

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Sthéfany Zaida Silva do Amparo

**OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS E HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS A
BASE DE POLIACRILAMIDA: aplicações em controle de conformidade de
reservatórios de petróleo e remediação de corante e microplásticos**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.570

T. 716

Sthéfany Zaida Silva do Amparo

**OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS E HIDROGÉIS NANOCOMPÓSITOS A
BASE DE POLIACRILAMIDA: aplicações em controle de conformidade de
reservatórios de petróleo e remediação de corante e microplásticos**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Doutor(a) em Ciências - Química.

Orientador:

Prof^o Marcelo Machado Viana

Coorientadora:

Prof^a Glaura Goulart Silva

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

A526o
2023
T

Amparo, Sthéfany Zaida Silva do.
Obtenção de nanomateriais e hidrogéis nanocompósitos a base de poliacrilamida [manuscrito] : aplicações em controle de conformidade de reservatórios de petróleo e remediação de corante e microplásticos / Sthéfany Zaida Silva do Amparo. 2023.
179 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Marcelo Machado Viana.
Coorientadora: Glaura Goulart Silva.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 148-170.
Apêndices: f. 171-179.

1. Físico-química – Teses. 2. Nanocompósitos (Materiais) – Teses. 3. Hidrogéis – Teses. 4. Fotodegradação – Teses. 5. Adsorção – Teses. 6. Dióxido de titânio – Teses. 7. Nanotubos de carbono – Teses. 8. Óxido de grafeno – Teses. 9. Poliacrilamida – Teses. 10. Polipropileno – Teses. 11. Poliestireno – Teses. I. Viana, Marcelo Machado, Orientador. II. Silva, Glaura Goulart, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



"Obtenção de Nanomateriais e Hidrogéis Nanocompósitos a Base de Poliacrilamida: Aplicações em Controle de Conformidade de Reservatórios de Petróleo e Remediação de Corante e Microplásticos"

Sthéfany Zaida Silva do Amparo

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Marcelo Machado Viana - Orientador
UFMG

Profa. Glaura Goulart Silva - Coorientadora
UFMG

Profa. Maria Inês Bruno Tavares
IMA

Dra. Fernanda Garcia Cordeiro Tessarolli
Petrobrás

Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Prof. Thiago Teixeira Tasso
UFMG

Belo Horizonte, 31 de agosto de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 01/09/2023, às 09:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Teixeira Tasso, Professor do Magistério Superior**, em 01/09/2023, às 09:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Glaura Goulart Silva, Professora do Magistério Superior**, em 01/09/2023, às 10:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Inês Bruno Tavares, Usuária Externa**, em 01/09/2023, às 12:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernanda Garcia Cordeiro Tessarolli, Usuária Externa**, em 01/09/2023, às 12:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabiano Vargas Pereira, Professor do Magistério Superior**, em 02/09/2023, às 18:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2584917** e o código CRC **6A10F6F4**.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório 219/306 no Departamento de Química e no Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Machado Viana e coorientação da Profa. Dra. Glaura Goulart Silva.

AGRADECIMENTOS

Gratidão. Um sentimento que preencheu meu coração ao expressar essas palavras de agradecimento, relembrando a jornada para chegar até este momento.

Agradeço ao meu bom Deus pelo milagre da minha vida, por transformar o meu nada todos os dias... Agradeço pelas bênçãos derramadas sobre mim. Que este trabalho seja para honrar e glorificar o Seu santo nome.

Agradeço a Nossa Senhora, a São José e ao meu Anjo da Guarda. Obrigada por rogarem a Deus por mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Machado Viana sou muito grata. Muito obrigada por sua orientação, empenho, pelas discussões, aprendizado e ensinamentos. Muito obrigada pelo seu apoio, por todas as oportunidades, pela confiança em mim depositada e pela amizade.

À minha coorientadora Profa. Dra. Glaura Goulart Silva por todas as oportunidades, pelos incentivos, pelas conversas e ensinamentos que tanto me auxiliaram nas discussões, principalmente do XPS.

Aos meus pais, Maria das Graças e Ronaldo, por terem colocado nossos estudos em primeiro lugar, por terem sonhado tudo isso para mim e para os meus irmãos e pelo imenso apoio e exemplos de perseverança.

Aos meus amados irmãos, Lorena, Gabriel e Vitória. Pelo carinho, suporte, pelas orações, pelos incentivos. Por sempre estarem presentes quando eu mais precisava.

À minha tia Doralice, por ter trilhado o melhor caminho para o meu pai. Essa conquista também é sua.

À professora Dra. Cláudia, por sempre acreditar em mim. Por sempre comemorar as minhas conquistas como se fossem suas. Obrigada por ser um exemplo de pesquisadora e poder me espelhar em você. Obrigada pela sua amizade. Estendo esse agradecimento também à sua família.

À professora Dra. Meiriane por todos os ensinamentos que contribuíram tanto para a minha formação, pela amizade e por sempre me incentivar.

À professora Dra. Raquel Jacob por disponibilizar o seu tempo, por todas as conversas, pelo incentivo, pelos ensinamentos. Sou grata pelo tempo que passamos juntas.

A todos os colegas de laboratório do CTNano, sou grata pelo convívio, amizade, risadas e ajuda nos momentos difíceis. Em especial, à Laryssa, à Aline, à Débora e ao Caíque, por todo apoio, pela amizade, por sempre compartilharem comigo seus conhecimentos com tanta generosidade.

Aos alunos de iniciação científica Luciana, Henrique, Douglas, Ana Carolina e Maria Luiza que tanto contribuíram nas medidas, discussões e tanto me ensinaram com seus questionamentos. “Veio aí!”

À Marielle, Ana Caroline, Vinícius, Anne, Bárbara, Pedro, Nathália, Luisa, Renata e Aline pelas amizades e pelo apoio que vocês têm proporcionado.

Aos meus amigos *armys* (Marielle, Samuel e Keiliane) por tantos momentos de desconpressão e surtos, muito obrigada. 보라해!

Aos professores Dra. Tereza (UDESC) e Dr. Valmir (IFSC) pelas medidas de XPS.

À Dra Luiza de Lazzari pelo apoio com as caracterizações.

Aos professores da Universidade Federal de Minas Gerais que contribuíram para a minha formação durante todos os anos que fui aluna da instituição.

A todos que não menciono, mas que acreditaram e me apoiaram.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises lá executadas.

A todos os sistemas de fomento que tanto contribuíram para a minha formação.

Só nos resta confiar em Deus.

Confiar.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo geral a aplicação de nanomateriais em associação com matrizes poliméricas para contribuir com a diminuição do impacto ambiental em três linhas de atuação diferentes: i) fotodegradação de microplásticos (MPs); ii) hidrogéis para adsorção de corantes; iii) hidrogéis para recuperação avançada de petróleo (EOR). Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) foram obtidas em escala aumentada, visando a fotodegradação de microplásticos de polipropileno (PP) e de poliestireno (PS). A fotodegradação promoveu a formação de grupos carbonilas, mas também a reticulação dos MPs observados pelas análises térmicas. Portanto, estes resultados indicaram que reações simultâneas ocorrem na fotodegradação dos microplásticos. Os hidrogéis nanocompósitos à base de poliácridamida (PAM) foram reforçados com TiO_2 , nanotubos de carbono oxidado (NTC-ox) e óxido de grafeno (GO) visando as diferentes aplicações. A funcionalização por meio da aminação do GO com dietilenotetramina (DETA) assistida por micro-ondas foi realizada, seguida pela síntese dos hidrogéis nanocompósitos (GO-DETA/ PAM) para aplicação na adsorção de corantes. As folhas de GO-DETA obtidas desempenharam um papel importante como agente reticulante durante a polimerização da PAM para formar o nanocompósito GO-DETA /PAM que levou a uma capacidade de adsorção máxima de 205,4 mg g⁻¹. Ainda na linha de hidrogéis foram produzidas partículas pré-formadas de géis (PPG) nanocompósitos com TiO_2 , GO e NTC-ox sintetizados (0,1% m/m no monômero) via radiação micro-ondas e os hidrogéis foram avaliados quanto a sua aplicação em EOR. Os resultados da viscosidade aparente mostraram-se menores que 30 mPa.s a taxas de cisalhamento semelhantes aos de injeção do poço (< 300 s⁻¹) para quase todos os sistemas contendo 0,5%, 1,0% e 2,0% em massa de PPG em água salina, o que demonstra a viabilidade de sua aplicação em conformidade de reservatório de petróleo de alta salinidade, porém estudos adicionais são necessários. Podemos concluir que neste trabalho foi explorado o potencial da nanotecnologia em três campos associados a problemas ambientais com o desenvolvimento de pesquisa em todas as etapas necessárias, a saber: i) síntese otimizada do nanomaterial; ii) produção de material com incorporação do nanomaterial; iii) caracterização ampla dos componentes dos sistemas; iv) testes físico-químicos das propriedades de interesse, como adsorção, viscosidade e fotodegradação.

Palavras chaves: partículas pré-formadas de géis; plásticos; fotodegradação; adsorção; micro-ondas.

ABSTRACT

This work aims to apply nanomaterials in conjunction with polymeric matrices to contribute to reducing environmental impact in three different research lines: i) photodegradation of microplastics; ii) hydrogels for dye adsorption; iii) hydrogels for enhanced oil recovery (EOR). Titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles were scaled up for the photodegradation of polypropylene (PP) and polystyrene (PS) microplastics. Photodegradation led to the formation of carbonyl groups and cross-linking, as observed through thermal analysis. Thus, these results indicate that simultaneous reactions occur during microplastic photodegradation. Nanocomposite hydrogels based on polyacrylamide (PAM) were reinforced with TiO_2 , oxidized carbon nanotubes (CNT-ox), and graphene oxide (GO) for various applications. Functionalization through microwave-assisted GO amination with diethylenetriamine (DETA) was performed, followed by the synthesis of nanocomposite hydrogels (GO-DETA/PAM) for dye adsorption. GO-DETA sheets played a crucial role as a cross-linking agent during PAM polymerization, resulting in a maximum adsorption capacity of 205.4 mg g^{-1} . In the hydrogel line, pre-formed gel particles (PPG) were produced as nanocomposites with TiO_2 , GO, and CNT-ox synthesized (0.1% w/w in the monomer) via microwave radiation. These hydrogels were evaluated for their application in EOR. Apparent viscosity results showed values below $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ at shear rates similar to injection well conditions ($< 300 \text{ s}^{-1}$) for most systems containing 0.5%, 1.0%, and 2.0% PPG by mass in saline water, indicating their potential application in high-salinity reservoirs. However, further studies are required. In conclusion, this work explored the potential of nanotechnology in three fields related to environmental issues, encompassing research in all necessary stages: i) optimized nanomaterial synthesis; ii) material production incorporating nanomaterials; iii) comprehensive characterization of system components; iv) physicochemical testing of properties of interest, such as adsorption, viscosity, photodegradation, among others.

Keywords: preformed gel particles; plastics; photodegradation; adsorption; microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do TiO_2 na fase cristalina (a) rutilo e (b) anatásio.	31
Figura 2: Representação da formação de pares elétron / buraco em um semicondutor (TiO_2) absorvendo energia.	32
Figura 3: Estrutura e (a) grupos funcionais do óxido de grafeno e (b) do nanotubo de carbono oxidado.	34
Figura 4: Representação esquemática de diferentes estruturas poliméricas.	36
Figura 5: Representação esquemática (a) uma estrutura semicristalina e os (b) eventos térmicos de estruturas poliméricas amorfas, cristalinas e ou semicristalina.	38
Figura 6: Potenciais aplicações dos hidrogéis.	41
Figura 7: Diagrama esquemático do funcionamento dos géis de bloqueio para o controle de conformidade em reservatórios de petróleo.	45
Figura 8: Formação de microplásticos secundários a partir de macroplásticos.	48
Figura 9: Fonte de microplásticos secundários	49
Figura 10: Resumo das principais etapas da coleta até a identificação dos microplásticos.	51
Figura 11: Infográfico de frequência de artigos publicados sobre microplásticos nos registros do Web of Science entre os anos de 1986 e julho de 2023.	53
Figura 12: Representação esquemática dos mecanismos de sorção entre os contaminantes químicos e microplásticos.	55
Figura 13: Mecanismo da fotodegradação catalítica dos microplásticos.	60
Figura 14: (a) Processo de fotoionização; (b) Representação esquemática do processo XPS, onde, as duas linhas de baixo, representam as energias dos elétrons das camadas mais internas do átomo, e as duas linhas de cima, representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada.	65
Figura 15: Curvas de fluxo para fluidos. 1- Dilatante, 2- Newtoniano e 3- Pseudoplástico.	68
Figura 16: Esquema da resposta reológica de uma medição oscilatória com o módulo de armazenamento e módulo perda resultante.	70
Figura 17: Esquema proposto para compreensão dos processos e aplicações realizados neste documento.	74
Figura 18: Esquema da síntese das nanopartículas de dióxido de titânio	76
Figura 19: Hidrogéis obtidos por meio da síntese assistida por micro-ondas.	77

Figura 20: Metodologia da produção dos microplásticos	79
Figura 21: Projeto da câmara ultravioleta-visível para condução dos experimentos de fotodegradação dos microplásticos.....	79
Figura 22: Esquema experimental utilizado neste trabalho para a degradação fotocatalítica de MPs de PS e PP.	81
Figura 23: Resumos das principais características observadas para os materiais GO e NTC-ox.	87
Figura 24: a) Espectro de absorção na região do infravermelho e b) espectro de espalhamento Raman adquirido com laser de 532 nm e potência de 1mW para TiO ₂	89
Figura 25: (a) Difratoograma de raios-X das amostras de TiO ₂ na fase cristalina anatásio e (b e c) espectros de reflectância difusa UV-Vis (função modificada de Kubelka-Munk) em função da energia para as nanopartículas de TiO ₂	90
Figura 26: Curvas de (a) TGA e (b) DTG para as amostras de TiO ₂	91
Figura 27: (a, b e c) Micrografias de MET, (d, e e f) histogramas de distribuição de tamanho, (g, h e i) micrografias de alta resolução e (j, k e l) padrão de difração de elétrons para as amostras SA-Ti6, SA-Ti25 e SA-Ti50.	93
Figura 28: Isoterma de adsorção/dessorção para as amostras (a) SA-Ti6, (b) SA-Ti25 e (c) SA-Ti50 de TiO ₂ nanoparticuladas.	95
Figura 29: Lâmpadas e condições experimentais realizadas nos experimentos fotocatalíticos de fotodegradação do microplásticos de PP e PS.	97
Figura 30: Unidade de repetição do polímero polipropileno.	98
Figura 31: (a-c) Imagens de microscopia ótica dos MPs de PP produzidos e (d-f) histograma dos tamanhos T1, T2 e T3.	99
Figura 32: Espectros de FT-IR do (a) polipropileno puro e após a fotodegradação sob (b) lâmpada UVA, (c) lâmpada UVC e (d) lâmpada LED.....	100
Figura 33: Possível mecanismo de fotodegradação do PP envolvendo oxidação de radicais livres. Setas pretas e marrons envolvem etapas da Rota 1 e 2, a foto-oxidação; Setas rosas envolvem etapas da Rota 3, reticulação.	101
Figura 34: Índice de carbonila das amostras de MPs de PP expostas a diferentes lâmpadas: (a) lâmpada UVA, (b) lâmpada UVC e (c) lâmpada LED.....	103
Figura 35: Curvas termogravimétricas das amostras de MPs de PP puro (a) e (e) e PP expostas a diferentes lâmpadas: (b e f) lâmpada UVA, (c e g) lâmpada UVC e (d e h) lâmpada LED, realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹	105

Figura 36: Potencial Zeta dos microplásticos de PP puro e PP fotodegradados após a fotodegradação em diferentes pH.	107
Figura 37: Unidade de repetição química do polímero poliestireno.	108
Figura 38: (a-c) Imagens de microscopia ótica dos MPs de PP produzidos e (d-f) histograma dos tamanhos T1, T2 e T3.	109
Figura 39: Espectros de FT-IR do (a) poliestireno puro e após a fotodegradação sob (b) lâmpada UVA, (c) lâmpada UVC e (d) lâmpada LED.	110
Figura 40: Curvas de termogravimétricas das amostras de MPs de PS puro (a) e (e) e PS expostas a diferentes lâmpadas: (b e f) lâmpada UVA, (c e g) lâmpada UVC e (d e h) lâmpada LED, realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	112
Figura 41: Potencial Zeta dos microplásticos de PS puro e PS fotodegradados após a fotodegradação em diferentes pH.	113
Figura 42: Esquema do procedimento geral para a modificação de GO com DETA (etapa 1) e polimerização in-situ assistida por micro-ondas de GO-DETA para formar GO-DETA/PAM (etapa 2).	114
Figura 43: (a) Curvas TGA e (b) DTG das amostras GO, GO-DETA, PAM e GO-DETA/PAM.	115
Figura 44: Micrografias dos materiais precursores grafíticos. Imagens MEV e MET de (a e d) grafite (b e e) GO e (c e f) GO-DETA, respectivamente.	116
Figura 45: (a) Curvas DSC. Imagens MEV para (b) PAM e (c) GO-DETA/PAM. ...	116
Figura 46: (a) Composição química obtida do espectro de levantamento XPS das amostras GO, GO-DETA e GO-DETA/PAM. Picos XPS N 1s deconvoluídos de (b) amostras GO-DETA e (c) GO-DETA/PAM.	117
Figura 47: Taxa de intumescimento em função do tempo para os hidrogéis de PAM e GO-DETA/PAM em (a) água deionizada e (b) salmoura API a 25°C	118
Figura 48: (a) Gráfico de concentração de adsorção de azul de metileno (MB) de PAM, dispersão de GO-DETA e GO-DETA/PAM. (b) Fotografias de MB após adsorção por PAM, GO e GO-DETA/PAM. (c) Quantidade adsorvida e ajuste cinético de pseudo-segunda ordem para a amostra.	120
Figura 49: Fotografias e micrografias de MEV dos hidrogéis (a, e) PAM, (b, d) PAM-GO, (c, f) PAM-NTC-ox e (d, g) PAM-TiO ₂	122
Figura 50: (a) Curvas TGA e (b) DTG de amostras PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO ₂	124

Figura 51: (a) Espectro de absorção na região do infravermelho dos hidrogéis e b) espectro de espalhamento Raman dos hidrogéis adquirido com laser de 447 nm e potência de 1mW.	125
Figura 52: Espectro de levantamento XPS para hidrogéis PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO ₂ .	127
Figura 53: Espectros de nível central XPS de (a-d) C1 s, (e-h) O1 s e (i-l) para (a, e, i) PAM, (b, f, j) PAM-GO e (c, g, k) PAM-NTC-ox e (d, h, l) PAM-TiO ₂ hidrogéis.	129
Figura 54: Curvas de módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em função da tensão de deformação (%) para PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO ₂ .	132
Figura 55: Imagens dos (a) PPG PAM e (b) R-PPG PAM-GO, (c) R-PPG PAM-NTC-ox e (d) R-PPG PAM-TiO ₂ secos e liofilizados.	134
Figura 56: Taxa de intumescimento para PAM PPG, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO ₂ R-PPG em água salina FI (0,6) a (a) 25 °C e (b) 70 °C.	135
Figura 57: Microscopia óptica de hidrogéis de partículas pré-formadas em água salina (FI 0,6) a 25 °C obtidas no modo de campo claro em 0 h (a-d) e após 2 h (i-l). Análise de tamanho de PPG e R-PPGs antes e depois do inchaço (e-h e m-p). Amostras de PAM PPG (a, e, i e m), PAM-GO R-PPG (b, f, j e n), PAM-NTC-ox R-PPG (c, g, k e o) e PAM-TiO ₂ R-PPG (d, h, l e p).	136
Figura 58: Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para solução salina contendo 0,5%, 1,0%, 2,0% e 3,0% em massa de PAM PPG, PAM-GO R-PPG, PAM-NTC-ox R-PPG e PAM-TiO ₂ R-PPG.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações de microplásticos em distintos ecossistemas ao redor do mundo e no território brasileiro.....	52
Tabela 2: Concentrações de contaminantes adsorvidos na superfície de microplásticos.	57
Tabela 3: Sumário de trabalhos que abordam a fotocatalise de microplásticos.	63
Tabela 4: Proporção em volume do precursor de $TiCl_4$ para o aumento de escala das nanopartículas de TiO_2	76
Tabela 5: Rotas para a síntese de hidrogel realizadas em dois reatores microondas diferentes.	78
Tabela 6: Composição da água salina utilizada nos ensaios de controle de conformidade.	85
Tabela 7: Valores de massas, rendimentos, tamanho médio do cristalito e valores de banda de energia proibida obtidos para as nanopartículas de TiO_2 pelo aumento de escala de produção.	88
Tabela 8: Indexação dos anéis de difração para as amostras SA-Ti6, SA-Ti25 e SA-Ti50.	93
Tabela 9: Parâmetros do método BET para as amostras SA-Ti6, SA-Ti25 e SA-Ti50.	95
Tabela 10: Energia de ligação e porcentagem atômica dos compostos de N1 s para GO-DETA e GO-DETA/PAM.....	118
Tabela 11: Composição elementar para as amostras de PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM- TiO_2	124
Tabela 12: Energia de ligação e porcentagem de compostos dos espectros C1 s, O1 s e N1 s XPS para hidrogéis PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM- TiO_2	130
Tabela 13: Valores dos módulos de armazenamento e de perda a 0,1% de tensão, dos valores de ponto de quebra e da razão de G''/G' para os hidrogéis formados.	132
Tabela 14: Valores de viscosidade aparente obtidos para as dispersões contendo 0,5%, 1,0%, 2,0% e 3% em massa de PPGs em taxas de cisalhamento de aproximadamente 70, 100, 200 e 300 s^{-1}	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR – Reflectância Total Atenuada

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CI – Índice de carbonila

CHNS-O – Análise Elementar

CTNano – Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno

DDT – Diclorodifeniltricloroetano

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EOR – Recuperação avançada de petróleo (do inglês *Enhanced Oil Recovery*)

FT-IR – Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier

GO – Óxido de grafeno

H₁ – Hipótese um

H₂ – Hipótese dois

H₂O – Água

H₃ – Hipótese três

H₄ – Hipótese quatro

HCH – Hexaclorociclohexano

HDPE – Polietileno de alta densidade

K-M – Método Kubelka-Munk

LCA – Avaliação do ciclo de vida

LDPE – Polietileno de baixa densidade

LVE – Região viscoelástica linear

MDF – *Medium Density Fiberboard*

MO – Microscopia Óptica

MP – Microplástico

MW – Micro-ondas

NP – Nanoplástico

NTC – Nanotubos de carbono

NTC-ox – Nanotubos de carbono oxidado

PA – Poliamida

PAH – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PAM – Poliacrilamida

PBDE – Difenil éteres polibromados

PCB – Bifenil policlorado

PE – Polietileno

PEL – *Probable Effect Level*

PEI – Polietilenoimina

PET – Politereftalato de etileno

PP – Polipropileno

PPG – Géis de partículas pré-formadas

PUR – Poliuretano

PVC – Policloreto de vinila

POPs – Poluentes orgânicos persistentes

ONU – Organização das Nações Unidas

DRS – Reflectância Difusa

R-PPG – Géis de partículas pré-formadas reforçadas

ROS – Espécies reativas de oxigênio

TDS – Sais totais dissolvidos

TEL – *Threshold Effect Level*

TETA – Trietilenotetramina

TGA – Análise térmogravimétrica

Tc – Temperatura de cristalização

Tg – Transição vítrea

Tm – Temperatura de fusão

TiO₂ – Dióxido de titânio

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

LISTA DE PUBLICAÇÕES, CONGRESSOS, COORIENTAÇÕES, BANCAS E PRÊMIOS

- ❖ do Amparo, S. Z., de Vasconcelos, C. K., Almeida, A. I., Sena, L. E., Lima, M. C., Medeiros, F. S., ... & Viana, M. M. (2022). Microwave-assisted synthesis of PAM preformed particle gels reinforced with carbon nanomaterials for conformance control in oil recovery. *Fuel*, 330, 125650. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125650>;
- ❖ do Amparo, S. Z., Carvalho, L. D. O., Silva, G. G., & Viana, M. M. (2023). Microplastics as contaminants in the Brazilian environment: an updated review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(12), 1414. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-023-12011-0>;
- ❖ Viana, M. M., do Amparo, S. Z., Lima, M. C., Lopes, R. C., Vasconcelos, C. K., Caliman, V., & Silva, G. G. (2020). Microwave-assisted synthesis of polyacrylamide-aminated graphene oxide hybrid hydrogel with improved adsorption properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104415. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104415>;
- ❖ Filizzola, A. B., Pereira, J. L., dos Santos, P. R., Medeiros, F. D. S., do Amparo, S. Z., de Vasconcelos, C. K., & Silva, G. G. (2023). Enhanced wear resistance of epoxy coatings on steel using graphene oxide. *Journal of Coatings Technology and Research*, 1-14. DOI: [10.1007/s11998-023-00811-5](https://doi.org/10.1007/s11998-023-00811-5);
- ❖ Prêmio de melhor apresentação oral do Symposium H - Nanomaterials R&D in Upstream Oil and Gas no XIX Encontro Brasileiro da MRS, realizado online, de 30 de agosto a 03 de setembro de 2021 pelo trabalho “Microwave-assisted synthesis of reinforced polyacrylamide preformed particle gels for enhanced oil recovery”, apresentado por Sthéfany Zaida Silva do Amparo e tendo como autores Sthéfany Zaida Silva do Amparo, Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos, Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida, Laryssa EB Sena, Glaura Goulart Silva e Marcelo Machado Viana;
- ❖ Coorientação do Trabalho de Conclusão de Curso do aluno Hélio Milito Martins de Amorim Neto, intitulado “Efeitos da radiação gama na degradação de microplásticos de policloreto de vinila: um estudo experimental integrado à divulgação científica” avaliado no dia 04 do mês de julho de 2023;
- ❖ Apresentação na forma oral e na forma de pôster por Sthéfany Zaida Silva Do Amparo do trabalho “Microwave-assisted synthesis of reinforced polyacrylamide preformed particle gels for enhanced oil recovery”, tendo como autores Sthéfany Zaida Silva Do Amparo, Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos, Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida, Laryssa E. B. Sena,

Glaura Goulart Silva e Marcelo Machado Viana no XIX Encontro Brasileiro da MRS, realizado online, de 30 de agosto a 03 de setembro de 2021;

❖ Apresentação na forma oral e na forma de pôster por Sthéfany Zaida Silva Do Amparo do trabalho “Photocatalytic degradation of polypropylene microplastics using titanium dioxide nanoparticles”, tendo como autores Sthéfany Zaida Silva Do Amparo, Maria L. F. de Amorim, Glaura G. Silva e Marcelo M. Viana no 35º Encontro Regional da SBQ-MG realizado nos dias 20 a 22 de outubro de 2023 em Lavras;

❖ Apresentação na forma de pôster por Marcelo Machado Viana do trabalho “Microwave-assisted synthesis of polyacrylamide preformed particle gels reinforced with carbon nanomaterials for conformance control”, tendo como autores Sthéfany Zaida Silva Do Amparo, Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos, Aline Ingrid Alves dos Reis Almeida, Laryssa E. B. Sena, Glaura Goulart e Silva Marcelo Machado Viana no 46ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2023, de 28 a 31 de maio de 2023;

❖ Participação na Banca Examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso do aluno de graduação em Bacharelado em Química / UFMG de Hélio Milito Martins de Amorim Neto, “Efeitos da radiação gama na degradação de microplásticos de policloreto de vinila: um estudo experimental integrado à divulgação científica” avaliado no dia 04 do mês de julho de 2023;

❖ Participação na Banca Examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso da aluna de graduação em Bacharelado em Química / UFMG de Luísa Nagyidai Viau, intitulado “Estudo sobre a aplicação do óxido de grafeno e seus derivados como adsorventes para remoção de fármacos e produtos de higiene pessoal (PPCPs) em meio aquoso”, realizada de forma remota em 12/03/2021;

❖ Participação na Banca Examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso da aluna de graduação em Química / UFMG de Keiliane Silva dos Santos, intitulado “Uso de nanotubos de carbono para remoção dos contaminantes emergentes ambientais 17 α -etinilestradiol, acetaminofeno e atrazina”, realizada de forma remota em 16/02/2022.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	24
1.1 Hipóteses.....	28
1.2 Estrutura do documento	28
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1 Nanopartículas de dióxido de titânio	30
2.2 Nanomateriais de carbono	34
2.3 Hidrogéis e seus Nanocompósitos	35
2.3.1 Adsorção de corantes.....	42
2.3.2 Recuperação avançada de petróleo.....	44
2.4 Microplásticos.....	47
2.5 Referencial Teórico.....	65
2.5.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.....	65
2.5.2 Reologia.....	67
CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS	72
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.1 Nanopartículas de dióxido de titânio	75
4.2 Funcionalização do óxido de grafeno com DETA.....	76
4.3 Síntese dos hidrogéis	77
4.3.1 Preparo das partículas pré-formada de géis.....	78
4.4 Microplásticos.....	78
4.5 Fotodegradação dos microplásticos	79
4.6 Caracterização dos materiais	81
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
5.1 Nanopartículas de dióxido de titânio	88
5.2 Fotodegradação de microplásticos.....	96
5.2.1 Polipropileno.....	97

5.2.2 Poliestireno.....	108
5.3 Hidrogéis visando a adsorção de corantes	113
5.4 Hidrogéis visando o controle de conformidade	121
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	144
CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS FUTURAS	147
REFERÊNCIAS	148
APÊNDICE A - Nanomateriais de carbono	171
Óxido de grafeno (GO)	171
Nanotubos de carbono (NTC)	173
APÊNDICE B – Câmara UV.....	178

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea enfrenta uma série de desafios complexos e muitas vezes interconectados. Objetivos de desenvolvimento sustentáveis (ODS) propostos na cúpula da organização das Nações Unidas (ONU) são um apelo global à ação para trilhar caminhos que visam a sustentabilidade e que nos auxiliem frente aos desafios contemporâneos (FUND, 2015). Dentre os ODS podemos citar o objetivo 6 (Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos) e o 7 (Assegurar o acesso confiável, sustentável, moderno e a preço acessível à energia para todas e todos) que se destacam pela procura da gestão e tratamento da água e pela eficiência energética e tecnologias de combustíveis fósseis avançadas, respectivamente.

Desta forma, embora seja reconhecido que a transição para fontes renováveis e limpas seja fundamental, especialistas estimam que ainda seremos dependentes dos combustíveis fósseis pelos próximos 50 anos exigindo uma aplicação agressiva de outras alternativas de energias renováveis e grandes mudanças no estilo de vida nos países desenvolvidos (Holechek et al., 2022). Nesse contexto, é crucial maximizar o aproveitamento dos poços de petróleo e gás existentes, utilizando tecnologias avançadas para extrair esses recursos de forma eficiente e minimizando os impactos ambientais. Assim a recuperação avançada de petróleo, por sua vez, é uma técnica que visa auxiliar na extração de petróleo em poços de reservatórios que já foram explorados, mas que ainda possuem uma quantidade significativa de óleo remanescente. A grande produção de água em poços petrolíferos pode ser considerado um dos grandes desafios dessa indústria uma vez que ocasiona custos elevados e até o fechamento do poço (Mendes et al., 2019).

A remediação ambiental é uma das ações de intervenção que busca restaurar áreas degradadas por ação humana ou por fenômenos naturais. Entre os principais desafios enfrentados pela remediação ambiental estão os contaminantes emergentes lançados a corpos hídricos com pouca ou nenhuma regulamentação, que são substâncias químicas que apresentam riscos para a saúde humana e para o meio ambiente, mas ainda não são ou são mal regulamentados por leis ambientais (Guillen, 2022). Podemos citar os microplásticos, corantes, pesticidas, fármacos, entre outros como contaminantes emergentes (Hou et al., 2018a).

A procura por materiais tecnológicos capazes de suprir as demandas desafiadoras visando melhorar a qualidade de vida da sociedade e a manutenção do meio ambiente é

fundamental diante das implicações do crescimento populacional e do avanço industrial e tecnológico. Materiais nanoestruturados são objeto de grande interesse para a indústria tecnológica, uma vez que apresentam propriedades físicas e químicas únicas e altamente desejáveis. Podemos citar alguns materiais nanoestruturados como a argila, sílica, o óxido de grafeno, nanotubos de carbono e o dióxido de titânio (Jeevanandam et al., 2018).

Dentre os materiais nanoestruturados, destacam-se o óxido de grafeno (GO) que é um material bidimensional formado por folhas de carbono em arranjo hexagonal abrangendo grupos funcionais oxigenados, como hidroxilas, carboxilas e carbonilas em sua estrutura (de Oliveira et al., 2018a), apresentando propriedades mecânicas importantes como módulo de Young elevado - 1 TPa e condutividade térmica (5000 W/m.K, mais de dez vezes maior que a do aço) (Khan et al., 2022). Além disso, os nanotubos de carbono em sua forma oxidada (NTC-ox) com diâmetro na dimensão nanométrica e contém grupos hidroxila, epóxido e carboxila em sua superfície, exibindo também importantes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (módulo de Young entre 640 GPa - 1 TPa, resistência à tração de 150 GPa – 180 GPa e condutividade térmica teórica de 6000 W/m.K) (Coleman et al., 2006; Ibrahim, 2013a). Outro nanomaterial é o dióxido de titânio (TiO₂), sólido cerâmico, semicondutor que apresenta propriedades como baixa toxicidade, resistência à corrosão, baixo custo, entre outras (Banerjee et al., 2015a). Neste contexto, com base nessas propriedades apresentadas, essas nanoestruturas podem ser inseridas em diferentes matrizes, tornando-as excelentes candidatos para aplicações reais que visem a melhora da qualidade de vida da sociedade e a preservação do meio ambiente, como na remoção de contaminantes citadas anteriormente.

Nesse sentido, os hidrogéis são redes poliméricas reticuladas que têm chamado bastante atenção devido à sua alta capacidade de absorção de água e por suas propriedades, como: alta taxa de difusão para solutos, elevada transparência, boa biocompatibilidade, entre outras propriedades (Z. Wu et al., 2022). Essas propriedades os tornam fortes candidatos em aplicações na remediação ambiental, na medicina, na recuperação avançada de petróleo, entre outras (Hou et al., 2018b). No entanto, os hidrogéis convencionais formados por reticuladores orgânicos são geralmente instáveis em suas propriedades mecânicas e em sua estrutura devido à distribuição irregular dos pontos de reticulação e a ampla distribuição dos comprimentos da cadeia reticulada limitando seu desempenho em algumas aplicações (T. Chen et al., 2018). Os hidrogéis nanocompósitos podem ser uma excelente alternativa para suprir esses desafios, pois a incorporação de

materiais nanoestruturados pode atuar como reticuladores e conseqüentemente melhorar a performance desses materiais no que tange as propriedades mecânicas e térmicas do polímero matriz (T. Chen et al., 2018).

As aplicações dos hidrogéis são diversas, incluindo a recuperação avançada de petróleo, mais precisamente o controle de conformidade, que é descrito como um tratamento de diminuição da permeabilidade aumentando o fluxo do óleo, com o objetivo de aprimorar a produtividade do poço (Sydansk & Romero-Zern, n.d.). Polímeros têm sido utilizados em poços de petróleo atuando como bloqueio de zonas de alta permeabilidade, aumentando a taxa de varredura do poço e assim elevando a produção de petróleo (Bai et al., 2015a).

Já as aplicações de polímeros na remediação ambiental podem variar no tipo de contaminante e consiste em métodos que envolvem a tecnologia de membranas, a transferência de massa, entre outros para a recuperação de produtos farmacêuticos, metais pesados, pesticidas, produtos industriais / domésticos, tensoativos e aditivos / solventes industriais lançados em efluentes (Vaz Jr, 2018).

Adicionalmente a esse contexto, a poluição plástica também chama a atenção e pode ser apontada como o desafio ambiental deste século. Estima-se que a produção global de plásticos tenha crescido significativamente nos últimos anos, de 1,5 milhão de toneladas em 1950 para 370 milhões de toneladas em 2019 (PlasticsEurope, 2020). Já o montante de resíduos plásticos no meio ambiente variou de 4,8 a 12,7 milhões de toneladas no ano de 2010, prevendo um aumento significativo para 28,0 milhões de toneladas em 2025 (Jambeck et al., 2015; World Economic Forum, 2016). Dependendo do grau de exposição dos plásticos no meio ambiente e conseqüentemente a sua decomposição, esses resíduos plásticos são classificados de acordo com sua escala: macrolásticos, mesoplásticos, microplásticos e nanoplásticos (M. Shen et al., 2019).

Os microplásticos (MPs) têm baixa densidade relativa, portanto, podem percorrer grandes distâncias a partir do seu local de origem. Os MPs podem atuar como vetores de contaminantes e podem causar impactos ao meio ambiente e à biodiversidade (Andrady, 2017; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Lithner et al., 2011). Alguns estudos na literatura relatam a presença de MPs nos mais diversos ambientes como no ar (Bergmann et al., 2017), no solo (Bläsing & Amelung, 2018) e em ambientes aquáticos como marinho e de água doce (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Koelmans et al., 2019). O consumo de microplásticos por

humanos também tem sido documentado e doenças cardiovasculares, câncer, doenças respiratórias, entre outras patologias podem ser citadas como principais impactos da exposição desses detritos à saúde humana (Karbalaei et al., 2018a).

Diante disso, medidas para mitigar o impacto dessas micropartículas no meio ambiente englobam em sua maioria estratégias de reciclagem, reeducação, reutilização e redução do uso de plásticos (Stock et al., 2020). Por consequência, se faz necessário pesquisas e a implementação de estratégias inovadoras e voltadas para a sustentabilidade na mitigação de MPs. Dentre as principais metodologias relatadas na literatura para a remoção dessas partículas do meio ambiente podemos citar a filtração, o peneiramento, a separação por densidade, separação magnética e eletrostática, a eletrocoagulação, a digestão biológica e química, fotocatálise, entre outras.

A fotocatálise consiste em reações químicas que ocorrem na presença de um catalisador e na presença de luz podendo até proporcionar a mineralização completa de poluentes orgânicos (POPs) como os MPs e corantes (Ameta et al., 2018). Esse método consiste em um processo de oxirredução mediado por radiação em que os semicondutores excitados formam pares de elétron-buraco podendo assim formar espécies reativas como radicais hidroxilas capazes de oxidar espécies orgânicas (Baccaro et al., 2019). Materiais nanoestruturados surgem como alternativas promissoras na fotocatálise devido a sua alta área de superfície e excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas em comparação a outros materiais.

É importante ressaltar a sólida autonomia e expertise no estudo e manipulação de nanomateriais de carbono, bem como com dióxido de titânio pelo grupo de pesquisa ao qual esse trabalho foi realizado. Essa autonomia é resultado de anos de dedicação e nos permite explorar novas metodologias e estratégias de síntese, caracterização e funcionalização desses nanomateriais, visando obter resultados inovadores e relevantes.

Desta forma, neste projeto é proposto a obtenção de dióxido de titânio para fotodegradação de microplásticos e a sua aplicação e de nanomateriais de carbono como óxido de grafeno e nanotubos de carbono oxidado para a formação de hidrogéis de poliacrilamida visando aplicações no controle de conformidade e recuperação ambiental, e na adsorção do corante azul de metileno.

1.1 Hipóteses

Partindo da premissa de que é possível sintetizar e promover o aumento de escala laboratorial para piloto da produção das nanopartículas de TiO_2 e a sintetizar hidrogéis de poliacrilamida nanocompósito (TiO_2 , GO, NTC-ox) foram formuladas as seguintes hipóteses para o presente estudo:

H₁ – As nanopartículas de TiO_2 sintetizadas podem promover a degradação fotocatalítica dos microplásticos PS e PP.

H₂ – Dadas as interações suficientemente fortes entre os materiais envolvidos na síntese dos hidrogéis de poliacrilamida nanocompósitos (TiO_2 , GO, NTC-ox), hidrogéis nanocompósitos estáveis com integridade estrutural nas condições de aplicações estudadas poderão ser produzidos.

H₃ – Os hidrogéis nanocompósitos podem adsorver contaminantes emergentes, como o corante azul de metileno.

H₄ – Os hidrogéis nanocompósitos são adequados para injeção em poços petrolíferos.

1.2 Estrutura do documento

Este documento está estruturado em cinco capítulos, sendo o primeiro referente a introdução sobre o tema do projeto, hipótese e objetivos. No segundo capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica referente aos materiais nanoestruturados, aos hidrogéis e suas diferentes aplicações (controle de conformidade e a adsorção de corantes), aos microplásticos e a fotodegradação desses poluentes. É apresentado também um referencial teórico das principais técnicas utilizadas nesse projeto. No capítulo 3, são apresentadas as metodologias e técnicas utilizadas neste trabalho, evidenciando as informações relevantes para os experimentos realizados. No capítulo 4 são exibidos os resultados alcançados a partir do uso dos nanomateriais na fotodegradação de MPs, no controle de conformidade e na adsorção do corante azul de metileno. Por fim, o último capítulo traz as considerações obtidas pelos resultados alcançados e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanopartículas de dióxido de titânio

O dióxido de titânio, sólido cerâmico branco, é um semicondutor e apresenta propriedades físicas e químicas que o tornam um material promissor em áreas como a Química dos Materiais (Banerjee et al., 2015a). Esse nanomaterial apresenta propriedades como resistência à corrosão, boa fotoestabilidade, possui uma banda de energia proibida entre 3,0 e 3,2 eV e baixo custo, o tornando o candidato ideal para as mais diversas aplicações (Ani et al., 2018). Dentre as aplicações usuais podemos citar a indústria farmacêutica / cosméticos, de pigmentos, alimentos, revestimentos, tintas, têxteis, embalagens e principalmente em aplicações fotocatalíticas como a fotodegradação de poluentes orgânicos (F. Wu et al., 2019a; Xing et al., 2018). Diante das diversas aplicações, o mercado global do TiO_2 foi avaliado em mais de US \$18,82 bilhões no ano de 2022 com uma taxa de crescimento anual de 6,3% de 2023 a 2030 (Grand View Research, 2021), evidenciando a sua importância.

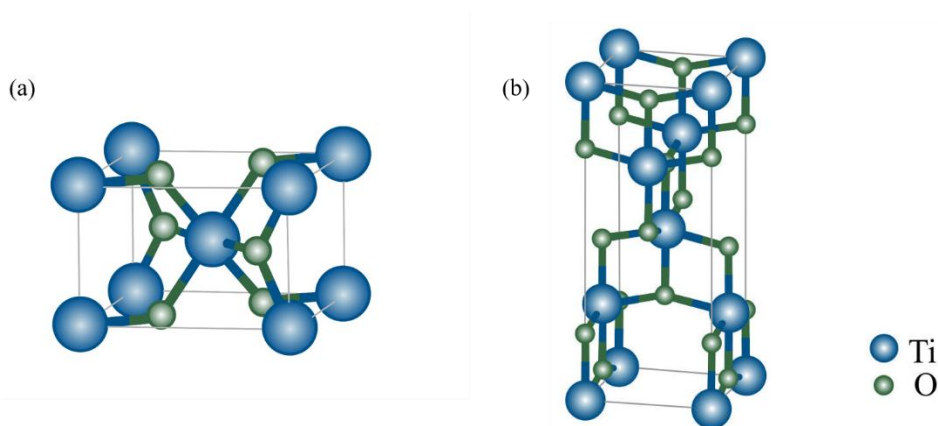
O TiO_2 pode ser encontrado na natureza em três formas cristalográficas distintas: anatásio, bruquita e rutilo. O polimorfo bruquita é o menos estudado entre as três fases devido à dificuldade de sintetizar e a sua instabilidade termodinâmica, apresenta uma geometria ortorrômbica e uma banda de energia proibida de ~3,13 eV (Banerjee et al., 2015b).

