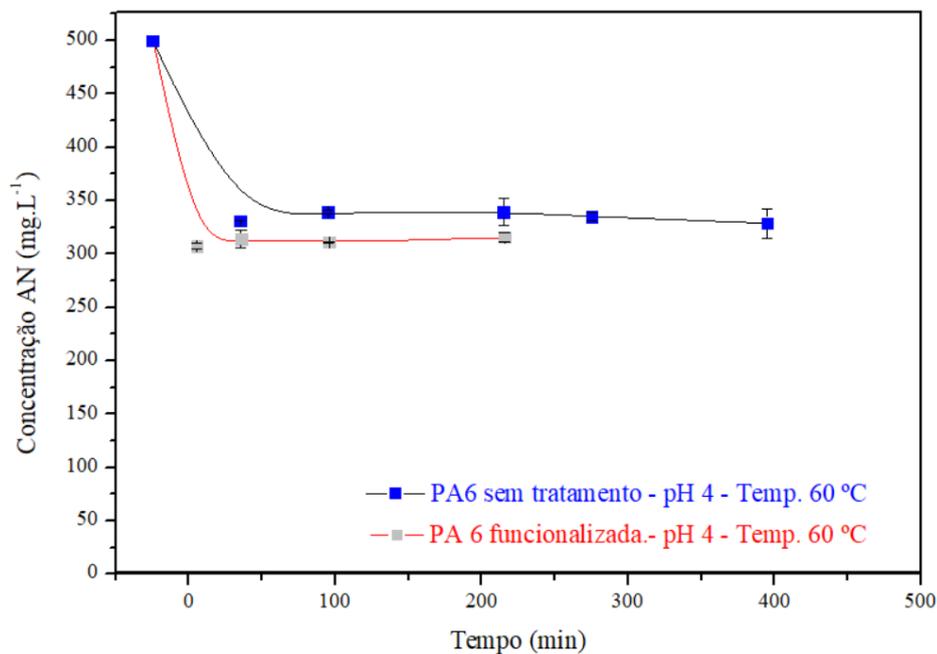
Conforme Tabela 8, da mesma forma como para o pH 4, as isotermas ajustadas para a fibra sem tratamento em pH 5 apresentaram coeficientes de correlação (R^2) bem próximos, com melhor ajuste para o modelo de Langmuir, 0,98; e com um resultado de 0,95 para o modelo de Freundlich.

O fator de separação nesse sistema foi calculado utilizando os parâmetros da Tabela 8 e a Equação 2, com R_L resultante igual a 0,2873. Esse resultado indica que a isoterma é favorável, portanto, com as mesmas condições descritas para o R_L da isoterma anterior, ou seja, para o sistema estudado a preferência do adsorbato é pelo adsorvente, a fibra, e não pela AP sintética.

A constante de intensidade e heterogeneidade energética, $1/n$, apresentada na Tabela 8, é igual a 0,4092, que indica que essa adsorção é favorável.

Na Figura 45 são apresentados os resultados da cinética para o pH 4 para a fibra PA 6 sem tratamento e da cinética em pH 4 para a fibra PA 6 funcionalizada. A cinética da fibra sem tratamento já foi apresentada em Figura 43 e agora é repetido para efeitos de comparação. Então, comparando os resultados, percebe-se um pequeno aumento na remoção do AN com a fibra funcionalizada, mas, não há mudanças visíveis quanto ao tempo de equilíbrio, portanto, ainda se mantém um tempo de equilíbrio de adsorção seguro a partir de 1 hora. Quanto ao percentual de remoção, a fibra sem tratamento apresentou resultados que ficaram entre 32 e 34%, e para fibra funcionalizada o percentual de remoção ficou entre 37 e 40 %, o que corresponde a um aumento de 17 % na remoção para a fibra funcionalizada.

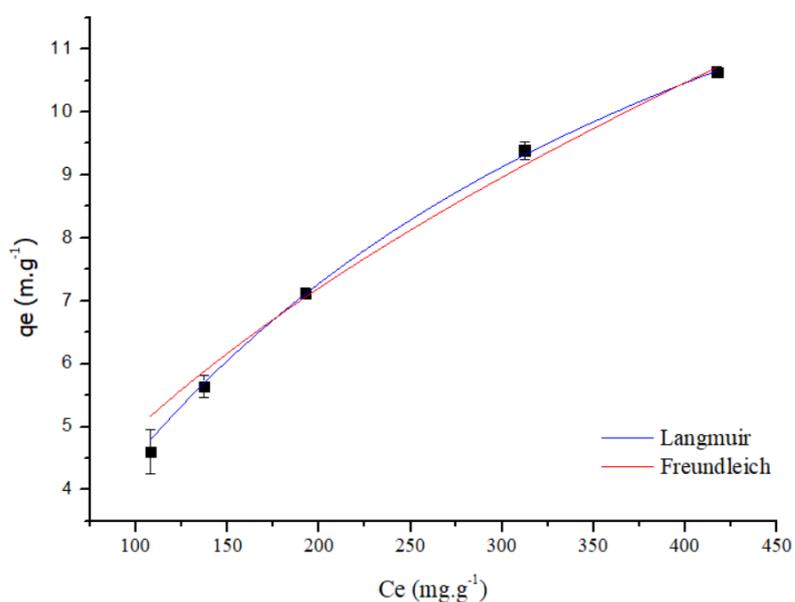
Figura 45 – Ensaio cinéticos de adsorção do AN para a fibra PA 6 sem tratamento e para a fibra PA 6 funcionalizada (condição de adsorção pH 4 a 60 °C).



Fonte: (Autor, 2022).

Na figura 46 são apresentadas as isotermas de adsorção do AN pela fibra funcionalizada em pH 4 ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, e, na Tabela 9 são apresentados os dados ajustados dessas isotermas.

Figura 46 – Isotermas de adsorção do AN pelo têxtil de fibra PA 6 funcionalizada (condição de adsorção pH 4 a 60 °C).



Fonte: (Autor, 2022).

As isotermas ajustadas para o têxtil funcionalizada em pH 4, conforme a Tabela 9, apresentaram coeficientes de correlação (R^2) que ficaram idênticos, com melhor ajuste para o modelo de Langmuir, 0,999; e com um resultado de 0,991 para o modelo de Freundlich.

O fator de separação nesse sistema foi calculado utilizando os parâmetros da Tabela 9 e a Equação 2, com R_L resultante igual a 0,3838. Esse resultado indica que a isoterma é favorável, portanto, com as mesmas condições descritas para o R_L da isoterma anterior, ou seja, para o sistema estudado a preferência do adsorbato é pelo adsorvente, a fibra, e não pela AP sintética.

A constante de intensidade e heterogeneidade energética, $1/n$, apresentada na Tabela 9, é igual a 0,5395, que indica que essa adsorção é favorável.

Tabela 9 – Parâmetros ajustados para a isoterma de adsorção do AN para a fibra PA 6 funcionalizada (condição de adsorção pH 4 a 60 °C).

Tipo de Isotherma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	R^2
Langmuir	$q_m = 18,5997 \text{ mg.g}^{-1}$ ($\pm 0,314$)	$K_L = 0,00321$ ($\pm 1,056 \cdot 10^{-4}$)	0,9992
Freundlich	$K_F = 0,4130$ ($\pm 0,062$)	$1/n = 0,5395$ ($\pm 0,026$)	0,99109

Fonte: Autor (2022).

Nas isotermas o melhor ajuste ocorreu para o modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir permite inferir que o sistema possui um número fixo de sítios de adsorção, uniformes e homogêneos, que todos os sítios têm energia equivalente, que as moléculas não interagem umas com as outras, que cada sítio comporta apenas uma molécula, e, que a adsorção ocorre em monocamada (MELO *et al.*, 2014; PINHEIRO *et al.*, 2013), característicos de uma quimissorção. Esse resultado confirma que a analogia comparativa entre o sistema de adsorção com o adsorvente fibra PA 6 e adsorbato AN, comparado ao sistema fibra PA 6 e corante ácido é possível, pois concorda com a afirmação de Salem (2010), que descreve o modelo de Langmuir como ideal para descrever o tingimento da fibra PA com corante ácido.

A capacidade máxima de adsorção da fibra PA6 foi de 12,76 e 7,60 mg.g^{-1} , nos pH's 4 e 5, respectivamente. Para a fibra funcionalizada o q_m foi de 18,59 mg.g^{-1} , para o processo de adsorção em pH 4.

Considerando os resultados da literatura para remoção de outros AN, conforme Tabela 2, o resultado de q_m para esse estudo, 18,59 mg.g^{-1} , ficou próximo aos resultados do

estudo que utiliza argila montmorilonita como adsorvente ($19,4 \text{ mg.g}^{-1}$) (SILVA *et al.*, 2013) e distante de trabalhos que utilizam ciclodextrinas poliméricas ($39,5 \text{ mg.g}^{-1}$) (MOHAMED *et al.*, 2008), carvão ativo derivado da serragem de madeira de pinho (IRANMANESH *et al.*, 2014) e carvão ativo granular comercial ($159 \text{ (pH 9) - } 107 \text{ (pH 5) m.g}^{-1}$) (MOHAMED *et al.*, 2008) como materiais adsorventes. Esta diferença para o carvão ativado se deve principalmente a características como alta porosidade, com consequente aumento de área superficial, portanto, alta quantidade de sítios ativos.

Dessa forma, pode-se observar que a capacidade de adsorção de AN utilizando PA 6 ainda pode ser melhorada, e uma possibilidade é o estudo combinado da hidrólise com um aumento da área superficial do têxtil.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE POLIAMIDA 6

4.6.1 Teste de resistência à tração do fio de poliamida 6

As propriedades de resistência a tração de um fio são importantes na adequação do material a um produto específico e dão limite ao que pode ser feito. Segundo Richards (2005), as propriedades de tração das fibras dependem da massa molecular relativa do polímero, da velocidade de extrusão, da taxa de estiramento, do histórico térmico e da forma como os filamentos e fibras oriundos desse polímero são montados no fio ou no tecido. Portanto, o ensaio de resistência a tração é relevante para caracterizar o material, pois a funcionalização da PA 6 por hidrólise altera o seu peso molar, alterando a propriedade mecânica de resistência a tração da fibra.

Nos ensaios foram testados o fio de PA 6 com título 2/78/24 Denier sem tratamento e o fio PA 6 com título 2/78/24 Denier hidrolisado com 11% de HCl. E, o fio tratado apresentou redução de mais de aproximadamente 50% na tenacidade e mais de 100% no alongamento. Os dados resultados dos ensaios de tração estão na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados dos ensaios de tração do fio de poliamida 6 não tratado e fio de poliamida 6 funcionalizado com 11% de HCl.

Fio	Tenacidade		Alongamento na ruptura	
	(gf.denier ⁻¹)	DP	(%)	DP
Fio PA 6 sem tratamento	4,12	0,070	45,68	0,79
Fio PA 6 funcionalizada com 11% de HCl	2,35	0,073	70,91	2,11

DP = Desvio padrão entre parênteses;

Fonte: Autor (2022).

Os resultados dos ensaios sugerem a ocorrência da hidrólise na fibra funcionalizada, mas também mostram a redução da tenacidade do fio e aumento do alongamento do fio. A medida que ocorre a hidrólise, para se formar novos grupos amínicos e carboxílicos terminais, acontece a despolimerização e conseqüentemente a redução do tamanho da cadeia polimérica, o que leva à redução da resistência do têxtil (KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017).

Nos ensaios, ambos os fios apresentaram resultados inferiores a faixa de tenacidade, 4,3 a 8,8 gf.denier⁻¹, apontada como usual para fios de poliamida 6 (GANDHI, 2019). Para o alongamento, os resultados também se encontram fora da faixa apontada como ideal, 20 a 40 % (RICHARDS, 2005). Dessa forma, para possíveis aplicações do fio em algum produto é necessário que as propriedades de tração sejam compatíveis ao uso do produto, ou então, também é possível estudar as alterações na funcionalização para tornar a hidrólise menos severa, causando menor redução no peso molar e por conseqüência menor perda nas propriedades de tração, como é mostrado nas pesquisa de Krishna e colaboradores (2017), Lee e Choi (1989), e Wang e colaboradores (2011).

4.6.2 FTIR - Análise por FTIR da fibra sem e com funcionalização

As análises de FTIR foram realizadas para o têxtil de fibra PA 6 sem tratamento e para a fibra PA 6 funcionalizada, com o objetivo de identificar modificações que possam confirmar a funcionalização.