A fase cristalina rutilo, Figura 1a, apresenta uma geometria tetragonal, banda de energia proibida de ~3,0 eV e um comprimento de onda de absorção de 414 nm, sendo a mais estável termodinamicamente se comparado às outras duas fases (G. Liu et al., 2009). A fase rutilo pode ser encontrada em abundância em rochas metamórficas e pode ser obtido pela conversão da fase anatásio, em temperaturas altas, que variam entre 600 °C e 1200 °C (Goldsmith & Force, 1978; G. Liu et al., 2009). Há a possibilidade da obtenção de rutilo modulando o pH (meio ácido) a partir de precursores de titânio, sem a necessidade de atingir temperaturas altas. Uma vantagem da síntese em meios ácidos é a promoção de tamanhos de cristalitos menores, uma vez que o ácido pode atuar como eletrólito impedindo que haja um crescimento das partículas por repulsão eletrostática (Molea et al., 2014).

A fase anatásio é formada a temperaturas baixas (em torno de ~400 °C) e exibe uma geometria tetragonal, Figura 1a, apresenta banda de energia proibida de ~3,2 eV e

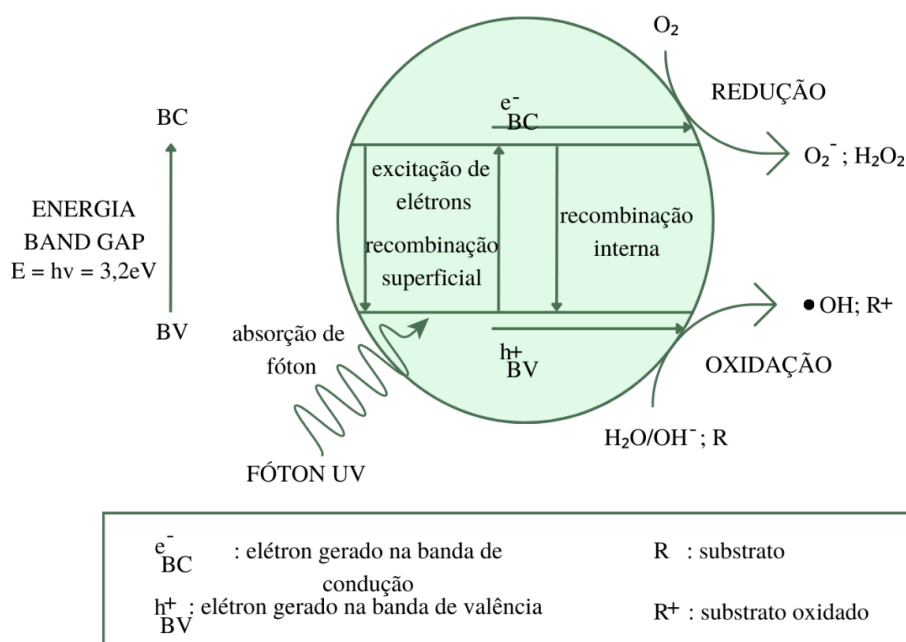
um comprimento de onda equivalente de 387 nm (Banerjee et al., 2015b). Desta forma, a fase anatásio é a mais amplamente explorada para decomposição oxidativa de poluentes orgânicos.

Figura 1: Estrutura do TiO₂ na fase cristalina (a) rutilo e (b) anatásio.



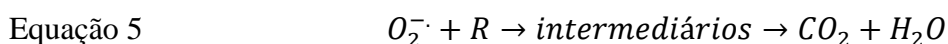
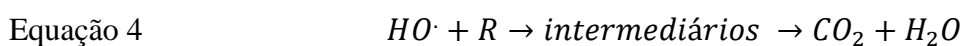
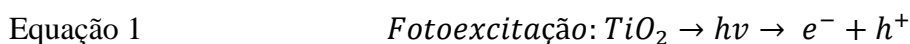
A fotocatalise heterogênea é uma modalidade de decomposição oxidativa que decorre de reações redox induzidas pela irradiação na superfície de um semicondutor, no caso, o TiO₂. Tal fenômeno gera radicais hidroxila capazes de mineralizar poluentes orgânicos até suas formas menos tóxicas, tais como H₂O e CO₂. Esse processo experimentado pelo TiO₂ pode ser elucidado por meio de um mecanismo ilustrado na Figura 2. Neste processo, o TiO₂ absorve energia do fóton cuja energia é maior ou igual à do *band gap*, que é quantidade mínima de energia requerida para excitar elétrons do semicondutor para provocar a transição eletrônica. O elétron, sob radiação, é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando pares elétron-buraco fotoexcitados que migram para a superfície do catalisador e promovem reações redox de contaminantes [28, 31].

Figura 2: Representação da formação de pares elétron / buraco em um semiconductor (TiO_2) absorvendo energia.



Fonte: Adaptado de Ferreira, 2005 (Ferreira & Daniel, 2004).

Neste mecanismo de fotoativação do TiO_2 , algumas reações exemplificam o comportamento do semiconductor ao absorver energia, permitindo a observação da formação de espécies transientes de alta reatividade, como radical superóxido (O_2^-), de acordo com as Equações 1-5 (Banerjee et al., 2015b; Ferreira & Daniel, 2004; Nuño et al., 2016):



As nanopartículas de TiO_2 podem ser produzidas por meio de diversas rotas, tais como a química (sol-gel, hidrotérmica, solvotérmica, precipitação, microemulsão, entre outras), a física (pirólise por spray de chama e rádio plasma térmico frequente) e a biológica (F. Wu et al., 2019a). As rotas sintéticas utilizadas podem ativamente impactar

a morfologia e o tamanho dos cristalitos do TiO₂, que está diretamente relacionada à estabilidade da fase, uma vez que fenômenos de superfície podem manifestar de forma significativa, o que influencia diretamente nas propriedades fotocatalíticas do TiO₂ (W. Li & Zeng, 2011a; F. Wu et al., 2019a).

Adicionalmente, a escolha da rota sintética, tanto para a produção em pequena quanto em grande escala, pode afetar as propriedades da nanoestrutura. O método de precipitação do dióxido de titânio assistido por micro-ondas a partir do tetracloreto de titânio é um método raramente relatado, que promove uma rota ambientalmente mais amigável com a redução de reagentes e de energia para a produção das nanopartículas, permitindo também o aumento escala de sua produção mesmo sendo um grande desafio (Van der Heijden, 2018).

O grande desafio está em preservar as propriedades dos nanomateriais uma vez que são altamente dependentes do tamanho, forma e composição, o que torna difícil manter a consistência das propriedades dos nanomateriais em grandes lotes de produção (Van der Heijden, 2018; F. Wu et al., 2019a). Uma maneira de analisar o impacto ambiental das nanopartículas de TiO₂ produzidas é com a avaliação do ciclo de vida. A avaliação do ciclo de vida (LCA) é uma ferramenta para auxiliar na determinação do impacto ambiental do produto, sendo uma das suas avaliações a quantidade de dióxido de carbono emitido em todo o seu ciclo de vida ou parte dele (F. Wu et al., 2019b). De acordo com Wu e colaboradores (2019) os principais impactos ao LCA da produção das nanopartículas de TiO₂ estão nos diferentes precursores utilizados para a rota química podendo ser de origem orgânica e inorgânica, sendo os reagentes mais comuns o isopropóxido de titânio, tetrabutóxido de titânio, tetracloreto de titânio e oxissulfato de titânio. Os autores observaram que dentre os precursores aqueles de origem inorgânica apresentaram maior impacto na produção de um quilograma de nanopartículas produzidas. Outro impacto ao LCA está na utilização de insumos de energia para manter o consumo energético durante a síntese.

Desta forma, neste trabalho o TiO₂ produzido a partir de uma autonomia consolidada alcançada pelo grupo de pesquisa, fazendo uso a tecnologia de micro-ondas que nos permite realizar sínteses de forma eficiente e com menor consumo energético. Essa metodologia proporciona uma redução significativa na carga ambiental, contribuindo para a sustentabilidade dos processos de produção.

2.2 Nanomateriais de carbono

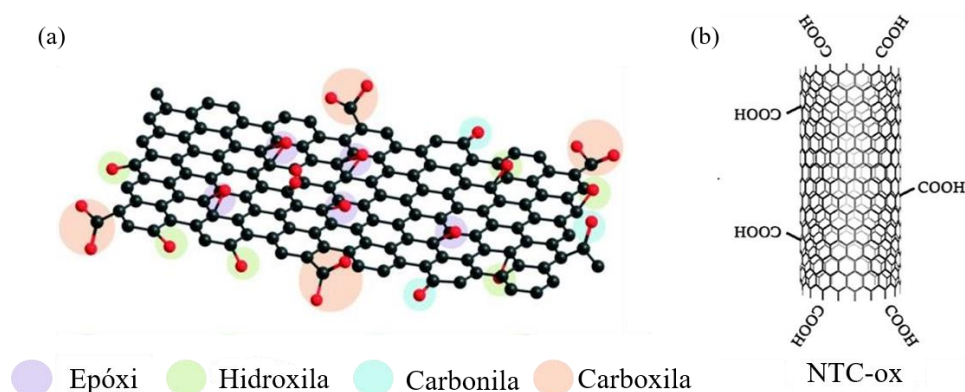
2.2.1 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno é um material bidimensional formado por folhas de carbono em arranjo hexagonal com hibridização sp^2 caracterizado pela presença de grupos funcionais como hidroxilas, carbonilas, carboxilas, dentre outros (Figura 3a) (de Oliveira et al., 2018b). Os principais grupos funcionais que estão em maior quantidade estão em seu plano basal são a hidroxila e o epóxi, já nas arestas das folhas e em menor quantidade os grupos carboxílicos, carbonílicos, fenóis, lactonas e quinonas.

O GO pode ser produzido a partir do grafite por processos de esfoliação química que envolve processos de oxidação, expansão e esfoliação e como produto intermediário tem-se a formação de folhas de óxido de grafeno (Camargos et al., 2017). Esse método é considerado de baixo custo e permite a produção em escala piloto e industrial. Esse nanomaterial apresenta maior caráter hidrofílico e possui propriedades mecânicas similares ao grafeno reduzido.

O GO apresenta uma área superficial de $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ muito superior ao grafite ($10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e módulo de Young de 1100 GPa são algumas de suas principais propriedades (Dideikin & Vul, 2019). Essas propriedades possibilitam aplicações em diferentes campos como em adsorventes, baterias, capacitores, fotocatalise, sensores, membranas, compósitos poliméricos, entre outros (Dash et al., 2018).

Figura 3: Estrutura e (a) grupos funcionais do óxido de grafeno e (b) do nanotubo de carbono oxidado.



Fonte: Adaptado de (a) Dash e colaboradores, 2018 (Dash et al., 2018) e (b) Ribeiro e coautores, 2017 (B. Ribeiro et al., 2017).

2.2.2 Nanotubos de carbono oxidado

Nanotubos de carbono (NTC), como o diamante, o grafite e o fulereno, são formas alotrópicas do carbono e possui diâmetro na dimensão nanométrica. Podem ser descritos como folhas de carbono grafeno enroladas de forma a conectar suas extremidades, formando um tubo (Figura 3b). São classificados de acordo com o número de paredes, os nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPSs) (SWNT, do inglês *single-wall nanotubes*) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) (MWNT, do inglês *multiwalled nanotubes*) (Ibrahim, 2013b).

As propriedades dos NTC são resultantes diretamente de sua estrutura; são formados por átomos de carbono ligados covalentemente em uma rede hexagonal, cada carbono está ligado a outros três carbonos vizinhos por orbitais moleculares sp^2 (Baddour & Briens, 2005). Os elétrons livres deslocalizados contribuem para a propriedade eletrônica dos NTCs, podendo atuar como semicondutores ou condutores elétricos. Apresentam também alta resistência mecânica devido às ligações carbono-carbono sp^2 em direção axial, conferindo a esses materiais módulo de Young na ordem de 270-950 GPa e resistência à tração na ordem de 11-63 GPa (Dai & Sun, 2016).

Essas propriedades tornaram-se essenciais no campo da nanociência, impulsionando sua aplicação em uma ampla gama de áreas como em baterias, capacitores, catálise, sensores, membranas, entre outros (Ibrahim, 2013b). O tratamento de nanotubos de carbono com reagentes gera a sua ativação (oxidação), sendo assim, haverá a formação de locais oxidados na superfície do NTC (Figura 3b). Durante o tratamento de oxidação podem se formar diferentes grupos funcionais na superfície do NTC, como grupos carboxílicos e fenólicos formando nanotubos de carbonos oxidados (NTC-ox).

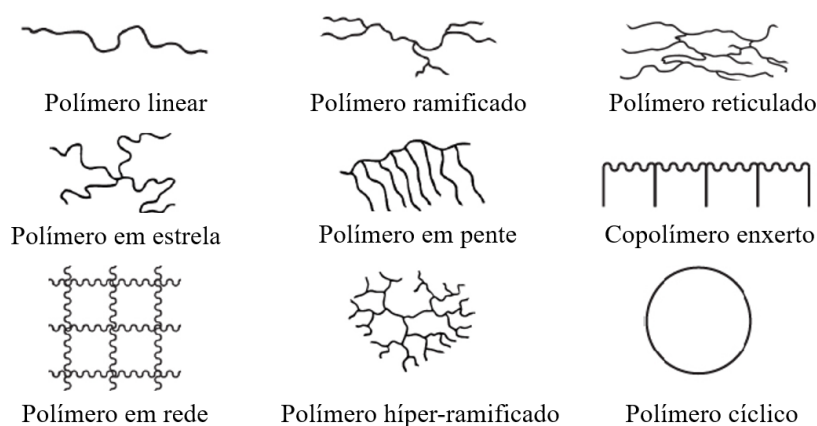
2.3 Hidrogéis e seus Nanocompósitos

Os polímeros podem ser considerados uma das classes mais relevantes na engenharia dos materiais, apresentando diversas aplicações especialmente na substituição de materiais anteriormente produzidos a partir de materiais de custo elevado como o vidro, cerâmica e o metal. Essa substituição se deve principalmente às suas características versáteis como a flexibilidade, leveza, baixo custo, durabilidade e transparência (Brinson

& Brinson, 2015). Os polímeros (palavra derivada do grego, *poly* significa “muitos” e *meros* significa “partes”), são longas moléculas formadas pela repetição de unidades (Stevens, 1990a). Essas unidades de repetição são conhecidas como *meros*, e os monômeros são compostos químicos que dão origem aos polímeros pelas reações de polimerização. Os polímeros podem ser classificados quanto a sua origem, estrutura química e heterogeneidade, quanto às suas características de processamento, quanto ao seu comportamento mecânico e quanto ao mecanismo de polimerização (Stevens, 1990a).

Um polímero formado por apenas uma unidade de repetição é conhecido como homopolímero, já aquele formado por mais de uma unidade de repetição diferente são conhecidos como copolímeros (McCrum et al., 1997; Stevens, 1990a). A regularidade dessa repetição na estrutura pode ser distribuída aleatoriamente na cadeia, em formas alternadas, em blocos e na forma de enxertos sendo este último caracterizado por uma estrutura linear de um único monômero com ramificações de um monômero diferente distribuídas aleatoriamente (McCrum et al., 1997). Quanto a sua estrutura básica os polímeros podem ser classificados na disposição da cadeia em lineares, ramificados, reticulados e em outras estruturas mais complexas como polímeros em estrela, polímeros em pente, polímeros hiper-ramificados e polímeros cíclicos. Polímeros reticulados podem ser formados quando polímeros ramificados e lineares se unem por ligações covalentes, ou por polímeros que apresentam mais de um grupo funcional (poli-funcionais) e esse processo é conhecido como reticulação (Huang & Zhi, 2016; Stevens, 1990a). Essas diferentes possibilidades estão ilustradas esquematicamente na Figura 4.

Figura 4: Representação esquemática de diferentes estruturas poliméricas.

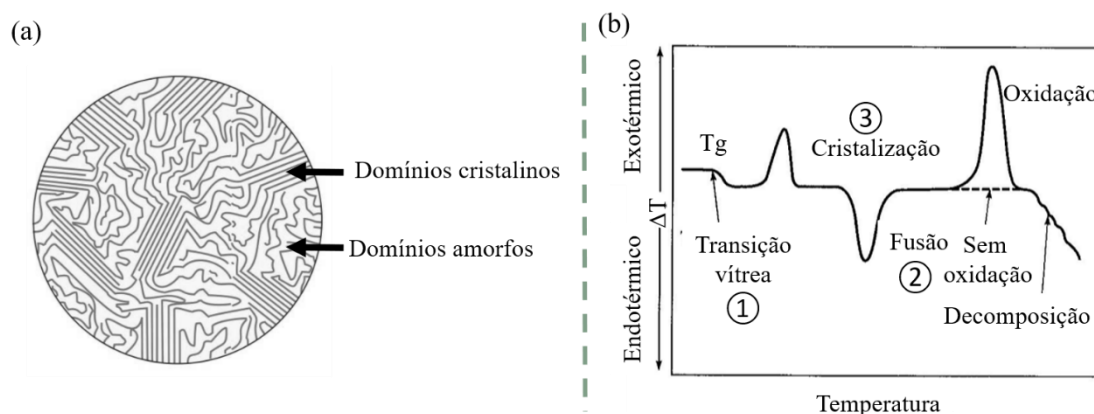


Fonte: Adaptado de Stevens (1990) (Stevens, 1990a).

Uma outra classificação dos polímeros está ligada diretamente às suas características de processamento térmico, categorizados como termoplásticos ou termorrígidos (ou termofixos). Polímeros termorrígidos são formados por cadeias individuais ligadas por ligações covalentes, as reticulações (Ebewele, 2000; Stevens, 1990a). As reticulações permitem o aumento da massa molecular, impedem que o polímero seja amolecido por vias térmicas, evita a deformação e sua dissolução em solventes podendo então intumescer com a absorção de água ou outro solvente na estrutura. Polímeros termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados que podem ser deformados pela ação do calor até se obter a forma final desejável do material. Esses polímeros são excelentes candidatos para a reciclagem, devido a capacidade das cadeias de fluírem em função da temperatura. Podemos citar o poliestireno e polipropileno como polímeros termoplásticos e como exemplos de termorrígidos temos as resinas de fenol-formaldeído e os poliésteres insaturados (Ebewele, 2000; Stevens, 1990a).

Estruturalmente as cadeias poliméricas podem estar de forma desordenada, formando uma fase conhecida como amorfa; ou ordenada, regular e repetitiva definida como cristalina (Canevarolo Jr, 2002a). Domínios cristalinos caracterizam-se pelo alinhamento das cadeias, enquanto domínios amorfos são descritos pela inexistência de um arranjo específico. Alguns polímeros podem ser classificados como semicristalinos por apresentar ambos os domínios em sua estrutura (Figura 5a) e suas propriedades dependentes do grau de cristalinidade (Stevens, 1990a). A partir dos domínios cristalinos, semicristalinos e ou amorfos é possível observar alguns eventos quando avaliados em função da temperatura como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c), entre outros. Essas diferenças térmicas estão relacionadas diretamente aos movimentos moleculares da cadeia em que a diminuição ou o aumento da temperatura poderá ou não restringir o conteúdo energético (de Souza et al., n.d.; Ionashiro & Giolito, 2005; Stevens, 1990b). A T_m e T_c caracterizam-se pela variação de entalpia enquanto a T_g há uma variação na capacidade calorífica. A T_g (1 – Figura 5b) sendo definida como a passagem do estado vítreo para o estado elastomérico (de Souza et al., n.d.). Já a T_m (2 – Figura 5b) é a temperatura em que desaparecem as regiões cristalinas destruindo a estrutura regular de empacotamento exibindo um estado fundido. A T_c (3 – Figura 5b) promove a formação de novos sítios cristalizados na estrutura (Canevarolo Jr, 2002a).

Figura 5: Representação esquemática (a) uma estrutura semicristalina e os (b) eventos térmicos de estruturas poliméricas amorfas, cristalinas e ou semicristalina.



Fonte: Adaptado de (a) Wałęsa e colaboradores (2018) (Wałęsa et al., 2018) e (b) Ionashiro (Ionashiro & Giolito, 2005).

As reações de polimerização podem ser categorizadas quanto aos mecanismos de formação e classificados em polímeros de condensação e polímeros de adição. Polimerização via condensação consiste na polimerização por etapas com a formação de dímeros, trímeros e espécies maiores para a formação polimérica (Mano, 2001). No decorrer de cada etapa pode ocorrer a liberação de moléculas de baixa massa molecular relativa (como H_2O e H_2) ao fim de cada etapa. Importante ressaltar que essa reação de polimerização depende diretamente da presença de grupos funcionais das espécies presentes no meio reacional, sendo essa uma reação mais lenta que a adição (Akcelrud, 2007).

Polimerização via adição são polímeros formados pelo crescimento da cadeia. Esta reação requer a presença de um iniciador de reação que permite a formação de radicais livres dando início à reação e caracteriza-se pela existência de três etapas definidas: a iniciação, a propagação e a terminação (Canevarolo Jr, 2002b; Mano, 2001). A reação de iniciação é constituída pela formação de centros ativos para iniciar a reação. Essa iniciação é dividida em duas partes: dissociação do iniciador e a associação do monômero às espécies radicalares (Equação 5, 6). A etapa de propagação consiste na adição continuada dos monômeros aos radicais (Equação 7). A reação de adição a uma dupla também pode ocorrer nessa etapa (Canevarolo Jr, 2002b). A última etapa, a terminação pode ser dividida em duas partes: a combinação e a dismutação. A polimerização pode ser concluída quando duas cadeias de propagação com radicais livres

se unem uma a outra sendo conhecida como terminação por combinação. Outra forma de terminação por combinação é a combinação de um centro ativo formado por uma cadeia de propagação com um radical livre (Equação 8). Já a terminação por dismutação consiste na transferência de elétrons (Equação 9), como um átomo de hidrogênio de uma espécie reativa para outra, entre duas cadeias de propagação (Stevens, 1990a).

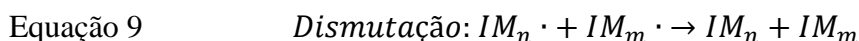
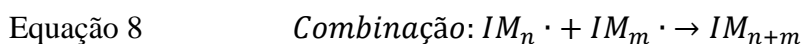
Iniciação



Propagação



Terminação



Onde I é o iniciador, M é o monômero. Existem outros mecanismos de menor relevância para esse documento como a polimerização iônica e por coordenação.

A partir dessas reações e dos diferentes monômeros existentes, um imenso conjunto de polímeros podem ser originados e que constituem os objetos dos ambientes à nossa volta, entre eles estão os plásticos, fibras, elastômeros, revestimentos, adesivos, borrachas, proteínas, celuloses, hidrogéis, entre outros (Mano, 2001).

Nesse sentido, os hidrogéis são redes poliméricas reticuladas tridimensionais que apresentam grupos hidrofílicos como $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, entre outros capazes de reter e absorver grandes quantidades de água ou outro solvente sem que ocorra a ruptura da estrutura do polímero (Mahinroosta et al., 2018). A rede tridimensional contém também alguns grupos hidrofóbicos responsáveis pelo controle do intumescimento do gel, do equilíbrio entre a pressão osmótica e a força restauradora elástica (Rizwan et al., 2017). Todavia é possível mudar o grau de intumescimento adicionando ou retirando-se grupos funcionais da rede polimérica.

Os hidrogéis são formados basicamente por monômeros, reticuladores, catalisadores e iniciadores de reação (Ninciuleanu et al., 2021). A variação desses

componentes (que podem variar na massa molecular, cargas do polímero, densidade de reticulação e associações físicas) podem variar significativamente as respostas físico-químicas desses géis como relatado por Ninciuleanu e colaboradores (2021). Nesse estudo os autores estudaram comparativamente os efeitos das concentrações do monômero e do agente de reticulação nas propriedades de intumescimento e da resposta viscoelástica dos hidrogéis reticulados de poli(ácido metacrílico) (Ninciuleanu et al., 2021). Os autores observaram um aumento de 30 vezes no módulo de armazenamento com o aumento de três vezes na concentração do monômero. Observaram também uma diminuição do intumescimento com o aumento da concentração do monômero e do reticulador.

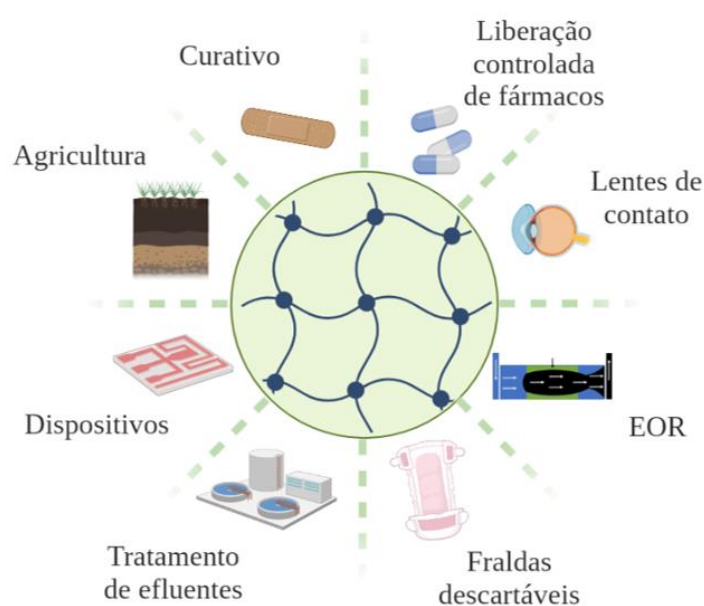
Como relatado anteriormente, é possível classificar os materiais poliméricos de diferentes formas quanto a sua estrutura e ao quanto ao tipo de polimerização, entre outros. O mesmo ocorre para os hidrogéis, que podem ser classificados quanto às rotas de síntese tais como: reticulação por radicais livres, reticulação física e a reticulação por radiação ionizante ou não-ionizante (Mahinroosta et al., 2018). A rota de síntese por radicais livres (polimerização por adição) já foi relatada neste documento anteriormente sendo uma das sínteses mais priorizadas pela elevada velocidade da reação de polimerização, pela formação de polímeros com elevada massa molecular relativa logo nos instantes iniciais, entre outros. A polimerização pela reticulação física envolve a reticulação de polímeros através de interações intermoleculares podendo ser sintetizadas por interação iônica, cristalização, interação de proteínas e ligações de hidrogênio (Hennink & van Nostrum, 2012).

A polimerização por radiação, objeto de estudo deste trabalho, é um método que chama a atenção e pode ser aplicada por sua peculiaridade de modificar as propriedades físicas e químicas dos materiais irradiados. Essa polimerização é relativamente rápida visando em sua maioria sínteses ambientalmente amigáveis reduzindo ou eliminando o impacto ambiental negativo minimizando o uso de substâncias tóxicas, reduzir o consumo de energia e água, diminuir a geração de resíduos e poluentes, bem como buscar a utilização de matérias-primas renováveis e sustentáveis (Mao et al., 2007). Diversas fontes de radiação são empregadas no processo de polimerização, em meios como a água ou o ar, tais como radiação micro-ondas (Viana et al., 2020), gama (Danno, 1958), luz visível (Kim & Chu, 2009) e raios X (Park & Nho, 2003) as quais promovem a geração de radicais energéticos, dando início à polimerização.

Durante a irradiação de uma solução de polímero ou soluções contendo monômeros e reticuladores, sítios reativos são gerados e a combinação desses radicais levará então à formação de muitos cruzamentos na estrutura polimérica (Kim & Chu, 2009). Abdullah e colaboradores (2018) compararam a capacidade de hidrogéis preparados utilizando diferentes radiações, gama e micro-ondas, visando a remoção do corante azul de metileno. Os autores observaram que ambos os hidrogéis apresentaram bons desempenhos na adsorção, no entanto observaram resultados melhores para o hidrogel produzido a partir da radiação gama (Abdullah et al., 2018).

Desta forma uma variedade de hidrogéis podem ser preparados e aplicados nas mais diferentes áreas (Hou et al., 2018b), como na agricultura (Neethu et al., 2018), na recuperação ambiental (A. G. B. Pereira et al., 2020), em dispositivos como os supercapacitores e *chips* funcionais (Hao et al., 2014), engenharia médica (C. S. A. de Lima et al., 2020), na recuperação avançada de petróleo (Lenji et al., 2018a), na fotocatalise (J. Li et al., 2021), entre outras (Figura 6).

Figura 6: Potenciais aplicações dos hidrogéis.



É essencial buscar materiais que superem as tecnologias já disponíveis e atendam às necessidades de inovação. Uma solução viável é a utilização de hidrogéis nanocompósitos, que consistem na adição de materiais nanoestruturados à matriz polimérica (T. Chen et al., 2018). A possibilidade da transferência de propriedades desses nanomateriais para o hidrogel visam obter ganhos significativos em propriedades como resistência térmica e mecânica (Zaragoza et al., 2018), condutividade elétrica (X. Liu et

al., 2018), entre outras. Essas transferências de propriedades dependerão, principalmente, da dispersão dos materiais nanoestruturados na matriz polimérica, podendo ser considerado um dos obstáculos da nova tecnologia (Al-Hamadani et al., 2015; Zhao et al., 2013).

Modificações superficiais, sobretudo a adição de grupos hidrofílicos, em materiais nanoestruturados representam uma alternativa para aumentar as interações com a matriz polimérica (Al-Hamadani et al., 2015). Neste sentido, podemos mencionar nanomateriais de carbono, como os nanotubos de carbono, grafeno, *carbon black* e pontos de carbono (Alam et al., 2018; Konwar et al., 2015; Soltani et al., 2020), ou mesmo materiais cerâmicos como argilas, sílicas e dióxido de titânio (T. Chen et al., 2018).

Shen e coautores (2012) incorporaram óxido de grafeno a hidrogéis de poli(acrilamida) reticulados com N, N-metilenobis(acrilamida) com o objetivo de modificar suas propriedades térmicas e mecânicas. Os autores observaram os hidrogéis um aumento na resistência à tração com o aumento da incorporação de GO (J. Shen et al., 2012). Li e colaboradores (2016) desenvolveram hidrogéis nanocompósitos de polietileno-glicol contendo dióxido de titânio e óxido de grafeno para a remoção de cromo (VI). Os nanocompósitos exibiram excelentes desempenhos na fotocatalise de adsorção, alcançando 100% de remoção de Cr (VI) de uma solução contendo (5 mg L^{-1}) em 30 minutos (min) sob radiação UV (Y. Li et al., 2016).

Dentre as aplicações apresentadas, um enfoque maior será dado ao uso de hidrogéis na recuperação ambiental visando a adsorção do corante azul de metileno e no controle de conformidade.

2.3.1 Adsorção de corantes

Dentre os contaminantes despejados em ecossistemas aquáticos, como os produtos farmacêuticos, metais pesados, produtos de higiene pessoal, pesticidas, produtos industriais e domésticos, tensoativos, aditivos/solventes industriais (Vaz Jr, 2018) podemos citar os corantes como sendo um dos resultados diretos da poluição da indústria têxtil. É inegável a importância desse setor, mas é de importância similar considerar e visar solucionar os problemas da poluição provocada pela indústria da moda.

A indústria têxtil é uma das maiores fontes de poluição global, podendo contaminar tanto o ar com a liberação de partículas e poeira, óxidos de nitrogênio, óxidos

de enxofre e compostos orgânicos voláteis, como a água visto que o uso de água potável é essencial em várias etapas da cadeia produtiva (Lellis et al., 2019). Neste documento daremos ênfase aos corantes lançados em rios, lagos e mares que, quando não tratados adequadamente, acarretam problemas de poluição ao ser humano e podem ser tóxicos aos microrganismos. Wang e colaboradores (2016) relataram que as emissões de efluentes não tratados compõem cerca de 80% das emissões totais produzidas por essa indústria, evidenciando um cenário um tanto quanto preocupante (D. M. Wang, 2016).

Os corantes são compostos orgânicos solúveis em água, o que dificulta a remoção por métodos convencionais. A capacidade de conferir e fixar cor a um substrato específico devido à presença de grupos cromóforos e auxotróficos em sua estrutura são suas principais propriedades, que justificam seu uso no meio têxtil (Lellis et al., 2019). Quando lançados em efluentes, podem não apenas conferir cor aos sistemas aquáticos, mas também diminuir a transmitância da água impedindo a penetração de luz, a realização da fotossíntese, o crescimento de bactérias e outros microrganismos simultaneamente (Ghaly et al., 2014). Os corantes também podem ser tóxicos, podendo ser mutagênicos e cancerígenos, logo se faz necessário políticas, tecnologias e estratégias de tratamento que visem a sustentabilidade do meio ambiente e a descontaminação dos sistemas aquáticos (Dawood & Sen, 2014).

O uso de adsorventes de baixo custo é uma alternativa a métodos economicamente desfavoráveis, como membranas de filtração, troca iônica, entre outros, e o desenvolvimento de hidrogéis para a adsorção de corantes tem gerado interesse. Liu e colaboradores (2014) propuseram a preparação de grânulos de hidrogel contendo quitosana e nanotubos de haloisita para a adsorção de corantes como azul de metileno e verde malaquita. Os autores observaram um aumento significativo da taxa de adsorção para os dois corantes com a adição dos nanotubos de haloisita (Q. Peng et al., 2015). Adicionalmente, Copello e colaboradores (2010) apresentaram uma síntese de hidrogéis biossorventes de quitina com dióxido de silício e hidrogéis de quitosana com dióxido de silício. Os autores compararam os hidrogéis de quitina e quitosana quanto as suas capacidades de adsorção utilizando quatro corantes diferentes (*Remazol Black B*, *Erythrosine B*, *Neutral Red* e *Gentian Violet*) e observaram que a quitina apresentou capacidade de adsorção semelhante ou superior à da quitosana sendo um substituto plausível para a quitosana considerando sua eficiência e baixo custo (Copello et al., 2011).

2.3.2 Recuperação avançada de petróleo

O petróleo é um recurso natural valioso, não renovável, e extremamente importante para a economia global, pois é uma das principais fontes de energia utilizadas no mundo (dos Santos, 2012). No entanto, a dependência do petróleo também apresenta desafios significativos, como a sua extração.

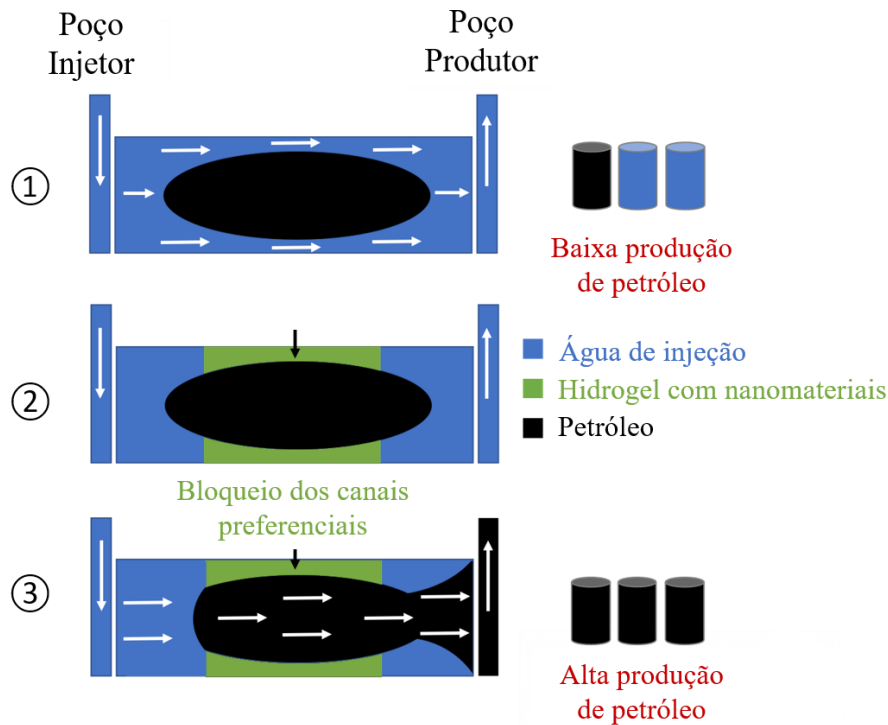
Existem duas fases na produção de petróleo, sendo a primeira a própria produção do poço, ou seja, o óleo é produzido devido à pressão interna. A segunda fase consiste na injeção de fluidos deslocando mecanicamente os hidrocarbonetos (Lucas et al., 2009). No entanto, essas etapas combinadas apresentam um fator de produção de óleo de apenas 33%, logo se faz necessário outras etapas para aprimorar o processo de recuperação [(Sydansk & Romero-Zern, n.d.)]. Uma recuperação aprimorada pode ser feita, e nesta etapa, espera-se um fator de recuperação do óleo superior ao das etapas anteriores (Aqcheli et al., 2020). Esta etapa visa aumentar a eficiência de varrido e/ou a eficiência de deslocamento do reservatório por meio da injeção de fluidos químicos de deslocamento, podemos citar a recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR) como recuperação melhorada (Bai et al., 2004a).

Contudo, quando os fluidos são injetados nos reservatórios há uma grande tendência desses fluidos buscarem caminhos preferenciais, ou seja, ocorrer uma canalização por camadas de alta permeabilidade resultando no excesso de produção de água, sendo um problema de conformidade (de Aguiar et al., 2020), conforme ilustrado na Figura 7 (1). O grande desafio para a indústria do petróleo é evitar a grande produção de água que acarreta alguns problemas como aumento dos custos de escala e técnicas aprimoradas, preocupações ambientais e problemas de corrosão podendo acarretar o fechamento do poço (Saghafi et al., 2016a). Para contornar esse problema, o controle da conformidade é um grande aliado da EOR, caracterizado como tratamento que reduz a permeabilidade, aumentando a circulação do óleo remanescente, melhorando assim o caráter produtivo do poço (Amaral et al., 2019; Azari & Soliman, 1996).

O uso de tratamentos à base de polímeros no controle de conformidade é bastante comum, pois apresenta o melhor custo-benefício (Amaral et al., 2019), podendo ser géis poliméricos de formação *in-situ* e géis de partículas pré-formadas. Ambos os tratamentos visam bloquear os canais de alta permeabilidade, desviando o fluxo para áreas de menor

permeabilidade contendo grandes concentrações de hidrocarbonetos não varridos, conforme ilustrado pela Figura 7 (2) (Saghafi et al., 2016a).

Figura 7: Diagrama esquemático do funcionamento dos géis de bloqueio para o controle de conformidade em reservatórios de petróleo



A injeção de géis de partículas pré-formadas (PPGs) tem recebido grande atenção, por ser uma alternativa a algumas complicações decorrentes do tratamento de géis de reticulação *in situ*, como o controle do tempo de gelificação, degradação do polímero por cisalhamento, a diluição em água e alterações na concentração do sistema de gelificação (Bai et al., 2015a). Os PPGs são sintetizados em instalações superficiais podendo ser até mesmo sintetizados em escala industrial (Targac et al., 2020), moídas para formar partículas de géis e injetadas no reservatório em sua forma pré-formada seca e transportada pela água produzida em poços (Bai et al., 2004a). As sínteses para a formulação dos hidrogéis precursores de PPGs variam desde a síntese de radicais livres em temperatura ambiente exigindo um monômero, um reticulador, um catalisador e um iniciador de reação (Durán-Valencia et al., 2014a) até reações termicamente assistidas, usando a temperatura como um catalisador e iniciador da reação, como na obra de Amaral e colaboradores (Amaral et al., 2019).

É importante destacar algumas propriedades importantes que os PPGs devem apresentar para um melhor desempenho na recuperação avançada de petróleo, como a capacidade de inchamento em água de produção (água salina) e em altas temperaturas, partículas com tamanhos da ordem de μm e / ou mm e apresentarem propriedades mecânicas que suportem altas taxas de cisalhamento nos canais (Durán-Valencia et al., 2014a).

Como relatado anteriormente, a formação de nanocompósitos é uma alternativa para melhorar o desempenho mecânico, capacidade de intumescimento e estabilidade térmica dos hidrogéis (Tongwa & Baojun, 2015). Pela incorporação de metais (Heidari et al., 2019a), nanopartículas como argila (Kumar et al., 2020) e sílica (Baloochestanzadeh et al., 2021) ou nanomateriais, como folhas de grafeno (Paprouski et al., 2021) essas partículas são conhecidas como géis de partículas pré-formadas reforçadas (R-PPGs). Amaral e colaboradores (2021) avaliaram hidrogéis produzidos a partir da goma xantana reticulada com lactato de alumínio. Foi observada a influência da formulação do gel nas condições do reservatório (pH, temperatura, salinidade) na força do gel e a injetividade dos sistemas. Os resultados mostraram que os sistemas à base de goma xantana reticulada conseguiram formar géis fortes em pH 8, temperatura de 70 °C e salinidade de 29,940 mg L⁻¹ de sais totais dissolvidos (TDS) (Amaral et al., 2021a).

Adicionalmente, Tongwa e Baojun (2015) propuseram a formação de R-PPGs de poliacrilamida e argila de montmorilonita de cálcio. Os autores observaram que a presença da nanoestrutura no hidrogel ofereceu uma melhoria nas propriedades e no comportamento do gel nanocompósito em relação ao hidrogel de referência. Observaram também que o desempenho de intumescimento, a viscosidade do gel pós-degradado e a resistência térmica do gel nanocompósito aumentaram em várias ordens de magnitude (Tongwa & Bai, 2014). Valencia e colaboradores (2014) incorporaram bentonita modificada na formulação de um PPG de poliacrilamida (PAM). Os resultados experimentais indicaram que a presença da bentonita exibiu a maior estabilidade dos PPGs investigados nas condições do reservatório (Durán-Valencia et al., 2014a).

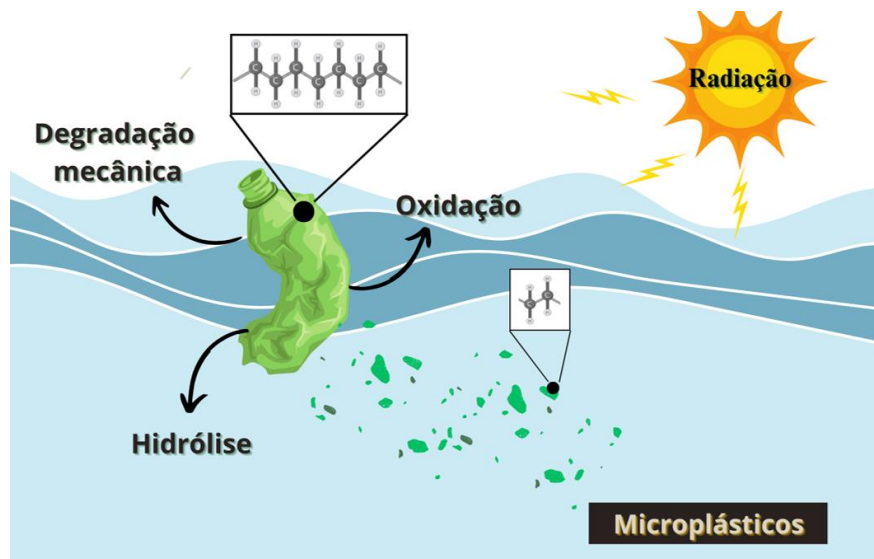
A formulação de hidrogéis para formação de PPGs é a mesma citada anteriormente, a partir de um monômero, um reticulador, um iniciador e um catalisador (Tongwa & Baojun, 2015). Para reduzir o tempo de reação e a quantidade de reagentes, este trabalho recorreu a rotas alternativas. A síntese de hidrogel assistida por micro-ondas (MW), como já dito anteriormente, é um método ambientalmente amigável e reduz o

tempo e o número de reagentes da reação, como o reticulador. A polimerização por micro-ondas também permite controlar a arquitetura dos diferentes hidrogéis nanocompósitos, visto que os nanomateriais podem atuar como reticuladores na rede tridimensional (Viana et al., 2020).

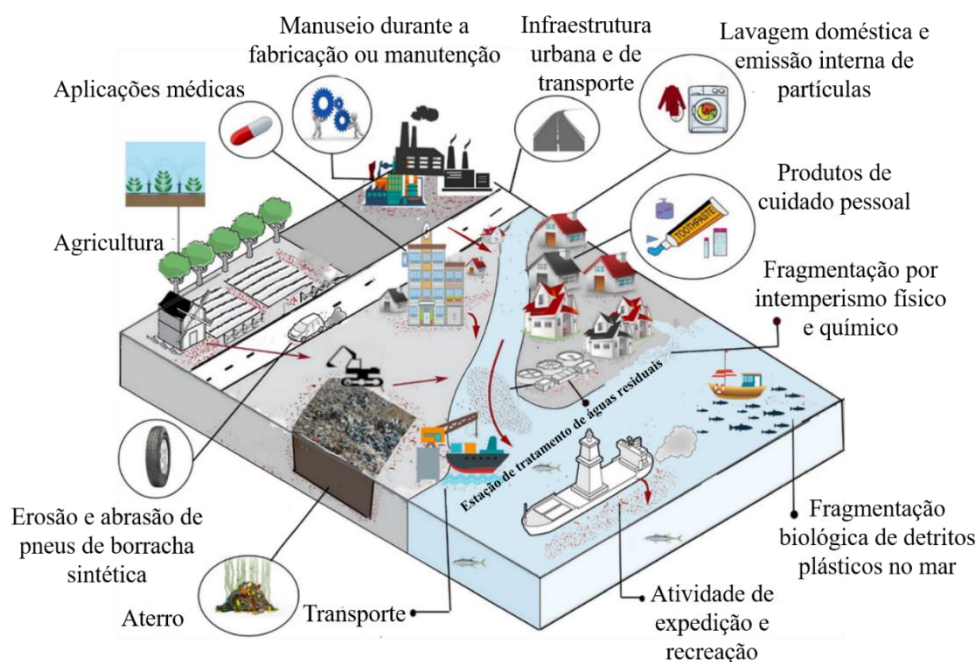
Neste contexto podemos citar o estudo de Tanan e coautores (2021) que compararam as propriedades e habilidades de adsorção de Pb (II) de hidrogéis de rede polimérica interpenetrante de poli (2-hidroxietil metacrilato-co-acrilamida) / poli (álcool vinílico) utilizando uma síntese assistida por micro-ondas e outra por aquecimento convencional para avaliação do método mais adequado e econômico. Os resultados revelaram que a síntese auxiliada por micro-ondas não apenas encurta muito o tempo de reação para apenas 10 min, mas também melhora a porosidade e as redes de reticulação (Tanan et al., 2021).

2.4 Microplásticos

Os microplásticos são plásticos com tamanho inferior a 5 mm e foram relatados pela primeira vez em 1970 em ambientes marinhos (Carpenter & Smith, 1972) podendo ser classificados de acordo com sua origem, em fonte primária ou secundária. Os MPs primários são plásticos fabricados com tamanho pequeno da ordem milímetros com objetivo de serem usados em produtos específicos como precursores de produtos conhecidos como os *pellets* (Hidalgo-Ruz et al., 2012), produtos de uso pessoal como esfoliantes (Leslie, 2014; Rochman et al., 2015), *glitters* (Yurtsever, 2019) e fibras têxteis (Browne et al., 2007). MPs secundários são detritos formados a partir da fragmentação de macroplásticos em fragmentos cada vez menores (Figura 8), rompendo ligações químicas sob a ação combinada da degradação física (mudanças de temperatura, forças abrasivas), fotodegradação, degradação química (oxidação e / ou hidrólise) e biodegradação (por bactérias, fungos e algas) (Klein et al., 2018).

Figura 8: Formação de microplásticos secundários a partir de macrolásticos.

Esses detritos apresentam baixa massa relativa podendo assim percorrer grandes distâncias do seu local de origem. Os MPs secundários também podem se originar do desgaste (erosão e abrasão) de pneus de borracha sintética de automóveis, das estradas urbanas que utilizam plásticos em sua composição, produtos de higiene pessoal, da lavagem doméstica, do manuseio de cargas de plásticos em fábricas e no transporte, fragmentação dos plásticos utilizados na agricultura, de aplicações médicas, entre outros, ilustrado na Figura 9 (Karbalaei et al., 2018a). Esses detritos podem chegar à rede de esgoto que deságuam em rios e mares, contaminando diferentes ambientes e tornando-se biodisponíveis para toda cadeia alimentar.

Figura 9: Fonte de microplásticos secundários

Fonte: Adaptado de Karbalaei, 2018 (Karbalaei et al., 2018b).

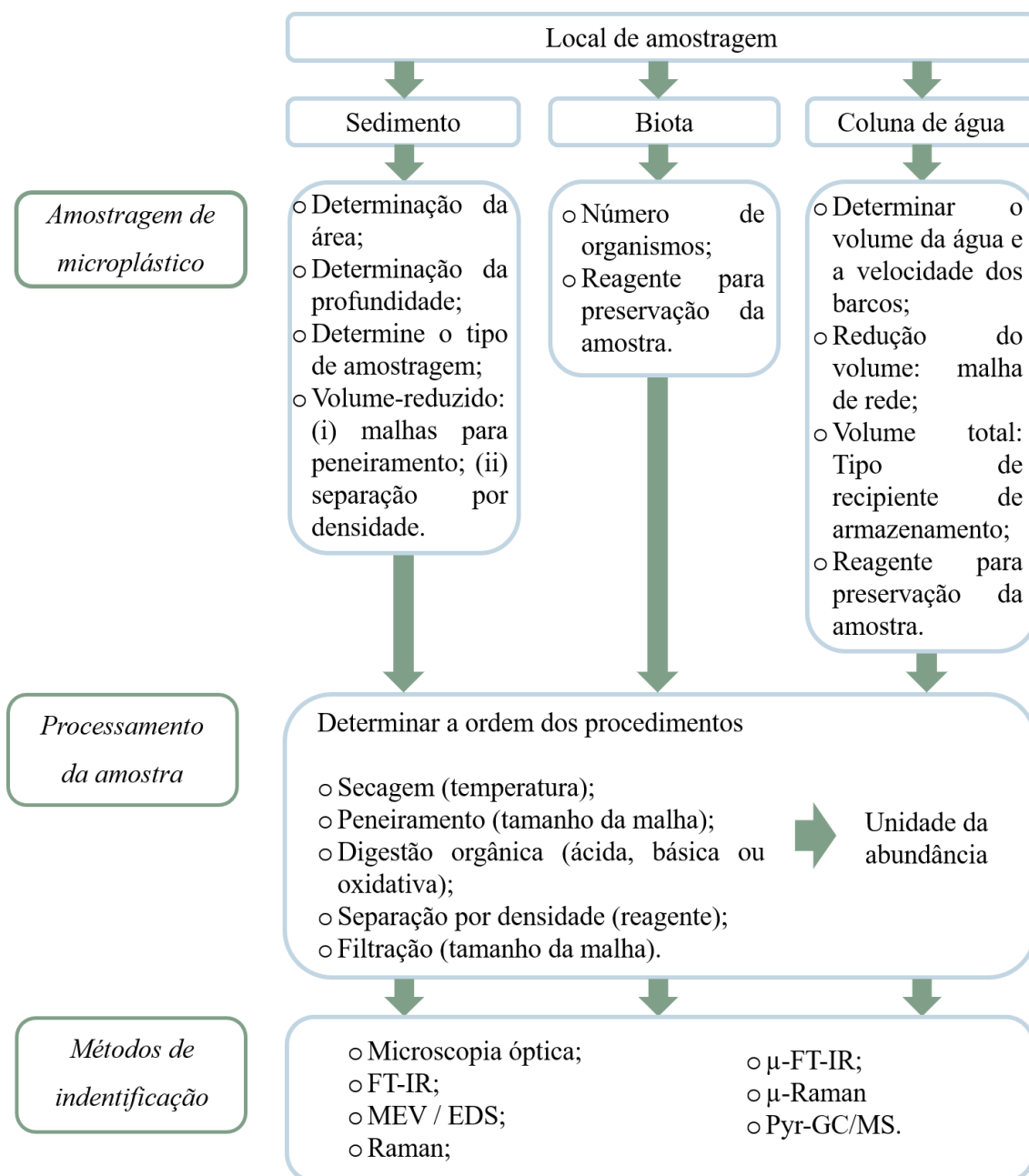
Na literatura é possível encontrar diferentes abordagens e métodos para a coleta, processamento e identificação desses detritos, podendo ser das mais diferentes matrizes como colunas de água, sedimentos e biota (Prata et al., 2019; Y. Zhang et al., 2021). De modo geral os microplásticos podem ser coletados no meio ambiente, levados ao laboratório para o processamento passando por processos de separação (filtração, separação por densidade, peneiras), degradação da matéria orgânica e por fim caracterizados por métodos espectroscópicos, térmicos e instrumentos de formação de imagem.

É importante ressaltar as diferentes formas de procedimentos encontrados hoje na literatura, principalmente no momento da degradação da matéria orgânica que pode alterar a natureza do polímero. Pfohl e colaboradores (2021) investigaram dois protocolos diferentes de oxidação utilizando peróxido de hidrogênio para a remoção da matéria orgânica da matriz polimérica em diferentes MPs, poliuretano e MPs biodegradáveis como o tereftalato de polibutileno (Pfohl et al., 2021). Utilizaram um protocolo ácido (Fenton) e um alcalino (piranha básico) e observaram que a digestão com Fenton deixou os MPs inalterados embora o resíduo de ferro possa ser detectado por microscopia Raman

pela autofluorescência. Enquanto a digestão alcalina apresentou resultados insatisfatórios em um dos casos, um dos polímeros apresentou sinais de degradação.

Além do cuidado com a digestão da matéria orgânica é importante destacar também a padronização nas unidades de medida como alguns dos cuidados importantes para a padronização e assim a possibilidade de replicação e comparação interlaboratorial. Na Figura 10 um resumo de algumas das abordagens usuais encontradas na literatura quanto aos principais procedimentos desde o início da amostragem até a identificação dos MPs para as diferentes matrizes é apresentado.

Figura 10: Resumo das principais etapas da coleta até a identificação dos microplásticos.



Decorrente dos estudos é possível encontrar na literatura diversos estudos que relatam a presença de MPs em ambientes marinhos e de água doce (Hidalgo-Ruz et al., 2012; Koelmans et al., 2019), no ar (Bergmann et al., 2017), no solo (Bläsing & Amelung, 2018), em animais vertebrados e invertebrados (Lusher et al., 2017) e alimentos. A Tabela 1 a seguir fornece algumas concentrações de MPs em diferentes sistemas e pode-se observar que o Brasil apresenta quantidades preocupantes de MPs em seu território. Uma revisão detalhada dos anos de 2018 a 2022 acerca dos métodos de coleta e processamento

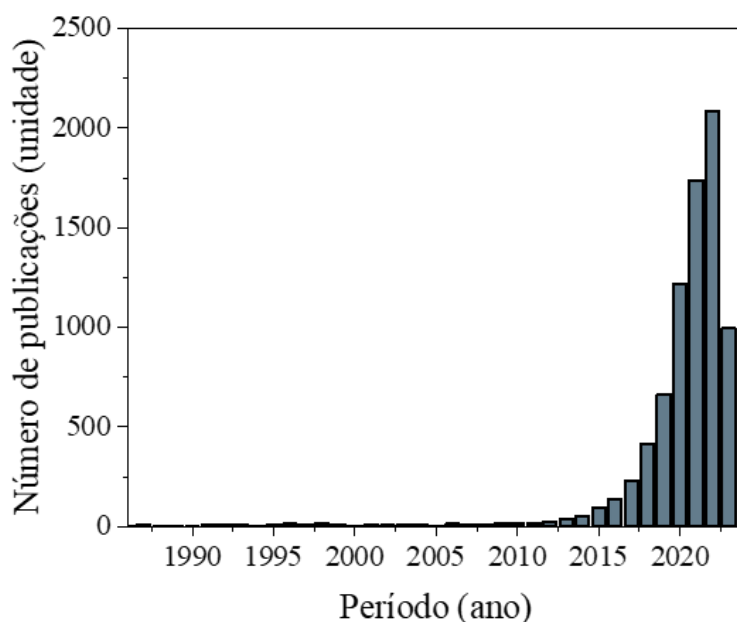
dos microplásticos no Brasil é feita no artigo de revisão escrito e aceito para publicação na revista *Environmental Monitoring and Assessment* no ano de 2023.

Tabela 1: Concentrações de microplásticos em distintos ecossistemas ao redor do mundo e no território brasileiro.

Referência	Localização	Concentração ou porcentagem	Sistema
(Ferraz et al., 2020)	Rio Grande do Sul	330 itens.m ⁻³	Sistema aquático
(R. O. Castro et al., 2020)	Rio de Janeiro	56,33 itens.m ⁻³	Sistema aquático
(Castillo et al., 2016)	Qatar	0,71 itens.m ⁻³	Sistema aquático
(Alimi et al., 2020)	Nigéria	1004-8329 itens.m ⁻³	Sistema aquático
(Gerolin et al., 2020)	Amazonas	417-8178 itens.kg ⁻¹	Sedimentos
(Braga Moruzzi et al., 2020)	São Paulo	57542 itens.kg ⁻¹	Sedimentos
(Fok et al., 2017)	Itália	1512 itens.kg ⁻¹	Sedimentos
(Shahul Hamid et al., 2018)	Estados Unidos	306-443 itens.kg ⁻¹	Sedimentos
(Brennecke et al., 2015)	Rio de Janeiro	100% das amostras	Biota
(Dantas et al., 2020)	Ceará	55% das amostras	Biota
(Fu et al., 2020)	China	90% das amostras	Biota

Em decorrência desse cenário, observa-se um expressivo e acelerado aumento no número de pesquisas que abordam os MPs como objeto de estudo. Um levantamento de publicações utilizando a palavra-chave “microplastic” na base de dados bibliométrica *Web of Science* foi realizada. Nesta pesquisa considerou-se artigos científicos, artigos de revisão, artigos de conferência, materiais editoriais, resumos, capítulos de livros, notas, críticas literárias, entre outros. Os artigos científicos e artigos de revisão apresentaram as maiores frequências de 6.693 e 899, respectivamente. A Figura 11 mostra esse aumento progressivo de pesquisas sobre MPs em todo o mundo durante os anos de 1986 até julho de 2023 totalizando 7.985 estudos.

Figura 11: Infográfico de frequência de artigos publicados sobre microplásticos nos registros do Web of Science entre os anos de 1986 e julho de 2023.



Fonte: *Web of Science*.

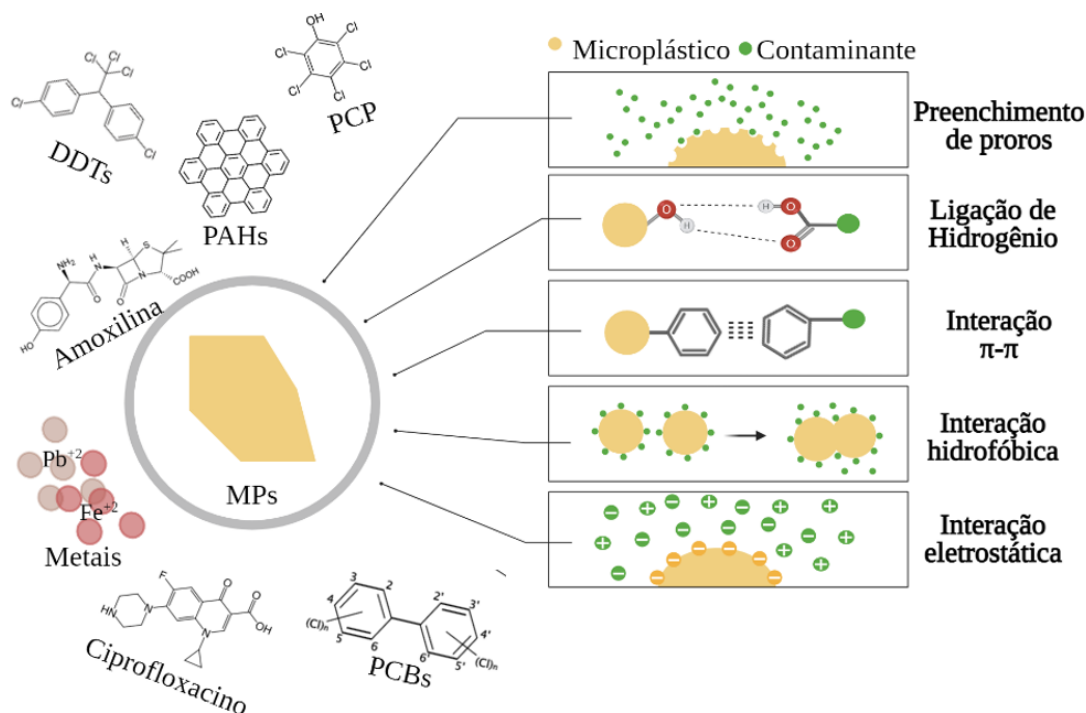
Alguns estudos na literatura exibiram o consumo de MPs por humanos (Cox et al., 2019), em refrigerantes e energéticos (Shruti et al., 2020), açúcar (S. Liu et al., 2021), no mel (Karbalaei et al., 2018a), água de torneira, engarrafada e de nascente (S. Liu et al., 2021), no chá (Shruti et al., 2020), cerveja (S. Liu et al., 2021), no sal (Karbalaei et al., 2018a), em animais vertebrados e invertebrados (Lusher et al., 2017) e em outros alimentos. Alguns estudos disponibilizaram ainda uma concentração média de MPs para alguns alimentos em diferentes países como China, Estados Unidos, entre outros: frutos do mar = 1,48 partículas g^{-1} , açúcar = 0,44 partículas g^{-1} , mel = 0,10 partículas g^{-1} , sal =

0,11 partículas g^{-1} , álcool = 32,27 partículas L^{-1} , água engarrafada = 94,37 partículas L^{-1} , água da torneira = 4,23 partículas L^{-1} e ar = 9,80 partículas m^{-3} ((CONTAM), 2016; Cox et al., 2019; S. Liu et al., 2021; Yee et al., 2021). Mais recentemente, esses detritos foram detectados em placentas de bebês em gestação (Ragusa et al., 2021) e encontrados também em pulmões humanos (Amato-Lourenço et al., 2021). Yee e coautores (2021) em seu trabalho consideraram um valor médio do consumo humano de 36 mil a 52 mil partículas por ano de MPs. Se considerada a inalação de MPs esse montante pode chegar a valores entre 74 mil a 121 mil partículas por ano de MPs. Um cenário um tanto quanto preocupante.

A quantidade de MPs encontrados em diferentes sistemas, como visto anteriormente, é legitimamente preocupante, mas qual o real impacto dos MPs para os seres vivos? Embora alguns estudos sugerirem que apenas a exposição de organismos aos MPs não induz efeitos prejudiciais nos organismos, mas sim a coexposição de MPs e outros contaminantes pode comprometer a sua sobrevivência, visto que os MPs apresentam propriedades de sorção a contaminantes lançados ao ambiente (Canniff & Hoang, 2018).

A interação dos MPs com poluentes dependerá de alguns fatores, como o tipo de plástico e o tipo de componente, ou seja, dependendo especificamente das interações entre os grupos funcionais do adsorbato e do adsorbente. Depende também das condições ambientais que podem influenciar nas interações de adsorção como a temperatura, salinidade, pH, intemperismo, matéria orgânica dissolvida, outros íons e biofilmes (G. Liu et al., 2019). É possível observar seis possíveis mecanismos de sorção que descrevem as interações intramoleculares e intermoleculares entre os MPs e os contaminantes, ilustradas na Figura 12, sendo elas: interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, forças de Van der Waals, preenchimento de poros, ligações de hidrogênio e interação π - π (Atugoda et al., 2021; Torres et al., 2020).

Figura 12: Representação esquemática dos mecanismos de sorção entre os contaminantes químicos e microplásticos.



As interações de van der Waals são interações onipresentes entre os MPs e contaminantes orgânicos e apresentam um caráter mais fraco se comparado às outras interações, mas se combinado a diferentes interações pode aumentar a capacidade de adsorção (Hüffer & Hofmann, 2016). Outra interação intermolecular de caráter menos intenso é a interação π - π que pode ocorrer em compostos aromáticos como poliestireno (PS). Comparando-se as estruturas de PS e do polietileno (PE), por exemplo, é perceptível que o PS apresentará elevada capacidade de sorção com um composto aromático como um bifenil policlorado (PCB) do que comparado com o PE (Velzeboer et al., 2014). A ligação de hidrogênio, um caso específico da interação dipolo-dipolo, está presente quando há um aceitador e um doador de prótons presentes no adsorvente e adsorbato. Li e colaboradores (2018) reportaram que o plástico poliamida (PA) dentre os plásticos estudados (PE, PS, polipropileno - PP e policloreto de vinila - PVC) apresentou maior capacidade de sorção a antibióticos devido à interação dos grupos amidas em sua estrutura que é doador de prótons com os grupos carboxilas do antibiótico, receptor de prótons (J. Li et al., 2018).

Considerando as características relacionadas à molhabilidade dos materiais plásticos, pode-se observar que em sua maioria são compostos hidrofóbicos podendo interagir com compostos orgânicos poluentes de caráter também hidrofóbico, adsorvidos na superfície do MP (Tourinho et al., 2019). Um exemplo desse tipo de interação é a comparação da adsorção de contaminantes como antibióticos em MPs de PA e PE. MPs de PA tendem a ter uma maior interação aos antibióticos que os MPs de PE devido aos seus grupos hidrofílicos. Esse tipo de interação pode ser considerado a regente dos mecanismos de sorção de contaminantes.

Adicionalmente, às interações eletrostáticas ocorrem pela repulsão ou atração de moléculas orgânicas com cargas positivas, ou negativas. A alteração de pH do meio pode ser um grande contribuinte para esse tipo de interação visto que a superfície do MP pode ficar carregada negativamente, pois a variação do pH pode alterar a carga superficial dos MPs, que por sua vez, pode afetar a atração ou repulsão de íons presentes no ambiente. Segundo a revisão de Tourinho (2019) as superfícies de MP apresentam pH do ponto de carga zero menor que a maioria dos pHs ambientais e sua superfície fica carregada negativamente atraindo contaminantes carregados positivamente. Contaminantes aniônicos tendem a ter a sorção diminuída devido à repulsão. A adsorção de metais também pode ser explicada pelas interações eletrostáticas (S. Liu et al., 2021; Torres et al., 2020).

Por fim temos o preenchimento de poros por contaminantes, esse mecanismo consiste no preenchimento dos poros de MPs em escala nano por contaminantes. Bakir e coautores (2012) indicam que esse tipo de mecanismo está relacionado à cristalinidade do polímero (Bakir et al., 2012).

Os contaminantes podem ser oriundos de duas fontes, a primeira sendo os compostos inseridos no plástico para conferir propriedades físicas específicas como rigidez, estabilidade à radiação ultravioleta, entre outros. Já a segunda fonte sendo a sorção de poluentes orgânicos persistentes (POPs), produtos sintéticos resistentes a processos de degradação ambiental, e a sorção de metais. Esses compostos, que em sua maioria são tóxicos e bioacumuláveis, têm sido lançados ao ambiente por indústrias e pela agricultura ao longo de décadas (Andrady, 2017; Hidalgo-Ruz et al., 2012). Esses compostos podem ser dos mais diversos como nanopartículas, metais, plastificantes de ftalatos, retardadores de chamas, bisfenol A e podemos citar bifenil policlorado (PCB), difeniléteres polibromados (PBDEs), diclorodifeniltricloroetano (DDT), nonilfenol,

hexaclorociclohexano (HCH) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), entre outros, sendo a maioria desses compostos considerados perigosos pelo Sistema Globalmente Harmonizado da Organização das Nações Unidas (ONU) (Lithner et al., 2011). A Tabela 2 a seguir fornece algumas concentrações de contaminantes adsorvidos na superfície de MPs em trabalhos publicados no Brasil e em outras regiões do mundo entre os anos de 2009 e 2020.

Tabela 2: Concentrações de contaminantes adsorvidos na superfície de microplásticos.

Referência	Localização	Poluente	Concentração (ng g ⁻¹)
(Fisner et al., 2013)	São Paulo	∑PAH	27735
(Colabuono et al., 2009)	Rio Grande do Sul	∑PCB	491 (pelotas) 243–418 (fragmentos)
(Gorman et al., 2019)	Paraná	∑PAH	6020 104,6
(Van et al., 2012)	Califórnia	∑PAH	18 - 210
(W. Zhang et al., 2015)	China	∑PAH	136,3 – 2384,2
(Karapanagioti et al., 2011)	Grécia	∑PCB	5 - 290
(Vedolin et al., 2018)	Brasil	Fe Al	227780 (Fe) 45270 (Al)
(W. Li et al., 2020)	China	Fe	302000 (Fe)

Ainda não existem padrões ambientais para contaminantes associados aos plásticos marinhos, mas é possível comparar com os valores definidos pelo nível de efeito de limite (TEL - *Threshold Effect Level*) e pelo nível de efeito provável (PEL - *Probable Effect Level*) como meio de comparação para os PAHs. Os valores de TEL e PEL são 1684 e 16 770 ng g⁻¹, respectivamente (Buchman, 1999). Já para efeitos dos PCBs podem ser avaliados em relação ao *benchmark* definido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, sendo de 59,8 ng g⁻¹ (Long et al., 1995). É alarmante notar que algumas

concentrações da Tabela 2 apresentaram valores relativamente mais elevados do que os valores definidos.

Diante da abundância de MPs e da adsorção de poluentes emergentes em sua superfície, estudos em busca da compreensão dos potenciais riscos à natureza e principalmente à saúde humana estão em desenvolvimento. Anbumani e Kakkar (2018) relataram em sua revisão os efeitos toxicológicos de MPs em organismos aquáticos, sugerindo que os MPs induzem a disfunção neurológica inibindo as taxas de fertilização (Anbumani & Kakkar, 2018).

Como visto anteriormente a presença dos microplásticos na cadeia alimentar é onipresente e a entrada desses poluentes na cadeia alimentar humana pode ser pelo consumo de animais expostos ao MPs, contaminação de alimentos durante o processo de produção de alimentos, da degradação de embalagens plásticas e contaminação da água, ar e solo (S. Liu et al., 2021). Para os seres humanos pode-se considerar três rotas para a entrada de MPs no corpo humano: pela inalação, ingestão e contato com a pele (Prata et al., 2020). O estudo de Lehner e coautores (2019) reportou que a forma mais significativa de exposição à MPs é pela ingestão corroborando a outros estudos que indicam a presença de MPs em fezes humanas (Harvey & Watts, 2018; Lehner et al., 2019; Schwabl et al., 2019). Essas partículas, uma vez no organismo, podem interagir com proteínas, lipídios, carboidratos, ácidos nucleicos, íons e água no corpo humano (Lehner et al., 2019). De uma forma geral a exposição a MPs pode causar estresse oxidativo, inflamações, aumento da resposta imune, entre outros (Campanale et al., 2020; Cao et al., 2021). Outro fenômeno que pode ser acrescido à poluição plástica é a disseminação da resistência antibiótica, que pode ser impulsionado pela sorção de metais e antibióticos em MPs, conhecidos por promover a resistência a antibióticos (Singer et al., 2016).

Desta forma urge a implementação de políticas e metodologias que visem a mitigação desse contaminante no meio ambiente. Podemos citar como uma medida de mitigação política que visa a sustentabilidade a iniciativa dos 4Rs, Reduzir, Reutilizar, Reciclar e Repensar. Podemos citar também algumas desenvolvidas em 2018 na Europa, a chamada “Estratégia Europeia para Plásticos em uma Economia Circular” e compromissos voluntários da Comissão Europeia na perda zero de pelotas de plástico e zero plásticos em aterros sanitários. Na China o governo emitiu em 2008 a "Ordem de Restrição de Plásticos" e recentemente em 2020 "Opiniões sobre o Fortalecimento do Controle da Poluição por Plásticos" (Du et al., 2021a). Iniciativas políticas que visam a

proibição total do uso de plásticos de consumo único e o limite de plástico, ou seja, a proibição de alguns produtos que utilizam plásticos em sua embalagem. O governo chinês se propôs também a promover a aplicação de produtos alternativos aos plásticos e intensificar a reciclagem de resíduos plásticos.

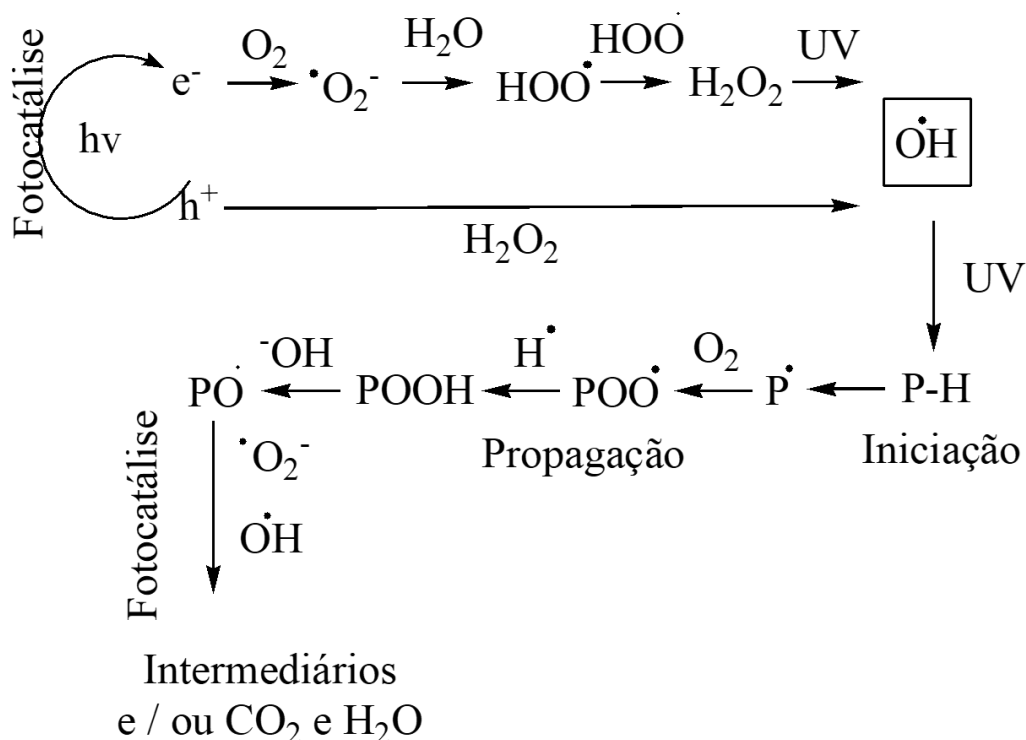
Já quanto a processos visando a mitigação de plásticos podemos citar alguns, como o processo de incineração que é eficiente quanto a remoção e geração de energia, mas prejudicial na liberação de dioxinas, classe conhecida como uma das mais tóxicas substâncias podendo interferir e afetar o sistema endócrino e reprodutivo (Forlin & Faria, 2002). Podemos citar também a filtração, peneiramento, filtração usando carvão ativado, coagulação-floculação / flotação, separação por densidade, eletrocoagulação, digestão biológica e química, separação magnética e eletrostática, extração de fluido pressurizado, biodegradação, reação Fenton e derivados, oxidação, radiação UV, fotodegradação, entre outros (Rodríguez-Narvaez et al., 2021). Um exemplo de processo para mitigar a presença de MPs pode ser visto no estudo conduzido por Bombelli e seus colaboradores (2017). Os autores apresentaram a biodegradação do plástico polietileno (PE) por larvas da mariposa de cera *Galleria mellonella*, tendo como produto final, o etilenoglicol (Bombelli et al., 2017).

Neste documento focaremos na fotodegradação de MPs caracterizado pela quebra das ligações químicas da rede polimérica do MP em frações menores alterando as características químicas e / ou físicas. Sob a radiação UV, esses produtos podem ser convertidos em produtos intermediários e até mesmo completamente mineralizados em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). Ding e colaboradores (2022) investigaram a fotodegradação de MPs mediados por cinco tipos diferentes de solos. Nesse estudo indícios de degradação foram observados pela espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) com o aumento na intensidade da banda característica dos grupos C–H e C=O que atribuíram à quebra parcial da unidade aromática dos MPs de PET e a oxidação efetiva dos MPs, respectivamente (L. Ding et al., 2021). Os produtos formados foram caracterizados por alguns métodos de instrumentação como FT-IR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), entre outros.

A fotodegradação e conseqüentemente a mudança morfológica e cisão na cadeia podem ocorrer também com o auxílio de materiais semicondutores e na presença de espécies reativas de oxigênio (ROS). A presença de um semicondutor pode iniciar o

processo pela absorção de um fóton (E) com energia maior do que a energia do *gap* (E_g) do semicondutor ($E \geq E_g$) levando os elétrons (e^-) da banda de valência para a banda de condução. Assim buracos (h^+) são produzidos na banda de valência (h^+) levando a separação dos pares elétron-buraco. As espécies e^- e h^+ podem reagir com OH^- , O_2 e / ou H_2O para a produção de espécies reativas de oxigênio como radical hidroxila ($\cdot OH$), ânion superóxido ($\cdot O_2^-$), radical hidroperoxila ($\cdot OOH$), entre outros que iniciarão o processo de degradação, esse mecanismo está ilustrado na Figura 13 (F. Zhang et al., 2020). O processo da geração de espécies reativas é bastante semelhante ao do semicondutor TiO_2 mostrado no início deste capítulo. Após a geração de ROS, esses podem atacar a rede do polímero formando radicais centrados em carbono (reação de iniciação) e logo podem passar por um processo de auto-oxidação formando radicais peróxi na presença de O_2 produzindo espécies contendo grupos como carboxila e carbonila que podem formar dióxido de carbono e água após outros processos de oxidação (Du et al., 2021a; F. Zhang et al., 2020).

Figura 13: Mecanismo da fotodegradação catalítica dos microplásticos.



Fonte: Adaptado de Du e colaboradores, 2021 (Du et al., 2021b) e Zhang e coautores, 2020 (Nabi et al., 2020a).

Neste contexto pode-se encontrar alguns trabalhos na literatura (C. Chen et al., 2019; Jiang et al., 2021; X. Wang et al., 2020) que abordam especificamente a produção de ROS e a liberação de subprodutos antes da completa mineralização. Kang e colaboradores (2019) apresentaram uma oxidação carbocatalítica integrada e a hidrólise hidrotérmica de microplásticos depositados em nanotubos de carbono. Os nanotubos desempenharam um excelente papel na degradação de MPs por ativação catalítica de peroximonossulfato para gerar radicais reativos. Os testes de toxicidade indicaram que os intermediários orgânicos da degradação dos MPs são ambientalmente benignos para os microrganismos aquáticos e podem servir como fonte de carbono para o cultivo de algas (Kang et al., 2019).

Como dito anteriormente a técnica de FT-IR pode ser utilizada para caracterizar e monitorar reações de oxirredução, como a formação e / ou mudanças na banda característica à carbonila visto que diferentes grupos funcionais apresentam esse grupo como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres. Um método para o monitoramento é conhecido como índice de carbonila (CI) e pode ser calculado pela razão da absorbância da banda da carbonila e da banda de referência (Equação 10) (Ariza-Tarazona et al., 2020a).

$$\text{Equação 10} \quad CI = \frac{\text{Absorbância da banda da carbonila (cm}^{-1}\text{)}}{\text{Absorbância de referência (cm}^{-1}\text{)}}$$

Tofa e colaboradores (2019) monitoraram a fotodegradação de MPs de polietileno de baixa densidade (LDPE) a partir dos grupos carbonila e vinila após 175 h e observaram um aumento de 30% nos índices de CI e índice de vinila (VI) indicando uma fotodegradação dos MPs (Tofa, Kunjali, et al., 2019).

Outra maneira de acompanhar a fotodegradação de microplásticos é pela perda de massa dos MPs (Ariza-Tarazona et al., 2020a). Ariza-Tarazona e colaboradores (2020) monitoraram a fotodegradação de MPs de polietileno de alta densidade (HDPE) após 50 h tanto pela perda de massa quanto pelo CI e observaram uma perda de massa de 77% após esse período de tempo (Ariza-Tarazona et al., 2020a).

Na Tabela 3 a seguir, apresenta-se um breve resumo dos métodos utilizados na fotodegradação de MPs relatados em alguns trabalhos na literatura, bem como a eficiência e os subprodutos observados. É importante destacar que os estudos que empregaram TiO₂ como catalisador obtiveram resultados significativamente melhores na fotodegradação do

microplástico, como o estudo relatado por Nabi e colaboradores (2020). Os autores investigaram a degradação fotocatalítica de microplásticos de poliestireno e polietileno em filmes de nanopartículas de TiO_2 sob irradiação de luz UV (Nabi et al., 2020a). Os autores observaram uma fotodegradação notável de aproximadamente 98% em 12h evidenciando que o fotocatalisador apresentou papel fundamental na degradação.

Tabela 3: Sumário de trabalhos que abordam a fotocatalise de microplásticos.

Ref.	Fotocatalizador	Método	MP	Fonte de luz	Potência a luz (W)	Tempo de exposição (h)	Condições	Eficiência (%)	Produtos da degradação	Caracterização
(Ariza-Tarazona et al., 2019a)	N-TiO ₂	Filme	HDP E	Luz visível (fluorescente)	27	20	Temp. ambiente Água Deionizada	2,9	-	Perda de massa FT-IR MEV
(Ariza-Tarazona et al., 2020a)	C,N-TiO ₂	Pó	HDP E	Luz visível (LED)	50	50	pH 3 0 °C	72	-	Perda de massa FT-IR (CI) MEV
(Tofa, Kunjali, et al., 2019)	ZnO NRs ^a	Substrato de vidro	LDPE	Luz visível (halógena dicróica)	50	175	Temp. ambiente Água Deionizada	- Obs.: aumento 30% CI	Possibilidade Etano e formaldeído	FT-IR (CI) MEV DMA ^b
(Tofa, Ye, et al., 2019)	ZnO-Pt	Substrato de vidro	LDPE	Luz visível (halogênio)	50	175	Temp. ambiente Água Deionizada	- Obs.: aumento 43% CI ^c	-	MEV FT-IR (CI / VI)

(Nabi et al., 2020b)	TiO ₂	Filme	PS PE	4 Lâmpadas UV (365 e 254 nm)	32	12 e 14	Temp. ambiente Água Deionizada	98	CO ₂ e H ₂ O	DRIFTS ^d (HPPI)-TOFMS ^e CG ^f
(Jiang et al., 2021)	BiOCl-X	Pó	PE-S ^g	Lâmpada Xe	250	5	Temp. ambiente Água Deionizada	5,38	Possibilidade e CO ₂ e H ₂ O	Perda de massa FT-IR XPS MEV
(Uheida et al., 2021a)	ZnO NRs	Substrato de vidro	PP	Luz visível (Lâmpada de tungstênio-halogênio)	120	360	Temp. ambiente Água Deionizada	- Obs: redução volume 65%	Produtos de baixa toxicidade ^h	CG FT-IR (CI) MEV Perda de volume
(Llorente-García et al., 2020)	N-TiO ₂	Substrato de vidro	LDPE HDP E	Luz visível (LED)	50	50	Temp. ambiente pH 3	4,65	-	Perda de massa FT-IR (CI) MO

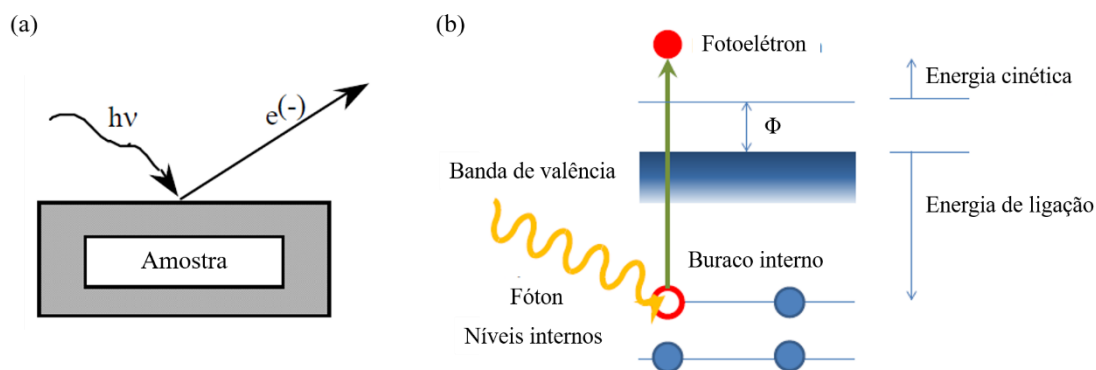
^a Nanobastões (NRs); ^b Análise mecânica dinâmica (DMA); ^b Em relação à referência 185, ganho de 13%; ^c Espectroscopia de transformada de Fourier infravermelha de refletância difusa *in situ* (DRIFTS); ^d Ionização de fótons de alta pressão [(HPPI)-TOFMS]; ^e Cromatografia gasosa (CG); ^f Polietileno alta densidade; ^h Formaldeído, radical hidroximetil, radical etiniloxi, radical acetil, acetaldeído, radical etanolato ou álcool etílico, 2-propinil, 1-hidroxi, hidroxipropil, acetona, acetona, butanal, 4-Pentin-1-olato, hidroxipentil, (2-etoxietil) oxônio e acetilacetato

2.5 Referencial Teórico

2.5.1 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica não destrutiva comumente utilizada para a caracterização da superfície de materiais e tem como princípio físico o efeito fotoelétrico estudado por Einstein no início do século XX. O efeito fotoelétrico é caracterizado pela emissão de elétrons provocada por uma radiação eletromagnética portadora de energia suficientemente elevada (Kloprogge & Wood, 2020), Figura 14a. Na técnica de XPS o átomo alvo é atingido por um fóton de raios-X ($h\nu$) monoenergético e absorve essa energia levando a formação de um estado excitado. Uma vacância após a emissão de um fotoelétron é formada derivada de camadas eletrônicas internas ao átomo (E. S. Ribeiro et al., 2003), ilustrado pela Figura 14b.

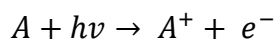
Figura 14: (a) Processo de fotoionização; (b) Representação esquemática do processo XPS, onde, as duas linhas de baixo, representam as energias dos elétrons das camadas mais internas do átomo, e as duas linhas de cima, representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada.



Fonte: Adaptado de Wagner, 2011 (Wagner, 2011).

Energeticamente o processo de fotoionização na técnica de XPS pode ser compreendida inicialmente genericamente como a excitação de um átomo genérico com formação de um estado excitado (A^+) e a geração de um elétron (e^-) (Equação 11) (Wagner, 2011). Mas pela conservação da energia podemos reescrever essa fotoionização segundo a Equação 12:

Equação 11



Equação 12
$$E(A) + h\nu \rightarrow E(A^+) + E(e^-)$$

Podemos considerar a energia cinética, E_K , como a única energia do elétron, assim podemos reescrever na seguinte Equação 13. O termo final entre parênteses, na Equação 13, é a energia de ligação, E_{BE} , específica dos elétrons dentro dos átomos determinada por um ambiente químico (Nefedov, 2023). Logo pode-se rearranjar e obter a Equação 14, acrescentando uma correção, a função trabalho (Φ), uma vez que a energia de ligação dos níveis de energia em sólidos é medida em relação ao nível de Fermi do sólido (Chastain & King Jr, 1992).

Equação 13
$$E_K = h\nu - (E(A^+) + E(e^-))$$

Equação 14
$$E_K = h\nu - E_{BE} - \Phi$$

A energia de ligação, como pode-se observar na Equação 14, é determinante e refletidas na energia cinética, ou seja, qualquer alteração no ambiente químico do átomo, ou seja, uma variedade de possíveis estados finais dos íons de cada tipo de átomo, afetará a energia cinética (Nefedov, 2023; Wagner, 2011).

Desde que a energia de ligação de um elétron interno ao átomo é única para cada elemento, é possível então identificar e determinar uma composição relativa da superfície de um material. O conjunto de resultados, picos de XPS, são em valores de energia de ligação característicos e que correspondem à configuração eletrônica dos elétrons dentro dos átomos, por exemplo, 1s, 2s, 2p, 3s e assim por diante (Wagner, 2011). Um espectro XPS é um gráfico do número de elétrons versus a energia de ligação dos elétrons detectados e a presença de picos em determinada energia indica a presença de um elemento específico. Para que ocorra a contagem de elétrons é necessário que na aquisição do espectro os detectores do espectrofotômetro estejam operando em alto vácuo, uma vez que os elétrons irão percorrer uma longa distância já que os detectores estão a um metro de distância da superfície do material (Nefedov, 2023).

Além da distância percorrida pelo elétron após sua emissão do átomo é necessário que os elétrons escapem da amostra para o vácuo, podendo sofrer diferentes efeitos como colisões inelásticas, recombinações, entre outros (Kloprogge & Wood, 2020; Van der Heide, 2011). A dissipação da energia está diretamente relacionada a espessura do material absorvedor, sinais detectados próximo à superfície são mais fortes que os sinais

abaixo da superfície, pela atenuação da energia exponencial, tornando assim a técnica de XPS muito sensível detectando elétrons com comprimento do caminho da ordem de dezenas de angstroms (Chastain & King Jr, 1992; Kloprogge & Wood, 2020).