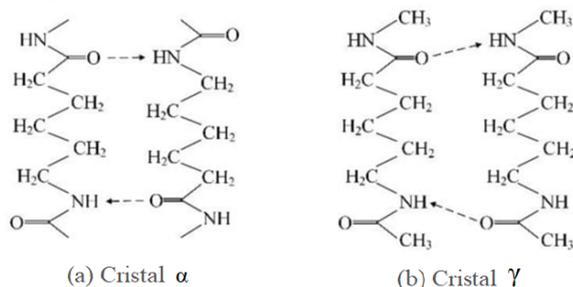
Nos resultados dos espectros foram encontradas bandas típicas das poliamidas como 3295 (deformação axial C-N), 2935 (deformação axial assimétrica de CH₂), 2863 (deformação axial simétrica de CH₂) 1634 (amida I - resulta principalmente da deformação axial de C=O, e

da deformação angular no plano de NH e da deformação axial de C-N), 1541 (resulta principalmente da deformação angular no plano de NH, e da deformação axial de C=O e C-N). Essas bandas frequentemente são apontadas e discutidas como indicadoras de possibilidade para confirmação da hidrólise (KIUMARSI; PARVINZADEH, 2010; SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991; VASANTHAN; SALEM, 2001; VEERASINGAM *et al.*, 2021). Muitos trabalhos com hidrólise de poliamidas, utilizaram alguma(s) das bandas citadas para argumentar a cisão da ligação amida e de alguma forma o aumento da concentração de grupos terminais amínicos (EL-BENDARY; EL-OLA; MOHARAM, 2012; IMME, 2021; KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017; PARVINZADEH; ASSEFIPOUR; KIUMARSI, 2009; WANG *et al.*, 2011). Mas, de acordo com Deshoulles e colaboradores (2022) e Mazry (2013) é difícil detectar um aumento na concentração dos grupos terminais carboxílicos e amínicos nos espectros de FTIR.

Assim, na literatura, encontram-se diversos trabalhos explorando mudanças causadas nas regiões amorfas e cristalinas para caracterizar indiretamente a ocorrência da hidrólise (COOPER *et al.*, 2001; DESHOULLES *et al.*, 2022; DOMINGOS *et al.*, 2013; EVORA *et al.*, 2002; MAZRY, 2013; VASANTHAN, 2012; VASANTHAN; SALEM, 2001). A hidrólise da ligação amida ocorre preferencialmente nas regiões amorfas (DESHOULLES *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2011), e, devido à cisão da ligação amida, Romão (2009) sugere a possibilidade de melhora no empacotamento da cadeia, com consequente aumento da cristalinidade, alterando as bandas atribuídas as regiões cristalinas e amorfas. Esses trabalhos normalmente identificam uma banda que não sofre alteração, como a banda 1463, e calculam as alterações de proporção de acordo com o tratamento ou outras alterações de composição.

As regiões cristalinas mais comuns da PA 6 são compostas com cristais do tipo α , onde a cadeia polimérica está totalmente estendida em uma orientação paralela inversa com uma alta proporção de ligações de hidrogênio, e os cristais γ , que também apresentam as cadeias paralelas, mas em função de um menor estiramento apresentam cristais não tão bem arranjados com baixa proporção de ligações de hidrogênio (XU *et al.*, 2021). Os cristais são ilustrados na Figura 47.

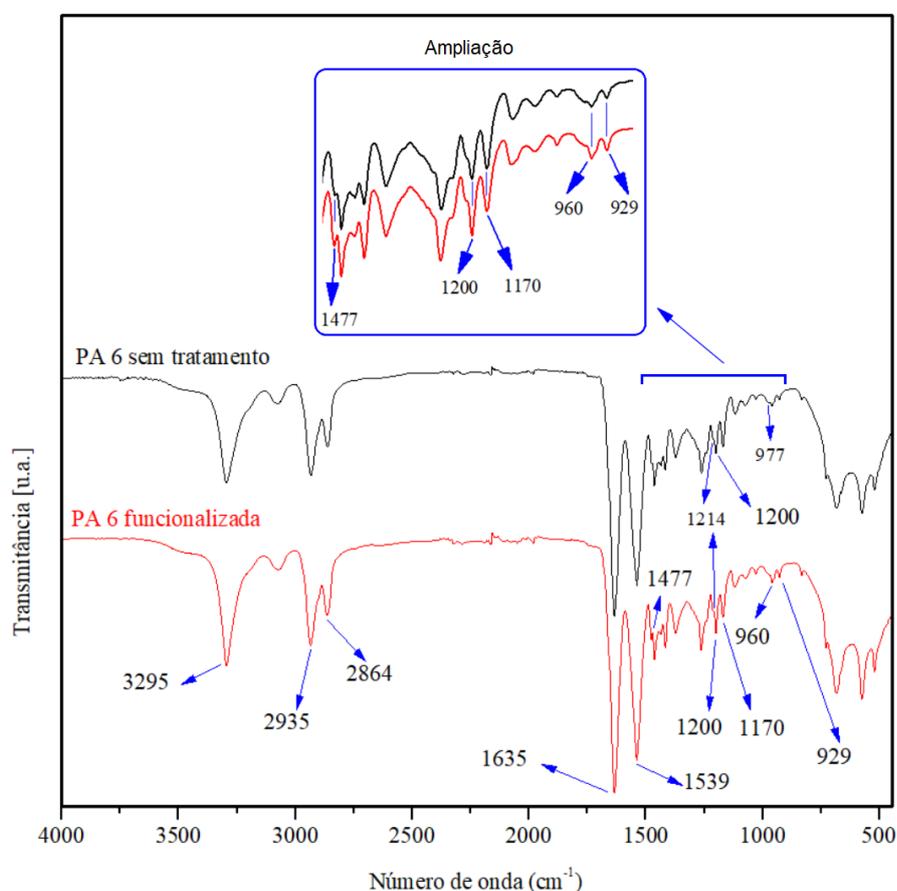
Figura 47 – Estruturas cristalinas da PA 6



Fonte: (XU *et al.*, 2021).

Nos espectros da PA 6 funcionalizada houve a intensificação das bandas de 1477, 1262, 1200, 960 e 929. E, de acordo com Xu e colaboradores (2021), as bandas de 1200, 960 e 929 intensificadas são indicativas do aumento das regiões cristalinas do cristal α . Os espectros de infravermelho da fibra PA 6 sem tratamento e da fibra PA 6 funcionalizada são ilustrados na Figura 48 e detalhados no Quadro 2.

Figura 48 – Espectros na região do infravermelho (FTIR) para o têxtil de PA 6 sem tratamento e para o têxtil com PA funcionalizada com 11% de HCL.



Fonte: (Autor, 2022).

Quadro 2 – Bandas da PA 6 sem tratamento, da PA 6 com funcionalização e da literatura.
(continua)

PA 6 sem tratamento	PA 6 Funcionalizada	Literatura	Fonte
3296 a 3297	3295	3300 – ν (NH) – Deformação axial de NH	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (VEERASINGAM <i>et al.</i> , 2021), (IWAMOTO; MURASE, 2003), (MA <i>et al.</i> , 2016), (DESHOULLES <i>et al.</i> , 2022)
3075 a 3076	3073 a 3074	3077 - Ressonância de Ferni: 2 x Amida II e ν (NH) - Deformação axial de NH	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991)
2934 a 2935	2935	2928 – ν_a (CH ₂) deformação axial assimétrica de CH ₂	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (VEERASINGAM <i>et al.</i> , 2021), (DESHOULLES <i>et al.</i> , 2022)
2863	2864 a 2865	2858 – ν_s (CH ₂) deformação axial simétrica de CH ₂	(VEERASINGAM <i>et al.</i> , 2021), (DESHOULLES <i>et al.</i> , 2022)
1652	1652	1648 – Amida I - resulta principalmente da deformação axial de C=O, e da deformação angular no plano de NH e da deformação axial de C-N.	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (VEERASINGAM <i>et al.</i> , 2021), (IWAMOTO; MURASE, 2003), (MA <i>et al.</i> , 2016)
1558	1558	1559 – Amida II - resulta principalmente da deformação angular no plano de NH, e da deformação axial de C=O e C-N	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (VEERASINGAM <i>et al.</i> , 2021), (IWAMOTO; MURASE, 2003), (MA <i>et al.</i> , 2016)
1477	1477	1473 - δ (CH ₂), N-vicinal – vibração da deformação angular do grupo metileno vicinal do carbonil.	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991),
1463	1463	1461 - δ (CH ₂) – Deformação angular para CH ₂ - para todos os metilenos não adjacentes ao grupo amida.	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (VEERASINGAM <i>et al.</i> , 2021)
1436	1436	1434 - δ (CH ₂) deformação angular de CH ₂	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991),
1417	1417	1416 - δ (CH ₂), CO-Vicinal – deformação angular do grupo metileno vicinal do carbonil.	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991)
1373	1373	1371 - γ_w (CH ₂)	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (VEERASINGAM <i>et al.</i> , 2021)
1262	1263	1261 - Amida III, γ_w (CH ₂), γ_t (CH ₂) - Amide III - (deformação axial C-N + deformação angular no plano de NH, acoplamento com o esqueleto do hidrocarboneto), Oscilação de CH ₂ (γ_w (CH ₂)), balanço de CH ₂ (γ_t (CH ₂)).	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (VEERASINGAM <i>et al.</i> , 2021), (IWAMOTO; MURASE, 2003)

Quadro 2 – Bandas da PA 6 sem tratamento, da PA 6 com funcionalização e da literatura.
(conclusão)

PA 6 sem tratamento	PA 6 Funcionalizada	Literatura	Fonte
1200	1200	1199 - Amida III, γ_w (CH ₂), γ_t (CH ₂) -Amide III - (deformação axial C-N + deformação angular no plano de NH, acoplamento com o esqueleto do hidrocarboneto), Oscilação de CH ₂ (γ_w (CH ₂)), balanço de CH ₂ (γ_t (CH ₂)).	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991)
1170	1170	1168 - ν (CC), ν (C _{α} N), γ_t (CH ₂) - deformação axial de CC, deformação axial de C _{α} N, balanço de CH ₂	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991)
1119	1121	1121 - ν (CC), ν (C _{α} N), γ_t (CH ₂) - deformação axial de CC, deformação axial de C _{α} N, balanço de CH ₂	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991)
1073 a 1075	1073 a 1074	1077 - ν (CC), ν (C _{α} N), γ_t (CH ₂) - deformação axial de CC, deformação axial de C _{α} N, balanço de CH ₂	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991)
1029	1029 a 1030	1028 - Amida IV - δ (CONH) - deformação angular do grupo - CONH)	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991)
977	977	980 - Amida IV - δ (CONH) - deformação angular do grupo - CONH	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991)
960	959 A 960	960 - Amida IV - δ (CONH) - deformação angular do grupo - CONH	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (MA <i>et al.</i> , 2016)
929	929	928 - Amida IV - δ (CONH) - deformação angular do grupo CONH	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (MA <i>et al.</i> , 2016)
728	729	729 - γ_t (CH ₂) - balanço de CH ₂	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991),
683	686	693 - Amida V - deformação angular fora do plano de NH, Deformação angular de C=O	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991), (VEERASINGAM <i>et al.</i> , 2021)
575	575	577 - Amida VI	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991),
521	522	521 - Amida VI	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991),
Fora da faixa de leitura do equipamento.		444 - δ (CCC) - Deformação angular de CCC	(SVOBODA; SCHNEIDER; ŠTOKR, 1991),

Fonte: Autor (2022).

As bandas intensificadas que foram observadas são bandas onde a absorção é correspondente ao átomo ou ao grupo do átomo de nitrogênio, que doa o elétron para formação

da ligação de hidrogênio. E, o aumento das ligações de hidrogênio é uma característica esperada, e, conforme Silverstein e colaboradores (2019), a formação da ligação de hidrogênio altera as constantes de força de ambos os grupos envolvidos, alterando as frequências de deformação axial e angular, geralmente aumentando a intensidade e largura da banda de deformação axial do doador. As mudanças nas frequências da deformação axial do grupo acceptor também ocorrem, mas de forma menos pronunciadas, além disso, ocorre deformação angular do grupo doador, ainda menos pronunciado do que na deformação axial do grupo acceptor (SILVERSTEIN *et al.*, 2019). Domingos (2011) no seu trabalho sobre PA 11, comenta que a hidrólise aumenta as ligações intermoleculares de hidrogênio, o que aumenta a cristalinidade. É possível que as duas condições apontadas por Domingos estejam relacionadas.

Nas bandas atribuídas às regiões dos cristais do tipo γ , 1214, 973 e 914, não se percebe nenhuma modificação. A banda de 910 não é visível em nem um dos espectros, as bandas 1214 e 973 são observadas como ombros nas bandas de 1200 e 959, respectivamente, e podem ser usadas como referência para observar a intensificação das bandas 1200 e 959. De acordo com a literatura, as bandas dos cristais do tipo γ são convertidas em cristais do tipo α durante o estiramento, que é uma ação comum nos têxteis, portanto, se encontrando em concentração reduzida. Além disso, é mencionado que as regiões de cristais γ não são convertidas durante a quebra da ligação amida (XU *et al.*, 2021).