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X pode ser utilizada em uma ampla gama de materiais, incluindo metais, óxidos, semicondutores, polímeros e materiais biológicos, e é amplamente utilizada em pesquisas em materiais, física, química, ciências dos materiais e outras áreas relacionadas. Essa técnica também é frequentemente utilizada na caracterização de superfícies e interfaces de materiais, bem como na contaminação de materiais, fórmula empírica, energia de ligação de estados eletrônicos, estado de ligação (valência) de elementos em amostras, espessura de diferentes camadas finas, entre outros (Chastain & King Jr, 1992; Kloprogge & Wood, 2020; Nefedov, 2023; Van der Heide, 2011; Wagner, 2011).

2.5.2 Reologia

A reologia estuda o escoamento e a alteração da forma de um material quando aplicado a ele uma tensão, ou seja, é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria (Goodwin & Hughes, 2008). A deformação consiste na alteração do tamanho e forma, enquanto o escoamento consiste na deformação contínua do material a partir de uma tensão. Alguns fatores podem alterar o comportamento reológico dos polímeros (módulo de elasticidade e de deformação) como a massa molecular, temperatura, velocidade do ensaio, a cristalinidade, reticulação, entre outros (5744, 2018).

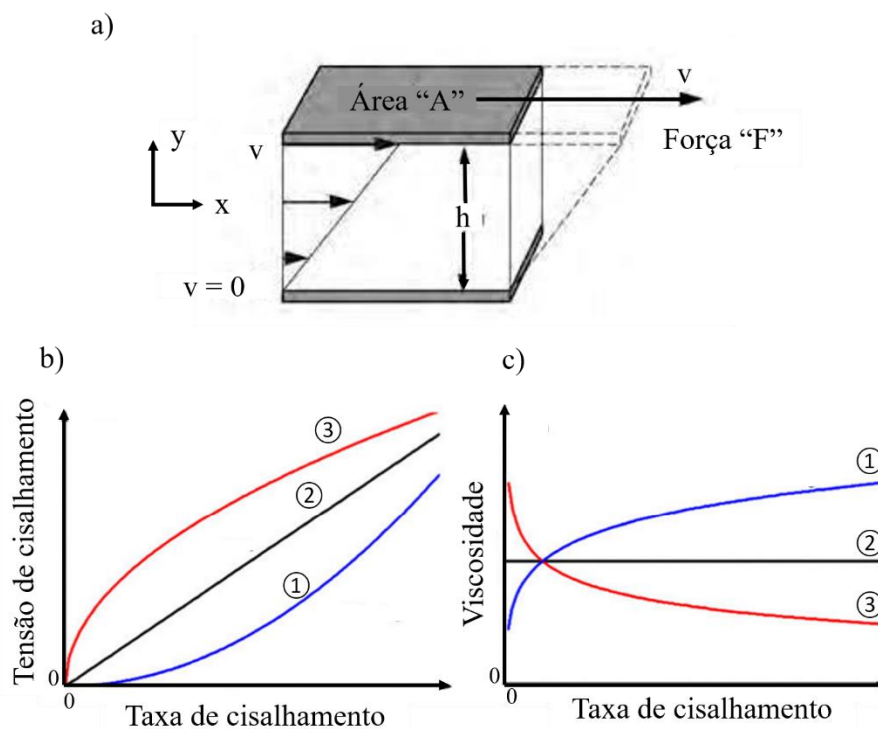
Leis clássicas como a Lei de Hooke e a de Newton regem a dinâmica na reologia. A lei de Hooke estuda a aplicação de uma tensão em um sólido e o comportamento elástico do sólido ao cessar essa tensão permitindo total recuperação na forma e tamanho desde que não exceda o limite elástico do material (de Moura, 2014). A lei de Newton estuda a aplicação de uma tensão em um líquido originando uma tensão cisalhante na camada fluida, sendo diretamente proporcional à taxa de deformação do líquido. A Equação 15 exhibe a relação linear entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) do líquido, onde que μ é a constante de proporcionalidade independente da taxa de deformação (5744, 2018).

Equação 15

$$\tau = \mu \dot{\gamma}$$

O comportamento de um fluido pode ser explicado por um sistema contendo esse fluido situado entre duas placas paralelas, sendo uma delas fixa (Figura 15a). Uma força aplicada paralelamente à placa móvel produzirá tensões cisalhantes que serão transferidas de camada em camadas ao longo do líquido e colocando-o em movimento (de Moura, 2014). Quanto maior for a tensão aplicada maior será a velocidade em que o fluido se movimenta. Deste modo é possível definir uma variável importante, a viscosidade (η) que é a resistência de um material ao escoamento relacionada a coesão das moléculas.

Figura 15: Curvas de fluxo para fluidos. 1- Dilatante, 2- Newtoniano e 3- Pseudoplástico.



Fonte: Adaptado de (a) Mezger, 2018 (Thomas G. Mezger, 2018) e (b e c) Sarow e colaboradores, 2020 (Sarow, 2020).

Neste contexto podemos definir alguns conceitos como a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, que serão necessários para melhor compreensão da viscosidade. A tensão de cisalhamento (Pa ou N/m^2) pode ser definido como uma medida de força que atua sobre uma unidade de área necessária para manter o escoamento do fluido, já a taxa de cisalhamento (s^{-1}) é uma medida de deslocamento relativo das moléculas do fluido entre as camadas adjacentes por unidade de tempo (Schramm, 1994; Thomas G. Mezger, 2018).

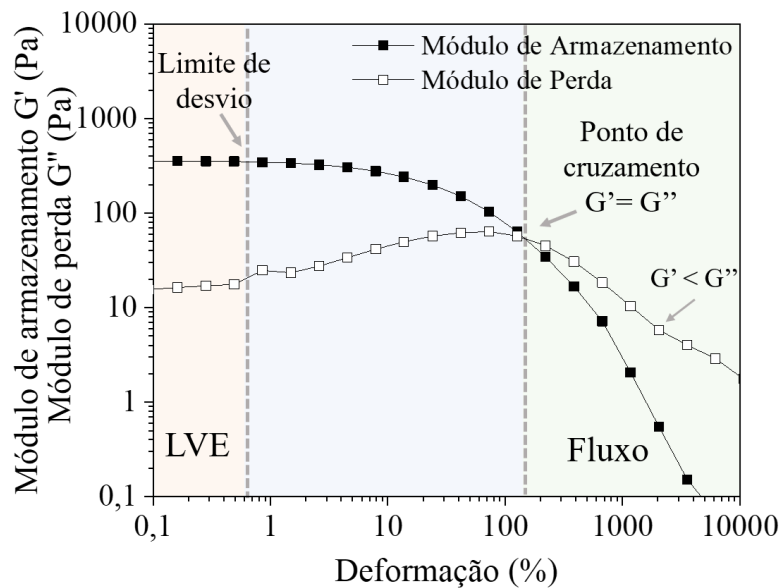
Alguns fluidos podem apresentar comportamento diferente daqueles previstos por Newton, em que a viscosidade depende do tempo e do cisalhamento. A viscosidade neste caso passa a ser chamada de viscosidade aparente e esses fluidos são classificados então de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos (de Moura, 2014). Os fluidos Newtonianos tendem a depender da temperatura e da pressão, mas não do cisalhamento e nem do tempo desta aplicação, tendendo a ter comportamentos lineares em gráficos como no de taxa de cisalhamento *versus* tensão de cisalhamento (Figura 15b,c).

Já os fluidos não-Newtonianos podem ser divididos em três classes: dependentes do tempo, independentes do tempo e viscoelásticos. Os fluidos independentes do tempo podem sofrer alguns fenômenos como dilatância, pseudoplasticidade, potência e viscoplasticidade (de Moura, 2014). O fenômeno de dilatância (Figura 15b,c) retrata o comportamento de aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento sendo manifestada quando o fluido é composto por duas fases, sendo uma delas constituída de partículas grandes que dificultam o empacotamento. Já no fenômeno de pseudoplasticidade (Figura 15b,c) a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e pode ser explicado pela aleatoriedade de moléculas assimétricas em repouso que assumem orientação preferencial a direção do escoamento, pelas camadas de solvatação destruídas em moléculas solvatadas e pelo desenovelamento das cadeias na orientação do escoamento (Weng et al., 2007).

A viscoelasticidade é caracterizada pela dissipação de energia através do escoamento e ocorre apenas em materiais poliméricos que apresentam propriedades tanto de materiais sólidos como de fluidos. Um exemplo ocorre quando se aplica uma tensão em materiais viscoelásticos, as cadeias enoveladas do polímero tendem a ceder a essa tensão deformando as cadeias, desenovelando-as. Ao cessar essa tensão a conformação das moléculas agora alongadas tendem a voltar ao seu estado termodinamicamente mais estável (Weng et al., 2007).

A avaliação do comportamento reológico dos materiais viscoelásticos pode ser observada a partir de alguns testes como os testes de varredura em função da tensão, da frequência, da temperatura e do tempo. Um maior enfoque será dado ao teste de varredura em função da tensão e essa resposta oscilatória está ilustrada na Figura 16.

Figura 16: Esquema da resposta reológica de uma medição oscilatória com o módulo de armazenamento e módulo perda resultante.



Fonte: Adaptado de Thiedeitz e colaboradores, 2022 (Thiedeitz et al., 2022)

Esse teste avalia a estabilidade mecânica do material com avaliação dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') para valores de tensões crescentes, com a temperatura e frequência de oscilação constantes (de Moura, 2014). Os módulos G' e G'' caracterizam a amostra quanto a sua capacidade de armazenar e dissipar energia através da quantificação experimental do módulo elástico e viscoso, respectivamente. Na Figura 16, a região viscoelástica linear (LVE) é caracterizada pela região linear da curva, em que G' e G'' apresentam valores quase constantes. Nesta região a razão entre a deformação e a tensão é independente da amplitude da variável de entrada (Weng et al., 2007). Na região LVE quando $G' > G''$ o caráter do componente elástico predomina, o material está no estado sólido ou gel. Já quando $G'' > G'$ o caráter viscoso predomina, o material está no estado líquido (Thiedeitz et al., 2022).

O ponto de cruzamento, em que G' é igual a G'' , é possível aplicar uma tensão que deforma o material até o rompimento das ligações, ou seja, a perda de uma estrutura rígida e parte da energia do sistema é perdida na forma de calor. Esse ponto também marca a conversão da fase elástica em viscosa em que $G' < G''$, ou seja, o material passa a fluir e os géis não apresentam mais uma estrutura reticulada por ligações uma vez que essas foram rompidas (Goodwin & Hughes, 2008).

CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS

CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a obtenção de nanopartículas de TiO_2 e aumento de escala de sua produção visando a fotodegradação de microplásticos de polipropileno (PP) e de poliestireno (PS). Adicionalmente, objetivou-se a obtenção de hidrogéis nanocompósitos à base de poliacrilamida (PAM), reforçados com GO, NTC-ox e TiO_2 , visando aplicações na adsorção de corante e o na recuperação avançada de petróleo.

Como objetivos específicos pode-se destacar:

□ Aumentar a escala (*scale up*) laboratorial para piloto da produção de nanopartículas de TiO_2 na fase cristalina anatásio com propriedades estruturais, morfológicas e texturais preservadas;

□ Planejar e confeccionar uma câmara ultravioleta visível para a realização de ensaios de fotocatalise;

□ Avaliar a capacidade fotodegradativa dos microplásticos de PP e PS por nanopartículas de TiO_2 sintetizadas;

□ Selecionar os melhores parâmetros para a funcionalização de GO com dietilenotetramina e síntese de hidrogéis a base de poliacrilamida e nanoestruturas de GO ou GO-DETA, NTC-ox e TiO_2 utilizando radiação micro-ondas;

□ Avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo hidrogel nanocompósito de GO funcionalizado com dietilenotetramina (DETA) / PAM;

□ Obter géis de partículas pré-formadas, caracterizar a reologia e simular as condições de injeção em poços petrolíferos.

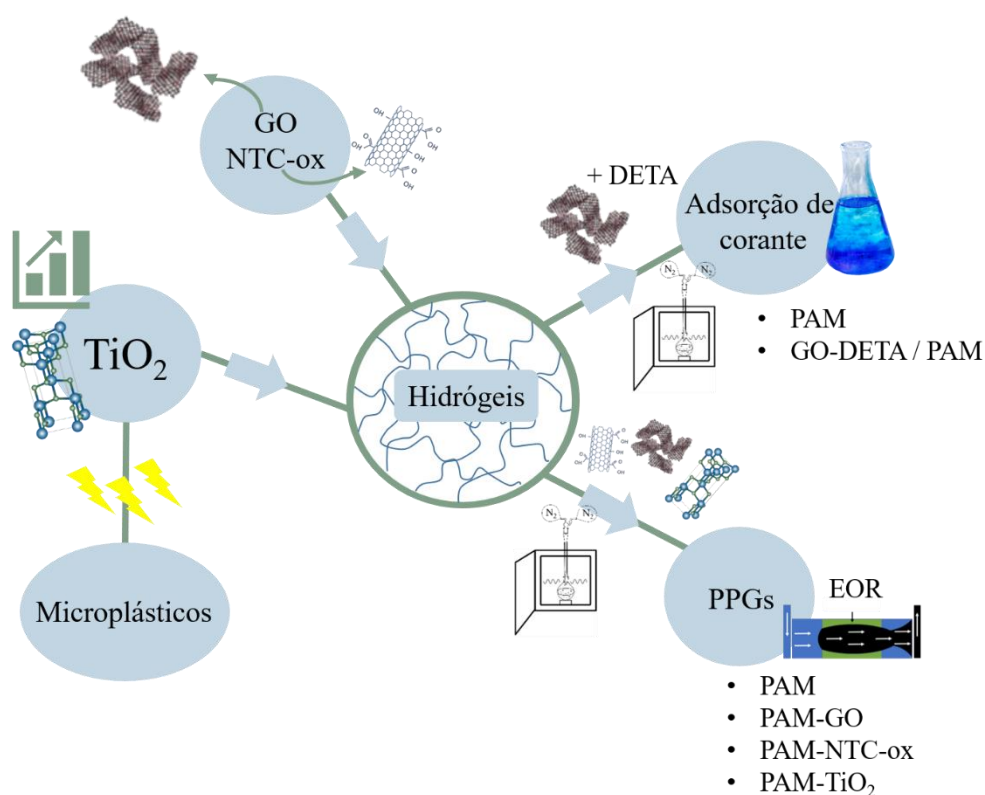
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Também serão explorados os métodos empregados na realização dos estudos de adsorção, do controle de conformidade e para a fotodegradação de microplásticos.

Para melhorar a compreensão dos processos realizados neste documento, a Figura 17 exprime uma síntese dos processos realizados. Neste documento apresenta-se primeiro a síntese e aumento de escala laboratorial para piloto das nanopartículas de dióxido de titânio. Logo após apresenta-se a aplicação dessas nanopartículas em diferentes condições na fotodegradação de microplásticos. Utilizaram-se as nanopartículas de TiO_2 e os nanomateriais de carbono (GO e NTC-ox) para a síntese dos hidrogéis de poli(acrilamida) avaliados na aplicação de adsorção de corantes e no controle de conformidade.

Figura 17: Esquema proposto para compreensão dos processos e aplicações realizados neste documento.



Para a síntese dos materiais e caracterizações utilizou-se cloreto de sódio (NaCl) (99,5%), cloreto de cálcio (CaCl_2) (98%), cloreto de potássio (KCl) (99,5%), brometo de

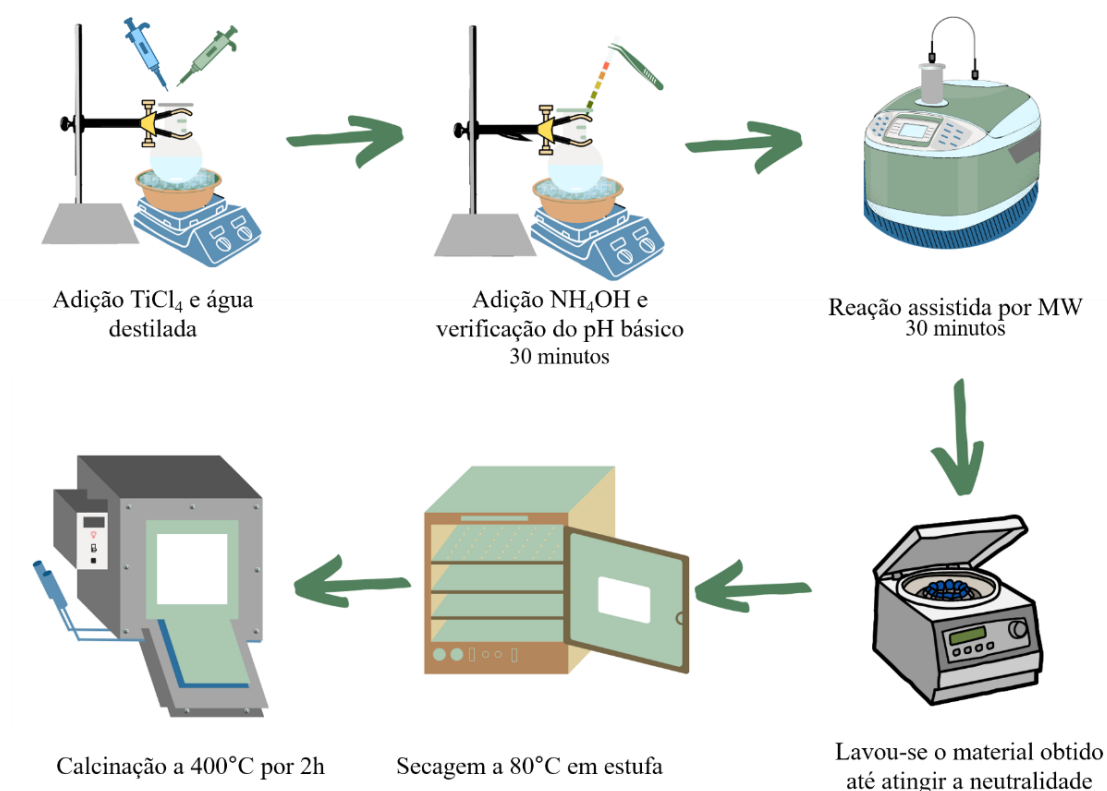
potássio (KBr) (99,5%), sulfato de sódio (Na_2SO_4) (99%), hidróxido de amônio (NH_4OH) (38%) e cloreto de magnésio (MgCl_2) (99%) obtidos da Vetec Química Fina (Brasil). A acrilamida (AM), dietilenotriamina (DETA), azul de metileno (MB), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), permanganato de potássio (KMnO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido clorídrico (HCl), persulfato de amônio (APS) e o tetracloreto de titânio (TiCl_4) foram obtidos da Sigma Aldrich. O óxido de grafeno utilizado para o processo de adsorção de corantes obtido a partir da esfoliação do grafite adquirido da Bay Carbon (SP-1, grau 325 *mesh*). Já o óxido de grafeno utilizado para o controle de conformidade é obtido a partir do grafite da Micrograf.

Os nanomateriais de carbono, óxido de grafeno e nanotubos de carbono, foram fornecidos pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da UFMG (CTNano UFMG). Os procedimentos da síntese desses nanomateriais e suas respectivas caracterizações podem ser visualizados no Apêndice I deste documento.

Todos os materiais foram utilizados conforme recebidos e as soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas com água (H_2O) deionizada.

4.1 Nanopartículas de dióxido de titânio

Nanopartículas de TiO_2 foram obtidas a partir da precipitação em meio aquoso (ácido ou básico) utilizando o reagente precursor TiCl_4 . Montou-se um sistema de banho de gelo com agitação constante por 30 minutos (min) para a obtenção das nanopartículas de TiO_2 a partir do tetracloreto de titânio (TiCl_4) e água destilada. Dependendo da fase cristalina que se deseja obter a presença de (NH_4OH) é necessária, a formação da fase anatásio é favorecida em valores de pH superiores a 7, alcalino, já a fase cristalina rutilo é favorecida em valores de pH inferiores a 7 (Molea et al., 2014). Decorrido o tempo de 30 minutos, o sistema foi irradiado em um reator micro-ondas Milestone Flexiwave Advanced Flexible Microwave Synthesis Platform por 30 minutos (dos Reis Almeida et al., 2020). Lavou-se o material obtido até atingir a neutralidade. Logo após a secagem a 80°C em estufa, o material foi calcinado a 400°C por 2h. Esse tratamento térmico visa o controle de propriedades estruturais adequadas (dos Reis Almeida et al., 2020; W. Li & Zeng, 2011b). A Figura 18 ilustra esse procedimento.

Figura 18: Esquema da síntese das nanopartículas de dióxido de titânio

As variações do volume do reagente TiCl_4 visando o aumento de escala laboratorial para piloto podem ser vistas na Tabela 4.

Tabela 4: Proporção em volume do precursor de TiCl_4 para o aumento de escala das nanopartículas de TiO_2 .

	Precursor TiCl_4 (mL)	Fase cristalina
SA-Ti6	6	Anatásio
SA-Ti25	12	Anatásio
SA-Ti50	50	Anatásio

4.2 Funcionalização do óxido de grafeno com DETA

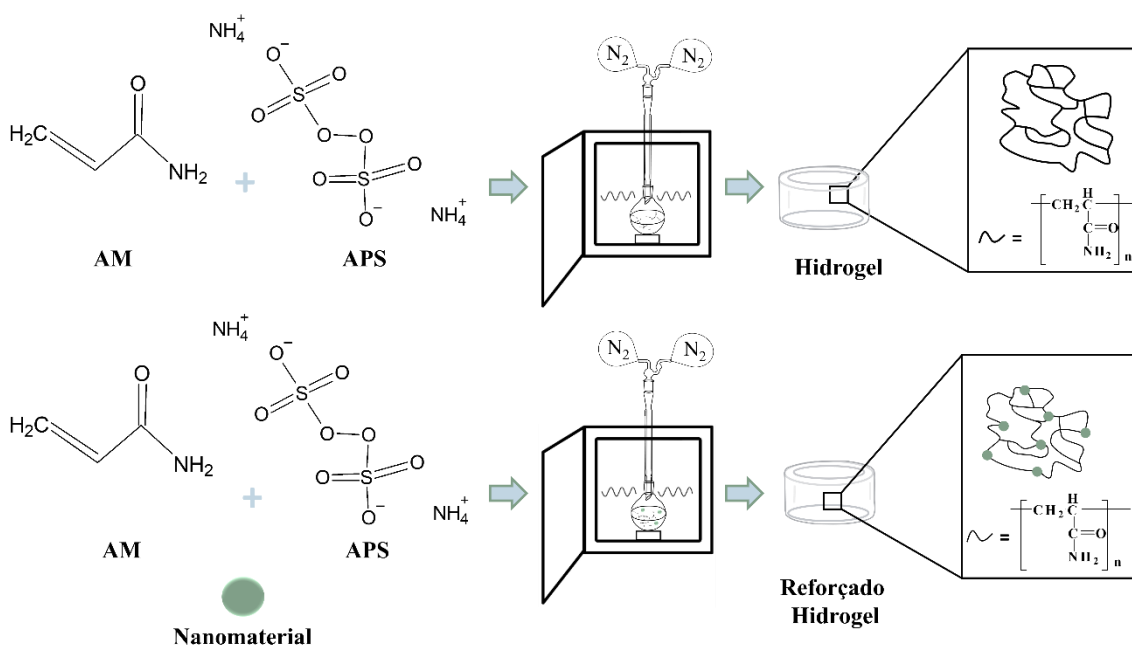
Para a obtenção do nanomaterial funcionalizado com DETA, dispersou-se 50 mg de GO em 25 mL de DETA com o auxílio de um ultrassom de ponta da marca Vibracell VCX1500 por 1 hora (h). Transferiu-se a dispersão obtida para um balão de reação de 250 mL e levou-se para o reator micro-ondas Anton Paar, modelo Monowave 300 sob agitação contínua por 30 min e radiação de 150 W. Lavou-se a dispersão e centrifugou-se a 4000 rpm utilizando água deionizada. Secou-se o sólido preto produzido a 80°C em estufa a vácuo (modelo DZF-6050). O pó GO funcionalizado com DETA foi denominado

GO-DETA. Essa amostra foi utilizada na adsorção do corante azul de metileno (Figura 17).

4.3 Síntese dos hidrogéis

Para a síntese dos hidrogéis partiu-se de uma proporção mássica de 30:1 de acrilamida (AM) e persulfato de amônio (APS), adicionada à 40 mL de água ($3,2 \times 10^{-3}$ mols de AM e $3,5 \times 10^{-5}$ mols de APS) em um balão de fundo redondo e agitou-se à temperatura ambiente. A solução foi prontamente purgada com gás nitrogênio (N₂) durante cerca de 15 minutos antes de ser transferida para o reator de micro-ondas. Lavou-se o hidrogel formado com água deionizada por três dias para remover as substâncias que não reagiram. A Figura 19 ilustra esse procedimento.

Figura 19: Hidrogéis obtidos por meio da síntese assistida por micro-ondas.



Determinou-se a potência utilizada na síntese a partir da repetição e variação das potências no reator MW de modo a obter o hidrogel com a melhor resistência. Na Tabela 5 a seguir são apresentadas as sínteses realizadas e as rotas escolhidas para esse trabalho. Utilizou-se para RMW-A o reator micro-ondas Anton Paar, modelo Monowave 300, já a rota RMW-N empregou-se o reator micro-ondas Milestone Flexiwave Advanced Flexible Microwave Synthesis.

Tabela 5: Rotas para a síntese de hidrogel realizadas em dois reatores microondas diferentes.

Rotas	Potência (W)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Aplicação
RMW-A	20	50	180	Adsorção de corante
RMW-N	150	70	30	Controle de conformidade

Já para os hidrogéis contendo nanomateriais (0,2% em massa de GO-DETA – Adsorção de corante e 0,1% em massa de GO, NTC-ox e TiO₂ – Controle de conformidade) dispersou-se os nanomateriais em água deionizada com o auxílio de um ultrassom de ponta da marca Vibracell VCX1500, 20% de amplitude por 30 min. Logo após foram adicionados o monômero e o iniciador da reação, dando continuidade ao procedimento descrito acima. Denominou-se os hidrogéis de poliacrilamida formados de PAM, PAM-GO, GO-DETA / PAM, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂.

4.3.1 Preparo das partículas pré-formada de géis

Liofilizou-se os hidrogéis obtidos utilizando o liofilizador Liotop K105 pertencente ao CTNano/UFMG. Reduziu-se a pó os hidrogéis liofilizados em sua granulometria durante 5 min utilizando o liquidificador Mondial Easy, modelo NL-26 500W. As amostras reforçadas com nanomateriais serão chamados de R-PPG.

4.4 Microplásticos

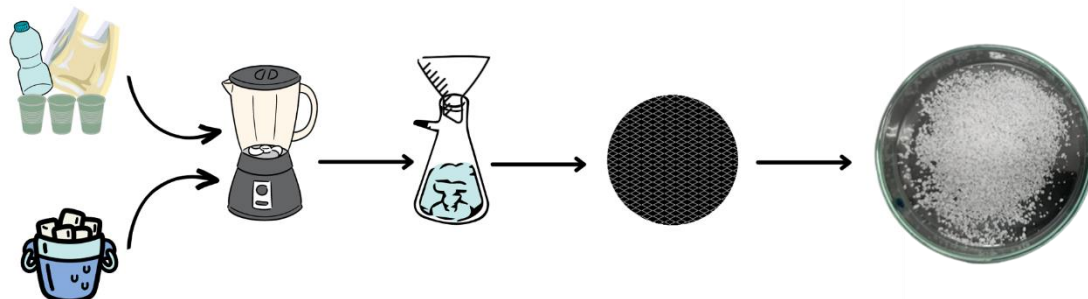
Neste trabalho utilizou-se *pellets* de polipropileno PP-PH 0950 comercializado pela Brasken. Adquiriu-se o poliestireno a partir da seleção de placas de isopor utilizadas na embalagem de uma balança analítica.

Obteve-se a redução dos plásticos PP e PS a tamanho milimétrico através da moagem em um liquidificador Mondial Easy, modelo NL-26 500W (Imhof et al., 2017). Adicionaram-se 7 g de pelotas de PP a 200 mL de água destilada e cubos de gelo ao liquidificador por cerca de 30 minutos até a redução da granulometria das pelotas. Filtrou-se os microplásticos produzidos utilizando um filtro de Buchner. Logo após, utilizou-se duas peneiras de aberturas de 1,0 e 2,0 mm para separar os diferentes tamanhos obtidos.

Produziu-se os MPs de PS com a mesma metodologia, diferenciando apenas no tipo de material de partida, ao invés de pelotas uma placa de isopor. Esta etapa teve como

propósito a geração de MPs secundários gerados mecanicamente. A Figura 20 a seguir ilustra esse processo.

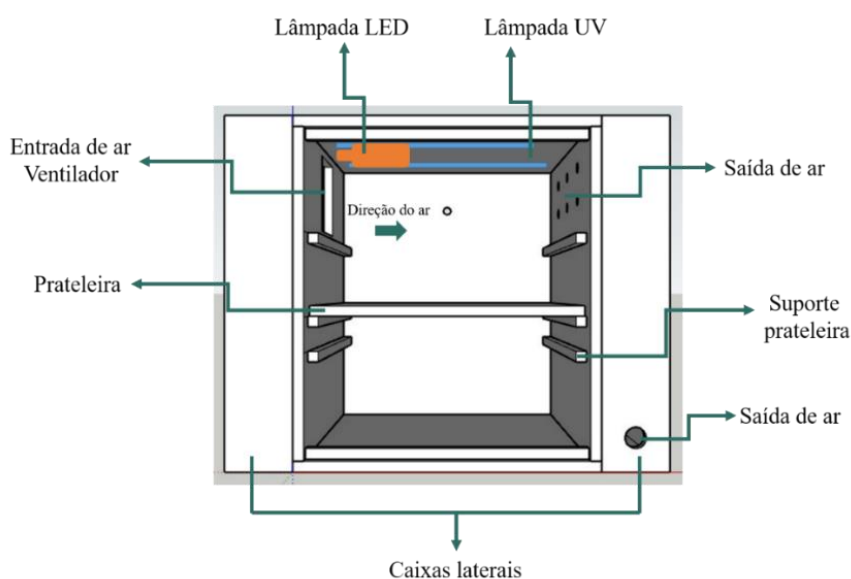
Figura 20: Metodologia da produção dos microplásticos



4.5 Fotodegradação dos microplásticos

Uma câmara de ultravioleta-visível foi projetada sob medida para este projeto, ilustrada na Figura 21.

Figura 21: Projeto da câmara ultravioleta-visível para condução dos experimentos de fotodegradação dos microplásticos.



O projeto consistiu em construir uma câmara em madeira de MDF (*Medium Density Fiberboard*) preto com dimensões de 100 cm x 60 cm x 60 cm. Para evitar o aumento da temperatura um ventilador foi colocado na face lateral esquerda e alguns furos na face lateral direita foram feitos para a saída de ar. Duas caixas laterais foram feitas na câmara para evitar perda de radiação que podem ocorrer pelos furos feitos na lateral. Propôs-se a subdivisão da câmara em três níveis de 21, 25 e 33 cm da distância da luz

ultravioleta. Mediu-se a intensidade de radiação UV-A na câmara utilizando um medidor de luz ultravioleta digital da Instrutherm, modelo MRU-201.

Os experimentos fotocatalíticos foram conduzidos na câmara projetada acima, uma câmara de reação fechada equipada com lâmpada LED de 100 W com emissão no espectro visível (Modelo 6U Branco Frio 6000 K), duas lâmpadas UVA de 15W (350 nm, T8–15W) e duas lâmpadas UVC de 15 W (280 nm, T8–15W). Os experimentos foram realizados em soluções de pH 3 e 7. Assim, preparou-se uma solução de 200 ppm de TiO₂ tanto em água quanto dispersa em solução tamponada (pH 3) de ácido acético / citrato de sódio. Experimentos fotocatalíticos foram realizados adicionando 70 mL da solução a 100 mg de microplásticos, levados a um ultrassom de banho (Eco-Sonics, modelo Q 5.9/40 A), uma vez que se sabe que um bom contato entre o semicondutor e os microplásticos pode favorecer a degradação fotocatalítica (Ariza-Tarazona et al., 2020b). O tratamento com ultrassom foi aplicado por 30 min para evitar a aglomeração das partículas de TiO₂.

Um reator fotocatalítico foi utilizado para os experimentos para a manutenção da temperatura e os testes foram realizados por 50 h com agitação contínua a 300 rpm. Testes de fotólise (H₂O e pH 3) sem o semicondutor TiO₂ também foram realizados para determinar as condições experimentais e o efeito da irradiação sobre a degradação dos MPs. Após o tempo experimental os MPs foram filtrados, lavados e secos por 5 h a 55°C.

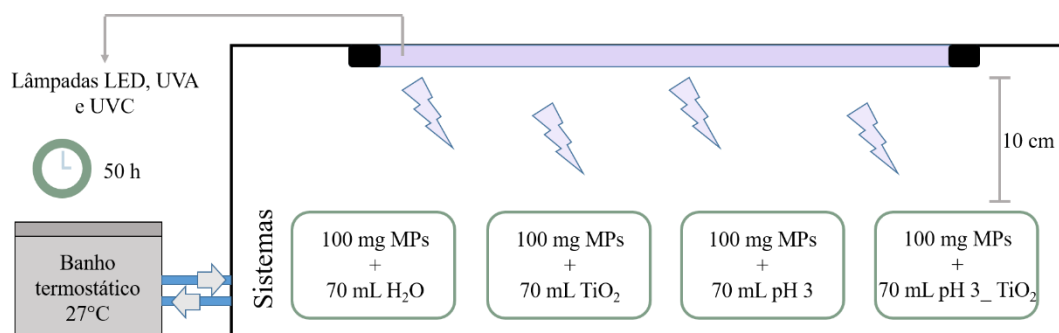
A degradação foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho pelo cálculo do índice de carbonila (CI). Esse índice avalia a área da banda de carbonila formada após os processos foto-oxidativos e calculado a partir da Equação 16 (Padermshoke et al., 2022), em que $A_{C=O}$ e A_R são as áreas integradas das bandas de carbonila e de referência, respectivamente. A banda de absorção utilizada para o cálculo de CI está localizado na região entre 1850 – 1650 cm⁻¹ para ambas as amostras, PP e PS, indicando grupos que apresentam carbonila (Canopoli et al., 2020; Padermshoke et al., 2022). Esta banda é comumente comparada a uma banda de referência, uma vez que uma maior intensidade nem sempre significa uma maior degradação do polímero. A banda de referência para o PP é a banda referente ao metileno entre 2700 – 2750 cm⁻¹ (Canopoli et al., 2020). Já para o PS, a banda de referência está localizada entre 2922 – 2850 cm⁻¹ atribuídos às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico de grupos metileno –CH₂ (Olmos et al., 2014a).

Equação 16

$$CI = \frac{A_{C=O}}{A_R}$$

Espectros FT-IR foram obtidos no tempo zero, ou seja, antes da fotodegradação e após decorrido o tempo de 50 h. As amostras também foram caracterizadas por análise termogravimétrica e por espalhamento de luz eletroforético. O procedimento dos experimentos fotocatalíticos está exemplificado na Figura 22.

Figura 22: Esquema experimental utilizado neste trabalho para a degradação fotocatalítica de MPs de PS e PP.



4.6 Caracterização dos materiais

4.6.1 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica foi utilizada para observar a morfologia dos materiais através do método de observação de luz transmitida (campo claro). As imagens foram obtidas em um microscópio Zeiss Upright, modelo Imager A2, acoplado a uma câmera Axiocam 503, da mesma marca. Uma técnica de análise de imagem foi feita para obter a distribuição de tamanho de partícula pré-formada.

4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do óxido de grafeno funcionalizado com DETA e dos hidrogéis foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. O GO-DETA e os hidrogéis foram dispostos em *stubs* fixados com o auxílio de uma fita de carbono e realizou-se uma cobertura da liga ouro-paládio de 2-5 nm de espessura. As micrografias foram registradas utilizando um microscópio FEI Quanta 400 (ESEM FEG) pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. Contudo, para os hidrogéis utilizou-se um microscópio JEOLIT 300, localizado na Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

4.6.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Avaliou-se a morfologia dos nanomateriais por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras foram dispersas em álcool isopropílico utilizando um

ultrassom de banho (Eco-Sonics, modelo Q 5.9/40 A), durante 30 min. Gotas da solução foram depositadas sobre uma grade de cobre contendo um filme de carbono do tipo Lacey carbon. As micrografias dos nanomateriais foram obtidos em um Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG.

4.6.4 *Análise termogravimétrica (TGA/DTG)*

Estudou-se a estabilidade térmica dos nanomateriais e dos MPs a partir da técnica de termogravimetria. Realizou-se as análises em um analisador termogravimétrico TA Instruments TGA Q5000 pertencente ao CTNano/UFMG com aquecimento entre a temperatura ambiente até 600 °C e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob uma atmosfera de ar sintético com fluxo de gás a 100 mL min⁻¹.

Para a avaliação da estabilidade térmica dos hidrogéis utilizou-se o analisador Perkin Elmer STA 8000, pertencente ao CTNano UFMG, com o aquecimento de temperatura ambiente até 800 °C e razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 100 mL min⁻¹. Cerca de 10 mg da amostra foram pesadas em cadinhos de alumina para cada medida.

4.6.5 *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

As medidas de DSC para as amostras de MPs foram realizadas no analisador DSC Q2000 da TA Instruments, pertencente ao CTNano UFMG. Aqueceram-se as amostras a partir da temperatura ambiente até 200 °C, resfriou-se até -50 °C, aqueceu-se até 200 °C novamente e resfriou-se até a temperatura ambiente. A razão de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de gás hélio, com fluxo de gás de 70 mL min⁻¹. As amostras foram armazenadas em cadinhos de alumínio herméticos.

4.6.6 *Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)*

Utilizou-se a técnica de FT-IR para a identificação das bandas características dos nanomateriais, dos hidrogéis e dos MPs. As medidas foram feitas no espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Frontier utilizando o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco, 32 *scans* com resolução de 4 cm⁻¹ pertencentes ao CTNano/UFMG. Para essa técnica não há um preparo de amostra.

4.6.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para se obter informações adicionais acerca da estrutura e composição dos hidrogéis formados e da nanopartícula de dióxido de titânio. As medidas foram conduzidas em um espectrômetro WiTec, modelo Alpha 300, equipado com um detector CCD pertencente ao CTNano/UFGM. Para a análise foi utilizado um *laser* de 532 nm / 432 nm, com potência de saída de 1,0 mV em temperatura e atmosfera ambiente. O laser de 532 nm foi utilizado para as nanopartículas de dióxido de titânio e o laser de 432 nm os hidrogéis. Para essa técnica não há um preparo de amostra.

4.6.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medições de XPS foram realizadas para as amostras de hidrogéis. As análises tiveram por objetivo a avaliação da concentração relativa dos elementos e análise das distintas ligações. Os hidrogéis liofilizados foram reduzidos em sua granulometria para a análise e submetidas a um alto vácuo. As amostras foram analisadas por um sistema ThermoFisher Scientific system, uma fonte monocromática de raios X de Al a 100 W foi usada com energia de passagem de 26 eV e com ângulo de 45°. Varreduras de baixa resolução e varreduras de alta resolução de carbono, oxigênio, nitrogênio e titânio foram feitas. O equipamento pertence ao Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC Joinville/SC.

4.6.9 Reflectância Difusa (DRS)

Os valores de banda de energia proibida das nanopartículas de dióxido de titânio foram calculados a partir de medidas de reflectância difusa que foram performadas em um espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 100) com um anexo de esfera integradora DRA-CA-30I para medições de reflectância difusa foi usado para estabelecer o gap óptico. A absorção óptica foi medida na faixa de 200 a 800 nm. Esse equipamento é pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola de Engenharia da UFGM.

4.6.10 Espalhamento de luz eletroforético (Potencial Zeta)

A técnica de espalhamento de luz eletroforético foi utilizada para a avaliação da carga da superfície dos microplásticos em diferentes valores de pH antes e após a fotodegradação. Utilizou-se o analisador de partículas Anton Paar SurPass 3, pertencente

Anton Paar emprestado ao CTNano/UFGM, utilizou-se uma célula cilíndrica e as medidas foram realizadas a 25°C.

4.6.11 Adsorção Gasosa

As nanopartículas de TiO₂ foram caracterizadas quanto suas propriedades texturais pela técnica de adsorção gasosa. Os experimentos foram conduzidos no equipamento BELSORP pertencente ao CTNano UFGM. Os dados obtidos foram analisados pelo programa BELSORP Data Analysis Software BELMaster - Ver 7.0.18.13 detectando a área de superfície utilizando o método BET (Brunauer, Emmett, Teller) usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P₀) de 0,05–0,25.

4.6.12 Reologia

As medidas reológicas foram realizadas para avaliar a influência da formulação do hidrogel às condições de injeção e foram conduzidos no reômetro Anton Paar Modular Compact Reometer Série 302 pertencente ao CTNano UFGM.

Teste de cisalhamento oscilatório com varredura de deformação para determinar a determinar: (1) a região de viscoelasticidade linear (LVR) dos sistemas e (2) análises do módulo de armazenamento (G') e perda (G'') realizados a 25 °C. Deformação de 0,01 a 10000% e frequência 0,1 Hz.

Um teste de cisalhamento constante com varredura de taxa de cisalhamento para avaliar comportamento reológico e a injetividade dos sistemas em dispersões salinas contendo 0,5, 1, 2 e 3% em massa dos PPGs a 25 °C foi realizado. Esse teste foi realizado no mesmo reômetro citado acima, utilizando uma geometria de cone de copo CP25. Taxa de cisalhamento 0,1 a 500 s⁻¹ e temperatura de 25 °C

4.6.13 Intumescimento

Avaliou-se os hidrogéis e PPGs quanto à capacidade de intumescimento. 200 mg de hidrogéis liofilizados foram imersos em excesso de água deionizada, salmoura API (8% em massa de NaCl e 2% em massa de CaCl₂; força iônica de 1,7) para os hidrogéis utilizados na adsorção de corante, até o equilíbrio de massa. Já para os géis de controle de conformidade, 0,1 g de PPG foram submersos em 15 mL de água salina, de acordo com a Tabela 6, com força iônica igual a 0,6 e deixados em repouso por 24 h a 25 °C e

70 °C. A escolha da água salina e a quantidade de sais dissolvidos é devido a interações com empresas para aplicação em conformidade de reservatório de alta salinidade.

Tabela 6: Composição da água salina utilizada nos ensaios de controle de conformidade.

Sais	Concentração (mg.L ⁻¹)
KBr	240
Na ₂ SO ₄	391
KCl	1,573
CaCl ₂	2,344
MgCl ₂	14,011
NaCl	74,035
Total de sais dissolvidos (TDS)	92,594

Fonte: Lima e coautores (2018) (M. C. F. S. Lima et al., 2018a).

Calculou-se a razão de intumescimento conforme a Equação 17, onde W é a porcentagem da razão de intumescimento, w_0 é a massa do PPG seco e w_t é a massa do PPG inchado após um tempo t.

Equação 17
$$W = \frac{w_t - w_0}{w_0} \times 100$$

4.6.14 Adsorção do azul de metileno

Verificou-se a capacidade adsortiva das amostras de PAM e GO-DETA / PAM em uma solução aquosa de 0,04 mg g⁻¹ de azul de metileno (MB). Para tanto, 200 mg de amostras secas de PAM ou GO-DETA / PAM foram adicionadas a 80 mL da solução MB. Uma dispersão em branco (sem dispersão em gel) e outra contendo uma dispersão GO-DETA também foram preparadas e testadas.

As quatro misturas finais foram agitadas magneticamente e, em seguida, alíquotas de 3 mL foram coletadas de cada solução durante um intervalo de tempo de 180 min, coletados nos tempos de 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min. As concentrações de MB foram determinadas traçando uma curva de calibração e medindo a absorbância UV-vis de 500 nm a 800 nm, sob excitação de comprimento de onda de 664 nm. As medidas foram conduzidas em um espectrofotômetro Cary 100 Bio pertencente ao Departamento de Química da UFMG.