4.6.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Através dos dados de comportamento térmico da calorimetria diferencial de varredura foi possível identificar a temperatura de transição vítrea, a temperatura de fusão, a temperatura de cristalização, a entalpia de fusão, a entalpia de cristalização, portanto, as diferenças com relação a essas variáveis entre as amostras devido a hidrólise e a adsorção do AN. De acordo com Domingos (2011), mudanças típicas da hidrólise como alteração da cristalinidade, alteração no número de ligações de hidrogênio e perda de peso molar causam mudanças nas propriedades térmicas.

Na Tabela 11 são apresentados os dados de DSC da fibra de PA 6 sem tratamento, da fibra PA 6 sem tratamento após a adsorção do AN, da fibra PA 6 funcionalizada e da fibra PA 6 funcionalizada após a adsorção do AN. As temperaturas de fusão e cristalização encontradas são características da fibra de PA 6 (CANEVAROLO-JR., 2003; DA PAZ *et al.*, 2010; MA *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2014).

Tabela 11 – Dados da análise de DSC.

Descrição	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PA 6 sem tratamento	22,24	183,23	218,06	-58,18	57,63	30,33
PA 6 sem tratamento após adsorção	22,72	182,92	214,90	-57,19	55,54	29,23
PA 6 Funcionalizada	22,46	189,15	217,46	-68,80	74,04	38,96
PA 6 Funcionalizada após adsorção	22,19	185,6	212,95	-62,97	67,02	35,27

T_g = transição vítrea; T_c = temperatura de cristalização; T_m = temperatura de fusão cristalina; ΔH_c = entalpia de cristalização; ΔH_m = entalpia de fusão; e X_c = grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade calculado de acordo com a Equação 11.

Fonte: Autor (2022).

Conforme a Tabela 11, ocorreu o aumento da temperatura de cristalização, das entalpias e cristalinidade da fibra de PA 6 sem tratamento para a fibra PA 6 funcionalizada. Essas mudanças estão relacionadas a quebra da ligação amida que permite um melhor empacotamento da cadeia e conseqüente aumento nas ligações de hidrogênio (DOMINGOS, 2011), o que explica o aumento na cristalinidade e a maior entalpia de fusão do polímero devido a maior energia necessária para a quebra das ligações adicionais de hidrogênio formadas. Corroborando com o aumento da entalpia, Nascimento (2003) relaciona o aumento na energia de entalpia com a redução do peso molar. A redução do peso molar é diretamente ligada a diminuição da cadeia de PA 6 causada pela quebra da ligação amida devido a hidrólise.

O indício do aumento das ligações de hidrogênio também foi identificado nos espectros de FTIR já apresentados.

As amostras de fibras PA 6 que passaram pelo processo de adsorção e possuem AN no seu conteúdo apresentaram menores valores de T_c , T_m , X_c e energias de entalpias. Domingos (2011) aponta que o aumento da cristalinidade tem relação com a perda de plasticidade. O que sugere que o AN pode estar atuando nas forças de atração intermoleculares entre as cadeias das fibras e interferindo na plasticidade da poliamida.

Contudo, o ensaio de DSC corrobora com os demais ensaios, mostrando o aumento da cristalinidade, o qual é gerado pela quebra das cadeias de poliamida. Esta quebra das macromoléculas gera cadeias menores com mais facilidade de empacotamento e organização.

Além disso, o maior número de grupos funcionais disponíveis contribui para a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, o que aumenta as forças intermoleculares, o que, por sua vez, aumenta a cristalinidade do polímero.

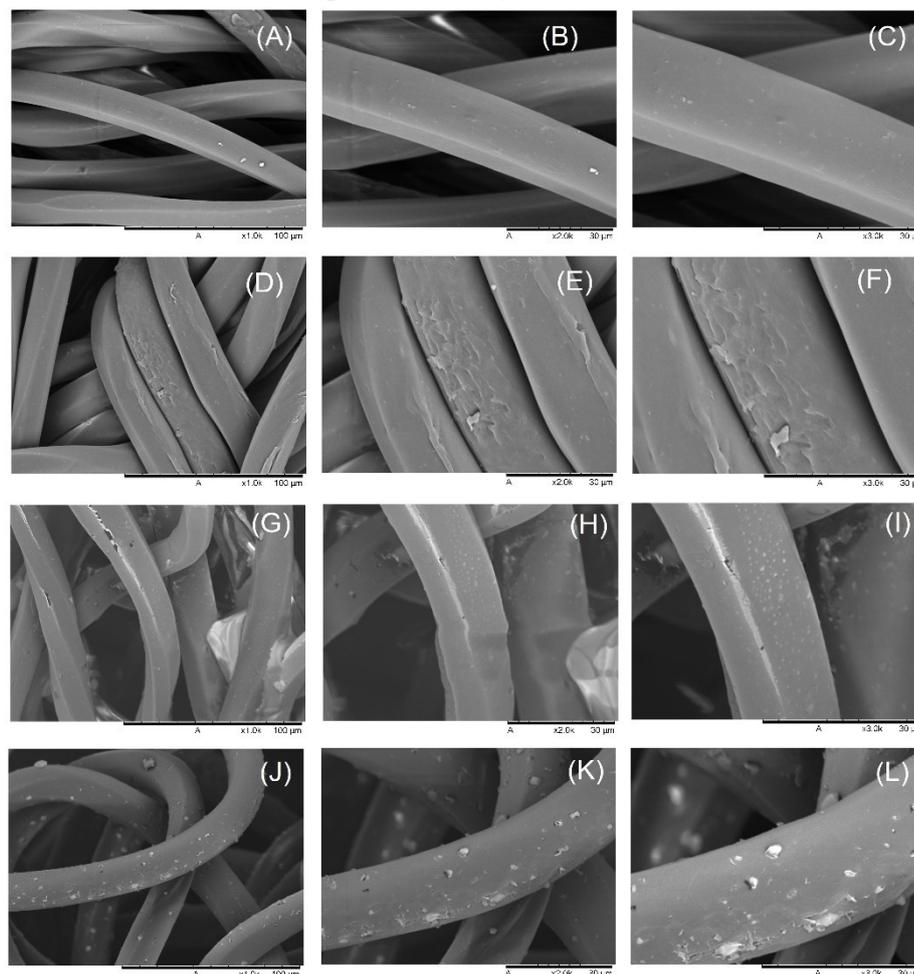
4.6.4 Morfologia da fibra sem tratamento e com funcionalização, antes e depois da adsorção

A morfologia das amostras de fibra PA 6 foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 49 são apresentadas as micrografias da fibra PA 6 sem tratamento e da fibra PA 6 funcionalizada, antes e depois do processo de adsorção do AN.

Na fibra de PA 6 sem tratamento é possível observar uma superfície lisa, uniforme, e, após a adsorção são observáveis pequenas manchas esbranquiçadas correspondentes, possivelmente, a deposição de cloreto de sódio residual, que estava contido na AP sintética.

Na fibra PA 6 funcionalizada, em oposição a superfície lisa na fibra sem tratamento, é possível observar micro trincas, ranhuras, micro cavidades, que podem ter contribuído para o aumento da área superficial da fibra, além disso, nessas regiões apontadas, após a adsorção, pode se observar áreas esbranquiçadas maiores do que na fibra sem tratamento, oriundas da possível deposição de cloreto de sódio. A possível deposição de cloreto de sódio também é citada para a fibra sem tratamento, mas, aparentemente, em quantidade menor devido a inexistências das alterações superficiais.

Figura 49 – Imagens da microestrutura da fibra PA 6 (A-C) sem tratamento, (D-F) funcionalizada, (G-I) sem tratamento depois da adsorção do AN, e, (J-L) funcionalizada depois da adsorção do AN.



1^a coluna de micrografias - ampliação de 500 vezes; 2^a coluna de micrografias - ampliação de 2000 vezes; e, 3^a coluna de micrografias - ampliação de 3000 vezes.

Fonte: (Autor, 2022).

As alterações superficiais encontradas na fibra PA 6 funcionalizada nesse estudo são confirmadas na literatura por trabalhos que se utilizaram de tratamentos com hidrólise da fibra de poliamida (KANELLI *et al.*, 2017; KISNER *et al.*, 2013; KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2011; YOU *et al.*, 2021).

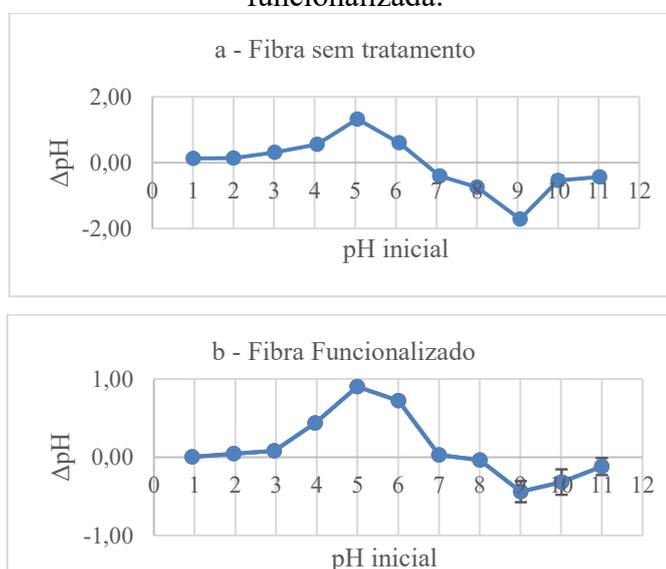
4.6.5 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o pH da solução onde a carga de superfície do adsorvente testado se torna nula. Considerando um processo de adsorção, o valor obtido com esse ensaio permite verificar se o pH da adsorção será favorável para que o adsorvente remova

um adsorbato com carga elétrica, e segundo Correia (2017), quando pH_{PCZ} é maior que o pH pretendido para a adsorção o adsorvente irá apresentar carga positiva favorecendo a remoção de um adsorbato carregado negativamente, e caso o resultado apresente pH menor que o pH da adsorção o adsorvente favorecerá a remoção de adsorbatos carregados positivamente.

Nesse ensaio foram testadas a fibra PA 6 não tratada e a fibra PA 6 funcionalizada. Conforme a Figura 50, a análise do pH_{PCZ} apresentou valor de aproximadamente 6,7 para a fibra não tratada, e de aproximadamente 7,5 para a fibra funcionalizada. Assim, as adsorções em pH 4 e 5 foram favorecidas por cargas positivas para remover o ânion do ácido AN estudado.

Figura 50 – Análise dos pH do ponto de carga zero da (a) fibra sem tratamento e da (b) fibra funcionalizada.



Fonte: (Autor, 2022).

Os resultados do pH_{PCZ} são coerentes com os ensaios de adsorção utilizando a fibra PA 6 nos diferentes pHs testados, entretanto, era esperado um percentual de remoção por adsorção maior para a fibra funcionalizada, pois os resultados de quantificação apontam que a concentração de grupos funcionais amínicos na fibra, pelo menos, duplicaram. Como não foi o que aconteceu, pode-se inferir que existem outros mecanismos relevantes e coadjuvantes de adsorção.

4.7 OUTRAS APLICAÇÕES PARA A POLIAMIDA FUNCIONALIZADA

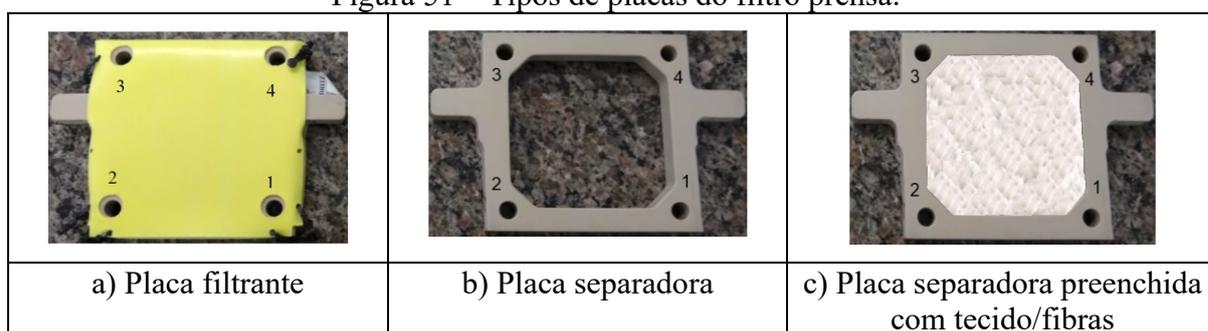
As fibras de poliamida são, geralmente, hidrolisadas com os seguintes objetivos: melhorar a hidrofiliabilidade (EL-BENDARY; EL-OLA; MOHARAM, 2012; KIM; SEO, 2013; WANG *et al.*, 2011), melhorar as propriedades tintoriais (EL-BENDARY; EL-OLA;

MOHARAM, 2012; IMME, 2021; PARVINZADEH; ASSEFIPOUR; KIUMARSI, 2009), desenvolver uma superfície com irregularidades que permita uma melhor aderência de revestimentos (KRISHNA PRASAD *et al.*, 2017) e para aumentar o número de pontos de ancoragem baseado nos grupos terminais (ACERO *et al.*, 2012; YOU *et al.*, 2021).

Então, observando os resultados apresentados no tópico 4.3.2 nas Figuras 33 e 34, com relação a remoção de corante ácido do banho de tingimento pela fibra de PA 6 tratada com 11% de HCl, sugere-se a montagem de um protótipo de filtro prensa composto pela fibra de poliamida 6 funcionalizada com HCl para tratamento de efluentes contendo corantes, como o corante ácido, que tenham afinidade com os grupos funcionais dessa fibra.

Sugere-se que o protótipo seja montado com um filtro prensa de placas e um têxtil composto pela fibra de PA 6 funcionalizada. O filtro prensa é composto de placas filtrantes e placas separadoras, como ilustradas na Figura 51a e 51b. Na figura pode-se observar furos que formam canais entre as placas. Pelo canal do orifício 3, na placa separadora, deve ocorrer a entrada do fluido que será filtrado e pelos canais do orifício 1, 2 e 4, deve sair o fluido filtrado da placa separadora. O sistema deve conter uma placa filtrante no início e uma no final. O protótipo será composto por duas placas filtrantes e uma placa separadora. O tecido funcionalizado ficará contido no espaço interno da placa separadora, conforme ilustrado na Figura 51c. Os registros 1 e 2, de saída de fluido, serão fechados e assim o fluido irá vazar do canal 3, preencher o espaço na placa separadora, sofrer adsorção, passar pelo tecido filtrante e sair pelo canal 4.

Figura 51 – Tipos de placas do filtro prensa.



Fonte: Do autor (2022).

O teste de remoção de corante poderá ser realizado para um efluente sintético, que contenha um corante ácido, e para um efluente real, que contenha diversos corantes, avaliando-se os resultados de remoção do efluente sintético e as influências do filtro nos parâmetros requeridos de um efluente para o descarte, como por exemplo para um efluente têxtil.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal selecionar uma fibra têxtil para ser utilizada como adsorvente na remoção de AN da água produzida sintética. Para isso foi selecionado e funcionalizado um adsorvente entre as fibras têxteis de poliamida 6, poliéster, algodão e lã.

Nos ensaios de seleção da fibra, verificou-se que a poliamida teve um melhor desempenho na remoção do AN devido seu caráter catiônico em solução ácida, em que a ligação entre a poliamida e o ácido ocorre devido à protonação dos grupos terminais $-NH_2$ através da transferência do próton do grupo terminal $-COOH$.

Baseado nos resultados de remoção obtidos pelas fibras de poliamida 6 em pH ácido e pela fibra de algodão em pH alcalino, de forma análoga aos seus respectivos processos de tingimento têxtil, foi possível perceber que parâmetros como IEP, pKa, grupos reativos, capacidade de área específica são relevantes. No caso da poliamida, a carga elétrica positiva permitiu uma maior interação entre fibra e AN; da mesma forma, trabalhar em pH inferior ao pKa do AN favoreceu a interação hidrofóbica. Já o algodão com condições opostas, com maior solubilidade do AN e carga elétrica negativa em meio aquoso, teve como fatores importantes o eletrólito, que contribuiu para reduzir a carga elétrica negativa e permitiu uma maior interação entre fibra e AN, e a água, que quebrou ligações de hidrogênio e aumentou a área acessível para o AN.

Apesar da poliamida 6 ter tido o melhor desempenho na remoção do AN, os percentuais de remoção ainda foram baixos. Portanto, ensaios de funcionalização da fibra de poliamida foram realizados com o objetivo de aumentar a sua capacidade adsorviva.

A funcionalização com 11 % de HCl obteve o maior acréscimo de grupos amínicos. O indicativo é que esse resultado se deve principalmente devido a maior concentração de ácido nesse tratamento, quando comparado aos outros tratamentos. Outro fator que contribuiu para maior ação catalítica, porque o HCl é classificado como um ácido forte, é a sua ionização completa, portanto, disponibilizando um número ainda maior de íons de hidrogênio, que tem ação fundamental na hidrólise da amida.

Nos ensaios de quantificação de aminas, constatou-se que o método de potenciometria apresenta certa facilidade, rapidez, e confiabilidade na execução, contanto que se preserve uma amostra da solução sem fibra para medir pH no mesmo momento que medir o pH da solução com a fibra. Dessa forma, pela importância dos grupos amino no tingimento, esse método pode ser uma alternativa para controle de qualidade desse parâmetro nas fibras PA na indústria têxtil.

Já nos ensaios de tingimento, além de confirmar o acréscimo na quantidade de aminas, através do esgotamento do banho de tingimento com corante ácido, pode-se constatar a importância das aminas no tingimento, assim como confirmar que funcionalizações que consigam um aumento expressivo na quantidade de grupos amínicos na fibra PA irão apresentar grande potencial de aplicação em processos adsorptivos.

Com relação aos ensaios de otimização da adsorção, selecionou-se como variáveis para o sistema a concentração de adsorvente, para a fibra selecionada PA 6, na concentração de 20 g.L⁻¹, temperatura para a adsorção de 60 °C, pH's 4 e 5 para as adsorções e agitação de 150 RPM. A escolha da concentração é justificada por se encontrar em uma região onde os sítios ativos não estão completamente saturados, por apresentar uma remoção aceitável de AN modelo, e ainda, pelo fato de a concentração de adsorvente estar abaixo do ponto de saturação na solução de AP. A temperatura de 60 °C foi favorecida pela maior energia no sistema, que permitiu a maior interação entre o adsorbato e o adsorvente e porque a fibra se encontrava em uma temperatura maior que a sua T_g, permitindo maior mobilidade das cadeias e acessibilidade às regiões entre as cadeias. A faixa de pH ideal para os processos de adsorção na água produzida seria entre 5 e 8, mas devido ao favorecimento da carga positiva da fibra em pH ácido, optou-se pelo uso do pH 4 e 5.

Nos ensaios de adsorção do AN pela fibra PA 6 funcionalizada, apesar de um aumento não tão expressivo na remoção, é possível confirmar que os grupos amínicos têm participação na remoção do AN. Face ao exposto, explorar outra forma para o incremento de grupos amínicos ainda se mostra promissor. Além disso, o melhor ajuste para a isoterma de Langmuir confirma que a analogia do sistema de adsorção fibra PA 6 e AN ao tingimento é coerente, indicando que há um predomínio da quimissorção. Portanto, confirma a ocorrência de interação eletrostática entre fibra PA 6 e AN.

Nas caracterizações foi possível correlacionar os resultados dos diferentes ensaios para confirmar a funcionalização da PA 6, ocasionando a quebra das cadeias na ligação amida, para formar novos grupos terminais amínicos e carboxílicos. Assim, no ensaio de tração, através da diminuição da tenacidade, pode-se confirmar a redução das cadeias causadas pela hidrólise. No resultado dos espectros de FTIR, observou-se as consequências da diminuição da cadeia do polímero, que foi a intensificação das bandas relacionadas às regiões da fibra que formaram novas ligações de hidrogênio devido ao melhor empacotamento das cadeias mais curtas. No ensaio de DSC, observou-se um aumento nas regiões cristalinas da fibra PA 6 funcionalizada, corroborando com os resultados encontrados no ensaio de tração e FTIR, que indicaram redução do tamanho das cadeias, melhor empacotamento das cadeias e formação de novas ligações de

hidrogênio. Além disso foi possível perceber que o aumento de grupos amínicos pode ter contribuído para a mudança do pH do pcz para um valor de pH maior, favorável a adsorção do AN. Além disso, nas micrografias de MEV, foram observadas formações superficiais de micro trincas, ranhuras, e micro cavidades superficiais, também relacionadas as quebras das cadeias poliméricas.

Com relação à análise de DSC da fibra de PA 6, sem tratamento e a fibra de PA 6 funcionalizada após a adsorção, foi possível observar que houve redução nas temperaturas de fusão e cristalização, assim como a diminuição nos valores de entalpia. Essa modificação pode estar relacionada às mudanças causadas pelo AN nas ligações intermoleculares entre as cadeias da PA 6, para ambos os materiais.

De forma geral essa pesquisa permitiu demonstrar a importância de correlacionar os princípios dos processos de tingimento das fibras têxteis para identificar os possíveis mecanismos envolvidos nas reações de adsorção do AN modelo pelas fibras têxteis estudadas e as possíveis causas para as diferenças entre os resultados de remoção obtidos.

6 TRABALHOS PUBLICADOS E ACEITOS

- Trabalho publicado em periódico científico:

STIEGELMAIER, E.; COSTA, T. C.; MAZUR, L. P.; GUELLI U. SOUZA, Selene M. A.; SOUZA, A. A. U.; IMMICH, Ana Paula Serafini. Método de quantificação do residual de ácido naftênico em água produzida sintética após adsorção com fibra têxtil. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, p. 97527-97543, 2020.

- Trabalhos publicados em Anais de Congresso Nacional:

STIEGELMAIER, E.; COSTA, T. C.; MAZUR, L. P.; GUELLI U. SOUZA, Selene M. A.; SOUZA, Antônio Augusto Ulson de; IMMICH, Ana Paula Serafini. MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DO RESIDUAL DE ÁCIDO NAFTÊNICO EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA APÓS ADSORÇÃO COM FIBRA TÊXTIL. In: I Congresso Brasileiro Interdisciplinar de Ciência e Tecnologia, 2020, Diamantina. **Anais do I Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia**, 2020. v. 1. p. 1-6.

STIEGELMAIER, E.; COSTA, T. C.; MAZUR, L. P.; GUELLI U. SOUZA, Selene M. A.; SOUZA, Antônio Augusto Ulson de; IMMICH, Ana Paula Serafini. APLICAÇÃO DE FIBRAS TÊXTEIS COMO MATERIAL ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE ÁCIDO NAFTÊNICO PRESENTE EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (23º COBEQ), Gramado, 2021.

- Trabalho publicado em Anais de Congresso Internacional:

STIEGELMAIER, E.; COSTA, T. C.; MAZUR, L. P.; GUELLI U. SOUZA, Selene M. A.; SOUZA, Antônio Augusto Ulson de; IMMICH, Ana Paula Serafini. Removal of naphthenic acid from synthetic produced water using textile fibers via adsorption process. In: The 4th Doctoral Congress in Engineering, Portugal, 2021.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, Hussein I.; MANSOUR, Mona S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cairo, Egypt, v. 25, n. 1, p. 107–123, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>. Acesso em: 4 set. 2020.
- ABDELHAMEED, Reda M.; EMAM, Hossam E. Design of ZIF(Co & Zn)@wool composite for efficient removal of pharmaceutical intermediate from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, Giza, Egypt, v. 552, p. 494–505, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.077>. Acesso em: 25 jan. 2021.
- ACERO, Enrique Herrero *et al.* Two-step enzymatic functionalisation of polyamide with phenolics. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [S. l.], v. 79, p. 54–60, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2012.03.019>. Acesso em: 14 jul. 2022.
- AGATHIAN, K. *et al.* Synthesis, characterization and adsorption behavior of cotton fiber based Schiff base. **International Journal of Biological Macromolecules**, Tamilnadu, India; Taiwan, ROC, v. 107, n. PartA, p. 1102–1112, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.086>. Acesso em: 19 set. 2020.
- AHER, Ashish *et al.* Naphthenic acids removal from high TDS produced water by persulfate mediated iron oxide functionalized catalytic membrane, and by nanofiltration. **Chemical Engineering Journal**, Lexington, United States, v. 327, p. 573–583, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.128>. Acesso em: 11 fev. 2021.
- AKPOMIE, Kovo G.; CONRADIE, Jeanet. Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Bloemfontein, South Africa, v. 201, n. February, p. 110825, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110825>. Acesso em: 25 jan. 2021.
- AL-GHOUTI, Mohammad A. *et al.* Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, Doha, Qatar, v. 28, n. January, p. 222–239, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001>. Acesso em: 27 fev. 2020.
- ALI, Rehab M. *et al.* Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, Alexandria - Egypt, v. 91, p. 317–332, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.015>. Acesso em: 4 out. 2020.
- AMAP, Arctic Monitoring and Assessment Programme. **Assessment 2007: Oil and Gas Activities in the Arctic - Effects and Potential Effects**. Oslo, Norway: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), 2010. v. 2.
- ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural - Abril 2020 - Número 116**. Brasil: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/producao/2020-04-boletim.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2020.