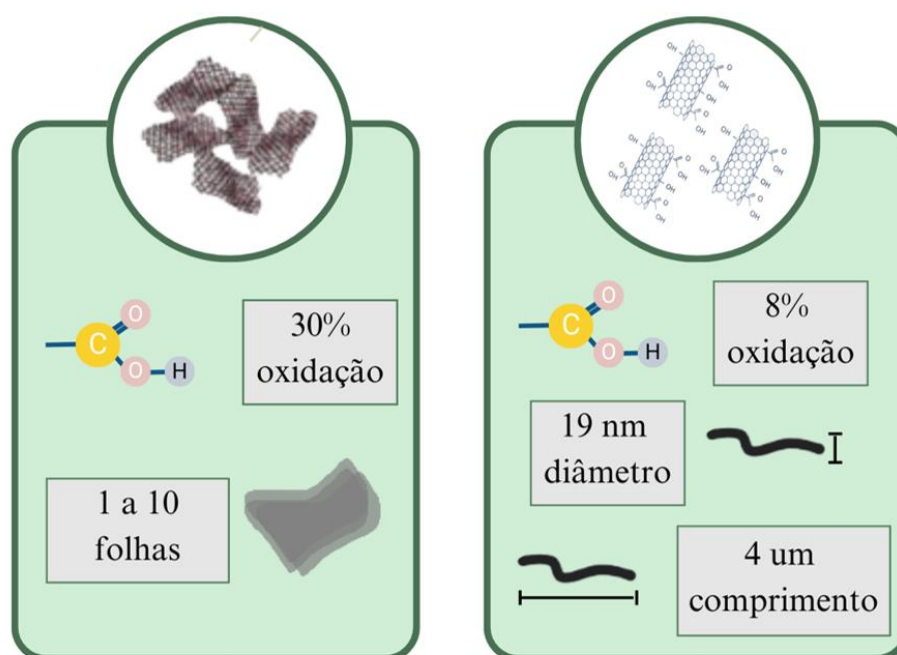
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões relacionados a caracterização das nanopartículas de dióxido de titânio, bem como a aplicação dessas nanopartículas na fotodegradação de microplásticos. Serão apresentados também resultados e discussões relacionados a aplicação dos hidrogéis nanocompósitos visando a adsorção do corante azul de metileno e o controle de conformidade.

Os resultados dos materiais nanoestruturados utilizados e discutidos aqui neste trabalho foram obtidos a partir dos materiais GO, NTC-ox disponibilizados pelo CTNano UFMG que apresenta uma produção em escala piloto desses nanomateriais. As caracterizações desses nanomateriais foram discutidas no Apêndice I e um resumo das principais características observadas nas caracterizações podem ser visualizadas na Figura 23.

Figura 23: Resumos das principais características observadas para os materiais GO e NTC-ox.

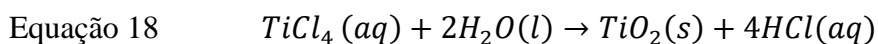


O óxido de grafeno disponibilizado apresenta grupos funcionais hidrofílicos (-OH e -COOH) em sua estrutura avaliada por FT-IR. A análise morfológica revelou a presença de 1 a 10 folhas finas e transparentes. Adicionalmente, a análise termogravimétrica indicou um grau de oxidação de 30% de sua estrutura.

Por outro lado, os nanotubos de carbono oxidado apresentaram um grau de oxidação de 8% de sua estrutura, conforme determinado pela análise termogravimétrica. Através da análise morfológica, foi possível determinar um diâmetro médio de 19 nm e um comprimento médio de 4 μm para esses nanotubos.

5.1 Nanopartículas de dióxido de titânio

Realizou-se uma ampliação da escala laboratorial para a produção piloto de nanopartículas de TiO_2 , através do aumento do volume do precursor tetracloreto de titânio. A equação química que descreve a reação de formação do TiO_2 está representada na Equação 18 (F. Wu et al., 2019b). Essa equação é equimolar para o TiCl_4 e o TiO_2 , com um rendimento teórico da nanoestrutura de 4,3 g, 18,2 g e 36 g considerando os volumes de 6, 25 e 50 mL do precursor TiCl_4 , respectivamente.



Na Tabela 7, são apresentados os valores de massa obtidos de TiO_2 para cada síntese e seus respectivos rendimentos reais. Além disso, os valores de banda proibida e o tamanho médio do cristalito obtido por reflectância difusa e DRX, respectivamente, para as nanoestruturas também são fornecidos. Observa-se valores de rendimento razoáveis de 69% e de 57% quando o volume do precursor é incrementado, indicando uma boa eficiência na conversão do reagente em nanopartículas de titânio e sem comprometer o rendimento em relação à síntese original.

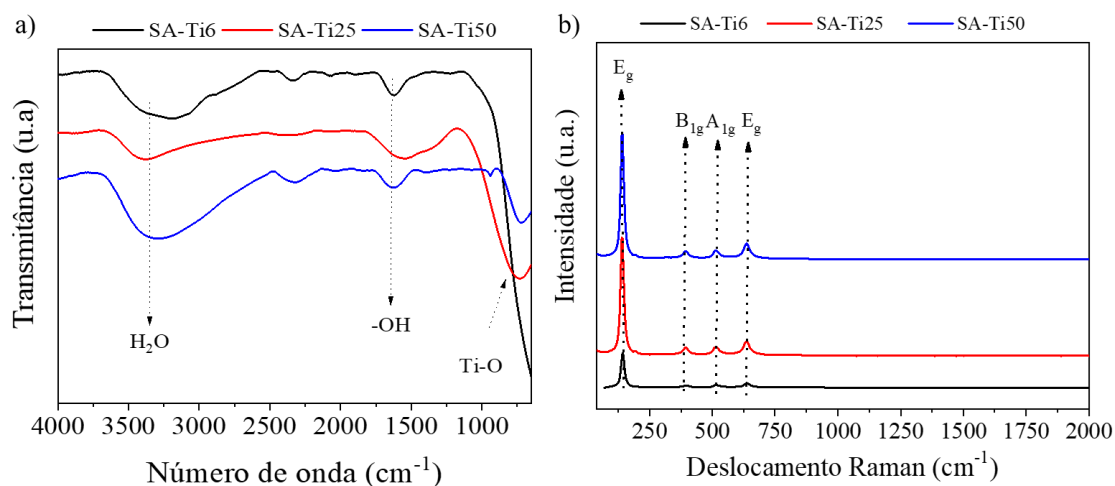
Tabela 7: Valores de massas, rendimentos, tamanho médio do cristalito e valores de banda de energia proibida obtidos para as nanopartículas de TiO_2 pelo aumento de escala de produção.

Amostra	Massa (g)	Rendimento real (%)	Tamanho do cristalito (nm)	Banda de energia proibida (eV)
				Transição indireta
SA-Ti6	2,5	57	12	3,12
SA-Ti25	12,5	69	13	3,19
SA-Ti50	20,6	57	14	3,18

A Figura 24a exibe os espectros de FT-IR para as amostras do aumento de produção das nanopartículas de TiO_2 na fase cristalina anatásio. A banda em 3338 cm^{-1} pode ser atribuída à interação intermolecular do grupo hidroxila da molécula de água com

a superfície de TiO_2 . A vibração de flexão de Ti-O e a flexão de grupos $-\text{OH}$ são observados em 719 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , respectivamente (Al-Taweel & Saud, 2016).

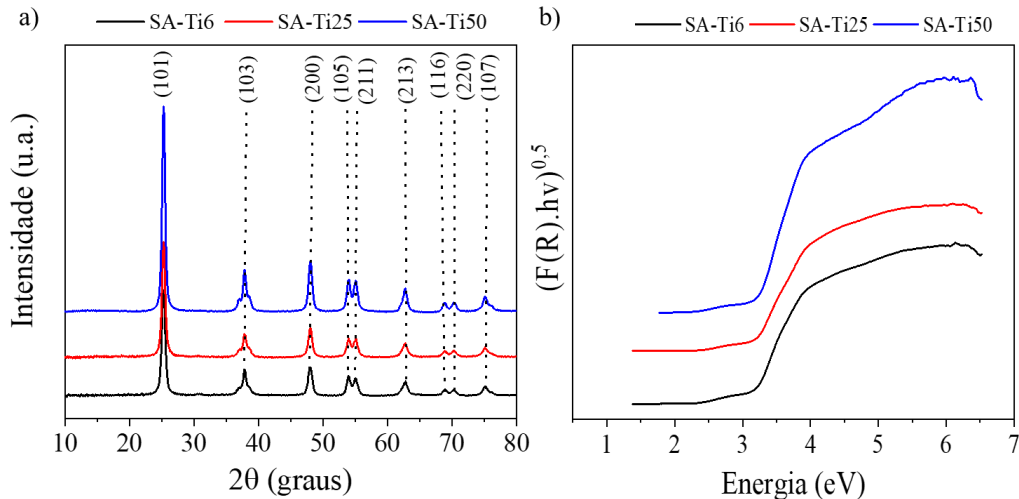
Figura 24: a) Espectro de absorção na região do infravermelho e b) espectro de espalhamento Raman adquirido com laser de 532 nm e potência de 1mW para TiO_2 .



A Figura 24b apresenta o espectro Raman para o TiO_2 e verificou-se bandas características do TiO_2 na fase anatásio localizados em 141, 395, 514 e 638 cm^{-1} que são atribuídas aos modos vibracionais de E_g , B_{1g} , A_{1g} ou B_{1g} e E_g , respectivamente (F. Li & Gu, 2012). As bandas observadas em 141 e 395 cm^{-1} (E_g e B_{1g}) são atribuídas às vibrações do tipo flexão do O-Ti-O e as bandas em 514 e 638 cm^{-1} (A_{1g} ou B_{1g} e E_g) são atribuídas à vibração do tipo alongamento de Ti-O (Al-Taweel & Saud, 2016).

A Figura 25a exibe o difratograma para as nanopartículas de TiO_2 sintetizado. Picos característicos do plano cristalográfico do anatásio (101), (103), (200), (105), (213), (116), (220) e (07) são observados e estão de acordo com a ficha cristalográfica PDF 4-577. É importante ressaltar que a rota utilizada é eficiente visto que as fases bruquita e rutilo não foram identificadas. Determinou-se o tamanho médio do cristalito pela equação de Debye-Scherrer, a partir da largura à meia altura do pico mais intenso (101) localizado em $2\theta = 25,30^\circ$ e tamanho dos cristalitos podem ser vistos na Tabela 7 (Al-Taweel & Saud, 2016). Esse valor de tamanho de cristalito corrobora ao tamanho encontrado pelas análises estatísticas de tamanho das micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) que serão apresentados posteriormente.

Figura 25: (a) Difratograma de raios-X das amostras de TiO₂ na fase cristalina anatásio e (b e c) espectros de reflectância difusa UV-Vis (função modificada de Kubelka-Munk) em função da energia para as nanopartículas de TiO₂.



A Figura 25b mostra os espectros de reflectância difusa UV-Vis para as nanopartículas de TiO₂. Essa técnica permite a obtenção de informações sobre o comportamento das transições eletrônicas dos diferentes orbitais de um sólido. A energia da banda proibida foi determinada aplicando o método de Kubelka-Munk (K-M) que se baseia na Equação 19 a seguir:

Equação 19
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

em que R é a reflectância e F é o fator de Kubelka-Munk, que relaciona a reflectância difusa com o coeficiente de absorção (López & Gómez, 2012).

Modificações na Equação 19 podem ser realizadas para a obtenção do valor da energia de banda proibida multiplicando a função F(R) pela constante de Planck (h), pela frequência da radiação (ν) e pelo coeficiente associado da transição eletrônica adequado. Esse coeficiente associado à transição pode ser direto (proibido e permitido) e indireto (proibido e permitido) (López & Gómez, 2012; Makuła et al., 2018). Transições diretas permitidas são aquelas em que um elétron na banda de valência faz uma transição direta para a banda de condução, enquanto as transições indiretas ocorrem com a ajuda de interações com outros portadores de carga. Transições permitidas são aquelas que ocorrem eficientemente e resultam na absorção de luz, enquanto as transições proibidas são caracterizadas por uma absorção de luz muito fraca ou inexistente devido a restrições

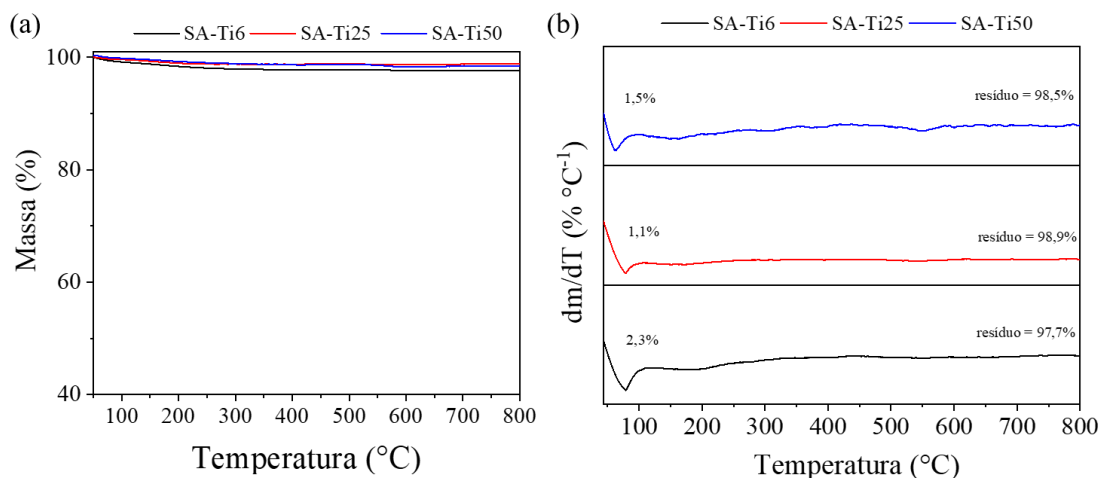
impostas pelas propriedades do material ou a conservação de momento (Makuła et al., 2018; Nagaveni et al., 2004). Para esse cálculo consideramos $n = 2$, uma vez que é sabido que o dióxido de titânio apresenta transições eletrônicas do tipo indireta, Equação 20.

$$\text{Equação 20} \quad (F(R). hv)^{1/2}$$

A partir do gráfico da Equação 20 em função da energia em elétron-volt (eV) é possível extrapolar a inclinação de $F(R)$ para zero obtendo os valores da banda proibida para o semiconductor (Tabela 7). Os valores de energia de banda proibida estão próximos ao valor esperado de 3,2 eV para o TiO_2 na fase cristalina anatásio (López & Gómez, 2012; Makuła et al., 2018).

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a estabilidade térmica das nanopartículas sintetizadas e são apresentadas na Figura 26. Observa-se uma notável estabilidade térmica através de uma leve perda de massa na curva termogravimétrica, indicando uma excelente estabilidade térmica para as amostras de TiO_2 . Um único evento de perda de massa é observado associado à eliminação de água ligada à superfície e a condensação de grupos -OH. A perda de massa observada foi igual a 2,3%, 1,1% e 1,5% para as amostras SA-Ti6, SA-Ti25 e SA-Ti50, respectivamente. Os resultados de perda de massa apresentados estão de acordo com outros trabalhos reportados para nanopartículas de dióxido de titânio (Kubiak et al., 2020; Zhao et al., 2012).

Figura 26: Curvas de (a) TGA e (b) DTG para as amostras de TiO_2 .



A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para caracterizar a morfologia e o tamanho médio das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas, Figura 27a-c.

Pelas imagens é possível observar que as partículas são da ordem de nanômetros e apresentam uniformidade. Uma análise da distribuição de tamanho das nanopartículas foi realizada e pode ser visualizada na Figura 27d-f. As nanopartículas apresentaram tamanho médio de 14 ± 2 nm, 12 ± 3 nm e 11 ± 3 nm para as nanopartículas SA-Ti6, SA-Ti25 e SA-Ti50, respectivamente. O tamanho médio de partícula obtido a partir de imagens MET mostrou-se em boa concordância com os resultados obtidos a partir das medições de DRX (Tabela 7). Imagens típicas de MET de alta resolução de amostras de TiO_2 preparadas foram mostradas na Figura 27g-i. A partir das imagens determinou-se a distância interplanar de 0,36 nm, 0,35 nm e 0,37 nm para as nanopartículas SA-Ti6, SA-Ti25 e SA-Ti50, respectivamente, que corresponde ao plano (111) do difratograma (Figura 25a).

As imagens de difração de elétrons das amostras podem ser vistas na Figura 27 j-l e observa-se os anéis de difração característicos da estrutura policristalina das nanopartículas de TiO_2 . As amostras foram tratadas utilizando o software Gatan Microscopy Suite 3.5.3 medindo-se as distâncias interplanares a partir do perfil de intensidade da imagem de difração de elétrons. Pelas imagens pôde-se realizar a indexação dos anéis de difração e pode-se confirmar a presença da estrutura cristalina anatásio para as amostras e pela comparação da ficha JCPDS card. No: 21-1272 (Tabela 8).

Figura 27: (a, b e c) Micrografias de MET, (d, e e f) histogramas de distribuição de tamanho, (g, h e i) micrografias de alta resolução e (j, k e l) padrão de difração de elétrons para as amostras SA-Ti6, SA-Ti25 e SA-Ti50.

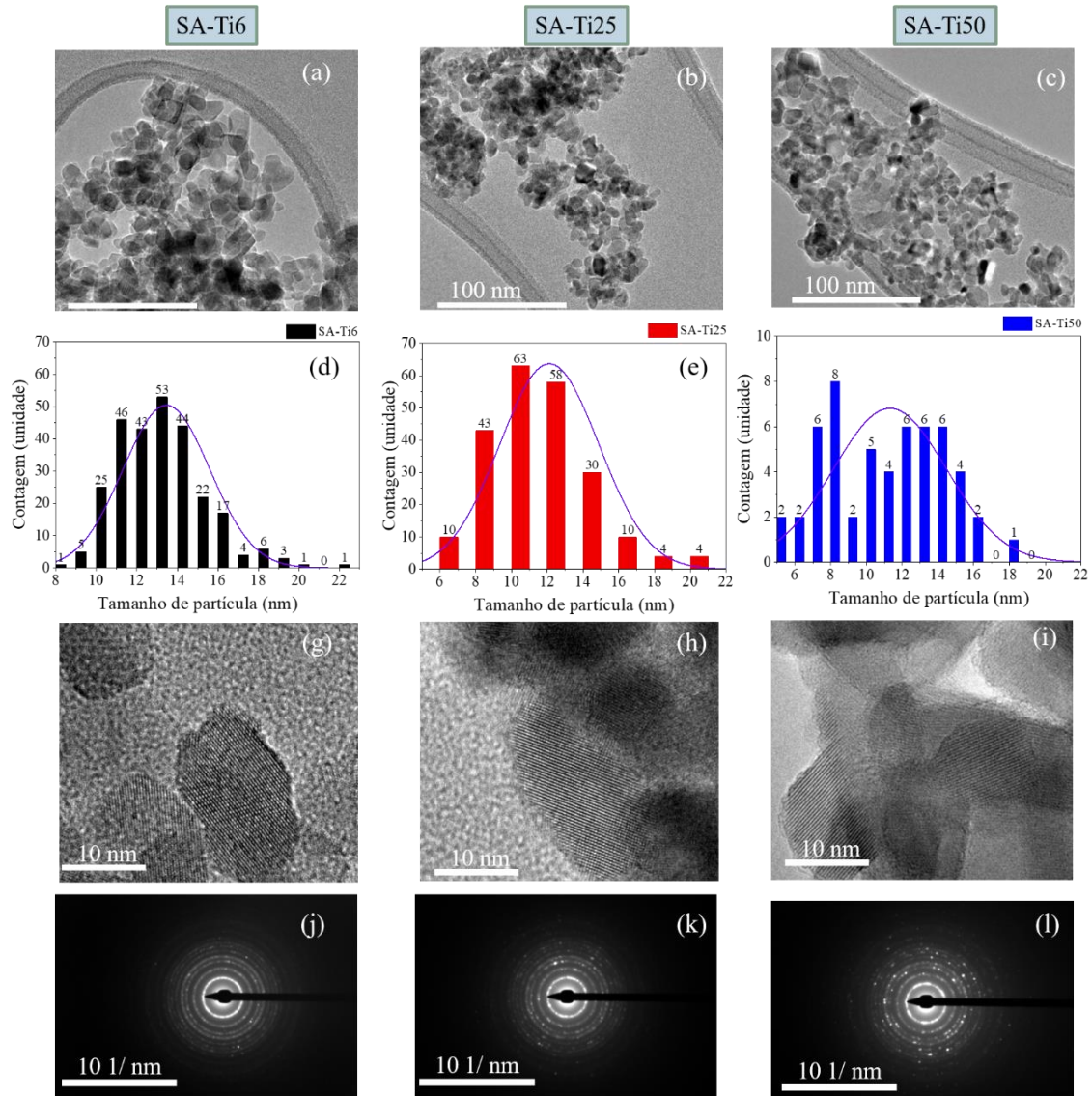


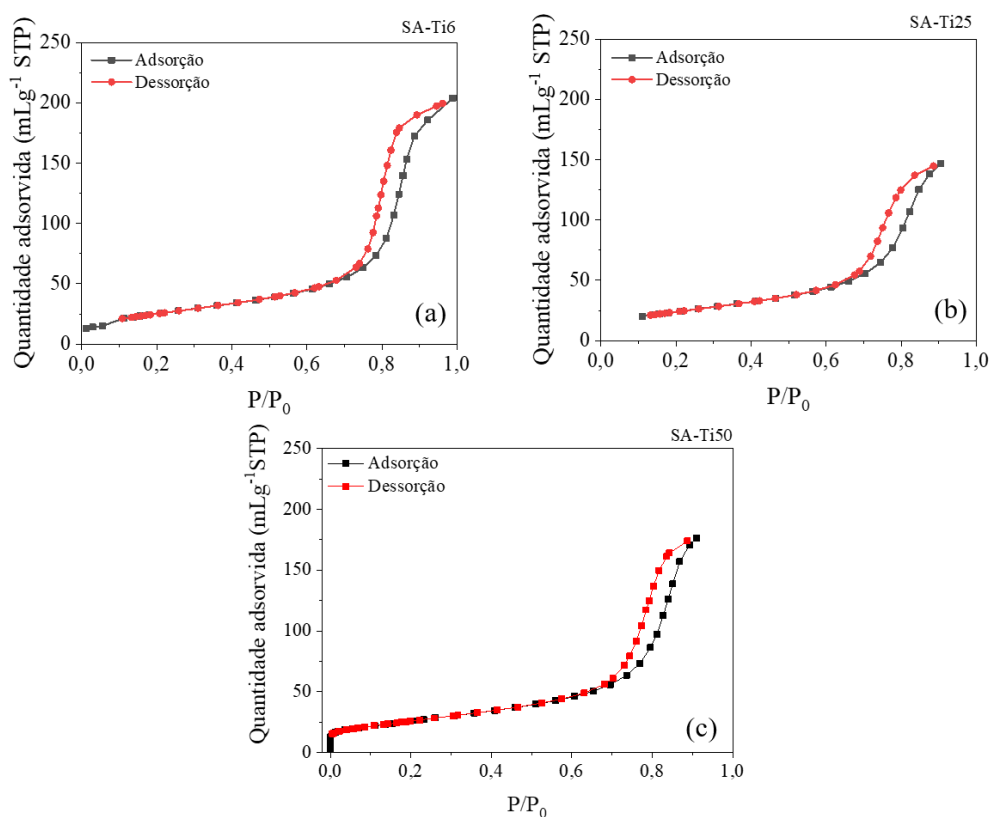
Tabela 8: Indexação dos anéis de difração para as amostras SA-Ti6, SA-Ti25 e SA-Ti50.

Número	Amostras	D	h	k	l
1	SA-Ti6	3,7	1	1	1
	SA-Ti25	3,6			
	SA-Ti50	3,8			
2	SA-Ti6	2,4	1	1	3

	SA-Ti25	2,5			
	SA-Ti50	2,5			
3	SA-Ti6	1,9	2	0	0
	SA-Ti25	1,9			
	SA-Ti50	1,9			
4	SA-Ti6	1,7	1	0	5
	SA-Ti25	1,7			
	SA-Ti50	1,7			
5	SA-Ti6	1,5	2	0	4
	SA-Ti25	1,5			
	SA-Ti50	1,5			
6	SA-Ti6	1,4	1	1	6
	SA-Ti25	1,4			
	SA-Ti50	1,3			
7	SA-Ti6	1,3	1	0	7
	SA-Ti25	1,3			
	SA-Ti50	1,2			

A Figura 28 mostra a isoterma de adsorção/dessorção em nitrogênio para as amostras de TiO₂ nanoparticuladas. Pelas isotermas das amostras é possível classificá-las sendo do tipo IV caracterizados para materiais mesoporosos segundo a classificação IUPAC.

Figura 28: Isoterma de adsorção/dessorção para as amostras (a) SA-Ti6, (b) SA-Ti25 e (c) SA-Ti50 de TiO₂ nanoparticuladas.



A partir das isotermas foi possível aplicar o método BET e pode-se obter informações da área superficial específica (A_s), volume total de poros (V_{total_poro}) e do diâmetro médio dos poros (D_p), indicadas na Tabela 9. Valores da ordem de $92 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,3 \pm 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de a_{sBET} e V_{total_poro} , respectivamente, foram obtidos para as amostras, o que está de acordo com áreas superficiais específicas e volume total de poros para nanopartículas de TiO₂ reportados na literatura utilizando rotas de sínteses assistida por reator microondas (Drunka et al., 2016; Kubiak et al., 2020).

Tabela 9: Parâmetros do método BET para as amostras SA-Ti6, SA-Ti25 e SA-Ti50.

Amostras	$A_s \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_{total_poro} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$D_p \text{ (nm)}$
SA-Ti6	93	0,3	14
SA-Ti25	89	0,2	10
SA-Ti50	95	0,3	12

V_{total_poro} obtidos em pressão relativa na faixa de 0,901 a 0,990.

Em conclusão, os estudos realizados demonstraram que o dióxido de titânio mantém as propriedades óticas, estruturais e morfológicas preservadas mesmo após o aumento de escala, conforme confirmado pelas técnicas de caracterização aqui apresentadas. As bandas características de FT-IR e Raman apresentaram-se consistentes, evidenciando a formação da estrutura desejada. A observação de um tamanho médio do cristalito inferior a 14 nm é um indicativo da alta homogeneidade da amostra em termos de tamanho e distribuição, o que é extremamente relevante para a aplicação prática do dióxido de titânio em diversos campos como nas aplicações industriais, onde o dióxido de titânio é frequentemente utilizado como um catalisador, fotocatalisador, pigmento ou material para dispositivos eletrônicos (Banerjee et al., 2015a).

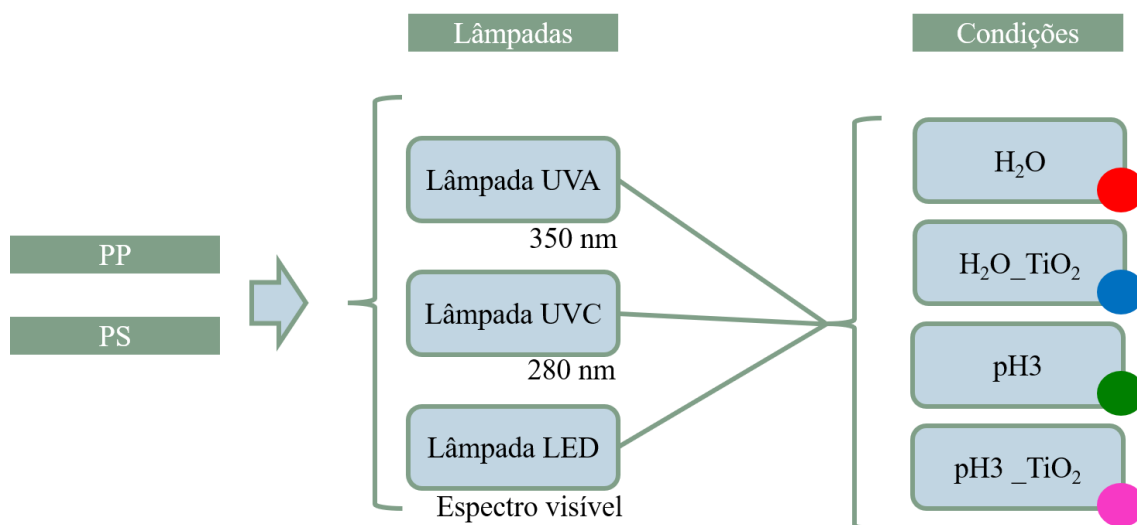
A compreensão aprofundada das propriedades físicas, químicas e estruturais em diferentes condições é fundamental para otimizar seu desempenho e ampliar suas aplicações industriais. A capacidade de manter as propriedades preservadas mesmo em maior escala confirma a viabilidade e a eficácia da síntese do dióxido de titânio. No entanto, é importante ressaltar que outros estudos devem ser realizados para explorar totalmente o potencial do aumento de escala do dióxido de titânio, como o estudo de sua atividade fotocatalítica.

5.2 Fotodegradação de microplásticos

O objetivo desta seção é apresentar as caracterizações para os MPs secundários de polipropileno e poliestireno. A câmara fotocatalítica projetada para este estudo está detalhada no Apêndice II. Essa câmara foi especialmente desenvolvida para proporcionar um ambiente controlado e otimizado para a realização dos experimentos de fotocatalise. Os componentes e características técnicas da câmara, bem como seu funcionamento e configuração, são descritos em detalhes no apêndice.

Os testes fotocatalíticos com microplásticos foram conduzidos na câmara projetada, sob diferentes lâmpadas e condições, com o objetivo de avaliar a fotodegradação desses microplásticos. Os testes realizados foram organizados e documentados na Figura 29, fornecendo uma visualização da disposição experimental. As cores presentes na imagem de cada condição correspondem às cores utilizadas nos gráficos associados. Essa representação visual foi adotada para facilitar a identificação e compreensão das diferentes condições e seus respectivos resultados nos gráficos correspondentes.

Figura 29: Lâmpadas e condições experimentais realizadas nos experimentos fotocatalíticos de fotodegradação do microplásticos de PP e PS.

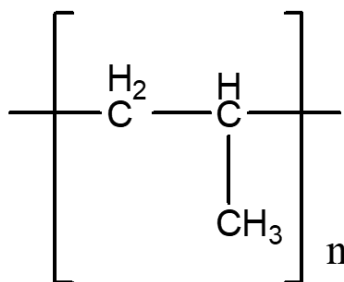


Os resultados desses testes fornecerão percepções importantes sobre a degradação fotocatalítica de microplásticos de PP e PS e podem contribuir para o desenvolvimento de estratégias eficazes de mitigação e remediação desses poluentes ambientais preocupantes. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos.

5.2.1 Polipropileno

O polipropileno é um polímero amplamente utilizado na indústria e é um dos polímeros mais versáteis e populares, encontrado em uma ampla variedade de aplicações, desde embalagens até componentes automotivos e dispositivos médicos (Maddah, 2016).

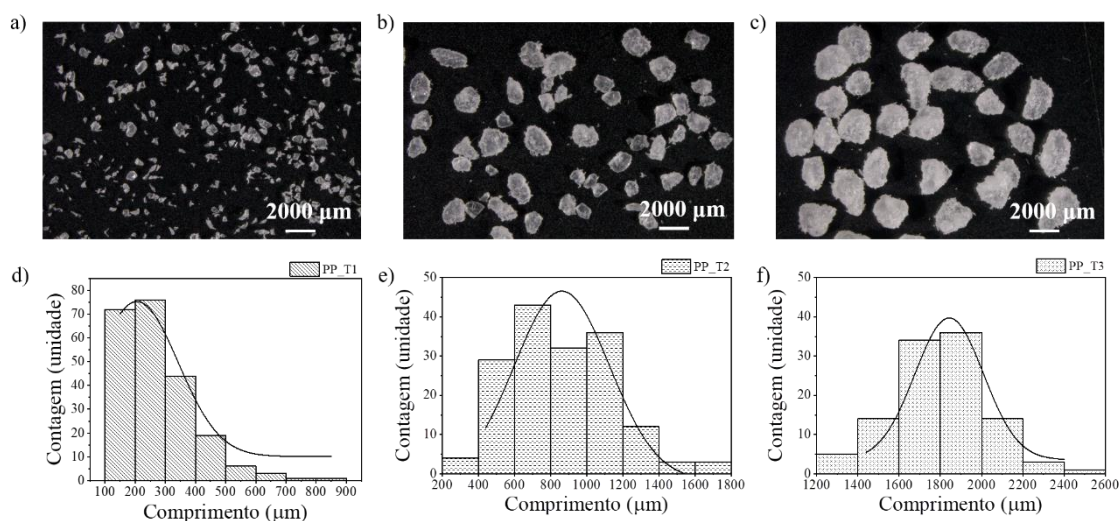
O polipropileno é um polímero semi-cristalino que consiste em unidades repetitivas de propileno, um monômero que possui três átomos de carbono (Figura 30). O propileno é um hidrocarboneto insaturado que contém um grupo metila $-(CH_3)$ ligado a um grupo vinil $(-CH = CH_2)$. Durante a polimerização, as ligações duplas do grupo vinil são quebradas e os monômeros de propileno se ligam uns aos outros, formando uma longa cadeia polimérica. A estrutura química do polipropileno é caracterizada por uma cadeia linear de átomos de carbono, com grupos metila pendendo de cada unidade repetitiva. Esses grupos metila fornecem ao polipropileno uma excelente resistência química e térmica, tornando-o adequado para aplicações que envolvem contato com substâncias químicas agressivas e altas temperaturas.

Figura 30: Unidade de repetição do polímero polipropileno.

As amostras de PP produzidas a partir da redução de tamanho dos *pellets* podem ser observadas na Figura 31 e juntamente com a sua distribuição de tamanho, o que está em consonância com o tratamento de redução de tamanho empregado. As três variações de tamanho, T1, T2 e T3, originaram-se das duas peneiras utilizadas durante o processo de produção. Para o tamanho T1 (Figura 31d), um total de 222 partículas foram analisadas através do programa Image J.

Observa-se uma grande distribuição no tamanho, em que se pode visualizar microplásticos com diâmetro variando entre 100 até 800 μm , embora seja possível observar uma hegemonia para tamanhos entre 100 e 300 μm . Para o tamanho T2 (Figura 31e), analisou-se um total de 162 partículas com diâmetro variando entre 200 até 1800 μm com predominância para tamanhos entre 400 e 1200 μm . Observou-se 107 partículas para o tamanho T3 (Figura 31f), com diâmetro variando entre 1200 até 2600 μm com predominância para tamanhos entre 1600 a 2000 μm . O método realizado foi satisfatório obtendo MPs de tamanhos variados e dentro de uma escala esperada para tamanhos de microplásticos (< 5 mm). Dentre os três tamanhos produzidos o tamanho T2 foi escolhido para a realização dos testes fotocatalíticos.

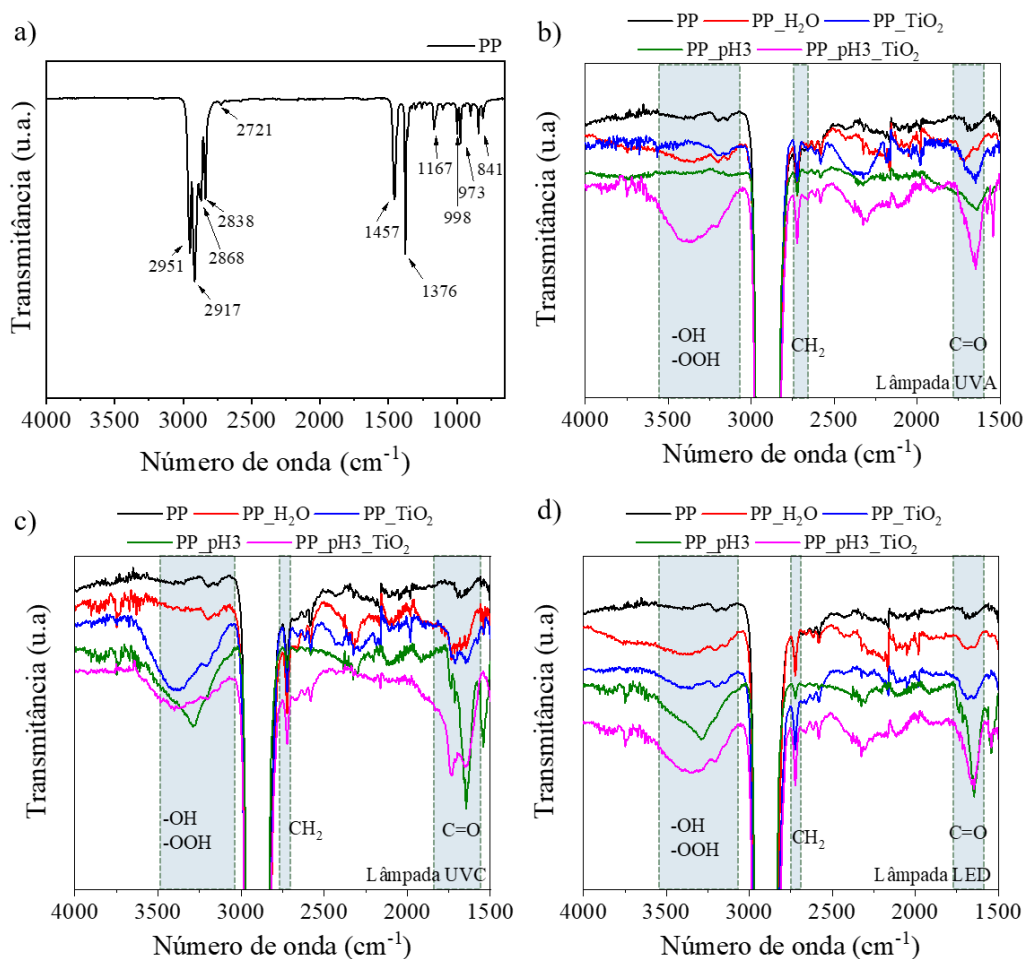
Figura 31: (a-c) Imagens de microscopia ótica dos MPs de PP produzidos e (d-f) histograma dos tamanhos T1, T2 e T3.



Na Figura 32 são apresentados os espectros de FT-IR do polipropileno puro (Figura 32a) e após a fotodegradação sob lâmpada UVA (Figura 32b), lâmpada UVC (Figura 32c) e lâmpada LED (Figura 32d).

No espectro de FT-IR (Figura 32a) foi possível identificar as bandas de absorção típicas do PP. Vibrações de alongamento C-H simétrico e assimétrico de grupos metileno (CH_2) e metil (CH_3) são observados no espectro em regiões entre 3000 e 2800 cm^{-1} . A banda de absorbância em 2722 cm^{-1} é atribuída às vibrações moleculares angulares em CH e vibrações moleculares axiais em CH_3 . Flexões das ligações CH_2 e CH_3 são observados em 1457 e 1376 cm^{-1} , respectivamente. Vibrações características de PP isotático são observados em 841 , 998 e 1167 cm^{-1} . As atribuições espectrais do polipropileno aqui apresentadas concordam com trabalhos relatados na literatura (Uheida et al., 2021a).

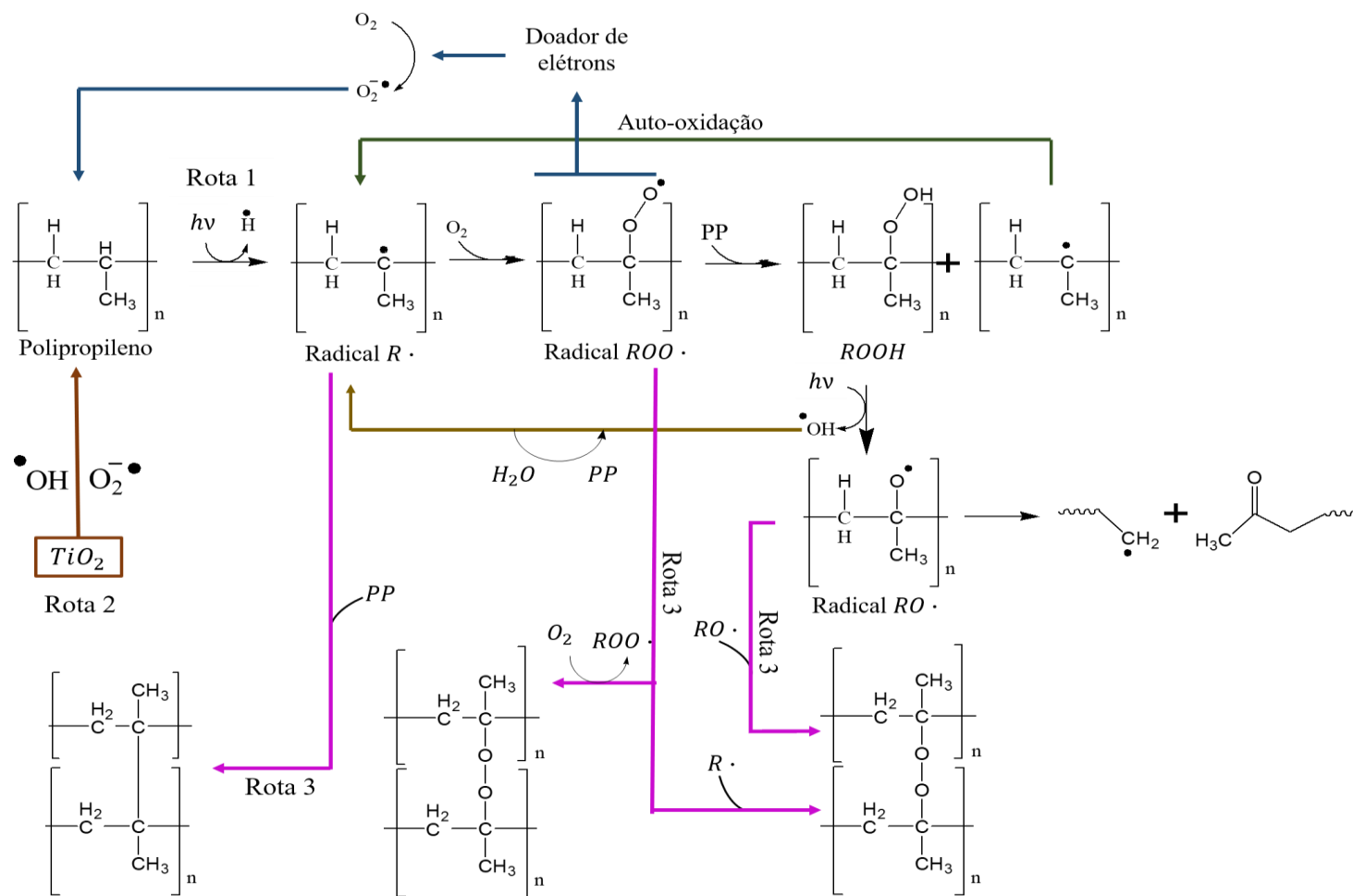
Figura 32: Espectros de FT-IR do (a) polipropileno puro e após a fotodegradação sob (b) lâmpada UVA, (c) lâmpada UVC e (d) lâmpada LED.



As amostras de microplásticos fotodegradadas após 50 h de exposição à radiação apresentaram picos de carbonila ($C = O$) de média intensidade entre $\sim 1790 - 1580 \text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, uma banda correspondente ao modo de alongamento do grupo hidroxila ligado ao hidrogênio de álcool e peróxido entre $\sim 2750 - 2692 \text{ cm}^{-1}$ é observada nos espectros. Essas bandas sugerem uma foto-oxidação na superfície do MPs de PP.

Um possível mecanismo de fotodegradação do polipropileno pode ser proposto para uma melhor compreensão das novas bandas observadas nos espectros de FT-IR, como pode ser visto no esquema da Figura 33 a seguir (García-Montelongo et al., 2014; Lee & Li, 2021; Shi et al., 2022; X. Wu et al., 2021).