ANVISA. **RES. RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017**. 141. Brasil: Ministério da Saúde / AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2017. Disponível em: http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/doi-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412. Acesso em: 24 nov. 2020.

APPEL, Chip *et al.* Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, Gainesville - FL, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6). Acesso em: 4 out. 2020.

ARQUITECTURA, Energía Y. *et al.* Kinetic and Equilibrium Adsorption Studies for Removal of Naphthenic Acids Present in Model Mixture of Aviation Kerosene. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, [S. l.], v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2015. Disponível em: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/245180/245180.pdf%0Ahttps://hdl.handle.net/20.500.12380/245180%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2011.03.003%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.gr.2017.08.001%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2014.12>. Acesso em: 3 fev. 2021.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D3418 – 15 - Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken: [s. n.], 2012. v. D4318-08E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D3418-15.2>. Acesso em: 22 jan. 2021.

ASTM INTERNATIONAL. D2256/D2256M – 21 - Standard Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single-Strand Method. **Annual Book of ASTM Standards, Vol 07.01**, [S. l.], v. vii, n. C, p. 1–13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D2256>. Acesso em: 11 abr. 2022.

ATIA, Fathy A. M. *et al.* Removal of toxic pollutants from produced water by phytoremediation: Applications and mechanistic study. **Journal of Water Process Engineering**, Qatar, Doha, v. 32, n. September, p. 100990, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100990>. Acesso em: 8 jul. 2020.

AZEVEDO, E. G.; ALVES, A. M. Extração Líquido-Líquido. *In*: **Engenharia de Processos de Separação**. 3. ed. Lisboa: IST Press, 2017. p. 443–510.

BABIĆ, B. M. *et al.* Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, Belgrade, Yugoslavia, v. 37, n. 3, p. 477–481, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00216-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00216-4). Acesso em: 21 jan. 2021.

BACCAN, NIVALDO *et al.* **Química analítica quantitativa elementar**. 3. ed. Blücher: Blücher, 2017.

BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. **Desalination**, College Station, TX, v. 208, n. 1–3, p. 159–168, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.024>. Acesso em: 19 set. 2020.

BAHMANI, Ali Asghar; RIAHI, Mohammad Ali; RAMIN, Nikrouz. Detection of

stratigraphic traps in the Asmari Formation using seismic attributes, petrophysical logs, and geological data in an oil field in the Zagros basin, Iran. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Tehran, Iran, v. 194, n. May, p. 107517, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107517>. Acesso em: 7 jul. 2020.

BALMASOVA, O. V.; RAMAZANOVA, A. G.; KOROLEV, V. V. Adsorption of naphthenic acid on magnetite at different temperatures. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, Ivanovo, Russia, v. 89, n. 3, p. 487–490, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0036024415030061>

BAUTISTA-TOLEDO, I. *et al.* Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. **Environmental Science & Technology**, Granada - Spain, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0481169>. Acesso em: 4 out. 2020.

BAYRAK, Yuksel. Application of Langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, Edirne, Turkey, v. 87, n. 3, p. 203–206, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.009>

BEZERRA, Breno Gustavo P. *et al.* Cleaning produced water: A study of cation and anion removal using different adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Natal, RN, Brazil, v. 7, n. 2, p. 103006, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103006>. Acesso em: 27 fev. 2020.

BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-ÁVILA, Hilda Elizabeth (org.). **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>

BRASIL. ANP. **Petróleo**. Brasil: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020. *E-book*. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-derivado/petroleo>. Acesso em: 17 jun. 2020.

BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy**. 68. ed. London, UK: BP, 2019. *E-book*. Disponível em: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/downloads.html>. Acesso em: 19 maio. 2019.

BROWN, Lisa D.; ULRICH, Ania C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment. **Chemosphere**, Alberta, Canada, v. 127, p. 276–290, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.003>. Acesso em: 18 mar. 2021.

BUNSELL, Anthony R. **Handbook of Properties of textile and technical fibres**. 2. ed. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing, 2018.

BURKINSHAW, Stephen M. **Physico-chemical Aspects of Textile Coloration**. 1. ed. West Sussex, UK: John Wiley & Sons Inc, 2016. (SDC-Society of Dyers and Colourists).

CAMUS, L. *et al.* Comparison of produced water toxicity to Arctic and temperate species. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Tromsø, Norway, v. 113, p. 248–258, 2015.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.007>. Acesso em: 8 jul. 2020.

CANEVAROLO-JR., Sebastião V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CAO, Chun *et al.* Wool graft polyacrylamidoxime as the adsorbent for both cationic and anionic toxic ions from aqueous solutions. **RSC Advances**, Beijing, China, v. 4, n. 105, p. 60609–60616, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ra10514a>

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de. **Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal / RN, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/15808>. Acesso em: 8 dez. 2020.

CASTRO, J. F. de; BASTOS, E.; SHIOYA, N. Evolution of Produced Water Treatment in Campos Basin. *In*: 1998, Caracas - Venezuela. **Proceedings of SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**. Caracas - Venezuela: Society of Petroleum Engineers, 1998. p. 1–5. Disponível em: <https://doi.org/10.2523/46580-MS>. Acesso em: 1 out. 2020.

CHAKRABORTY, J. N. **Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles**. 2. ed. New Delhi, India: WOODHEAD PUBLISHING INDIA PVT LTD, 2014.

CHARD, Shellie R.; SAUNDERS, Nichole. Produced water report: Regulations, current practices, and research needs. *In*: 2019, Oklahoma. **WEFTEC 2019 - 92nd Annual Water Environment Federation's Technical Exhibition and Conference**. Oklahoma: Ground Water Protection Council, 2019. p. 309. Disponível em: [http://www.gwpc.org/sites/default/files/files/Produced Water Full Report - Digital Use.pdf](http://www.gwpc.org/sites/default/files/files/Produced%20Water%20Full%20Report%20-%20Digital%20Use.pdf). Acesso em: 18 ago. 2020.

CHEMICALBOOK. **Cyclohexanecarboxylic acid**. [S. l.]: ChemicalBook, 2017. Disponível em: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0332732.htm. Acesso em: 10 dez. 2020.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing - Volume 1: Principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011 a.

CLARK, Matthew. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Volume 2: Applications of dyes**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011 b.

CLEMENTE, Joyce S.; FEDORAK, Phillip M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. **Chemosphere**, Edmonton - AB - Canada, v. 60, n. 5, p. 585–600, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.065>. Acesso em: 25 fev. 2020.

COKER, A. Kayode. **Petroleum Refining Designs and Applications**. 1. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2018.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Res. CONAMA 357, 18 de março de 2005**. Brasil: Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 27 fev. 2020.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Res. CONAMA 393, de 8 de agosto de 2007**. Brasil: Ministério do Meio Ambiente, 2007. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res07/res39307.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2020.

COOPER, Sharon J. *et al.* A polarised μ -FTIR study on a model system for nylon 6 6: Implications for the nylon Brill structure. **Polymer**, [S. l.], v. 42, n. 26, p. 10119–10132, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00566-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00566-3)

CORREIA, Jefferson. **Preparação, Caracterização E Aplicação De Adsorvente Carbonoso Preparado a Partir Da Pirólise De Resíduos De Fibras Têxteis**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/182874/349696.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 29 maio. 2021.

DA MOTTA, Albérico Ricardo Passos *et al.* Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Salvador, BA, v. 18, n. 1, p. 15–26, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000100003>. Acesso em: 19 fev. 2020.

DA PAZ, Renê A. *et al.* Avaliação do comportamento térmico por DSC na região da pele e do núcleo de amostras injetadas de nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica. **Polimeros**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 258–263, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000043>

DA BROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, Beijing - China, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8). Acesso em: 29 set. 2020.

DELLE SITE, Alessandro. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, Rome, Italy, v. 30, n. 1, p. 187–439, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1347984>. Acesso em: 18 nov. 2020.

DEOPURA, B. L.; ALAGIRUSAMY, R.; GUPTA, M. Joshi and B. (org.). **Polyesters and polyamides**. 1. ed. Cambridge, England: Woodhead Publishing, 2008.

DERISZADEH, Ali; HARDING, Thomas G.; HUSEIN, Maen M. Improved MEUF removal of naphthenic acids from produced water. **Journal of Membrane Science**, Calgary, Canada, v. 326, n. 1, p. 161–167, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.09.047>

DESHOULLES, Q. *et al.* Chemical coupling between oxidation and hydrolysis in polyamide 6 - A key aspect in the understanding of microplastic formation. **Polymer Degradation and Stability**, France, v. 197, n. 11, p. 109851, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109851>. Acesso em: 3 maio. 2022.

DITRIA, J. C.; HOYACK, M. E. Separation of solids and liquids with hydrocyclone-based technology for water treatment and crude processing. *In*: 1994, Melbourne - Australia. **SPE - Asia Pacific Oil & Gas Conference**. Melbourne - Australia: Society of Petroleum Engineers, 1994. p. 691–706. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/28815-ms>. Acesso em: 1 out. 2020.

DOĞAN, Mehmet *et al.* Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, Balikesir - Turkey, v. 124, n. 1–3, p. 89–101, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.016>. Acesso em: 4 out. 2020.

DOMINGOS, Eloilson. **Utilização De Técnicas Espectroscópicas E Análise Térmica No Monitoramento Da Degradação Da Poliamida 11 Utilizada Em Dutos Flexíveis**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011. Disponível em: [https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/4669/1/tese_5200_Eloilson Domingos.pdf](https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/4669/1/tese_5200_Eloilson%20Domingos.pdf). Acesso em: 5 nov. 2021.

DOMINGOS, Eloilson *et al.* Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA-11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR). **Polimeros**, [S. l.], v. 23, n. 1, p. 37–41, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000070>

DOMINGUES, Nuno. Prospection techniques for Oil and shale gas. **International Journal of Petrochemistry and Research**, Lisbon, Portugal, v. 3, n. 1, p. 243–248, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.18689/ijpr-1000142>. Acesso em: 21 jul. 2020.

ECHA - EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **EC number: 279-365-5 -Sodium 1-amino-4-[[3,5-bis[[chloroacetyl]amino]methyl]-2,4,6-trimethylphenyl]amino]-9,10-dihydro-9,10-dioxanthracene-2-sulphonate**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/18852/1/1#>. Acesso em: 27 maio. 2022.

EL-BENDARY, Magda A.; EL-OLA, Samiha M. Ab.; MOHARAM, Maysa E. Enzymatic surface hydrolysis of polyamide fabric by protease enzyme and its production. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, [S. l.], v. 37, n. 3, p. 273–279, 2012. Disponível em: [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/14698/1/IJFTR 37\(3\) 273-279.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/14698/1/IJFTR%2037(3)%20273-279.pdf). Acesso em: 31 jan. 2022.

ENKHZAYA, Solongo; SHIOMORI, Koichiro; OYUNTSETSEG, Bolormaa. Effective adsorption of Au(III) and Cu(II) by chemically treated sheep wool and the binding mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Miyazaki, Japan; Ulaanbaata, Mongolia, v. 8, n. 5, p. 104021, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104021>. Acesso em: 19 set. 2020.

EVORA, Maria C. *et al.* Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 60–68, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0104-14282002000100013>. Acesso em: 25 out. 2021.

FERNANDES JR, W. E. **Projeto e operação em escala semi-industrial de um equipamento para tratamento de águas produzidas na indústria do petróleo utilizando**

nova tecnologia: misturador-decantador à inversão de fases (MDIF). 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15867/1/WillaciEFJ.pdf>. Acesso em: 8 dez. 2020.

FERREIRA DE OLIVEIRA, DANIELLE. **Confiabilidade metrológica e validação de procedimentos espectralométricos para medição de fontes luminosas.** 2006. Dissertação (Mestrado em Metrologia para Qualidade Industrial) - Programa de Pós-Graduação em Metrologia, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.9324>. Acesso em: 6 jun. 2022.

FGV ENERGIA PROJETOS. **Métricas industriais: para o desenvolvimento do setor de óleo e gás no Brasil.** Rio de Janeiro: FGV Energia Projetos, 2018. Disponível em: [https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/22063/BOOK completo - Métricas Industriais BAIXA_SITE.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/22063/BOOK_completo_-_Métricas_Industriais_BAIXA_SITE.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 17 jun. 2020.

GABARDO, Irene Terezinha. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar.** 2007. Tese (Doutorado Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/17798>. Acesso em: 29 jan. 2020.

GAIKAR, V. G.; MAITI, Debashish. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. **Reactive and Functional Polymers**, Bombay, India, v. 31, n. 2, p. 155–164, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/1381-5148\(96\)00054-5](https://doi.org/10.1016/1381-5148(96)00054-5)

GALLO-CORDOVA, Alvaro *et al.* Comparison of the adsorption capacity of organic compounds present in produced water with commercially obtained walnut shell and residual biomass. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Quito, Ecuador, v. 5, n. 4, p. 4041–4050, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.052>. Acesso em: 10 nov. 2020.

GANDHI, Kim L. **Woven Textiles: Principles, Technologies and Applications.** 2. ed. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2019.

GIACOMNI, Fernando *et al.* Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Matéria (Rio J.) [online]**, Araranguá - SC, Maringá, PR, v. 22, n. 1517–7076, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170002.0159>. Acesso em: 4 out. 2020.

GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, [S. l.], v. 1, p. 3973, 1960. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>. Acesso em: 20 set. 2020.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. Chemically functionalized polyamide thin film composite membranes: The art of chemistry. **Desalination**, [S. l.], v. 495, n. June, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114655>

GOMES, Ana Paula Pereira. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais**. 2014. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/index.php/pt/publicacoes/dissertacoes/2015-2/386-gestao-ambiental-da-agua-produzida-na-industria-de-petroleo-melhores-praticas-e-experiencias-internacionais>. Acesso em: 26 fev. 2020.

GONÇALVES, Maiara Moreira; LEITE, Emilson Pereira. Cooperative inversion of seismic reflection and gravity data: An object-based approach. **Journal of Applied Geophysics**, Campinas - São Paulo - Brazil, v. 167, p. 42–50, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2019.05.006>. Acesso em: 7 jul. 2020.

GORDON, S.; HSIEH, Y. L. (org.). **Cotton: Science and technology**. 1. ed. Cambridge, England: Woodhead Publishing, 2007.

GRANCARIC, Ana Marija; TARBUK, Anita; PUSIC, Tanja. Electrokinetic properties of textile fabrics. **Coloration Technology**, Zagreb, Croatia, v. 121, n. 4, p. 221–227, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2005.tb00277.x>. Acesso em: 16 fev. 2021.

GREWER, David M. *et al.* Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: What is being measured? **Science of the Total Environment**, Edmonton - AB - Canada, v. 408, n. 23, p. 5997–6010, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.013>. Acesso em: 9 dez. 2020.

GRIGNON, J.; SCALLAN, A. M. Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels. **Journal of Applied Polymer Science**, Quebec, Canada, v. 25, n. 12, p. 2829–2843, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.1980.070251215>

GRUBER, Liliane Dailei Almeida *et al.* Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, Porto Alegre - RS, Brasil, v. 35, n. 7, p. 1423–1433, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700025>. Acesso em: 29 jan. 2020.

GUO, Xuetao *et al.* Sorption properties of cadmium on microplastics: The common practice experiment and A two-dimensional correlation spectroscopic study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Yangling - Shaanxi- China, v. 190, n. September 2019, p. 110118, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110118>. Acesso em: 19 set. 2020.

HA, Krassig. **Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity**. 1. ed. Philadelphia: Gordoan and Breach Science, 1993.

HANSEN, Bjørn Henrik *et al.* Embryonic exposure to produced water can cause cardiac toxicity and deformations in Atlantic cod (*Gadus morhua*) and haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) larvae. **Marine Environmental Research**, Trondheim - Norway, v. 148, n. May, p. 81–86, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2019.05.009>. Acesso em: 8 jul. 2020.

HARGRAVE, Rita *et al.* **Adsorption from solution**. New York: ACADEMIC PRESS, 1983.

HARTWIG, Andreas; MULDER, Marcel; SMOLDERS, Cees A. Surface amination of poly(acrylonitrile). **Advances in Colloid and Interface Science**, Enschede, The Netherlands, v. 52, n. C, p. 65–78, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)80040-5](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)80040-5). Acesso em: 2 maio. 2022.

HAZARIKA, Deepshikha; KARAK, Niranjana. Nanocomposite of waterborne hyperbranched polyester and clay@carbon dot as a robust photocatalyst for environmental remediation. **Applied Surface Science**, Assam, India, v. 498, n. September, p. 143832, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143832>. Acesso em: 25 jan. 2021.

HELCOM. **HELCOM Baltic Sea Action Plan**. Krakow, Poland: HELCOM Extraordinary Ministerial Meeting, 2007. *E-book*. Disponível em: https://helcom.fi/media/documents/BSAP_Final.pdf. Acesso em: 28 ago. 2020.

HENDGES, Letiane Thomas. **Mecanismos de adsorção e dessorção de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/216716>. Acesso em: 4 nov. 2020.

HENDGES, Letiane Thomas *et al.* Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water. **Process Safety and Environmental Protection**, Florianópolis - SC - Brazil, v. 145, p. 262–272, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.018>. Acesso em: 19 set. 2020.

HOLOWENKO, Fervone M.; MACKINNON, Michael D.; FEDORAK, Phillip M. Characterization of naphthenic acids in oil sands wastewaters by gas chromatography-mass spectrometry. **Water Research**, Edmonton - AB. - Canada, v. 36, n. 11, p. 2843–2855, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00492-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00492-4). Acesso em: 21 jul. 2020.

HSIEH, Y. L. Chemical structure and properties of cotton. *In*: GORDON, S.; HSIEH, Y. L. (org.). **Cotton: Science and technology**. 1. ed. Cambridge, England: Elsevier, 2007. p. 3–34.

HSU, Chang Samuel; ROBINSON, Paul R. **Petroleum Science and Technology**. 1. ed. Cham: Springer International Publishing, 2019.

IMME, Cintia Kopsch. **Tingibilidade de poliamida pré-tratada com protease**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Têxtil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/226990>. Acesso em: 24 nov. 2021.

IMMICH, Ana Paula Serafini. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88917>. Acesso em: 29 set. 2020.

INGAMELLS, W.; INGAMELLS, Wilfred. **Colour for textiles: a user's handbook**. [S. l.]:

Hyperion Books, 1993.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos: Doc. de caráter orient., DOQ-CGCRE-008**. Revisão 05 ed. Rio de Janeiro: Inst. Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, 2016. *E-book*. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf. Acesso em: 15 jul. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS. **Observatório do Setor: Empregos no setor de petróleo e gás natural**. Rio de Janeiro - RJ: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2019. *E-book*. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/dados-emprego-setor-petroleo-e-gas/>. Acesso em: 17 jun. 2020.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Oil Market Report: 16 January 2020**. Paris - França: IEA, 2020. Disponível em: <https://webstore.iea.org/oil-market-report-january-2020>. Acesso em: 28 maio. 2020.

IRANMANESH, Sobhan *et al.* Adsorption of naphthenic acids on high surface area activated carbons. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, Alberta, Canada, v. 49, n. 8, p. 913–922, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10934529.2014.894790>

ISLAM, Md Shahinoor *et al.* **Granular activated carbon for simultaneous adsorption and biodegradation of toxic oil sands process-affected water organic compounds**. Edmonton - AB - Canada: [*s. n.*], 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.020>

IWAMOTO, Reikichi; MURASE, Hiroshi. Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, [*S. l.*], v. 41, n. 14, p. 1722–1729, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/polb.10526>

JASNI, M. Jasmin Fathi *et al.* Electrospun nylon 6,6 membrane as a reusable nano-adsorbent for bisphenol A removal: Adsorption performance and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, Johor, Malaysia, v. 508, p. 591–602, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.075>

JIA, Jizhen *et al.* Double functional polymer brush-grafted cotton fiber for the fast visual detection and efficient adsorption of cadmium ions. **Chemical Engineering Journal**, Guangdong Prov. - China, v. 347, n. April, p. 631–639, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.152>. Acesso em: 19 set. 2020.

JIA, Xinqiao; HERRERA-ALONSO, Margarita; MCCARTHY, Thomas J. Nylon surface modification. Part 1. Targeting the amide groups for selective introduction of reactive functionalities. **Polymer**, [*S. l.*], v. 47, n. 14, p. 4916–4924, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.038>

KABYL, Almat *et al.* A risk-based approach to produced water management in offshore oil and gas operations. **Process Safety and Environmental Protection**, Nur-Sultan - Republic of Kazakhstan, v. 139, p. 341–361, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.021>. Acesso em: 7 jul. 2020.

- KAKORIA, Ashish; SINHA-RAY, Suman; SINHA-RAY, Sumit. Industrially scalable Chitosan/Nylon-6 (CS/N) nanofiber-based reusable adsorbent for efficient removal of heavy metal from water. **Polymer**, Mandi, India, v. 213, n. September 2020, p. 123333, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123333>. Acesso em: 25 jan. 2021.
- KANELLI, Maria *et al.* Surface modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers by a cutinase from *Fusarium oxysporum*. **Process Biochemistry**, Athens - Greece, v. 50, n. 11, p. 1885–1892, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.08.013>. Acesso em: 1 jun. 2022.
- KANELLI, Maria *et al.* Surface modification of polyamide 6.6 fibers by enzymatic hydrolysis. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 59, p. 97–103, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.06.022>. Acesso em: 25 jan. 2022.
- KARMAKAR, S. R. **Chemical Technology in the Pre-treatment Processes of Textiles**. 1. ed. Amsterdam, The Netherlands: Academic Press, Elsevier, 1999. v. 12.
- KIM, Hye Rim; SEO, Hye Young. Enzymatic hydrolysis of polyamide fabric by using acylase. **Textile Research Journal**, [S. l.], v. 83, n. 11, p. 1181–1189, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0040517512471747>
- KISNER, Alexandre *et al.* Chemical functionalization of polyamide 6.6 fabrics. **Reactive and Functional Polymers**, [S. l.], v. 73, n. 10, p. 1349–1356, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.010>. Acesso em: 20 dez. 2021.
- KIUMARSI, Amir; PARVINZADEH, Mazeyar. Enzymatic hydrolysis of nylon 6 fiber using lipolytic enzyme. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 116, n. 5, p. NA-NA, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.31756>. Acesso em: 5 maio. 2022.
- KLEMZ, Ana Caroline *et al.* The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water. **Separation and Purification Technology**, Florianópolis - SC - Brazil, v. 248, n. May, p. 117–123, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117123>. Acesso em: 26 jul. 2020.
- KOZLOWSKI, Ryszard M. **Handbook of Natural Fibres - Volume 2: Processing and Applications**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012.
- KRISHNA PRASAD, G. *et al.* Surface modification of nylon fabric and its optimization for improved adhesion in rubber composites. **Journal of the Textile Institute**, [S. l.], v. 108, n. 6, p. 1001–1009, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00405000.2016.1209826>. Acesso em: 4 nov. 2021.
- KUANG, Xiao Hui *et al.* Surface functionalization of polyamide fiber via dopamine polymerization. **Materials Research Express**, [S. l.], v. 4, n. 9, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7fc6>
- LAKE, Larry W.; SCHMIDT, Raymond L.; VENUTO, Paul B. A Niche for Enhanced Oil A Niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s. **Oilfield Review**, Netherlands, v. 4:1, n. Janeiro, p. 55–61, 1992. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5574133>. Acesso em: 14 jul. 2020.

LEE, Kenneth; NEFF, Jerry. **Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**. 1. ed. New York, NY: Springer, 2011.

LEE, Yang Hun; CHOI, Suk ChuI. Study on the Structure and the Physical Properties of Synthetic Fibers Treated with Organic Solvents (V). **Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers**, Korea, v. 1, n. November, p. 54–62, 1989. Disponível em: <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO198911921964802.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2021.

LEFFLER, William L.; PATTAROZZI, Richard; STERLING, Gordon. **Deepwater Petroleum Exploration & Production: A Nontechnical Guide**. 2. ed. Oklahoma: PennWell Corporation, 2011.

LESHUK, Tim *et al.* Solar photocatalytic degradation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. **Chemosphere**, Waterloo - Ontario - Canada, v. 144, p. 1854–1861, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.073>. Acesso em: 19 maio. 2020.

LEWIS, David M.; RIPPON, John A. **The Coloration of Wool and other Keratin Fibres**. 1. ed. West Yorkshire, United Kingdom: Wiley, 2013.

LIU, Changkun *et al.* Preparation of the porphyrin-functionalized cotton fiber for the chromogenic detection and efficient adsorption of Cd²⁺ ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Shenzhen - China, v. 488, p. 294–302, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.013>. Acesso em: 19 set. 2020.

MA, Jianhong *et al.* Fast adsorption of heavy metal ions by waste cotton fabrics based double network hydrogel and influencing factors insight. **Journal of Hazardous Materials**, Yuelu District - Changsha - China, v. 344, p. 1034–1042, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.041>. Acesso em: 19 set. 2020.

MA, Yanan *et al.* Understanding the crystallization behavior of polyamide 6/polyamide 66 alloys from the perspective of hydrogen bonds: Projection moving-window 2D correlation FTIR spectroscopy and the enthalpy. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 90, p. 87405–87415, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra09611e>. Acesso em: 3 maio. 2022.