Figura 33: Possível mecanismo de fotodegradação do PP envolvendo oxidação de radicais livres. Setas pretas e marrons envolvem etapas da Rota 1 e 2, a foto-oxidação; Setas rosas envolvem etapas da Rota 3, reticulação.



Na ausência de fotocatalisadores, como o TiO_2 (Rota 1), a degradação inicia-se com a exposição à radiação UV (fotólise), que provoca a quebra das ligações de carbono hidrogênio, levando à formação de radicais livres de alquila ($R \cdot$). Esse radical alquil pode reagir com oxigênio dissolvido molecular (O_2) formando o radical alquil peroxil ($ROO \cdot$). Esse radical pode reagir com radicais de hidrogênio ou com outras cadeias poliméricas que poderão formar grupos hidroperóxidos ($ROOH$). Por ser um composto instável pode se dividir formando o radical alcóxi ($RO \cdot$) e o radical hidroxil ($\cdot OH$). É importante ressaltar aqui que cada radical iniciador pode produzir dois novos radicais livres pela decomposição do hidroperóxido, logo a reação é acelerada com a formação de hidroperóxidos (Ariza-Tarazona et al., 2020b).

O radical alcóxi pode reagir com o oxigênio formando compostos orgânicos de baixa massa molecular como cetonas, ácidos, álcoois e ésteres. Esses grupos funcionais formados nessa etapa são os compostos observados nos espectros de FT-IR. Reações até a completa mineralização da cadeia podem ocorrer para a formação de gás carbônico e água.

As espécies radicais alquilas formadas durante a fotodegradação e exemplificadas no mecanismo ilustrado pelas setas azuis na Figura 33, ($R \cdot$, $RO \cdot$ e $ROO \cdot$), podem atuar também como doadores de elétrons e podem reagir com oxigênio para formar radical de ânion superóxido ($O_2^{\cdot -}$), Equação 21 (X. Wu et al., 2021).

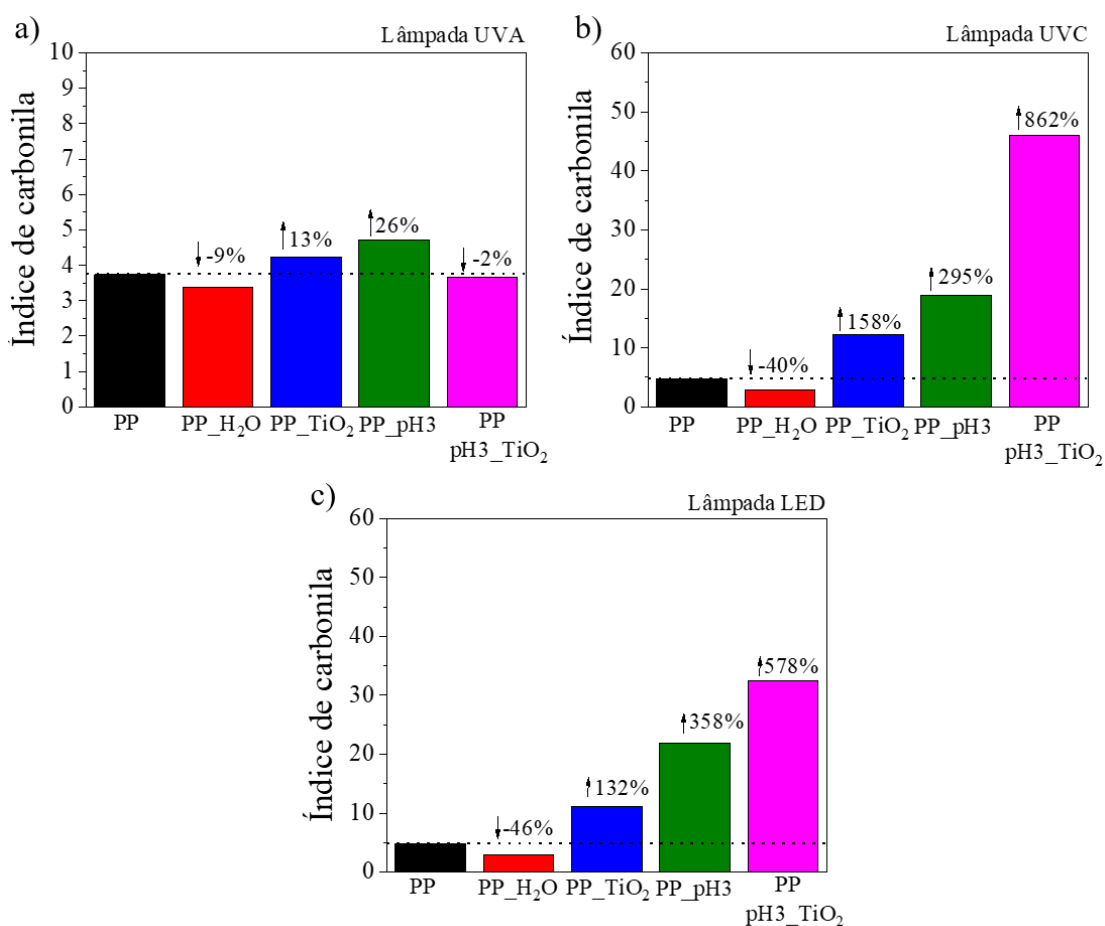


As espécies formadas, $O_2^{\cdot -}$ e $\cdot OH$ desempenham um papel crucial no mecanismo de degradação dos microplásticos e são conhecidas como espécies reativas de oxigênio (ROS). Essas espécies reativas têm um papel significativo na oxidação e fragmentação dos MP, contribuindo para a sua degradação química (Lee & Li, 2021; X. Wu et al., 2021). As espécies geradas podem apresentar diferentes reatividades em relação aos MPs. O radical $O_2^{\cdot -}$ pode ser uma fonte para a formação do radical perhidroxila ($HOO \cdot$). E essa nova ROS pode atacar os compostos orgânicos através da abstração de hidrogênio, levando a formação de novos radicais livres de alquila ($R \cdot$) (Zhou et al., 2021). Já o radical $\cdot OH$ é capaz de atacar contaminantes por meio de oxidação de um elétron, abstração de H e adição a ligações $C - C$ insaturadas (Lee & Li, 2021; X. Wu et al., 2021; Zhou et al., 2021).

A incorporação de um fotocatalisador ao sistema, no caso o TiO_2 , pode acelerar o processo na formação de espécies oxidativas (Rota 2, Figura 33) pela formação das ROS ($\cdot OH$ e $O_2\cdot^-$), Equações 2 e 3 apresentadas nesse documento, a partir da excitação do semicondutor TiO_2 . O radical hidroxila gerado iniciará a degradação das cadeias poliméricas para a formação do radical alquil (García-Montelongo et al., 2014). A propagação da fotodegradação do MP continuará da mesma forma, mas com mais espécies reativas de oxigênio disponíveis no sistema catalisando a reação.

A partir dos espectros foi possível determinar o índice de carbonila (CI) dos MPs fotodegradados, Figura 34. Esse CI é utilizado para caracterizar o grau de oxidação dos microplásticos.

Figura 34: Índice de carbonila das amostras de MPs de PP expostas a diferentes lâmpadas: (a) lâmpada UVA, (b) lâmpada UVC e (c) lâmpada LED.



Os resultados obtidos mostram um valor de índice de carbonila de 3,74 para o microplástico de polipropileno puro. Pode-se atribuir esse valor à presença de grupos

cromóforos proveniente do polímero ou de aditivos acrescentados a este pelo fabricante (Ariza-Tarazona et al., 2020b; Mena et al., 2020).

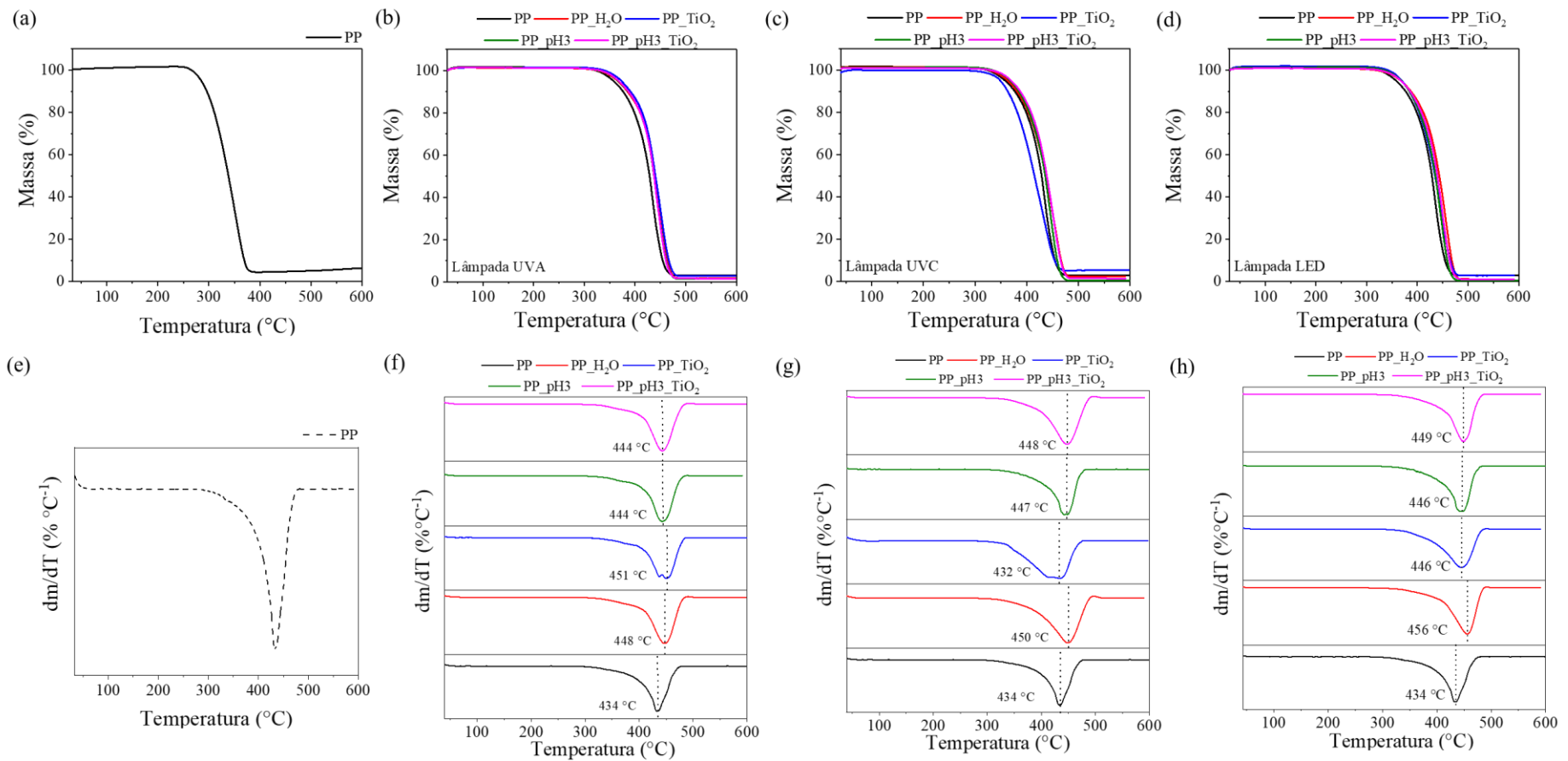
Os resultados obtidos mostram um aumento na absorção de carbonila para os sistemas na presença do fotocatalisador (PP_{TiO_2} e $PP_{pH3_{TiO_2}}$) e sob a exposição à luz UVC e LED. Com base nesses dados, é possível concluir que a degradação dos MPs de PP é muito mais significativa na presença do fotocatalisador TiO_2 , uma vez que a presença do catalisador acelera a foto-oxidação da matriz polimérica.

Contudo, é possível observar uma diferença mais significativa quando se compara sistemas contendo a solução tampão pH 3 e pode-se atribuir essa diferença a atração eletrostática que é fortemente influenciada pelo pH (Ariza-Tarazona et al., 2019b, 2020b).

Os valores de CI encontrados neste estudo estão de acordo e são superiores aos valores na faixa de 0,2 a 40 relatados na literatura para tempos de exposição de 6 a 4200 h (Uheida et al., 2021b). Os valores de CI de 45 e 32 apresentados aqui para os sistemas de $PP_{pH3_{TiO_2}}$ sob exposição à radiação UVC e LED, respectivamente, foram superiores ao da literatura com um tempo menor de exposição de 50h (Uheida et al., 2021b). Contudo não se observou um aumento significativo na absorção de carbonila para o sistema sob exposição à luz UVA.

As curvas de TGA e DTG para a amostra de PP pura são mostradas na Figura 35a e c. A degradação do PP ocorre em uma única etapa devido à sua homogeneidade estrutural. A temperatura de degradação observada apresenta um valor próximo ao esperado, cerca de 430 °C (Pino-Ramos et al., 2021).

Figura 35: Curvas termogravimétricas das amostras de MPs de PP puro (a) e (e) e PP expostas a diferentes lâmpadas: (b e f) lâmpada UVA, (c e g) lâmpada UVC e (d e h) lâmpada LED, realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



As Figuras 35 (b-d) mostra os termogramas TGA e as Figuras 35 (f-h) mostra a derivada das curvas termogravimétricas (DTG) do PP puro em comparação com as amostras fotodegradadas nas diferentes condições. As curvas termogravimétricas para todos os sistemas apresentaram curvas semelhantes à do PP puro, apresentando apenas um evento de degradação.

As curvas termogravimétricas para os sistemas fotodegradados com a lâmpada UVA, apresentaram um leve aumento na estabilidade térmica se comparado ao PP puro, um aumento de até 6 °C. O mesmo comportamento é observado nas lâmpadas UVC (aumento de 9 °C) e LED (aumento de até 8 °C), exceto para o sistema PP_{TiO_2} sob exposição à radiação UVC. Esse aumento de estabilidade térmica do polímero pode ser explicado pelo processo proposto pela Rota 3 da Figura 33, em que os radicais livres ($R\cdot$, $RO\cdot$ e $ROO\cdot$) podem reagir entre si, uma reação de reticulação para a formação de produtos da Rota 3, que pode promover uma maior estabilização térmica do polímero (Lee & Li, 2021).

Contudo, o sistema PP_{TiO_2} sob exposição à radiação UVC, apresentou uma menor estabilidade térmica que o PP puro, com uma degradação a 432 °C, que pode ser explicado pela oxidação das cadeias poliméricas (Pino-Ramos et al., 2021). Indicando que o mecanismo de degradação segue o caminho sugerido pela Rota 2 da Figura 33.

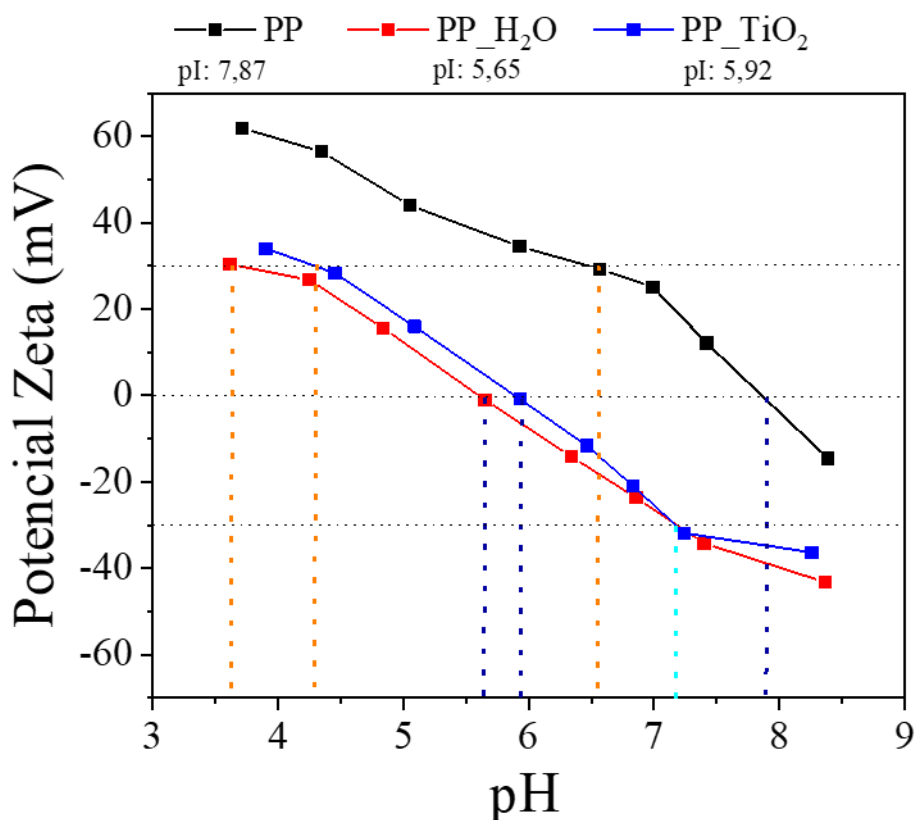
Os valores do potencial Zeta das amostras foram medidos em diferentes valores de pH e estão ilustrados na Figura 36. Esses dados do potencial Zeta foram utilizados para avaliar as propriedades elétricas de superfície após os processos de foto-oxidação. O potencial Zeta foi avaliado apenas nos sistemas PP_{puro} , PP_{H_2O} e PP_{TiO_2} sob exposição à radiação UVA, uma vez que tivemos acesso limitado ao equipamento durante os testes iniciais destes experimentos.

Quando os valores do potencial Zeta são superiores a 30 mV ou inferiores a -30 mV, os materiais analisados são considerados como estando eletrostaticamente estáveis (Bhattacharjee, 2016). A curva de titulação do PP puro revelou uma redução quase linear à medida que o valor de pH aumentava, eletrostaticamente estável em pH básico (valores entre 30 e -30 mV) e apresenta valores positivos em quase toda curva de titulação exceto para pH maior que 8, com valor do ponto isoelétrico igual a 7,87. Portanto, em ambientes neutros (pH igual a 7) e em pH ácido as superfícies do PP puro são carregadas positivamente. Neste ponto seria interessante que a carga superficial do catalisador fosse

negativa para que haja uma interação favorável para um maior desempenho da fotocatalise.

Após o processo de fotodegradação, a superfície dos polímeros apresentou cargas mais negativas, o que fez diminuir em ~ 30 mV a sua carga em toda a curva de titulação. Uma diminuição do ponto isoelétrico também é observada para valores de 5,65 e 5,92 mV para os sistemas PP_{H_2O} e PP_{TiO_2} , respectivamente. Essas cargas negativas na superfície dos MPs podem ser provenientes da fotodegradação.

Figura 36: Potencial Zeta dos microplásticos de PP puro e PP fotodegradados após a fotodegradação em diferentes pH.



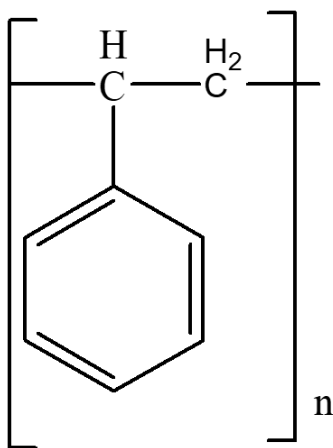
A degradação foto-oxidativa do PP sem e com dióxido de titânio induzida pelo teste de exposição UV a diferentes pH foi estudada usando espectroscopia de infravermelho, TGA e potencial Zeta. Todas as amostras estudadas apresentaram um valor de CI evidenciando uma possível oxidação do meio, tendo os sistemas expostos a radiação UVC e LED nos sistemas de $pH3$ e $pH3_{TiO_2}$ com maiores taxas de presença de carbonila que podem ser de grupos de cetonas, ésteres/aldeídos, ácidos carboxílicos e lactonas. As curvas termogravimétricas evidenciaram um aumento na temperatura de degradação evidenciando uma reticulação da estrutura do polímero.

Esse trabalho sugere que uma foto-oxidação se iniciou nos MPs de PP e que a presença do catalisador desempenha um papel essencial na fotodegradação do polímero. Sugere também que muitos processos simultâneos podem ocorrer durante uma foto-oxidação de um sistema, como a reticulação do polímero.

5.2.2 Poliestireno

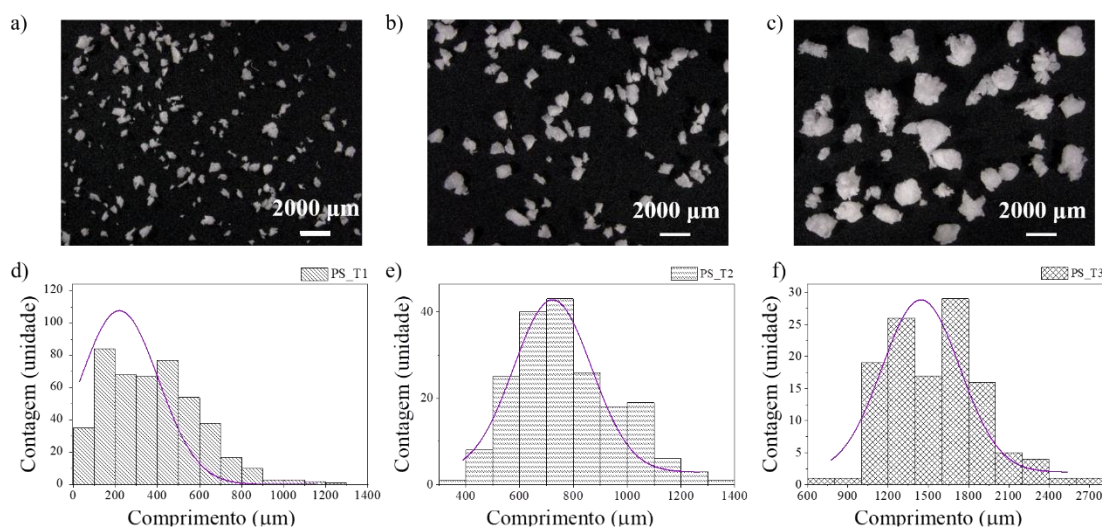
O poliestireno (PS) é um polímero amplamente utilizado na indústria devido às suas propriedades versáteis e à facilidade de processamento. É um material de grande importância, encontrado em uma variedade de aplicações, desde embalagens descartáveis até isolamentos térmicos e eletrônicos (P. Liu et al., 2022). Para compreender suas características e propriedades, é fundamental analisar sua estrutura química. O poliestireno é composto principalmente por unidades repetitivas de estireno, um monômero aromático que consiste em um anel de benzeno ligado a um grupo vinil ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), Figura 37. A polimerização do estireno ocorre por meio da reação de polimerização por adição, na qual as ligações duplas do grupo vinil do estireno são quebradas e os monômeros se ligam um ao outro para formar uma longa cadeia de polímero. O poliestireno é um polímero amorfo e suas cadeias poliméricas estão dispostas aleatoriamente (P. Liu et al., 2022).

Figura 37: Unidade de repetição química do polímero poliestireno.



Na Figura 38 observa-se as imagens ópticas para os MPs de PS produzidos e sua distribuição de tamanho. Analisando as imagens ópticas verificou-se partículas com dimensões e formas variadas condizentes com o tratamento da diminuição de tamanho utilizado. As três variações de tamanho, T1, T2 e T3 são oriundas das duas peneiras utilizadas.

Figura 38: (a-c) Imagens de microscopia ótica dos MPs de PP produzidos e (d-f) histograma dos tamanhos T1, T2 e T3.



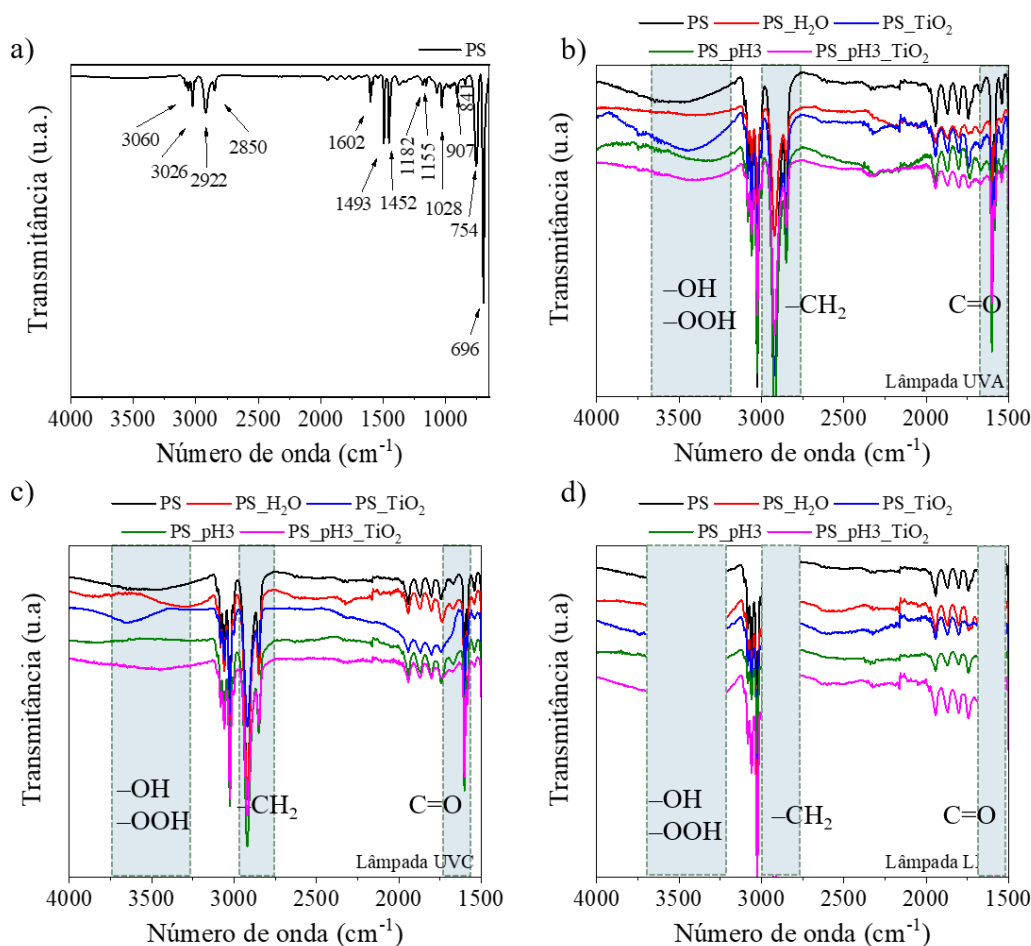
Para o tamanho T1 (Figura 38d), um total de 460 partículas foram analisadas através do programa Image J. Observa-se uma grande distribuição no tamanho, onde pode-se visualizar microplásticos com diâmetro variando entre <math><100</math> até 900 μm e percebeu-se uma hegemonia para tamanhos entre 100 e 500 μm . Para o tamanho T2 (Figura 38e), analisou-se um total de 190 partículas com diâmetro variando entre 400 até 1300 μm com predominância para tamanhos entre 600 e 800 μm . Observou-se 120 partículas para o tamanho T3 (Figura 38f), com diâmetro variando entre 1000 até 2500 μm com predominância para tamanhos entre 1250 a 1750 μm . O método realizado foi satisfatório obtendo MPs de tamanhos variados e dentro de uma escala esperada. Dentre os três tamanhos produzidos o tamanho T2 foi escolhido para a realização dos testes fotocatalíticos.

Na Figura 39 são apresentados os espectros de FT-IR do poliestireno puro (Figura 39a) e após a fotodegradação sob lâmpada UVA (Figura 39b), lâmpada UVC (Figura 39c) e lâmpada LED (Figura 39d).

O monômero do poliestireno é o estireno, um vinil-benzeno, apresentando então um grupo aromático em sua estrutura. Podemos atribuir esse grupo às vibrações relativas às bandas 3060 e 3026 cm^{-1} devido à absorção de vibração de alongamento C–H aromático. E em 1602, 1493 e 1452 cm^{-1} à absorção de vibração de alongamento C = C aromático. Um padrão de bandas harmônicas e de combinação de anéis aromáticos monossustituídos pode ser observado na região entre 2000 e 1670 cm^{-1} . A observação de C–H fora e no plano do anel pode ser observado nas bandas localizadas $754 - 696$ cm^{-1} .

¹ em 1069 – 1028 cm^{-1} , respectivamente. As bandas observadas em 2922 – 2850 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico de grupos metileno $-\text{CH}_2$, respectivamente (Olmos et al., 2014b). Após o processo de fotodegradação, não foram observadas diferenças significativas no espectro de FT-IR, em qualquer uma das condições, Figura 39. Isso pode ser atribuído aos sinais presentes na região da carbonila (região de 1790 – 1580 cm^{-1}), que podem mascarar os sinais de degradação. Portanto, a análise do espectro de FT-IR por si só não pôde ser suficiente para detectar alterações estruturais resultantes da fotodegradação, requerendo técnicas complementares para uma avaliação mais abrangente.

Figura 39: Espectros de FT-IR do (a) poliestireno puro e após a fotodegradação sob (b) lâmpada UVA, (c) lâmpada UVC e (d) lâmpada LED.



As curvas de TGA e DTG para a amostra de PS pura são mostradas na Figura 40a e c. A degradação do PS ocorre em uma única etapa devido à sua homogeneidade estrutural. A temperatura de degradação observada apresenta um valor próximo ao esperado, cerca de 407 °C. As Figuras 40 (b-d) mostra os termogramas TGA e as Figuras

40 (f-h) mostram as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) do PS puro em comparação com as amostras fotodegradadas nas diferentes condições. As curvas termogravimétricas para todos os sistemas apresentaram curvas semelhantes ao do PS puro, apresentando apenas um evento de degradação.

As curvas termogravimétricas para os sistemas fotodegradados com a lâmpada UVA, apresentaram um leve aumento na estabilidade térmica se comparado ao PS puro, um aumento de até 17 °C. O mesmo comportamento é observado nas lâmpadas UVC (aumento de 10 °C) e LED (aumento de até 2 °C). Esse aumento de estabilidade térmica do polímero pode ser explicado pelo mesmo processo observado para a foto-oxidação do polipropileno anteriormente, o processo proposto pela Rota 3 da Figura 33, em que os radicais livres ($R\cdot$, $RO\cdot$ e $ROO\cdot$) podem reagir entre si, uma reação de reticulação para a formação de produtos da Rota 3, que pode promover uma maior estabilização térmica do polímero (Lee & Li, 2021).

Os valores do potencial Zeta das amostras foram medidos em diferentes valores de pH e estão ilustrados na Figura 41. O potencial Zeta foi avaliado apenas nos sistemas *PS puro*, *PS_{H₂O}* e *PS_{TiO₂}* sob exposição à radiação UVA, pelo mesmo motivo das amostras de PP, o equipamento permaneceu no CTNano durante os testes iniciais destes experimentos.

A curva de titulação do PS puro revelou uma redução do seu potencial Zeta à medida que o valor de pH aumentava, eletrostaticamente estável (valores entre 30 e -30 mV) em pH abaixo de 7. Apresenta valores positivos até o pH igual a 6, valor este semelhante ao reportado na literatura (J. Wang et al., 2021), e valores negativos pH básicos, com valor do ponto isoelétrico igual a 4,34. Portanto, em ambientes neutros (pH igual a 7) e em pH ácido as superfícies do PP puro são carregadas negativamente. Neste ponto seria interessante que a carga superficial do catalisador fosse positiva para que haja uma força de atração para um maior desempenho da fotocatalise.

Após o processo de fotodegradação do polímero, a superfície dos polímeros apresentou cargas mais positivas o que fez aumentar a sua carga em toda a curva de titulação, principalmente a amostra foto-oxidada com *TiO₂*. Um aumento do ponto isoelétrico também é observado para valores de 4,77 e 6,22 mV para os sistemas *PS_{H₂O}* e *PS_{TiO₂}*, respectivamente.

Figura 40: Curvas de termogravimétricas das amostras de MPs de PS puro (a) e (e) e PS expostas a diferentes lâmpadas: (b e f) lâmpada UVA, (c e g) lâmpada UVC e (d e h) lâmpada LED, realizadas em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

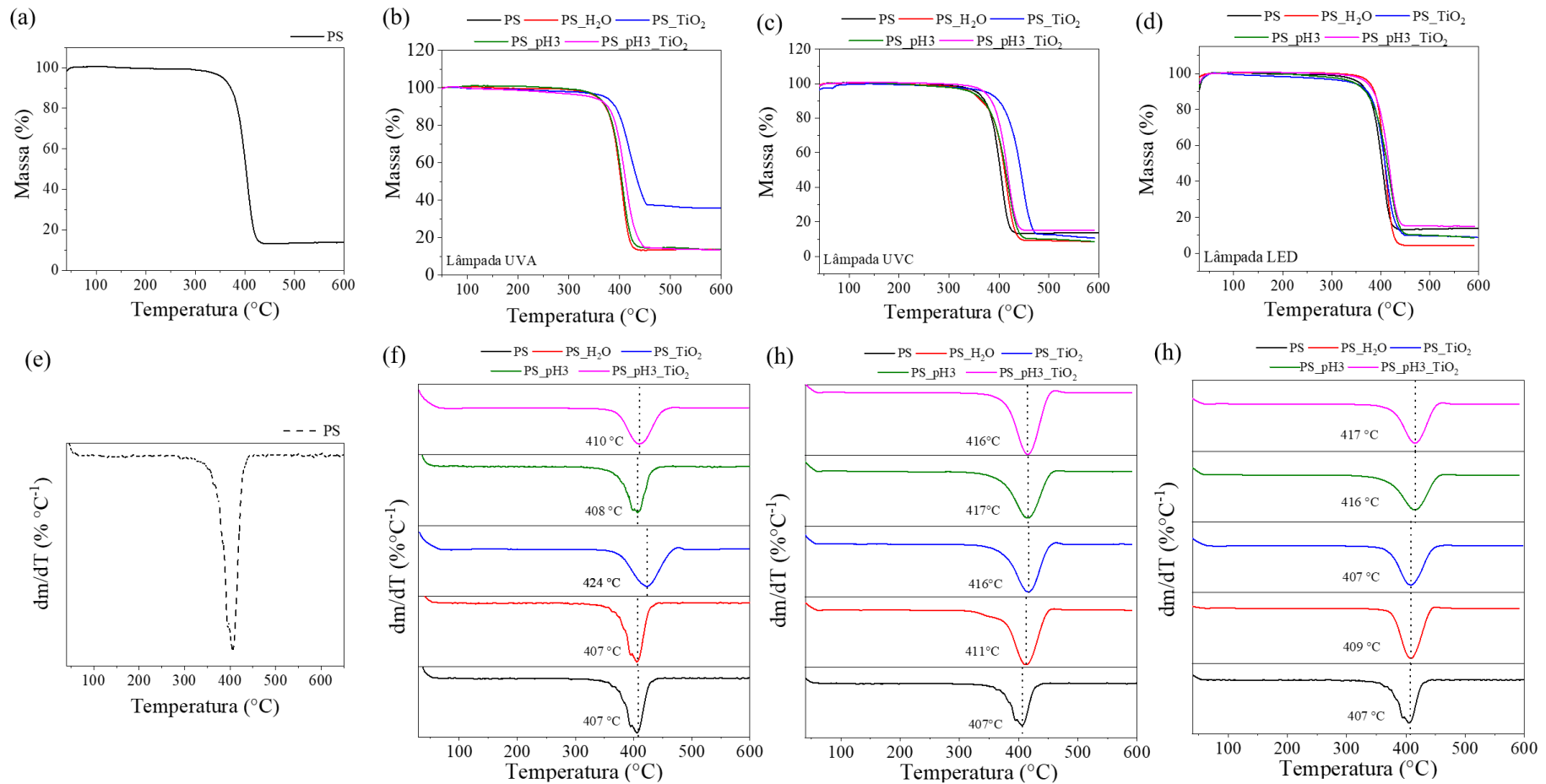
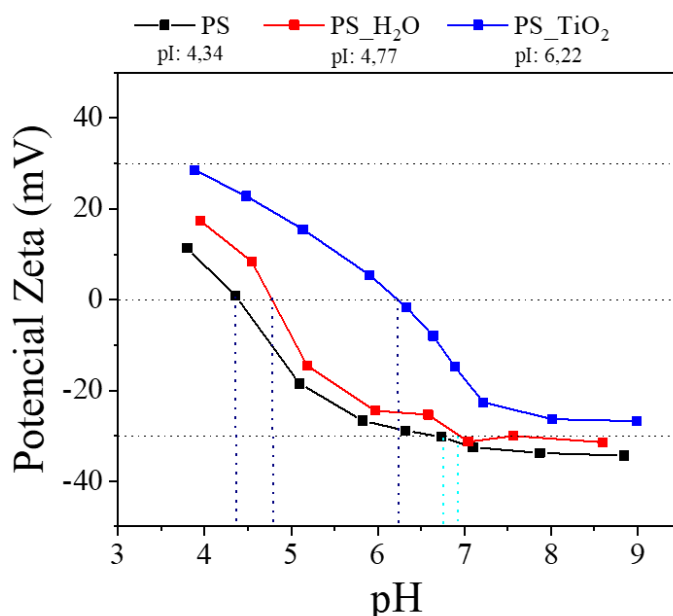


Figura 41: Potencial Zeta dos microplásticos de PS puro e PS fotodegradados após a fotodegradação em diferentes pH.



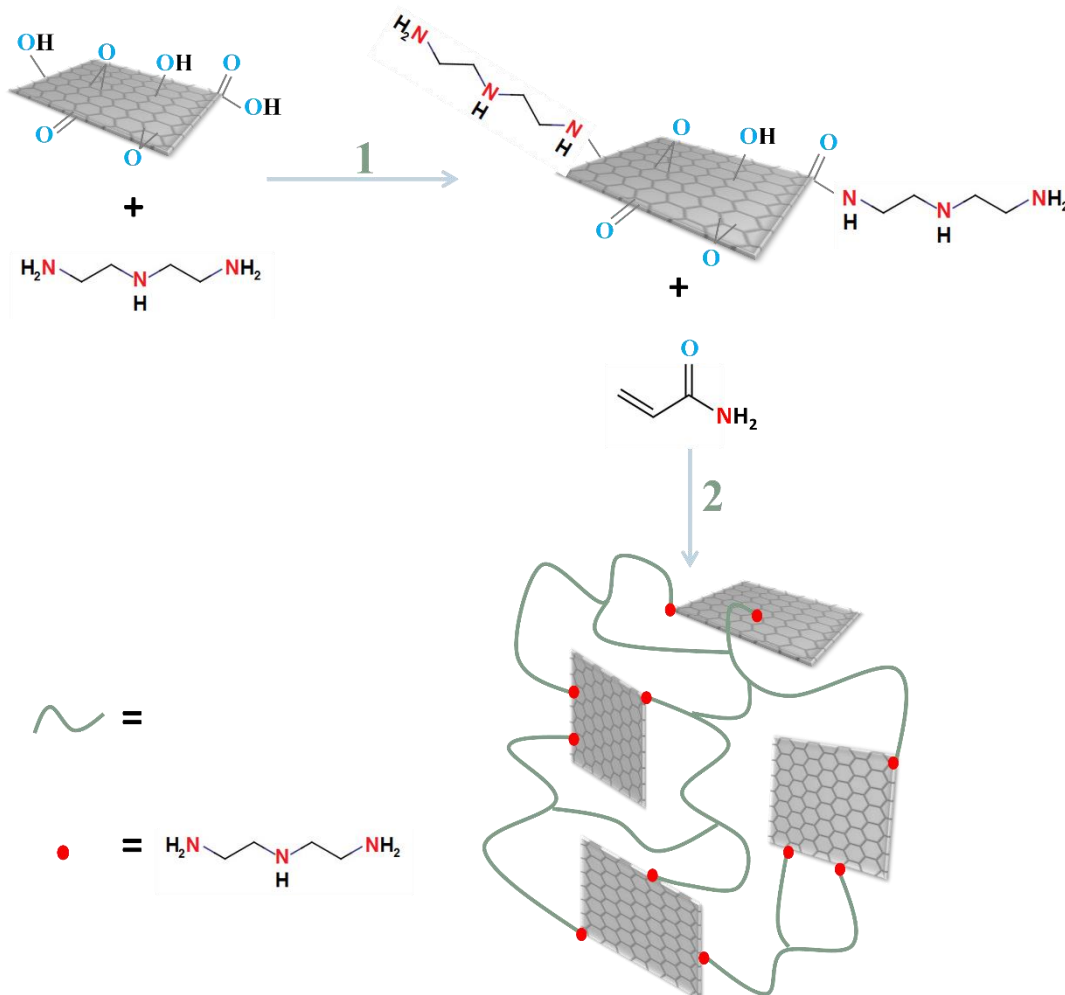
A degradação foto-oxidativa do PS sem e com dióxido de titânio induzida pelo teste de exposição UV a diferentes pH foi estudada usando espectroscopia de infravermelho, TGA e potencial Zeta. Não foi possível observar a degradação pelo aparecimento de bandas características de grupos que apresentam carbonila que comprovam que processos oxidativos ocorreram. As curvas termogravimétricas evidenciaram um aumento na temperatura de degradação evidenciando uma reticulação da estrutura do polímero.

5.3 Hidrogéis visando a adsorção de corantes

Os resultados obtidos para os hidrogéis visando a aplicação de adsorção de corantes foram publicados no *Journal of Environmental Chemical Engineering* no ano de 2020 com os resultados de PAM e GO-DETA / PAM.

Uma funcionalização por meio da aminação do GO com dietilenotriamina foi realizada via micro-ondas. Hidrogéis nanocompósitos de PAM reticulados com óxido de grafeno-dietilenotriamina também sintetizados via micro-ondas foram obtidos. Um resumo da modificação de superfície de GO e a polimerização in situ usando GO-DETA é mostrado na Figura 42.

Figura 42: Esquema do procedimento geral para a modificação de GO com DETA (etapa 1) e polimerização in-situ assistida por micro-ondas de GO-DETA para formar GO-DETA/PAM (etapa 2).

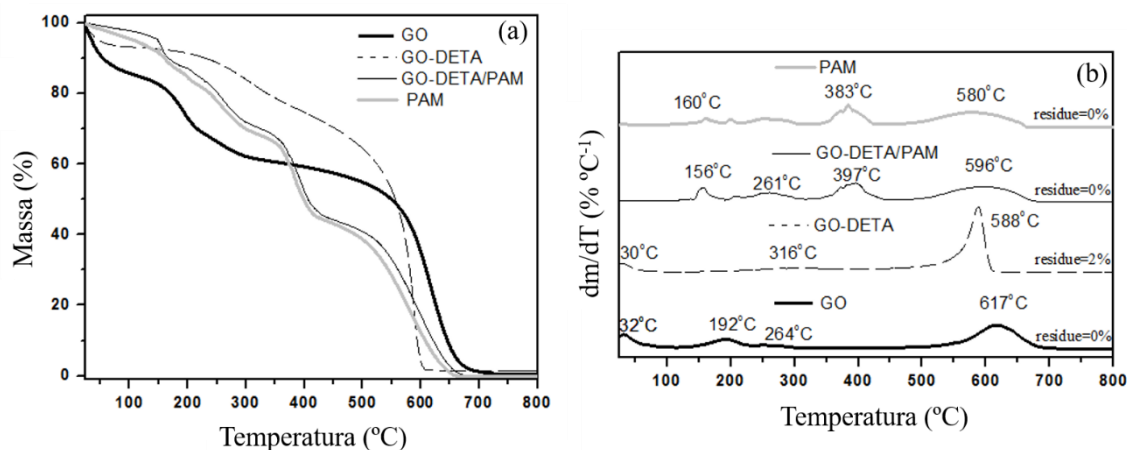


A Figura 43 (a) e (b) mostra as curvas correspondentes à perda de massa em função da temperatura em atmosfera de ar sintético (TGA) e as curvas derivadas da TGA (DTG) para GO, GO-DETA, PAM e GO-DETA/PAM.

As perdas de massa observadas em temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ estão relacionadas à umidade. A perda de massa observada a temperaturas inferiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ das amostras GO e GO-DETA corresponde a perda de grupos introduzidos pela modificação. Esses eventos são apresentados na Figura 43 (a) onde as amostras GO e GO-DETA perdem 26% e 18% de massa em temperaturas entre $120\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. De acordo com os resultados da TGA, o GO-DETA apresentou maior estabilidade térmica em relação à amostra GO, devido à redução química de alguns grupos orgânicos oxigenados pelo DETA utilizado no processo de funcionalização.