MADRID, Jordan F.; UEKI, Yuji; SEKO, Noriaki. Abaca/polyester nonwoven fabric functionalization for metal ion adsorbent synthesis via electron beam-induced emulsion grafting. **Radiation Physics and Chemistry**, Gunma, Japan, v. 90, p. 104–110, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.05.004>. Acesso em: 26 jan. 2021.

MANTELL, CL. **Adsorption**. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 1945.

MARSHALL, J. The interaction of ions with nylon. Part I. Absorption of simple acids. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, [S. l.], v. 6, n. 6, p. 1583–1595, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pol.1968.150060616>

MATHER, Robert R.; WARDMAN, Roger H. **The chemistry of textile fibres**. 2. ed. Milton Road, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2015.

- MATHIESON, A. R.; WHEWELL, C. S.; WILLIAMS, P. E. Acid–base properties of fibers. Part I. Nylon. **Journal of Applied Polymer Science**, Leeds, England, v. 8, n. 5, p. 2009–2027, 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080507>. Acesso em: 19 fev. 2021.
- MAZRY, Chaker El. **Durabilité de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6**. 2013. [s. l.], 2013. Disponível em: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00871827/>. Acesso em: 2 maio. 2022.
- MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations in Chemical Engineering**. 5. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993.
- MCINTYRE, J. Eric (org.). **Synthetic fibres: Nylon, polyester, acrylic, polyolefin**. 1. ed. Cambridge, England: Woodhead Publishing, 2005.
- MELO, Diego de Quadros *et al.* EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO. *In: Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p. 23–50.
- MILONJIĆ, S. K.; RUVARAC, A. L.; ŠUŠIĆ, M. V. The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. **Thermochimica Acta**, Belgrade, v. 11, n. 3, p. 261–266, 1975. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(75\)85095-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(75)85095-7)
- MOHAMED, Mohamed H. *et al.* Novel materials for environmental remediation of tailing pond waters containing naphthenic acids. **Process Safety and Environmental Protection**, Saskatoon, Canada, v. 86, n. 4, p. 237–243, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.04.001>
- MORANDI, Garrett D. *et al.* Elucidating mechanisms of toxic action of dissolved organic chemicals in oil sands process-affected water (OSPW). **Chemosphere**, Nanjing - China, Saskatoon - SK - Canada, v. 186, p. 893–900, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.025>. Acesso em: 7 jul. 2020.
- NAIK, Radhika *et al.* Metal ion binding properties of novel wool powders. **Journal of Applied Polymer Science**, Australia, v. 115, n. 3, p. 1642–1650, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.31206>. Acesso em: 25 jan. 2021.
- NAM, Sunghyun *et al.* Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. **Carbohydrate Polymers**, New Orleans, USA, v. 135, p. 1–9, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.035>. Acesso em: 27 jan. 2021.
- NAM, Sunghyun; HILLYER, Matthew B.; CONDON, Brian D. Method for identifying the triple transition (glass transition-dehydration-crystallization) of amorphous cellulose in cotton. **Carbohydrate Polymers**, New Orleans, USA, v. 228, n. September 2019, p. 115374, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115374>. Acesso em: 27 jan. 2021.
- NASCIMENTO, Christine Rabello. **Estrutura e propriedades de PET reciclado pelo processo de pós-condensação no estado sólido modificado**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade

Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: https://minerva.ufrj.br/F/?func=direct&doc_number=000611269&local_base=UFR01. Acesso em: 8 jul. 2022.

NEFF, Jerry; LEE, Kenneth; DEBLOIS, Elisabeth M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. *In*: LEE, Kenneth; NEFF, Jerry (org.). **Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**. 1. ed. New York - NY: Springer, 2011. p. 3–54.

NEFF, Jerry M. **Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water**. 1ª ed. London: Elsevier Science, 2002.

NEGM, Mohamed; SANAD, Suzan. Cotton fibres, picking, ginning, spinning and weaving. *In*: **Handbook of Natural Fibres (Second Edition) Volume 1: Types, Properties and Factors Affecting Breeding and Cultivation**. 2. ed. Duxford, United Kingdom: Elsevier, 2020. p. 3–48.

NIASAR, Hojatallah Seyedy *et al.* Continuous column adsorption of naphthenic acids from synthetic and real oil sands process-affected water (OSPW) using carbon-based adsorbents. **Chemosphere**, London - ON - Canada, v. 214, p. 511–518, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.078>. Acesso em: 27 fev. 2020.

NIRMALA, R. *et al.* Preparation of polyamide-6/chitosan composite nanofibers by a single solvent system via electrospinning for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S. l.], v. 83, n. 1, p. 173–178, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.11.026>

NIST, National Institute of Standards and Technology. **Cyclohexanecarboxylic acid**. United States of America: NIST Chemistry WebBook, 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C98895&Mask=80>. Acesso em: 23 jul. 2020.

NIST, National Institute of Standards and Technology. **Heptane**. United States of America, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/ok.cgi?ID=C142825&Type=IR-SPEC&Index=1>. Acesso em: 23 jul. 2020.

NIU, Yaolan *et al.* Preparation of cotton-based fibrous adsorbents for the removal of heavy metal ions. **Carbohydrate Polymers**, Guilin, China, v. 225, n. February, p. 115218, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115218>. Acesso em: 25 jan. 2021.

OLEARI, Claudio. **Standard colorimetry : definitions, algorithms and software**. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2016.

OLIVEIRA, Leonardo Henrique de. **Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1198/jasa.2001.s411>

OLIVEIRA, Leonardo Henrique de; SOUZA, Selene M. A. Guelli Ulson de; SOUZA, Antônio Augusto Ulson de. Aplicação de adsorventes para o tratamento de emulsões

óleo/água. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 4, n. apr, p. 2641–2661, 2019. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/1347>. Acesso em: 19 set. 2020.

OLIVEIRA, F. R. **Tingimento de poliamida 6.6 com corante ácido, reativos e directos após modificação superficial com descarga plasmática de dupla Barreira Dielétrica (DBD)**. 2009. Tese de Mestrado Química Têxtil - Universidade do Minho Escola de Engenharia, [s. l.], 2009. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1822/10790>. Acesso em: 13 jul. 2022.

OLIVEIRA, L. H. *et al.* Aplicação De Carvão Ativado No Tratamento Da Água Produzida Sintética Na Indústria Petroquímica. In: 2015, Florianópolis - sc. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis - sc: Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2015. p. 15195–15203. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/chemeng-cobeq2014-0783-23990-177596>

OPPERSKALSKI, Sophia *et al.* **Preferred Fiber & Materials: Market Report 2019**. Lamesa, Texas: Textile Exchange, 2019. Disponível em: <https://store.textileexchange.org/product/2019-preferred-fiber-materials-report/>. Acesso em: 28 jan. 2021.

OSMAN, Abdalghaffar Mohammad; HENDI, A. H.; SALEH, Tawfik A. Simultaneous adsorption of dye and toxic metal ions using an interfacially polymerized silica/polyamide nanocomposite: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, Dhahran - Saudi Arabia, v. 314, p. 113640, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113640>. Acesso em: 19 set. 2020.

OSPAR. **OSPAR Convention**. London, United Kingdom: Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, 2015. *E-book*. Disponível em: <https://www.ospar.org/convention>. Acesso em: 28 ago. 2020.

PARVINZADEH, Mazeyar; ASSEFIPOUR, Reza; KIUMARSI, Amir. Biohydrolysis of nylon 6,6 fiber with different proteolytic enzymes. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 94, n. 8, p. 1197–1205, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.017>. Acesso em: 11 nov. 2021.

PASINI, Sarah Mozzaquatro. **Remoção de hidrocarboneto de água produzida sintética utilizando tensoativo e membranas**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/129384>. Acesso em: 4 nov. 2020.

PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. Tradução Roberto Enrique Romero Torrejón. 2. ed. São Paulo – SP: Cengage Learning, 2015.

PEPPIN, Stephen S. L.; ELLIOTT, Janet A. W. Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization. **Advances in Colloid and Interface Science**, Edmonton, Canada, v. 92, n. 1–3, p. 1–72, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00029-4)

PEREIRA, Elaine. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para**

quantificação de urânio em compostos do ciclo do combustível nuclear por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). 2016. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/T.85.2016.tde-04032016-112713>. Acesso em: 17 jul. 2020.

PEREIRA, FULVY ANTONELLA VENTURI. **Desenvolvimento e aplicação de adsorventes para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio de derivados do petróleo.** 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, FLORIANÓPOLIS, SC, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/156533>. Acesso em: 29 set. 2020.

PINHEIRO, Marta Helena Tavares *et al.* Especificação e quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim. **Química Nova**, Belém – PA, v. 36, n. 2, p. 272–278, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000200013>

PROCTOR, Andy; TORO-VAZQUEZ, J. F. **The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil Processing.** Second Edi ed. [S. l.]: American Oil Chemists' Society., 2009. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-1-893997-91-2.50016-X>

QIN, Rui; HOW, Zuo Tong; GAMAL EL-DIN, Mohamed. Photodegradation of naphthenic acids induced by natural photosensitizer in oil sands process water. **Water Research**, Alberta, Canada, v. 164, p. 114913, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114913>. Acesso em: 11 fev. 2021.

QUAGRAINE, E. K.; HEADLEY, J. V.; PETERSON, H. G. Is biodegradation of bitumen a source of recalcitrant naphthenic acid mixtures in oil sands tailing pond waters? **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, v. 40, n. 3, p. 671–684, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/ESE-200046637>

QUINLAN, Patrick James; TAM, Kam Chiu. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. **Chemical Engineering Journal**, Ontario, Canada, v. 279, p. 696–714, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.062>. Acesso em: 10 dez. 2020.

RAGANATI, F. *et al.* Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. **Chemical Engineering Research and Design**, Naples, Italy, v. 134, p. 540–552, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.04.037>. Acesso em: 17 nov. 2020.

RAKRUAM, Pharkphum *et al.* Molecular dissolved organic matter removal by cotton-based adsorbents and characterization using high-resolution mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, Chiang Mai, Thailand, v. 754, p. 142074, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142074>. Acesso em: 25 jan. 2021.

RAUF, M. A. *et al.* Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior. **Chemical Engineering Journal**, Al-Ain, United Arab Emirates, v. 137, n. 2, p. 238–243, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.025>

REGALBUTO, John R.; ROBLES, Jaime O. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane**. Chicago: University of Illinois, 2004. *E-book*. Disponível em: [https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime Robles_Final Report.pdf](https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf). Acesso em: 21 jan. 2021.

REGIS, Renata Jaeger. **Application of micellar enhanced ultrafiltration for the removal of soluble organic compounds present in produced water**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/215882>. Acesso em: 4 nov. 2020.

RICHARDS, A. .. F. .. Nylon fibres. In: MCINTYRE, J. Eric (org.). **Synthetic fibres: Nylon, polyester, acrylic, polyolefin**. 1. ed. Cambridge, England: Woodhead Publishing, 2005. p. 20–94.

RIPPON, John A.; EVANS, David J. Improving the properties of natural fibres by chemical treatments. In: **Handbook of Natural Fibres - Volume 2: Processing and Applications**. 2. ed. Duxford, United Kingdom: [s. n.], 2020. p. 752.

ROBINSON, David. Oil and gas: Water treatment in oil and gas production – does it matter? **Filtration & Separation**, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 14–18, 2010. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(10\)70032-X](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(10)70032-X). Acesso em: 19 set. 2020.

ROBINSON, David. Oil and gas: Treatment and discharge of produced waters offshore. **Filtration + Separation**, [S. l.], v. 50, n. 2, p. 20–23, 2013 a. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(13\)70074-0](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(13)70074-0). Acesso em: 19 set. 2020.

ROBINSON, David. Oil and gas: Treatment and discharge of produced waters onshore. **Filtration + Separation**, [S. l.], v. 50, n. 3, p. 40–46, 2013 b. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(13\)70129-0](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(13)70129-0). Acesso em: 19 set. 2020.

ROBINSON, David. Oil and gas: Treatment of produced waters for injection and reinjection. **Filtration + Separation**, [S. l.], v. 50, n. 4, p. 36–43, 2013 c. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(13\)70168-X](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(13)70168-X). Acesso em: 19 set. 2020.

RØE UTVIK, Toril I. Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. **Chemosphere**, Bergen - NORWAY, v. 39, n. 15, p. 2593–2606, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00171-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00171-X). Acesso em: 4 set. 2020.

ROMÃO, Wanderson *et al.* Ageing of polyamide 11 used in the manufacture of flexible piping. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 114, n. 3, p. 1777–1783, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.30793>. Acesso em: 5 maio. 2022.

ROUQUEROL, F. *et al.* **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. Amsterdam: Academic Press, 2014.

ROWEN, John W.; BLAINE, R. L. Sorption of Nitrogen and Water Vapor on Textile Fibers. **Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 39, n. 12, p. 1659–1663, 1947. Disponível

em: <https://doi.org/10.1021/ie50456a029>. Acesso em: 11 fev. 2021.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1984.

RUTHVEN, Douglas M. Adsorption, Fundamentals. *In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2001. v. 1p. 582–617.

SALEH JAFER, Ali; HASSAN, Ali A. Removal of oil content in oilfield produced water using chemically modified kiwi peels as efficient low-cost adsorbent. **Journal of Physics: Conference Series**, Al Muthanna, Iraq, v. 1294, n. 5, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1294/5/052016>. Acesso em: 27 set. 2020.

SALEM, Vidal. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. 1. ed. São Paulo: Blucher, Golden Tecnologia, 2010.

SALIMPOUR ABKENAR, Samera; MALEK, Reza Mohammad Ali; MAZAHERI, Firouzmehr. Dye adsorption of cotton fabric grafted with PPI dendrimers: Isotherm and kinetic studies. **Journal of Environmental Management**, Tehran, Iran, v. 163, p. 53–61, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.003>. Acesso em: 19 set. 2020.

SAMANIPOUR, Saer *et al.* Concentration and Distribution of Naphthenic Acids in the Produced Water from Offshore Norwegian North Sea Oilfields. **Environmental Science and Technology**, Oslo, Norway, v. 54, n. 5, p. 2707–2714, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05784>

SCHABBACH, LUCIANA MACCARINI. **Utilização da espectrofotometria na caracterização e predição de cores de esmaltes cerâmicos monocromáticos opacos**. 2004. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/87182/210522.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 1 jun. 2022.

SENA, Ivane Marceley Nascimento. **Estudo de água produzida em poço de exploração de petróleo do recôncavo da bahia**. 2014. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECONCÂVO DA BAHIA, CRUZ DAS ALMAS, 2014. Disponível em: <http://www.repositoriodigital.ufrb.edu.br/handle/123456789/1029>. Acesso em: 8 dez. 2020.

SENAI-SP. **Beneficiamento têxtil**. 1. ed. São Paulo: Senai-SP, 2015.

SEO, Hyun Suk; KIM, Byung Hoon; KO, Yeong Mu. Fabrication of anodized titanium with immobilization of hyaluronic acid to improve biological performance. **Progress in Organic Coatings**, Gwangju - South Korea, v. 69, n. 1, p. 38–44, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.05.001>

SHAMEY, R.; ZHAO, X. **Modelling, Simulation and Control of the Dyeing Process**.

Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.

SIGMA-ALDRICH. **Cyclohexanecarboxylic acid**. Darmstadt, Germany: Merck, 2020.

SILVA, Élide Santos da. **Efluentes de 66 plataformas de produção de petróleo e gás natural, Bacia de Campos, Brasil: monitoramento, diagnóstico e avaliação de tendências**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://www.peamb.eng.uerj.br/trabalhosconclusao/2018/Peamb-2018-Elida-Santos-Silva.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2020.

SILVA FILHO, Dermeval Inêz da. **Processo da reinjeção da água produzida na recuperação secundária dos poços de petróleo de Catu/BA, para reduzir os riscos ambientais**. 2013. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental) - ESP - Cursos de Pós-Graduação Lato-Sensu - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2013. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4518/1/MD_GAMUNI_2014_2_32.pdf. Acesso em: 22 ago. 2020.

SILVA, Juliana P. *et al.* Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clay adsorbent. **Fuel Processing Technology**, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, v. 112, p. 57–63, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.033>. Acesso em: 3 fev. 2021.

SILVERSTEIN, Robert M. *et al.* **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 8. ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2019.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Spectrometric identification of Organic compounds**. 7. ed. Hoboken, N.J: WILEY, 2005.

SKAARE, B. Barman *et al.* Alteration of crude oils from the Troll area by biodegradation : Analysis of oil and water samples. **Organic Geochemistry**, Bergen - Norway, Potsdam - Germany, v. 38, n. 11, p. 1865–1883, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.07.007>. Acesso em: 21 jul. 2020.

SKOOG, Douglas *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução Robson Mendes Matos. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SMITH, Brian C. **Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SPEIGHT, James G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 5. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes**. 2. ed. Cambridge - EUA, Oxford - UK: Elsevier, 2020.

SREENIVASA MURTHY, H. V. **Introduction to Textile Fibres**. New Delhi, India: WPI Publishing, 2016.

STATISTA. **Leading cotton producing countries worldwide in 2019/2020**. [s. l.], 2020. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/263055/cotton-production-worldwide-by-top-countries/>. Acesso em: 14 jan. 2021.

STIEGELMAIER, Ederson *et al.* Método de quantificação do residual de ácido naftênico em água produzida sintética após adsorção com fibra têxtil. **Brazilian Journal of Development**, Florianópolis – SC, v. 6, n. 12, p. 97527–97543, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n12-299>

SU, Chang *et al.* Glutathione enables full utilization of wool wastes for keratin production and wastewater decolorization. **Journal of Cleaner Production**, Wuxi, China; Lyngby, Denmark, v. 270, p. 122092, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122092>. Acesso em: 19 set. 2020.

SUZAWA, Toshiro; SAITO, Tomoyuki. Studies of the ζ -Potential of Natural and Synthetic Fibers in Dye Solutions. XVIII. ζ -Potential and Surface Dyeability of Heat-Set Nylon 6 Fiber in an Acid Dye Solution. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Senda-machi, Hiroshima, v. 41, n. 3, p. 539–542, 1968. Disponível em: <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.539>. Acesso em: 17 fev. 2017.

SVOBODA, Miroslav; SCHNEIDER, Bohdan; ŠTOKR, Jan. Infrared spectroscopic study of the products of thermal degradation of polyamides in inert atmosphere. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, [S. l.], v. 56, n. 7, p. 1461–1476, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1135/cccc19911461>. Acesso em: 13 maio. 2022.

TERRENS, G. W.; TAIT, R. D. Monitoring Ocean Concentrations of Aromatic Hydrocarbons from Produced Formation Water Discharges to Bass Strait, Australia. *In*: 1996, New Orleans - Louisiana. **Proceedings of SPE Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production Conference**. New Orleans - Louisiana: Society of Petroleum Engineers, 1996. p. 739–747. Disponível em: <https://doi.org/10.2523/36033-MS>. Acesso em: 4 ago. 2020.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamento de engenharia de petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciencia, 2001.

THOMAS, K. V. *et al.* Effect-Directed Identification of Naphthenic Acids As Important in Vitro Xeno-Estrogens and Anti-Androgens in North Sea Offshore Produced Water Discharges. **Environmental Science & Technology**, Oslo - Norway, Lowestof - United Kingdom, v. 43, n. 21, p. 8066–8071, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es9014212>. Acesso em: 4 set. 2020.

THOMAS, W. John; CRITTENDEN, Barry. **Adsorption Technology and Design**. 1. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, Boynton Beach - FL - USA, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>. Acesso em: 22 set. 2020.

TIEN, CHI. **Introduction to adsorption: Basics, Analysis, and Applications**. 1. ed.

Amsterdam - Netherlands: Elsevier, 2019.

TING, Teo Ming *et al.* Selective removal of boron from industrial wastewater containing high concentration of ammonia by radiation grafted fibrous adsorbent in fixed bed column. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Selangor, Malaysia, v. 9, n. 1, p. 104993, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104993>. Acesso em: 25 jan. 2021.

TREYBAL, Robert E. **Mass-transfer operations**. 3. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1980.

VASANTHAN, N. Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 89, n. 3, p. 387–390, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed200398m>

VASANTHAN, N.; SALEM, D. R. FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, Princeton, New Jersey, v. 39, n. 5, p. 536–547, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010301\)39:5<536::AID-POLB1027>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010301)39:5<536::AID-POLB1027>3.0.CO;2-8)

VEERASINGAM, S. *et al.* Contributions of Fourier transform infrared spectroscopy in microplastic pollution research: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 51, n. 22, p. 2681–2743, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1807450>. Acesso em: 17 jun. 2022.

VEIL, John A. Produced Water Management Options and Technologies. *In*: LEE, Kenneth; NEFF, Jerry (org.). **Produced Water**. 1. ed. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 537–571.

VIDAL, Carla Bastos *et al.* Princípios básicos. *In*: NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* (org.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p. 13–22.

WAKELYN, Phillip J. *et al.* **Cotton Fiber Chemistry and Technology**. Boca Raton, London: CRC Press, 2006.

WALSH, John Michael. Produced-Water-Treating Systems: Comparison of North Sea and Deepwater Gulf of Mexico. **Oil and Gas Facilities**, San Antonio - Texas - USA, v. 4, n. 02, p. 073–086, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/159713-PA>. Acesso em: 19 set. 2020.

WALSH, John Michael; GEORGIE, Wally John. Produced Water Treating Systems - Comparison between North Sea and Deepwater Gulf of Mexico. *In*: 2012, San Antonio - Texas - USA. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. San Antonio - Texas - USA: Society of Petroleum Engineers, 2012. p. 3113–3132. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/159713-MS>. Acesso em: 19 set. 2020.

WANG, Kaojin *et al.* Advanced functional polymer materials. **Materials Chemistry Frontiers**, [S. l.], v. 4, n. 7, p. 1803–1915, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0qm00025f>

WANG, Lili *et al.* Preparation and selective adsorption of surface-imprinted microspheres based on hyperbranched polyamide–functionalized sodium alginate for the removal of Sb(III). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Hangzhou, China, v. 585, n. 928, p. 124106, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124106>. Acesso em: 19 set. 2020.

WANG, Xuechuan *et al.* Moderate hydrolysis of nylon 6 fabric with different acids. **Advanced Materials Research**, Xi'an - China, v. 331, p. 347–351, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.331.347>. Acesso em: 4 nov. 2021.

WARDMAN, Roger H. **An Introduction to Textile Coloration: Principles and Practice**. 1. ed. West Sussex, UK: Wiley, 2018.

WENZLICK, Madison; SIEFERT, Nicholas. Techno-economic analysis of converting oil & gas produced water into valuable resources. **Desalination**, Albany - USA, Pittsburgh - USA, v. 481, n. February, p. 114381, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114381>. Acesso em: 4 mar. 2020.

WORCH, Eckhard. **Adsorption Technology in Water Treatment**. 1. ed. Berlin; Boston: DE GRUYTER, 2012.

XU, Bin *et al.* Fabrication of micro-groove on the surface of cfrp to enhance the connection strength of composite part. **Polymers**, [S. l.], v. 13, n. 22, p. 1–13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13224039>

XU, Qijie *et al.* Improving the mechanical properties of polyamide 6-nanosilica nanocomposites by combining masterbatch technique with in situ polymerization. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 25, n. 7, p. 1218–1225, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140099>

YANG, Ming. Oil in Produced Water Analysis and Monitoring in the North Sea. *In*: 2006, San Antonio - Texas - USA. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. San Antonio - Texas - USA: Society of Petroleum Engineers, 2006. p. 3592–3599. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/102991-MS>. Acesso em: 4 set. 2020.

YANG, Ming. Measurement of Oil in Produced Water. *In*: LEE, Kenneth; NEFF, Jerry (org.). **Produced Water**. 1. ed. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 57–88.

YOU, Jhu-Lin *et al.* Utilizing a pH-responsive palladium nanocomposite to fabricate adhesion-enhanced and highly reliable copper coating on nylon 6 fabrics. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 15, p. 3983–3994, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.053>. Acesso em: 8 nov. 2021.

YOUNKER, Jessica M.; WALSH, Margaret E. Bench-scale investigation of an integrated adsorption-coagulation-dissolved air flotation process for produced water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Nova Scotia, Canada, v. 2, n. 1, p. 692–697, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.009>

YU, Deyou *et al.* Surface functionalization of cellulose with hyperbranched polyamide for efficient adsorption of organic dyes and heavy metals. **Journal of Cleaner Production**,

Hangzhou - China, v. 232, p. 774–783, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.024>. Acesso em: 19 set. 2020.

ZHA, Shangwen *et al.* Study of PVDF/Si-R hybrid hollow fiber membranes for removal of dissolved organics from produced water by membrane adsorption. **Separation and Purification Technology**, Socorro, United States, v. 163, p. 290–299, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.003>. Acesso em: 10 nov. 2020.

ZHENG, Xin *et al.* Ionic liquids incorporating polyamide 6: Miscibility and physical properties. **Polymers**, [S. l.], v. 10, n. 5, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym10050562>

ZOU, Lizhuang *et al.* Enthalpy of adsorption and isotherms for adsorption of naphthenic acid onto clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, Alberta, Canada, v. 190, n. 2, p. 472–475, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4898>