Ribeiro e coautores (H. Ribeiro et al., 2013) mostraram resultados semelhantes, apresentaram a funcionalização do GO tratado com trietilenotetramina (TETA). A degradação da cadeia carbônica é observada entre 400 °C e 800 °C para ambas as amostras de GO e GO-DETA.

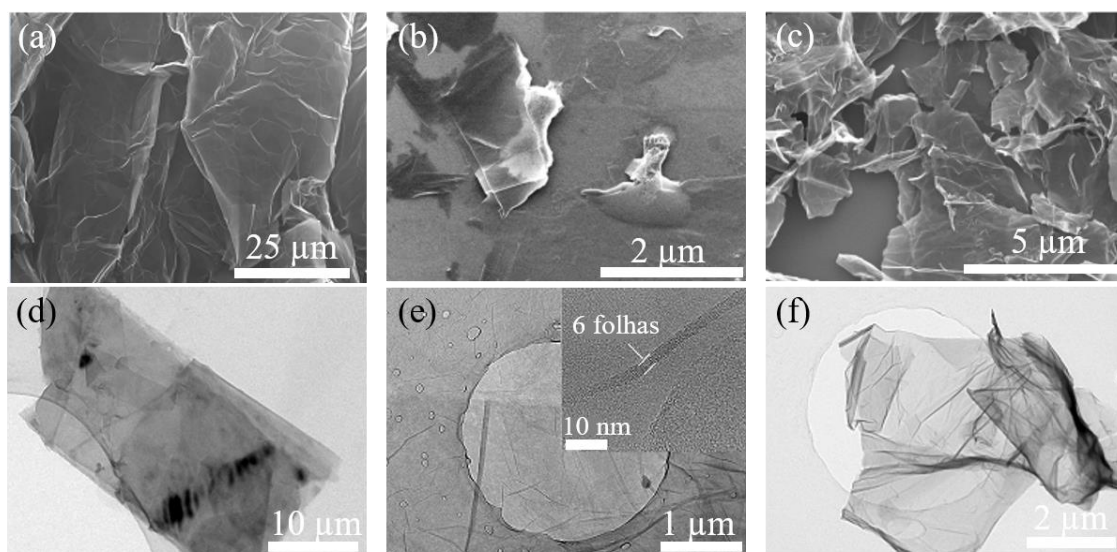
Figura 43: (a) Curvas TGA e (b) DTG das amostras GO, GO-DETA, PAM e GO-DETA/PAM.



Os resultados de PAM e GO-DETA/PAM mostram eventos de perda característicos correspondentes à evaporação da água adsorvida na estrutura porosa do hidrogel PAM, eliminação de amônia e formação de grupo imida simultaneamente. Este último está relacionado com a degradação térmica total das redes PAM e GO-DETA/PAM. O gel GO-DETA/PAM mostrou maior estabilidade térmica do que o PAM puro que pode ser atribuído ao aumento da densidade de ligações cruzadas promovida pela funcionalização do GO-DETA (J. Shen et al., 2012; Tarashi et al., 2019; N. Zhang et al., 2011).

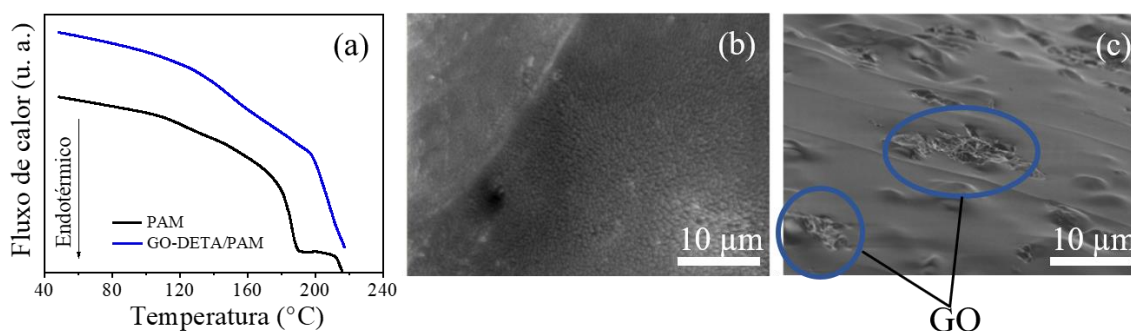
Micrografias de MEV e MET do grafite, GO e GO-DETA são mostradas na Figura 44. O grafite (Figura 44 (a) e (d)) mostra uma estrutura bem compactada formada por flocos com dimensões aproximadas de 40 μm x 20 μm . Após o processo de esfoliação/oxidação, o GO e GO-DETA obtidos apresentaram espessura de 5 a 9 folhas, conforme Figura 44 (e) e (f).

Figura 44: Micrografias dos materiais precursores gráfiticos. Imagens MEV e MET de (a e d) grafite (b e e) GO e (c e f) GO-DETA, respectivamente.



A transição vítrea (T_g) para as amostras PAM e GO-DETA/PAM foram determinadas a partir do ponto médio das curvas de capacidade calorífica correspondentes mostradas na Figura 45 (a). Observa-se um aumento no valor da T_g de $116\text{ }^\circ\text{C}$ para $127\text{ }^\circ\text{C}$ quando comparadas as amostras de PAM com GO-DETA/PAM. Esse ganho se deve ao aumento da densidade das ligações cruzadas com a funcionalização com DETA, que restringe a mobilidade das cadeias PAM com o aumento do emaranhamento da cadeia (Merlin & Sivasankar, 2009; Xia et al., 2005). Este resultado é consistente com as curvas termogravimétricas mostradas na Figura 43.

Figura 45: (a) Curvas DSC. Imagens MEV para (b) PAM e (c) GO-DETA/PAM.

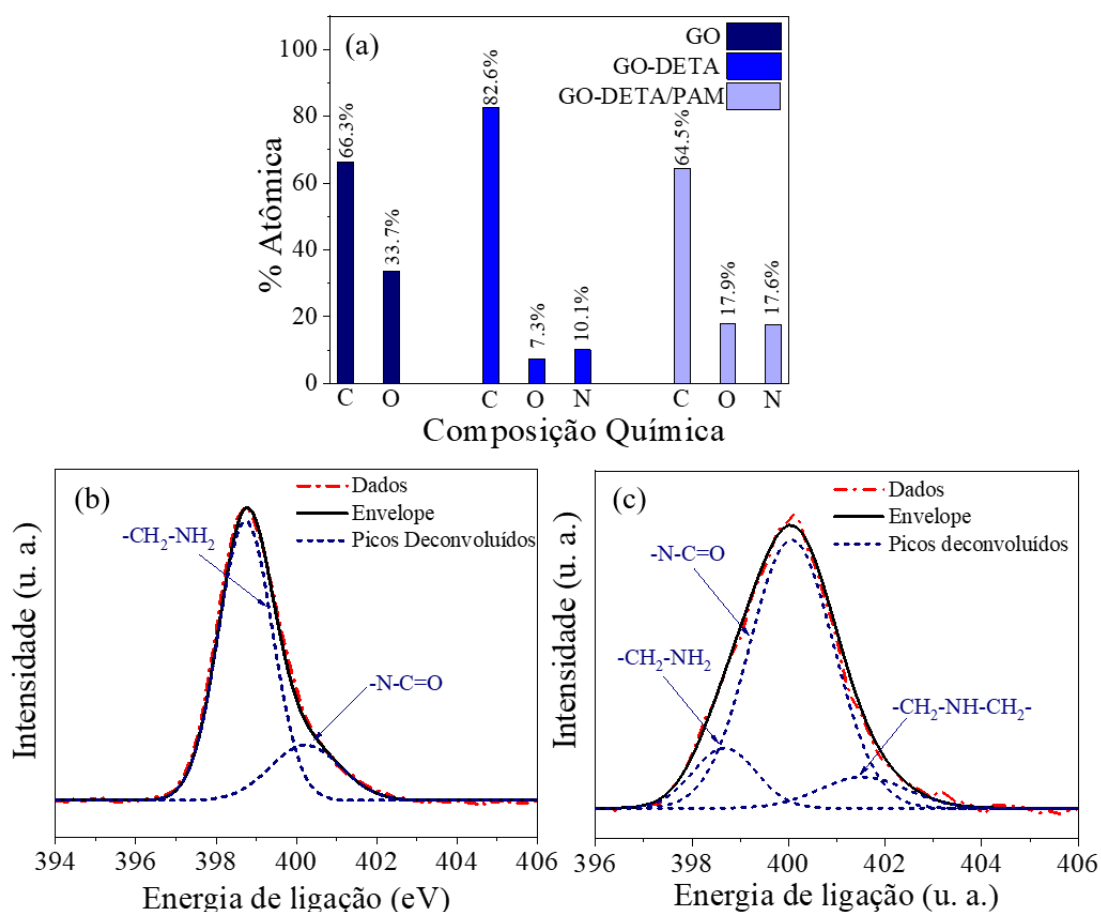


Imagens de MEV dos hidrogéis de PAM e GO-DETA/PAM são mostradas na Figura 45 (b) e (c). A amostra PAM pura apresentou uma superfície mais rugosa em comparação com o hidrogel híbrido GO-DETA/PAM. A Figura 45 (c) mostra uma

morfologia característica das folhas GO-DETA inseridas na matriz PAM, demarcadas com círculo na imagem.

A composição química e a porcentagem atômica das amostras de GO, GO-DETA e GO-DETA/PAM determinadas a partir dos espectros de levantamento XPS são mostradas na Figura 46 (a). Os espectros de GO exibem características de uma estrutura gráfica oxidada formada quando o método de Hummer é empregado indicado pelas porcentagens de carbono (C1 s) e oxigênio (O1 s) (Viana et al., 2015). A funcionalização das folhas de GO usando DETA e PAM é confirmada pelo aumento dos picos de fotoemissão de nitrogênio (N1 s).

Figura 46: (a) Composição química obtida do espectro de levantamento XPS das amostras GO, GO-DETA e GO-DETA/PAM. Picos XPS N 1s deconvoluídos de (b) amostras GO-DETA e (c) GO-DETA/PAM



A Figura 46 (b) e (c) exibem os espectros XPS no nível do núcleo de N1 s para amostras GO-DETA e GO-DETA/PAM. A presença de amina primária e um grupo amida foi identificada no espectro N1 s (Figura 46 (b)), confirmando uma ligação covalente

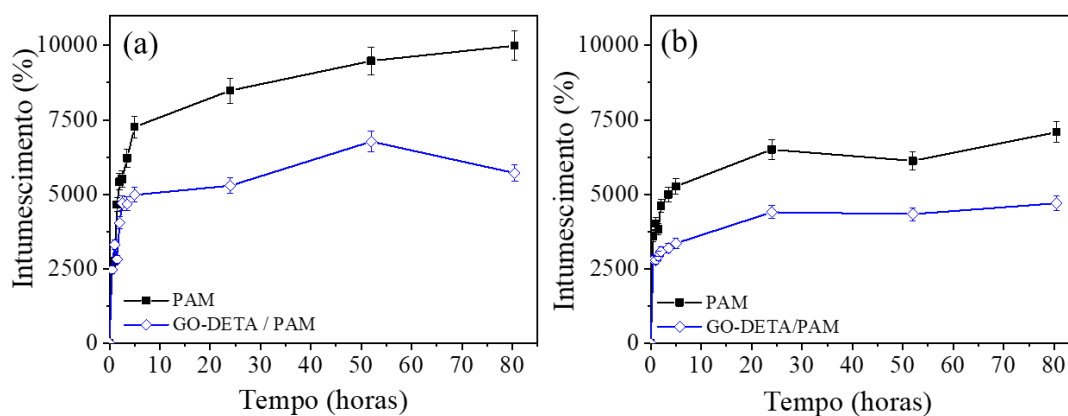
entre DETA e às camadas GO. Os picos N1 s da amostra GO-DETA/PAM (Figura 46 (c)) apresentou três picos em 398,6 eV, 400,1 eV e 401,7 eV, confirmando a presença de grupos amina e amida na superfície da amostra de acordo com o esquema de síntese apresentado na Figura 42. A porcentagem de grupos amina diminuiu, enquanto os grupos amida aumentaram sua porcentagem após a polimerização conforme ilustrado na Figura 46 (b) e (c). Esses resultados, resumidos na Tabela 10, são compatíveis com as reações que ocorrem quando DETA e PAM se ligam covalentemente ao GO, conforme previsto no esquema da Figura 42, e estão de acordo com trabalhos anteriores (M. C. F. S. Lima et al., 2018b; Ma et al., 2010; H. Ribeiro et al., 2013).

Tabela 10: Energia de ligação e porcentagem atômica dos compostos de N1 s para GO-DETA e GO-DETA/PAM.

	Ligação atribuída	Energia de ligação (eV)	% Atômica
GO-DETA	- CH ₂ - NH ₂	398,7 (0,4)	79,6 (0,4)
	- N - C = O	400,2 (0,5)	20,4 (0,1)
GO-DETA/PAM	- CH ₂ - NH ₂	398,6 (0,6)	13,0 (0,1)
	- N - C = O	400,1(0,2)	77,6 (0,3)
	- CH ₂ - NH - CH ₂	401,7 (0,4)	9,4 (0,1)

A Figura 47 mostra a mudança de intumescimento dos hidrogéis PAM e GO-DETA/PAM embebidos em água deionizada e salmoura API (8% em massa de NaCl e 2% em massa de CaCl₂; força iônica de 1,7) à temperatura ambiente.

Figura 47: Taxa de intumescimento em função do tempo para os hidrogéis de PAM e GO-DETA/PAM em (a) água deionizada e (b) salmoura API a 25°C.

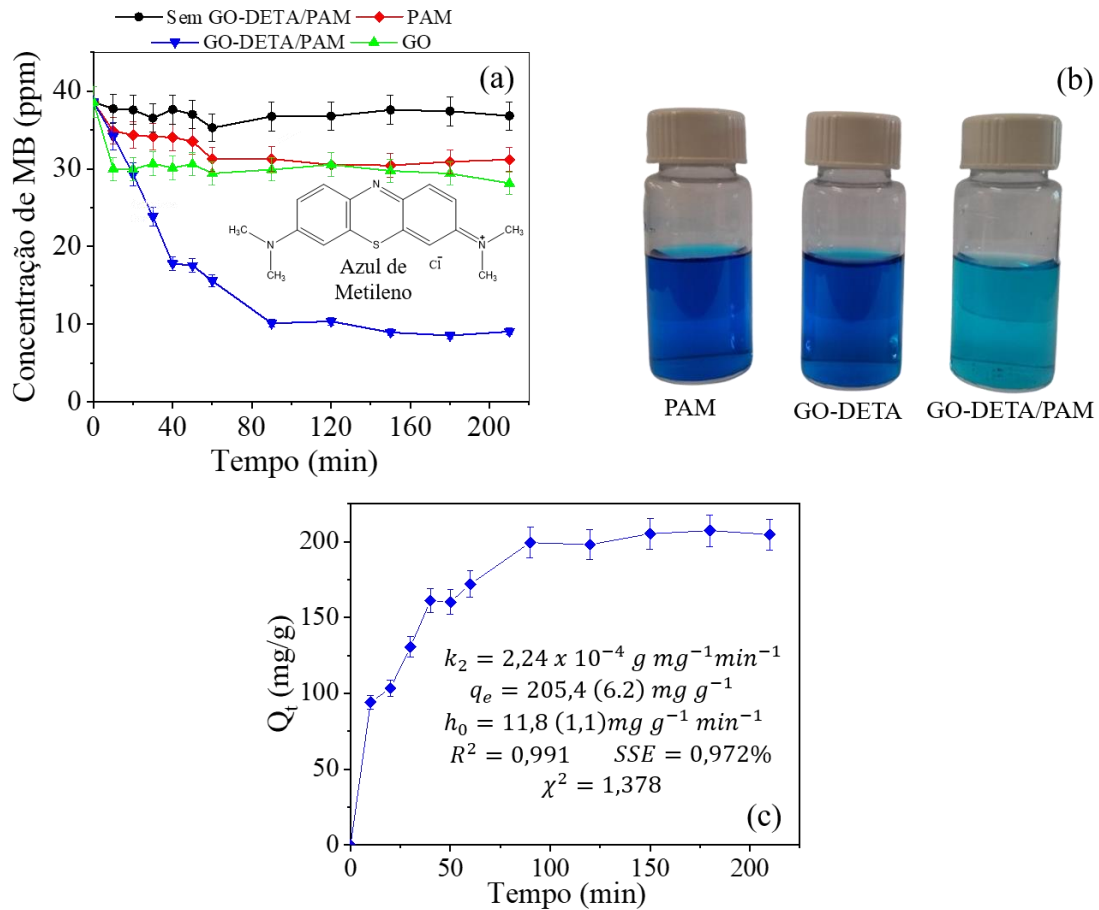


Não foram identificadas nanofolhas de GO na dispersão, confirmando que a rede de hidrogel é preservada durante o processo de intumescimento. Em ambos os sistemas, o hidrogel PAM inchou mais do que os hidrogéis híbridos contendo GO-DETA, demonstrando o aumento na densidade de ligações cruzadas e que os vários poros da estrutura PAM podem ser ocupados por GO-DETA (Tarashi et al., 2019; N. Zhang et al., 2011). Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Wang e coautores (J. Wang et al., 2017a), que relataram a preparação de hidrogéis reforçados com GO. A presença de GO nas cadeias do hidrogel suprime o inchamento devido ao aumento de sítios reticulados, formando uma rede mais densa, o que facilita as interações entre as cadeias poliméricas e as nanofolhas de GO. Sudha e co-autores (Sudha et al., 2014) relataram um estudo semelhante envolvendo compósitos PAM e NTC/PAM. Os autores destacaram a presença de NTC nos espaços da rede, deixando menos áreas de contato para as moléculas de água e diminuindo a taxa de difusão.

Após 80h do teste em salmoura API, se compararmos as curvas pode-se observar uma redução na capacidade de intumescimento de 30% do hidrogel PAM enquanto para GO-DETA/PAM foi de 18%, indicando o menor efeito de contração da rede polimérica híbrida em meio salino. Este resultado confirma que o hidrogel híbrido apresenta uma estrutura mais estável em condições salinas, o que sugere um maior potencial deste material para ser utilizado em tecnologias de adsorção.

A capacidade de adsorção de MB dos materiais preparados é mostrada nos gráficos da Figura 48. Durante os primeiros 40 min (Figura 48 (a)), a taxa média de adsorção para o hidrogel GO-DETA/PAM é de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, demonstrando que o gel poroso apresentou alta eficiência em adsorver MB mesmo em baixa concentração. Após esse tempo de 40 min, a taxa de adsorção diminuiu, atingindo um equilíbrio após aproximadamente 100 min, com cerca de 77% de eficiência na remoção do corante da água.

Figura 48: (a) Gráfico de concentração de adsorção de azul de metileno (MB) de PAM, dispersão de GO-DETA e GO-DETA/PAM. (b) Fotografias de MB após adsorção por PAM, GO e GO-DETA/PAM. (c) Quantidade adsorvida e ajuste cinético de pseudo-segunda ordem para a amostra



A cinética de a adsorção do corante é descrita por uma taxa de pseudo-segunda ordem (Equação 22) baseada na taxa de adsorção inicial h_0 (Equação 23), que expressa a melhor correlação com os dados experimentais (Lebron et al., 2018; Stanciu & Nichifor, 2019):

Equação 22
$$q_t = \frac{t}{1/h_0 + t/q_e}$$

Equação 23
$$h_0 = k_2 q_e^2$$

onde q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em um determinado tempo t (min), h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de taxa de pseudo-segunda ordem e q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção experimental no equilíbrio.

O modelo proposto por Ho e McKay (Ho & McKay, 1999) para reações de pseudo-segunda ordem foi testado e observou-se um valor de R^2 (mais próximo de 1). Além disso, os valores mais baixos obtidos para SSE e χ^2 (Figura 48c) confirmaram que o processo de adsorção segue um modelo de pseudo-segunda ordem. A dispersão GO-DETA e PAM mostraram baixa capacidade de adsorção do MB da solução quando testados separadamente. Os valores experimentais de q_e e k_2 para o hidrogel GO-DETA/PAM são $205,4 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,24 \times 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Resultados semelhantes de capacidade máxima de adsorção podem ser encontrados na literatura (S. Peng et al., 2019; Y. Yang et al., 2017) e o valor de q_e observado no estudo atual é o dobro do valor relatado por Soleimani e co-autores (Soleimani et al., 2018). MB é um corante aromático catiônico e a estrutura é mostrada na Figura 48. Sugerimos que a presença de grupos aniônicos na estrutura do gel poroso GO-DETA/PAM, interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio, tornam as interações superficiais entre adsorvato/adsorvente mais efetivas.

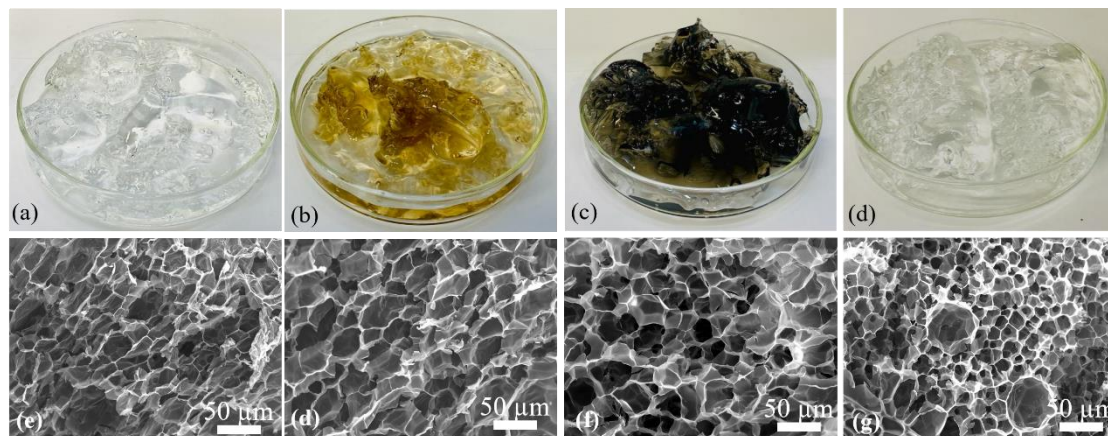
Neste trabalho, óxido de grafeno, óxido de grafeno modificado com dietilenotriamina e hidrogéis híbridos de poliacrilamida foram sintetizados pelo método de síntese assistida por micro-ondas. As técnicas de TGA e XPS confirmam que a radiação de micro-ondas promoveu a ligação covalente de moléculas DETA em GO e polimerização in-situ de acrilamida sem reticuladores químicos usuais. Em particular, a introdução de GO-DETA na matriz de hidrogel aumentou cerca de 9% do valor de Tg em comparação com o PAM puro e manteve a rede PAM quimicamente mais estável em condições salinas. O hidrogel GO-DETA/PAM exibiu capacidade de adsorção de MB três vezes maior que as amostras GO-DETA e PAM. Esses resultados confirmam o benefício do uso de GO modificado com amina como agente de reticulação para preparar hidrogéis híbridos para aplicações na remoção de contaminantes da água. Esses resultados apresentam contribuições inéditas e fundamentais para o desenvolvimento de hidrogéis aplicados na remediação ambiental.

5.4 Hidrogéis visando o controle de conformidade

Os resultados obtidos para os hidrogéis visando a aplicação no controle de conformidade foram publicados no *Fuel* no ano de 2022 com os resultados de PAM e PAM-GO e PAM-NTC-ox.

Hidrogéis nanocompósitos de PAM reticulados com GO, NTC-ox e TiO_2 sintetizados via micro-ondas foram obtidos. A Figura 49 mostra imagens dos hidrogéis formados e suas micrografias de MEV.

Figura 49: Fotografias e micrografias de MEV dos hidrogéis (a, e) PAM, (b, d) PAM-GO, (c, f) PAM-NTC-ox e (d, g) PAM- TiO_2 .



A Figura 49e-h exibe micrografias MEV típicas de hidrogéis após liofilização para permitir a observação da estrutura e morfologia após a remoção da água, mas preservando as estruturas internas de todas as amostras. Os hidrogéis apresentam uma estrutura porosa tridimensional, e a adição de nanomateriais (0,1% em massa) sugere uma alteração sutil na morfologia da estrutura do gel, na qual foi observado um arranjo de poros mais uniforme. A presença de nanomateriais de carbono, mesmo em baixas concentrações, atua como um ponto de ligação cruzada na cadeia do hidrogel. O hidrogel de referência (PAM) apresentou uma rede mais densa com poros variando de 20 a 60 μm , enquanto os hidrogéis reforçados apresentaram uma estrutura com poros mais definidos. O hidrogel PAM-GO apresenta tamanhos de poros variando de 10 a 70 μm , PAM-NTC-ox de 20 a 90 μm e o PAM- TiO_2 de 10 a 90 μm .

Yang e coautores (2018) (W. Yang et al., 2018) observaram essa mesma tendência em seus hidrogéis antes e depois de incorporar nanotubos de carbono de paredes múltiplas e nanofibras de celulose. Esses autores observaram uma distribuição de poros mais uniforme devido à presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e nanofibras de celulose, o que daria origem a pontos de reticulação físicos mais homogêneos e densos (W. Yang et al., 2018). Adicionalmente, Godiya e colaboradores (2019) (Godiya et al., 2019) apresentaram hidrogéis nanocompósitos de poliacrilamida com carboximetilcelulose que apresentaram poros ligeiramente menores que os apresentados

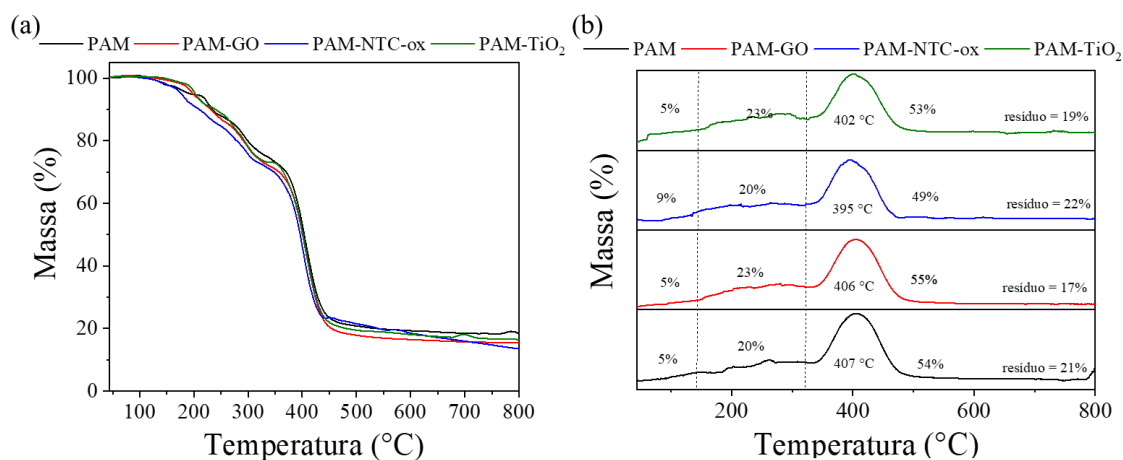
neste trabalho, da ordem de 5 a 15 μm de diâmetro, evidenciando que a síntese assistida por micro-ondas é uma alternativa para a formação de hidrogéis com poros maiores (Godiya et al., 2019).

A Figura 49g também apresenta indícios de que os poros dos hidrogéis PAM-NTC-ox são mais profundos, o que pode explicar a maior retenção de água no teste de intumescimento que será discutido adiante.

O hidrogel PAM-TiO₂ pode-se observar uma heterogeneidade, sendo possível observar alguns poros bem maiores na micrografia, formando uma rede não tão homogênea, o que pode ser ocasionado pela metodologia da síntese que não permitiu a formação uniforme da rede polimérica (Vicini et al., 2017). Vicini e coautores (2017) observaram essa mesma heterogeneidade em hidrogéis de poliacrilamida, mas reticulados com N,N-metilenobisacrilamida.

A Figura 53 mostra as curvas correspondentes à perda de massa em função da temperatura (TG) e as derivadas das curvas TG (DTG) para as amostras PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂. É possível observar três estágios de decomposição térmica das amostras. A decomposição até 200 °C corresponde à eliminação de compostos voláteis. Temperaturas entre 200 – 337 °C indicam a decomposição de grupos funcionais, eliminação de amônia e formação de grupos imina via ciclização. Finalmente, a decomposição de grupos ciclizados acima de 337°C (Bai et al., 2015b; Pu et al., 2019). Não é possível observar uma mudança significativa na análise térmica da incorporação de nanomateriais de carbono, possivelmente devido à baixa concentração desses nanomateriais na rede polimérica.

Figura 50: (a) Curvas TGA e (b) DTG de amostras PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂.



A Tabela 11 a seguir exibe as médias da análise elementar para os hidrogéis. O hidrogel de poli(acrilamida) apresenta em sua estrutura grupos amidas contendo então alto teor de nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. A baixa massa de nanomateriais (0,10% em massa) utilizados na incorporação do hidrogel pode ser uma das razões para as baixas ou nulas variações nos resultados de quantificação mássica elementar apresentados na tabela a seguir.

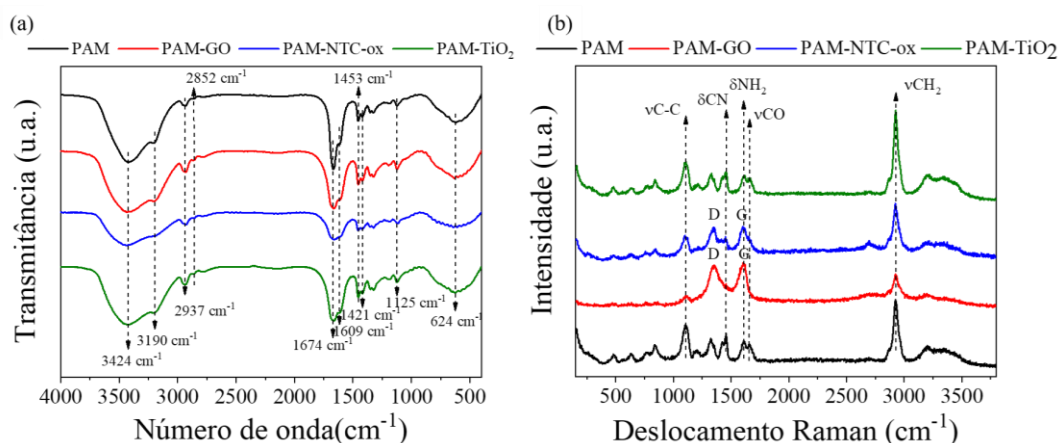
Tabela 11: Composição elementar para as amostras de PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂.

Amostra	C %	H %	N %	O %
PAM	42,4 ± 0,9	6,5 ± 0,4	16,4 ± 0,3	26,8 ± 1,3
PAM-GO	42,8 ± 0,7	6,8 ± 0,3	16,6 ± 0,3	27,1 ± 1,4
PAM-NTC-ox	41,6 ± 0,3	6,5 ± 0,1	16,1 ± 0,1	26,2 ± 1,4
PAM-TiO ₂	42,6 ± 0,3	6,6 ± 0,1	16,2 ± 0,1	24,3 ± 0,1

A Figura 51 mostra os espectros de FT-IR e Raman dos hidrogéis PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂. Bandas características podem ser observadas nos espectros de FT-IR (Figura 51a), como 3190 cm⁻¹, 1674 cm⁻¹ e 1609 cm⁻¹, devido à vibração de estiramento N-H, C=O estiramento vibração e vibração de flexão N-H dos grupos -CO-NH₂, respectivamente (B. Li et al., 2020). Dumitrescu e coautores (2015) (Dumitrescu et al., 2015) observaram bandas características do hidrogel de poli(acrilamida) semelhantes às apresentadas aqui. Não foi possível observar vibrações características das

nanoestruturas inseridas na rede polimérica devido ao baixo percentual utilizado e devido a sobreposição significativa na região alifática. Radtke e Ignaszak (2018) (Radtke & Ignaszak, 2018) otimizaram a dispersão de carbonos hidrofóbicos em hidrogéis ionicamente condutores compostos de poli(acrilamida)-pAAm/poli(N,N-metilenobisacrilamida)-pMBAA modificado com Nafion 117®. Os autores observaram sinais característicos no espectro FT-IR semelhantes aos do polímero de referência, que não foram influenciados pela presença de vários alótropos de carbono (Radtke & Ignaszak, 2018).

Figura 51: (a) Espectro de absorção na região do infravermelho dos hidrogéis e b) espectro de espalhamento Raman dos hidrogéis adquirido com laser de 447 nm e potência de 1mW.



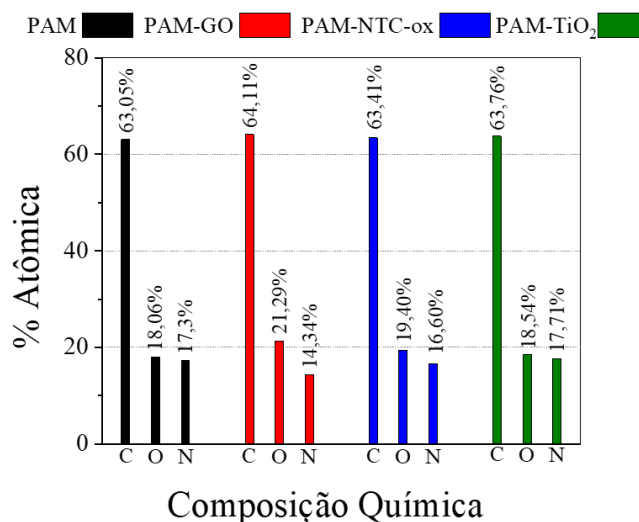
A espectroscopia Raman permitiu a identificação do hidrogel e dos nanomateriais de carbono presentes nos hidrogéis, como mostrado na Figura 51b. Sinais característicos da formação de um hidrogel de poli(acrilamida) podem ser observados em todas as amostras, como o alongamento simétrico de $-\text{CH}_2$ em 2927 cm^{-1} , vibração da cadeia principal do polímero em 1110 cm^{-1} e dobramento dos grupos amino em 1609 cm^{-1} . No espectro também foram observadas diferentes vibrações de alongamento (ν) e flexão (δ) da estrutura de poli(acrilamida) (Gupta & Bansil, 1981; H. Li et al., 2020)

Posteriormente à incorporação dos nanomateriais de carbono na matriz polimérica, é possível observar picos característicos desses materiais no espectro, além da sobreposição de alguns picos de poli(acrilamida). O hidrogel PAM-GO apresentou picos característicos de grafeno, bandas G e D em 1603 cm^{-1} e 1355 cm^{-1} , respectivamente. A banda G representa a simetria e a cristalização dos materiais de carbono, correspondendo

às vibrações dos carbonos hibridizados sp^2 da estrutura. A banda D, por outro lado, surge dos defeitos estruturais do óxido de grafeno, que são devidos aos processos de oxidação e esfoliação, levando à formação de grupos funcionais na superfície (Gong et al., 2015). Martín e coautores (2017) (Martín et al., 2017) desenvolveram nanocompósitos de hidrogéis de poliacrilamida e óxido de grafeno para aplicação em engenharia de tecidos. A espectroscopia Raman também foi utilizada para identificar a presença de óxido de grafeno dentro do hidrogel e estudar sua distribuição na matriz polimérica. Os autores observaram os sinais característicos do grafeno, como carbono desordenado (banda D) e modo tangencial sp^2 (banda G) (Martín et al., 2017). Os picos característicos do nanotubo de carbono oxidado também são visíveis no espectro do hidrogel PAM-NTC-ox da Figura 51b, como a presença das bandas G e D em 1601 cm^{-1} e 1347 cm^{-1} , respectivamente. A banda G está relacionada com a vibração dos átomos de carbono sp^2 da rede hexagonal bidimensional; assim, origina-se do alongamento tangencial do plano de ligação entre os carbonos nas folhas de grafeno. A banda D, por outro lado, é uma banda dispersiva induzida por defeitos estruturais que podem surgir devido à presença de carbono amorfo ou desordenado (Hojati-Talemi et al., 2010). Infelizmente não foi possível observar bandas características para o hidrogel PAM-TiO₂ e esse fato pode ser atribuído à sobreposição das bandas do polímero e da nanoestrutura.

A porcentagem atômica das amostras de hidrogel PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂ determinadas a partir dos espectros de levantamento XPS são mostradas na Figura 52.

Figura 52: Espectro de levantamento XPS para hidrogéis PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂.



O espectro completo de levantamento XPS mostra três picos característicos em 285 eV (C1 s), 531 eV (O1 s) e 399 eV (N1 s). Não foi detectado o pico característico em 455 eV (Ti2 p) atribuído ao titânio. Poderíamos, em um futuro próximo, aprofundar nossa análise explorando a técnica e realizando a descamação da amostra para identificar o elemento Ti.

As razões atômicas de N/C e N/O para PAM são 0,274 e 0,958, respectivamente. No entanto, as razões N/C para os hidrogéis PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂ são 0,224, 0,262 e 0,277, respectivamente. Além disso, as razões N/O são 0,634, 0,855 e 0,955 para PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂, respectivamente. O aumento da concentração atômica de O e a diminuição da concentração atômica de N são evidências da incorporação de nanomateriais de carbono na estrutura do PAM (Song et al., 2021). Já a incorporação da nanopartícula (TiO₂) na matriz polimérica não apresentou mudanças na concentração atômica de O e de N.

A Figura 53(a-d) mostra espectros de alta resolução XPS de C1 s para amostras PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂. O pico para C1 s para PAM (Figura 53a) pode ser deconvoluído em três picos em 284,3, 285,2 e 287,4 eV, que são atribuídos a C–H, C–N e O=C–N de PAM, respectivamente (J. Fan et al., 2013; M. Liu et al., 2012). Esses três picos confirmam a presença de grupos amida na superfície da amostra de

acordo com o esquema de síntese apresentado na Figura 19 e também podem ser identificados nos hidrogéis PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂ (Figura 53(b-d)).

Dois novos picos aparecem para amostras PAM-GO e PAM-NTC-ox (Figura 53(b-c)), que são atribuídos às ligações C–OOH e C–OH dos nanomateriais de carbono (J. Fan et al., 2013; M. Liu et al., 2012). Tang e coautores (2014) (Tang et al., 2014) relataram a modificação do óxido de grafeno enxertado com poliacrilamida verificada pela técnica XPS. Os autores observaram resultados semelhantes aos nossos em relação às ligações presentes na estrutura, como as ligações C–C, C–O e C(C=O) presentes em nanomateriais e N–C=O atribuído à carbonos da função amida presentes na poliacrilamida. No entanto, não foi possível detectar novos picos na amostra de PAM-TiO₂, o que era esperado, uma vez que o TiO₂ não contém carbono e não haveria formação de novas ligações para C1 s (Figura 53d).

A Figura 53(e-h) mostra espectros XPS no nível do núcleo de O1 s para amostras PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂. Da Figura 53e, o espectro O1 s da amostra PAM apresenta dois picos de energias de ligação em 530,7 e 532,3 eV atribuídos a –CONH₂ da rede polimérica e –COH da água absorvida, respectivamente (C. Ding et al., 2019; Song et al., 2021). Ambos os picos também podem ser vistos no espectro dos hidrogéis PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂, Figura 53(g-h). Além disso, dois novos picos aparecem para amostras PAM-GO e PAM-NTC-ox, que são atribuídos a epóxi e ligações C=O dos nanomateriais de carbono (Song et al., 2021; Tang et al., 2014).

Existem apenas dois picos N1 s para amostras PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂, que podem ser atribuídos a N–C=O e C–N (Figura 53(i-l)). Consequentemente, os resultados de XPS juntamente com os resultados de Raman confirmam a formação de hidrogéis de poliacrilamida incorporados com sistemas de nanomateriais de carbono, e esses resultados estão resumidos na Tabela 12.

Figura 53: Espectros de nível central XPS de (a-d) C1 s, (e-h) O1 s e (i-l) para (a, e, i) PAM, (b, f, j) PAM-GO e (c, g, k) PAM-NTC-ox e (d, h, l) PAM-TiO₂ hidrogéis.

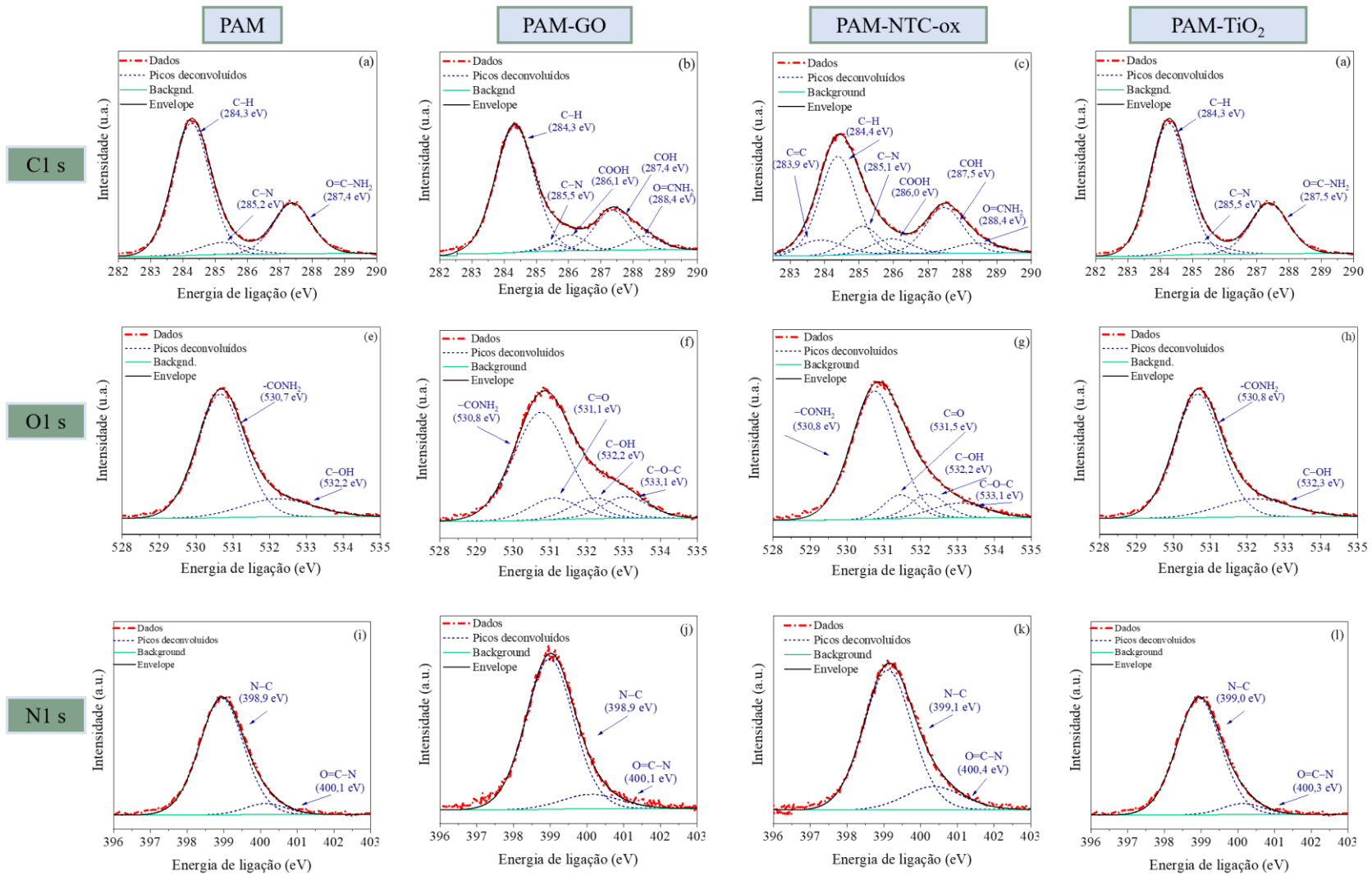


Tabela 12: Energia de ligação e porcentagem de compostos dos espectros C1 s, O1 s e N1 s XPS para hidrogéis PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂.

		Atribuição	Energia de ligação (eV)	% Atômica
PAM	C1s	C-H	284,3	66,35
		C - N	285,2	7,47
		O=C-N	287,4	26,18
	O1s	CONH ₂	530,7	81,75
		- COH	532,2	18,25
	N1s	N - C	398,9	91,95
O=C-N		400,1	8,05	
PAM-GO	C1s	C-H	284,3	68,05
		C - N	285,5	2,30
		O=C-N	288,4	6,14
		C-O	287,4	18,48
		-COOH	286,1	6,44
	O1s	CONH ₂	530,8	66,45
		- COH	532,2	10,70
		C=O	531,1	11,62
		C-O-C	533,1	11,23
	N1s	N - C	398,9	88,50
O=C-N		400,1	11,50	
PAM-NTC-ox	C1s	C-H	284,4	44,82
		C - N	285,1	11,90

		O=C-N	288,4	5,60
		C-O	287,5	21,59
		-COOH	286,0	7,46
		C=C	283,9	8,64
	O1s	CONH ₂	530,8	71,56
		-COH	532,2	10,04
		C=O	531,4	9,08
		C-O-C	533,1	9,32
	N1s	N-C	399,1	83,70
		O=C-N	400,4	16,30
PAM-TiO ₂	C1s	C-H	284,3	62,65
		C-N	285,5	8,50
		O=C-N	287,5	28,85
	O1s	CONH ₂	530,8	83,62
		-COH	532,3	16,38
	N1s	N-C	399,0	89,82
		O=C-N	400,3	10,18

A avaliação da resistência mecânica do gel pode ser monitorada por meio do comportamento reológico. O estudo dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') são uma dessas propriedades, definida como a quantidade de energia absorvida e recuperada pelo material e a quantidade de energia dissipada durante o ciclo de deformação, respectivamente. A Figura 54 mostra o comportamento do hidrogel sob uma varredura de tensão e a Tabela 13 mostra os valores iniciais de G' e G'' e a relação G''/G' .

Figura 54: Curvas de módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em função da tensão de deformação (%) para PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂.

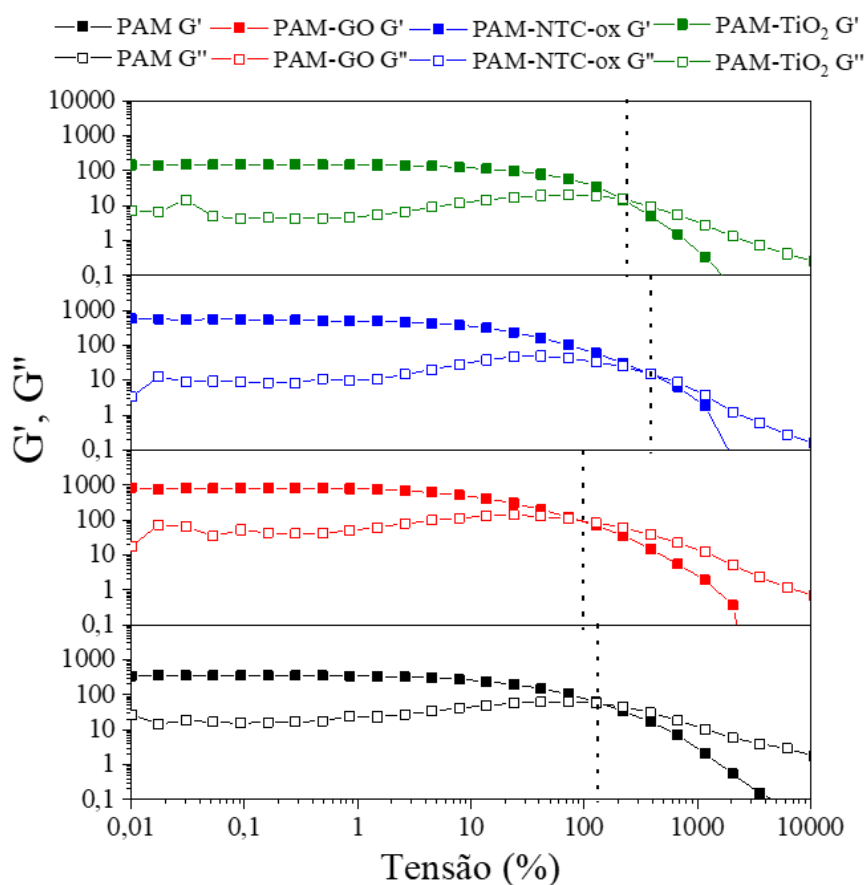


Tabela 13: Valores dos módulos de armazenamento e de perda a 0,1% de tensão, dos valores de ponto de quebra e da razão de G''/G' para os hidrogéis formados.

Sistemas	G' (Pa)	G'' (Pa)	Ponto de quebra (%)	G''/G'
PAM	354,1	16,3	127	0,05
PAM-GO	538,4	22,6	101	0,04
PAM-NTC-ox	827,2	43,5	122	0,05
PAM-TiO ₂	150,7	4,5	221	0,03

Os géis apresentaram valores iniciais de G' que variaram de 354, 358, 827 e 151 Pa para os hidrogéis PAM, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂, respectivamente. Houve um aumento no valor de G' com a incorporação de NTC-ox quando comparado ao hidrogel PAM de referência e possivelmente devido à integração deste nanomaterial na rede polimérica. Amaral e colaboradores (2019) (Amaral et al., 2020) estudaram as propriedades reológicas de hidrogéis de poliacrilamida reticulados com polietilenoimina (PEI) para a formação de PPGs para controle de conformidade. Os autores observaram a formação de géis com valores iniciais para todas as formulações abaixo de 100 Pa, valor 3,54 vezes menor que nosso valor de hidrogel de referência. Esses valores iniciais de G' mostram que a incorporação de nanoestruturas nos hidrogéis e mesmo a síntese assistida por MW podem atuar como reforço na estrutura e melhorar a estrutura do polímero, respectivamente, aumentando assim sua resistividade contra deformação por cisalhamento, ideal para condições de poço de petróleo.

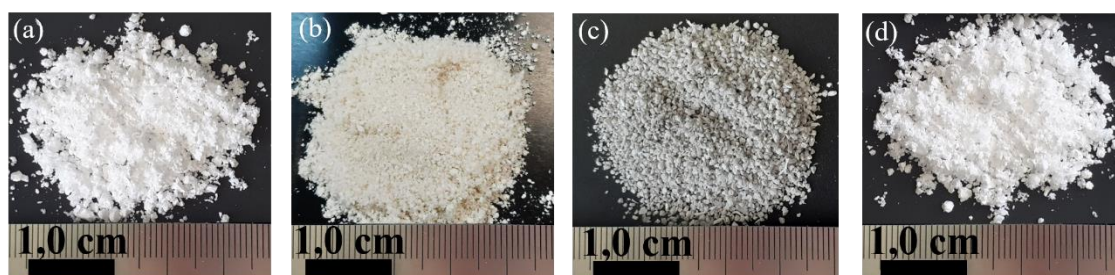
Observando o ponto de quebra para os sistemas, esses resultados são superiores a alguns estudos (Q. Fan et al., 2020; Fujikura et al., 2014; Y. Zhang et al., 2018), como o estudo relatado por Fan e colaboradores (2020), que sintetizaram hidrogéis nanocompósitos autorreparáveis a partir de nanocristais de celulose que exibiram uma quebra na estrutura em valores de tensão < 100 %. Esses valores superiores de ponto de ruptura, principalmente o valor de PAM-NTC-ox, mostram uma resistência à deformação do gel a forças externas, características desejáveis para aplicação em poços de petróleo. A força do hidrogel também foi extraída da análise do gráfico mostrado na Figura 54. A correlação da razão G''/G' nos dá informações sobre a força do hidrogel, representando a conexão entre a energia dissipada e a energia armazenada (Amaral et al., 2021b). Quando a razão G''/G' é menor ou igual a 0,1, o gel é caracterizado como um "gel forte" com uma diferença de ordem de grandeza entre G' e G'' aproximadamente duas vezes maior. Além disso, é caracterizado por um gráfico típico com uma reta horizontal com baixa dependência de G' e G'' , uma região viscoelástica linear (Klost & Drusch, 2019).

Os valores apresentados neste trabalho de G' excedem os valores de G'' em duas ordens de grandeza. Os hidrogéis formados apresentaram características de “géis fortes” com relação $G''/G' < 0,1$, indicando que as propriedades elásticas aumentam com maior intensidade que as propriedades viscosas, o que pode gerar um forte efeito de

tamponamento ao deslocar a água em regiões menos permeáveis. Esses resultados são semelhantes aos reportados na literatura (Amaral et al., 2021b; Avanza et al., 2005; Durán-Valencia et al., 2014b; Klost & Drusch, 2019; Pääkkö et al., 2007).

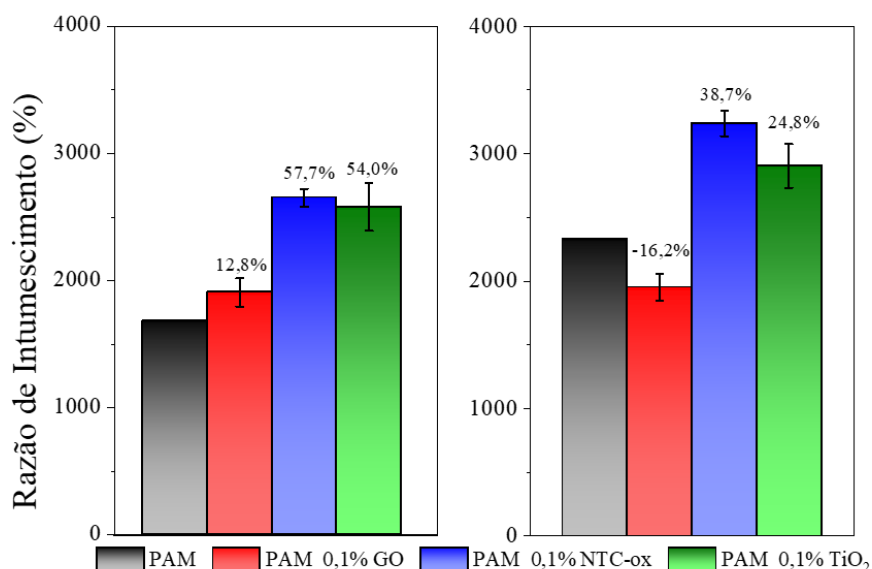
A Figura 55, a seguir, exibe as imagens do PPG e dos R-PPG e, em seguida, os resultados obtidos a partir desses materiais.

Figura 55: Imagens dos (a) PPG PAM e (b) R-PPG PAM-GO, (c) R-PPG PAM-NTC-ox e (d) R-PPG PAM-TiO₂ secos e liofilizados.



A capacidade de intumescimento do PPG e R-PPGs foi avaliada e é mostrada na Figura 56. A capacidade de intumescimento dos R-PPGs apresentou aumento em relação ao hidrogel de referência em ambas as temperaturas, exceto para o R-PPG de GO a 70 °C. Este fato pode ser atribuído ao aumento da densidade de ligações cruzadas e à possibilidade de ocupação dos poros pelo GO. Esses resultados concordam com o trabalho de Wang e coautores (2017) (J. Wang et al., 2017b), que relataram a síntese de hidrogéis reforçados com GO. A presença de GO nas cadeias de hidrogel suprime o inchamento devido ao aumento dos sítios reticulados, formando uma rede mais densa, o que facilita as interações entre as cadeias poliméricas e as nanofolhas de GO (J. Wang et al., 2017b). Isso também pode ser atribuído à redução do GO. Alguns estudos relatam a redução do GO em temperaturas acima de 50 °C, começando com a perda de grupos hidroxila que conferem hidrofiliabilidade a esse material, seguida pela dessorção de oxigênio, ou seja, grupos epóxi e alcoxi com possível destruição do plano basal (Slobodian et al., 2018). Essa perda de grupos hidroxila pode ter influenciado nos resultados, pois o hidrogel não apresentou ganho em relação ao mesmo hidrogel a 25 °C.

Figura 56: Taxa de intumescimento para PAM PPG, PAM-GO, PAM-NTC-ox e PAM-TiO₂ R-PPG em água salina FI (0,6) a (a) 25 °C e (b) 70 °C.



A maior capacidade de inchamento, 58 % e 39 %, foi observada para R-PPG reforçado com NTC-ox a 25 °C e 70 °C, respectivamente. Este resultado de capacidade de intumescimento é crítico porque o intumescimento dos hidrogéis irá causar um bloqueio de fraturas no poço, modificando seu controle de conformidade. Além disso, o bloqueio das fraturas dependerá do intumescimento das partículas e da porosidade do poço. Maiores taxas de inchamento são necessárias para que as partículas se ajustem a essas fraturas, modificando o controle de conformidade do poço.

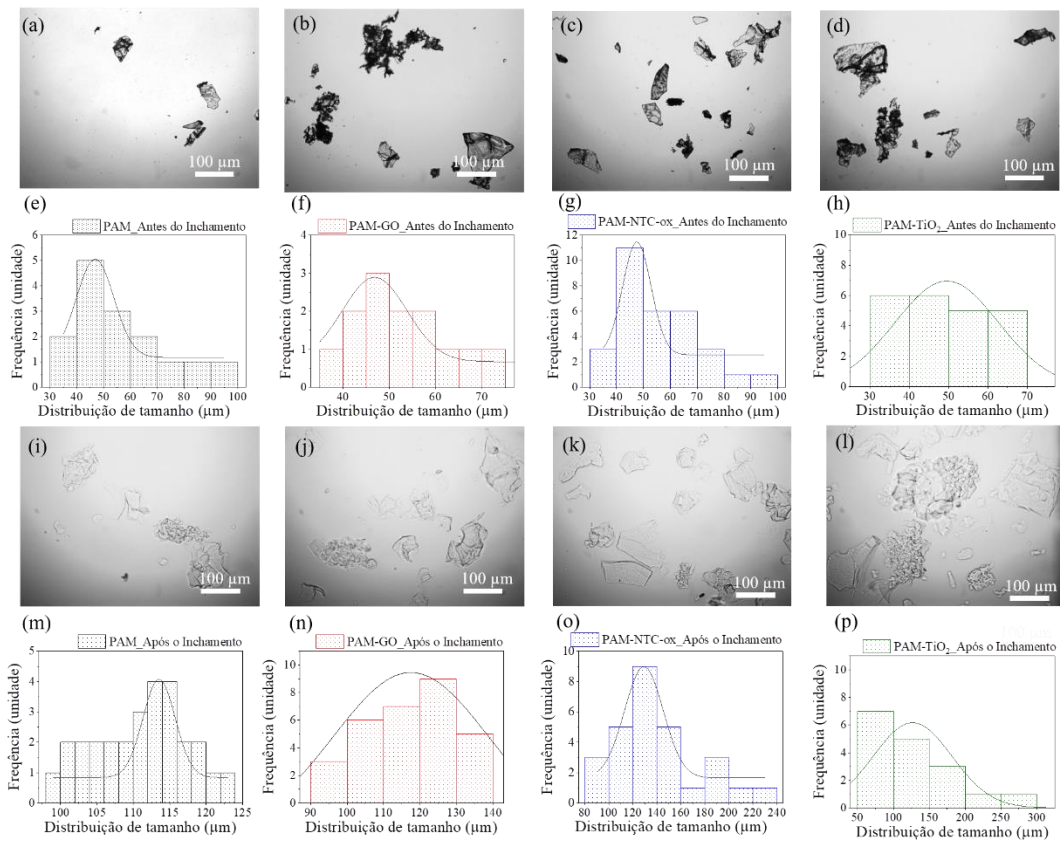
Saghafi e coautores (2016) (Saghafi et al., 2016b) relataram a otimização de PPGs projetados para reservatórios de petróleo de alta temperatura e alta salinidade. Os PPGs foram sintetizados a partir de quatro monômeros, sendo a acrilamida um deles. Os autores também usaram N,N'-bismetileno (acrilamida) como reticulador e nano argila montmorilonita Na⁺ como agente de reforço da estrutura. R-PPGs foram caracterizados por sua capacidade de intumescimento à temperatura ambiente, mostrando melhor intumescimento para PPG imerso em água destilada, 57 g/g. Os autores também avaliaram a capacidade de intumescimento em diferentes tipos de água salina (injeção, produção e água conata). A capacidade de inchamento caiu para valores não superiores a 21 g/g em soluções salinas. Esses resultados indicam que a rota aqui apresentada, que visa reduzir o tempo na síntese e redução dos reagentes, é promissora uma vez que melhores valores são observados nas mesmas condições, aproximadamente 27 g/g.

Avaliando as condições operacionais, ou seja, as temperaturas do reservatório. Heidari e colaboradores (2019) (Heidari et al., 2019b) sintetizaram poliacrilamida sulfonada PPG reforçada com cromo metálico. A capacidade de intumescimento na água de formação a 80 °C foi de aproximadamente 13 g/g. Esse valor é 1,76 vezes menor que o valor aqui apresentado para o PPG de referência e 2,46 vezes menor que o PAM-NTC-ox R-PPG a 70 °C. Isso indica que os R-PPGs relatados neste estudo atuam como reforço na estrutura e auxiliam na capacidade de intumescimento. Um aumento da capacidade de intumescimento também foi observado com o aumento da temperatura devido aos grupos amino presentes na estrutura polimérica, que sofrem hidrólise por expansão da cadeia (Bai et al., 2004b; Lenji et al., 2018b).

Através da análise de microscopia óptica no campo claro, Figura 57 (a-d e g-i), foram observadas formas e tamanhos diferentes para as partículas secas. Algumas partículas maiores que pó são observadas e podem ser atribuídas a aglomerados.

Figura 57: Microscopia óptica de hidrogéis de partículas pré-formadas em água salina (FI 0,6) a 25 °C obtidas no modo de campo claro em 0 h (a-d) e após 2 h (i-l). Análise de tamanho de PPG e R-PPGs antes e depois do inchaço (e-h e m-p). Amostras de PAM

PPG (a, e, i e m), PAM-GO R-PPG (b, f, j e n), PAM-NTC-ox R-PPG (c, g, k e o) e PAM-TiO₂ R-PPG (d, h, l e p).



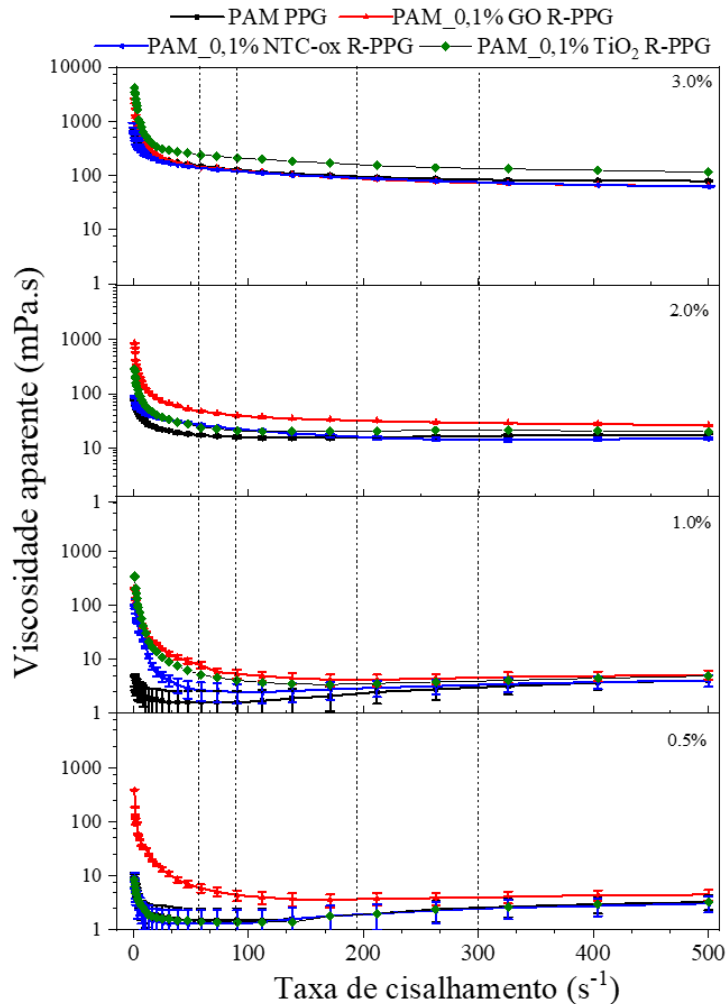
A partir da análise do tamanho dos R-PPGs antes do inchamento (Figura 57 e-h) a 25 °C, é possível observar tamanhos médios de partícula de 47, 49, 48 e 47 μm para PAM PPG, PAM-GO R- PPG, PAM-NTC-ox R-PPG e PAM-TiO₂ R-PPG, respectivamente. Após o processo de intumescimento, conforme mostrado na Figura 57 (i-l), o aglomerado aumenta de tamanho devido à absorção de água, corroborando os resultados de intumescimento apresentados na Figura 56.

A partir da análise do tamanho dos R-PPGs após o intumescimento (Figura 57 m-p) a 25 °C, é possível observar tamanhos médios de partícula de 114, 118, 129 e 127 μm para PAM PPG, PAM-GO R-PPG, PAM-NTC-ox R-PPG e PAM-TiO₂ R-PPG, respectivamente. As partículas aumentaram de tamanho na ordem de 2,5 vezes após o inchamento em água salina, concordando com os resultados obtidos no inchamento (Figura 56). A boa eficiência de bloqueio das partículas de gel pré-formadas está diretamente relacionada ao tamanho da partícula, força do gel e capacidade de intumescimento.

Imqam et al, (2015) (Imqam & Bai, 2015) mostraram em seu trabalho que a permeabilidade dependia da força do gel e do tamanho da partícula. Eles verificaram que a eficiência de bloqueio de uma partícula de gel em uma fratura aumentava quando eram usadas partículas maiores e/ou fortes, nas quais partículas maiores incham mais, tendo assim uma melhor eficiência de bloqueio. Heidari e coautores (2019) (Heidari et al., 2019b) sintetizaram PPGs a partir de poliacrilamida sulfonada e reticulador de cromo metálico. Os autores observaram resultados semelhantes no tamanho das partículas após o inchaço: um aumento de dimensão de aproximadamente dois a três vezes em água de produção e em água destilada. No entanto, embora os autores tenham observado um aumento no tamanho da partícula, semelhante ao nosso estudo, o inchaço dos R-PPGs aumentou para 8 g/g na água de produção, em comparação com 17 g/g para o hidrogel de referência aqui apresentado. Outros resultados semelhantes podem ser vistos no trabalho de Amaral e coautores (2019) (Amaral et al., 2020), que observaram aumentos de partículas após intumescimento de 20 a 200 vezes seu tamanho original em salmoura.

A Figura 58 mostra um gráfico de viscosidade versus taxa de cisalhamento para avaliar a aplicação potencial de PPG e R-PPGs para injetividade em poços de petróleo a 25 °C. Todos os PPG e R-PPGs exibem um comportamento pseudoplástico não newtoniano, o que é desejável para uma boa injetividade. É possível observar que em baixas taxas de cisalhamento, o PPG e R-PPGs apresentaram altas viscosidades, revelando grande resistência ao fluxo devido ao emaranhamento de cadeias, ligações de hidrogênio e nanomateriais inseridos na rede polimérica que apresentam excelentes propriedades mecânicas (V. G. Castro et al., 2019; Tessarolli et al., 2019). Como resultado do alinhamento e desenrolamento das cadeias, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento e torna-se constante em altas taxas de cisalhamento. Os valores de viscosidade aparente aumentam com massas crescentes de PPG e R-PPGs.

Figura 58: Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para solução salina contendo 0,5%, 1,0%, 2,0% e 3,0% em massa de PAM PPG, PAM-GO R-PPG, PAM-NTC-ox R-PPG e PAM-TiO₂ R-PPG.



Os parâmetros de injetividade avaliam o comportamento dos sistemas em regimes de cisalhamento durante o tratamento de complacência, pois próximo ao poço encontram-se altas taxas de cisalhamento ($\sim 300 \text{ s}^{-1}$), um valor de viscosidade menor é desejável para reduzir a energia necessária para injeção, assim redução de custos (Amaral et al., 2021b; Tessarolli et al., 2018). Enquanto no fundo do reservatório as taxas de cisalhamento são baixas ($\sim 7 \text{ s}^{-1}$), materiais com comportamento pseudoplástico tendem a recuperar a viscosidade quando a deformação é interrompida. A literatura sugere vários valores ótimos de viscosidade para injetividade para sistemas com taxas de cisalhamento abaixo de 300 s^{-1} (Amaral et al., 2020; K. A. B. Pereira et al., 2020). Amaral e colaboradores (2019) (Amaral et al., 2020) relataram valores de viscosidade entre 10 e 20 mPa s; adicionalmente, Pereira e coautores (2020) (K. A. B. Pereira et al., 2020) atribuíram

valores de viscosidade abaixo de 30 mPa s. Este trabalho irá considerar valores menores que 30 mPa s para avaliar os PPGs produzidos.

De acordo com a Tabela 14, todos os sistemas contendo 0,5% em peso, 1,0% em peso e 2,0% em peso de PPG e R-PPGs são adequados para injeção com viscosidade (η) < 30 mPa s (sublinhado na tabela), exceto os sistemas de 2,0% em peso de PAM-GO R-PPG em 70, 100 e 200 s^{-1} , mostrando uma possível aplicação em 300 s^{-1} .

Tabela 14: Valores de viscosidade aparente obtidos para as dispersões contendo 0,5%, 1,0%, 2,0% e 3% em massa de PPGs em taxas de cisalhamento de aproximadamente 70, 100, 200 e 300 s^{-1} .

70 s^{-1}				
Sistemas	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %
PAM	<u>1,5</u>	<u>1,6</u>	<u>16,4</u>	138,1
PAM-GO	<u>5,1</u>	<u>5,8</u>	43,3	134,1
PAM-NTC-ox	<u>1,3</u>	<u>2,6</u>	<u>24,5</u>	128,4
PAM-TiO ₂	<u>1,4</u>	<u>4,6</u>	<u>22,4</u>	226,8
100 s^{-1}				
Sistemas	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %
PAM	<u>1,5</u>	<u>1,7</u>	<u>15,4</u>	117
PAM-GO	<u>4</u>	<u>4,9</u>	36,9	113,4
PAM-NTC-ox	<u>1,4</u>	<u>2,5</u>	<u>20,4</u>	111,2
PAM-TiO ₂	<u>1,4</u>	<u>3,7</u>	<u>20,2</u>	198
200 s^{-1}				
Sistemas	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %
PAM	<u>2</u>	<u>2,5</u>	<u>15,7</u>	92,5
PAM-GO	<u>3,8</u>	<u>4,2</u>	31,3	84,2
PAM-NTC-ox	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>15,3</u>	86,8
PAM-TiO ₂	<u>2</u>	<u>3,6</u>	<u>20,6</u>	151,5
300 s^{-1}				
Sistemas	0,5 %	1,0 %	2,0 %	3,0 %
PAM	<u>2,7</u>	<u>3,2</u>	<u>16,8</u>	82,2
PAM-GO	<u>4,1</u>	<u>4,7</u>	<u>28,5</u>	70,7

PAM-NTC-ox	<u>2,6</u>	<u>3,5</u>	<u>13,9</u>	72,7
PAM-TiO ₂	<u>2,7</u>	<u>4,1</u>	<u>21,2</u>	131,7

Para sistemas contendo 3,0% em peso de PPG e R-PPGs, os sistemas não são adequados para injeção, pois em todas as condições, o PPG e R-PPGs apresentaram η maior que 30 mPa.s. Valores de viscosidade superiores a 30 mPa,s não são desejáveis, pois seria necessária uma maior energia de injeção, aumentando os custos relacionados ao controle de conformidade. Os valores de viscosidade aqui apresentados são melhores do que alguns trabalhos relatados na literatura, indicando fortemente que os hidrogéis nanocompósitos de GO, NTC-ox e TiO₂ são fortes candidatos para aplicações em poços (Amaral et al., 2020, 2021b; K. A. B. Pereira et al., 2020). Amaral e coautores (2019) (Amaral et al., 2020) relataram a formulação de PPGs de poliacrilamida parcialmente hidrolisada reticulada com PEI. Os autores observaram que as dispersões contendo maior concentração de PPG apresentaram maiores valores de viscosidade e registraram comportamento pseudoplástico para PPGs, conforme observado neste trabalho. No entanto, os autores indicam apenas uma taxa de cisalhamento para a injetividade, a de 70 s⁻¹, e neste valor, os sistemas formulados não são adequados para injeção em nenhuma das concentrações de PPGs (2,0 e 3,0% em peso). Indicando que os PPGs formulados neste trabalho reforçados com nanomateriais apresentam melhores resultados.

Adicionalmente, Pereira e coautores (2020) (K. A. B. Pereira et al., 2020) relataram R-PPGs para a injeção de poliacrilamida parcialmente hidrolisada reforçada com argila bentonítica. A viscosidade deste sistema mostrou-se adequada para taxas de cisalhamento de 300 s⁻¹, não relatando valores de viscosidade para outras taxas de cisalhamento para injetividade. Amaral e colaboradores (2021) (Amaral et al., 2021b) relataram R-PPGs de goma xantana reticulados com diferentes concentrações de lactato de alumínio. Os autores também observaram comportamento pseudoplástico dos sistemas, condições ideais para aplicações de gel em EOR. Eles avaliaram a viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento (100, 200, 300 e 400 s⁻¹) e em três concentrações, relatando que nenhuma delas é adequada para injeção (η maior que 30 mPa,s) em taxas de cisalhamento de aproximadamente 100 s⁻¹. A 200 s⁻¹ apenas um dos 3 sistemas é adequado, e a 300 s⁻¹ ocorre o mesmo; apenas um sistema é adequado para injeção.

É importante ressaltar aqui que os resultados apresentados e comparados confirmam o uso de polímeros para condições de controle de conformidade. Neste

trabalho, tanto a síntese assistida por micro-ondas quanto o reforço da estrutura usando nanomateriais de carbono são indicados para melhorar o desempenho de PPGs em aplicações de EOR, especificamente a injetividade discutida.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanopartículas de dióxido de titânio puro na fase cristalina anatásio com tamanho médio de cristalito menor que 14 nm foram obtidas por rota assistida por micro-ondas ambientalmente amigável. A produção das nanopartículas passou por um processo de aumento de escala laboratorial para piloto apresentando as propriedades estruturais, morfológicas e texturais preservadas.

As nanopartículas de dióxido de titânio demonstraram promissor potencial na decomposição de microplásticos de polipropileno (PP), especialmente em sistemas foto-oxidativos de PP_TiO_2 e $PP_pH3_TiO_2$ e sob a exposição à luz UVC e LED. Este estudo indica que a foto-oxidação foi iniciada nos microplásticos de PP e que a presença do catalisador desempenha um papel fundamental na fotodegradação do polímero. Além disso, sugere-se que vários processos simultâneos podem ocorrer durante a foto-oxidação de um sistema, incluindo a reticulação do polímero. Contudo, a fotodegradação do PS não pode ser adequadamente acompanhada por meio da técnica de FT-IR. No entanto, análises termogravimétricas (TGA) revelam um aumento na estabilidade térmica do polímero após a ocorrência da foto-oxidação, sugerindo que esse processo pode conferir uma maior resistência à degradação ao material.

Neste trabalho, também foram produzidos hidrogéis nanocompósitos de poliacrilamida a partir da incorporação de nanoestruturas de dióxido de titânio, nanotubos de carbono oxidado e óxido de grafeno por meio da síntese assistida por micro-ondas. O desenvolvimento desses materiais visa aplicações na adsorção do corante azul de metileno, na recuperação avançada de petróleo e na fotodegradação de microplásticos.

Para a aplicação do hidrogel nanocompósito como adsorvente do corante azul de metileno, o óxido de grafeno foi modificado com dietilenotetramina por uma síntese assistida por micro-ondas. As ligações covalentes estabelecidas entre o GO e DETA foram confirmadas pelas técnicas de XPS e TGA. As mesmas técnicas confirmaram a polimerização da acrilamida *in-situ*. Em particular, a introdução de GO-DETA na matriz do hidrogel aumentou o valor da Tg em cerca de 9% em comparação com a PAM pura. O hidrogel GO-DETA / PAM exibiu uma capacidade de adsorção de azul de metileno três vezes maior do que as amostras GO-DETA e PAM. Estes resultados confirmam o benefício do uso de GO modificado com amina como agente de reticulação para preparar hidrogéis nanocompósitos para aplicações na remoção de contaminantes da água.

Adicionalmente, para a aplicação dos hidrogéis nanocompósitos no controle de conformidade, produziram-se géis de partículas pré-formadas a partir da síntese dos hidrogéis nanocompósitos (0,1% em massa do material nanoestruturado) sintetizados por meio da radiação micro-ondas e foram avaliados quanto a sua aplicabilidade na EOR. A síntese assistida por micro-ondas de géis de partículas pré-formadas reforçadas provou ser eficiente e simples. Caracterizou-se os géis de partículas pré-formadas obtidos para fornecer informações sobre suas morfologias, estruturas e propriedades reológicas por espectroscopia de infravermelho, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e reologia. A espectroscopia Raman e a técnica XPS confirmam que a radiação de micro-ondas promoveu a polimerização *in-situ* da acrilamida sem reticuladores químicos usuais e a ligação covalente de moléculas GO e NTC-ox não são moléculas na rede de poli(acrilamida). Através de testes de reologia, os hidrogéis formados são do tipo “gel forte” e apresentam comportamento pseudoplástico ($G''/G' < 0,1$). A incorporação de NTC-ox na matriz PAM aumenta algumas propriedades reológicas, como os valores iniciais de G' e o ponto de ruptura, aumentando assim sua resistência à deformação por cisalhamento. Além disso, as capacidades de intumescimento foram aumentadas em 57% e 39% para os sistemas armazenados em solução salina a 25 °C e a 70 °C, respectivamente. Os resultados de viscosidade aparente mostraram valores de viscosidade < 30 mPa.s em taxas de cisalhamento na faixa de 70 s⁻¹ a 200 s⁻¹ para todos os sistemas com concentrações de 0,5, 1,0 e 2,0% em peso de PPG em água salina, o que é uma forte indicação de qualidade para injeção. Os resultados apresentados neste trabalho demonstram a viabilidade da aplicação dos PPGs em conformidade de reservatório de alta salinidade, porém estudos adicionais são necessários.

Os resultados das aplicações dos géis tanto para EOR como para a adsorção de corantes confirmam o benefício do uso de síntese assistida por micro-ondas com reticuladores químicos incomuns baseados em nanomateriais.

CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas futuras deste trabalho incluem:

- Avaliação da reprodutibilidade da síntese das nanopartículas de TiO₂, bem como as respectivas caracterizações para avaliação da preservação de propriedades estruturais, morfológicas e óticas;
- Avaliação da performance fotocatalítica das nanopartículas de TiO₂ utilizando moléculas modelo como o azul de metileno;
- Avaliação do ciclo de vida para determinação do impacto ambiental do aumento de escala laboratorial para piloto da produção de nanopartículas de TiO₂ na fase cristalina anatásio;
- Iniciar estudos para o aumento de escala laboratorial para piloto da produção de nanopartículas de TiO₂ na fase cristalina rutilo, juntamente com as devidas caracterizações para avaliação da preservação de propriedades estruturais, morfológicas e óticas;
- Escrever um artigo científico abordando a preservação das propriedades estruturais, morfológicas e óticas das nanopartículas de TiO₂ e seu impacto ambiental;
- Avaliação de novas caracterizações para avaliação da degradação dos microplásticos de polipropileno e poliestireno, como as técnicas de calorimetria exploratória diferencial e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X;
- Avaliação da fotodegradação dos microplásticos em tempos de reação maiores que 50 horas;
- Escrever um artigo científico sobre o trabalho aqui desenvolvido sobre a fotodegradação dos MPs de PP e PS;
- Avaliação das partículas pré-formadas de géis em sistemas de *core flooding*, que é a avaliação da resposta de um núcleo de rocha a diferentes condições simulando reservatórios de petróleo;
- Avaliação dos sistemas de PPGs com diferentes concentrações em massa de nanomateriais, juntamente com as devidas caracterizações.

REFERÊNCIAS

- 5744, E. (2018). *Apostila De Processos 4. Parte 1: Fundamentos De Reologia De Materiais Poliméricos*. [http://www.ifba.edu.br/professores/edler/ENG_520 - McFluidos/Fundamentos Reologia polimeros.pdf](http://www.ifba.edu.br/professores/edler/ENG_520_McFluidos/Fundamentos_Reologia_polimeros.pdf)
- Abdullah, M. F., Azfaralariff, A., & Lazim, A. M. (2018). Methylene blue removal by using pectin-based hydrogels extracted from dragon fruit peel waste using gamma and microwave radiation polymerization techniques. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 29(14), 1745–1763.
- Akcelrud, L. (2007). *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Editora Manole Ltda.
- Alam, A., Zhang, Y., Kuan, H.-C., Lee, S.-H., & Ma, J. (2018). Polymer composite hydrogels containing carbon nanomaterials—Morphology and mechanical and functional performance. *Progress in Polymer Science*, 77, 1–18.
- Al-Hamadani, Y. A. J., Chu, K. H., Son, A., Heo, J., Her, N., Jang, M., Park, C. M., & Yoon, Y. (2015). Stabilization and dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solutions: A review. *Separation and Purification Technology*, 156, 861–874.
- Alimi, O. S., Fadare, O. O., & Okoffo, E. D. (2020). Microplastics in African ecosystems: Current knowledge, abundance, associated contaminants, techniques, and research needs. *Science of The Total Environment*, 142422.
- Al-Taweel, S. S., & Saud, H. R. (2016). New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method. *J. Chem. Pharm. Res*, 8(2), 620–626.
- Amaral, C. N. R., Oliveira, P. F., Pedroni, L. G., & Mansur, C. R. E. (2021a). Viscoelastic behavior of hydrogel-based xanthan gum/aluminum lactate with potential applicability for conformance control. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(27), 50640.
- Amaral, C. N. R., Oliveira, P. F., Pedroni, L. G., & Mansur, C. R. E. (2021b). Viscoelastic behavior of hydrogel-based xanthan gum/aluminum lactate with potential applicability for conformance control. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(27), 50640.
- Amaral, C. N. R., Oliveira, P. F., Roman, I. O., & Mansur, C. R. E. (2019). Preformed particle gels with potential applicability for conformance control of oil reservoirs. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(15), 48554.
- Amaral, C. N. R., Oliveira, P. F., Roman, I. O., & Mansur, C. R. E. (2020). Preformed particle gels with potential applicability for conformance control of oil reservoirs. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(15), 48554.
- Amato-Lourenço, L. F., Carvalho-Oliveira, R., Júnior, G. R., dos Santos Galvão, L., Ando, R. A., & Mauad, T. (2021). Presence of airborne microplastics in human lung tissue. *Journal of Hazardous Materials*, 126124.

- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In *Advanced oxidation processes for waste water treatment* (pp. 135–175). Elsevier.
- Anbumani, S., & Kakkar, P. (2018). Ecotoxicological effects of microplastics on biota: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(15), 14373–14396.
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 12–22.
- Ani, I. J., Akpan, U. G., Olutoye, M. A., & Hameed, B. H. (2018). Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂-and ZnO-based photocatalysts: recent development. *Journal of Cleaner Production*, 205, 930–954.
- Aqcheli, F., Salehi, M. B., Pahlevani, H., & Taghikhani, V. (2020). Rheological properties and the micromodel investigation of nanosilica gel-reinforced preformed particle gels developed for improved oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 192, 107258.
- Ariza-Tarazona, M. C., Villarreal-Chiu, J. F., Barbieri, V., Siligardi, C., & Cedillo-González, E. I. (2019a). New strategy for microplastic degradation: Green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO₂ semiconductor. *Ceramics International*, 45(7), 9618–9624.
- Ariza-Tarazona, M. C., Villarreal-Chiu, J. F., Barbieri, V., Siligardi, C., & Cedillo-González, E. I. (2019b). New strategy for microplastic degradation: Green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO₂ semiconductor. *Ceramics International*, 45(7), 9618–9624.
- Ariza-Tarazona, M. C., Villarreal-Chiu, J. F., Hernández-López, J. M., De la Rosa, J. R., Barbieri, V., Siligardi, C., & Cedillo-González, E. I. (2020a). Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO₂: Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process. *Journal of Hazardous Materials*, 395, 122632.
- Ariza-Tarazona, M. C., Villarreal-Chiu, J. F., Hernández-López, J. M., De la Rosa, J. R., Barbieri, V., Siligardi, C., & Cedillo-González, E. I. (2020b). Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO₂: Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process. *Journal of Hazardous Materials*, 395, 122632.
- Atugoda, T., Vithanage, M., Wijesekara, H., Bolan, N., Sarmah, A. K., Bank, M. S., You, S., & Ok, Y. S. (2021). Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport. *Environment International*, 149, 106367.
- Avanza, M. V., Puppo, M. C., & Añon, M. C. (2005). Rheological characterization of amaranth protein gels. *Food Hydrocolloids*, 19(5), 889–898.
- Azari, M., & Soliman, M. (1996). Review of reservoir engineering aspects of conformance control technology. *Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference*.
- Baccaro, A. L. B., Cordon, L. D., Nishimura, F. G., & Gutz, I. G. R. (2019). Fotocatálise mediada por TiO₂ no estado nanoparticulado: revisão da reatividade pelo conceito de traps e algumas aplicações em química analítica. *Química Nova*, 42, 329–345.

- Baddour, C. E., & Briens, C. (2005). Carbon nanotube synthesis: a review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3(1).
- Bai, B., Liu, Y., Coste, J.-P., & Li, L. (2004a). Preformed particle gel for conformance control: transport mechanism through porous media. *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*.
- Bai, B., Liu, Y., Coste, J.-P., & Li, L. (2004b). Preformed particle gel for conformance control: transport mechanism through porous media. *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*.
- Bai, B., Zhou, J., & Yin, M. (2015a). A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. *Petroleum Exploration and Development*, 42(4), 525–532.
- Bai, B., Zhou, J., & Yin, M. (2015b). A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. *Petroleum Exploration and Development*, 42(4), 525–532.
- Bakir, A., Rowland, S. J., & Thompson, R. C. (2012). Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 64(12), 2782–2789.
- Baloochestanzadeh, S., Hassanajili, S., & Escrochi, M. (2021). Rheological properties and swelling behavior of nanocomposite preformed particle gels based on starch-graft-polyacrylamide loaded with nanosilica. *Rheologica Acta*, 1–15.
- Banerjee, S., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2015a). Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 396–428.
- Banerjee, S., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2015b). Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 396–428.
- Bergmann, M., Wirzberger, V., Krumpfen, T., Lorenz, C., Primpke, S., Tekman, M. B., & Gerds, G. (2017). High quantities of microplastic in Arctic deep-sea sediments from the HAUSGARTEN observatory. *Environmental Science & Technology*, 51(19), 11000–11010.
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential—what they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351.
- Bläsing, M., & Amelung, W. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of the Total Environment*, 612, 422–435.
- Bombelli, P., Howe, C. J., & Bertocchini, F. (2017). Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella*. *Current Biology*, 27(8), R292–R293.
- Braga Moruzzi, R., Galileu Speranza, L., Tomazini da Conceição, F., Teodoro de Souza Martins, S., Busquets, R., & Cintra Campos, L. (2020). Stormwater detention

- reservoirs: an opportunity for monitoring and a potential site to prevent the spread of urban microplastics. *Water*, 12(7), 1994.
- Brennecke, D., Ferreira, E. C., Costa, T. M. M., Appel, D., da Gama, B. A. P., & Lenz, M. (2015). Ingested microplastics (> 100 µm) are translocated to organs of the tropical fiddler crab *Uca rapax*. *Marine Pollution Bulletin*, 96(1–2), 491–495.
- Brinson, H. F., & Brinson, L. C. (2015). Characteristics, applications and properties of polymers. In *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity* (pp. 57–100). Springer.
- Browne, M. A., Galloway, T., & Thompson, R. (2007). Microplastic—an emerging contaminant of potential concern? *Integrated Environmental Assessment and Management: An International Journal*, 3(4), 559–561.
- Buchman, M. F. (1999). *NOAA screening quick reference tables*.
- Camargos, J. S. F., de Oliveira Semmer, A., & da Silva, S. N. (2017). Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 3(8), 1118–1130.
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., & Uricchio, V. F. (2020). A detailed review study on potential effects of microplastics and additives of concern on human health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(4), 1212.
- Canevarolo Jr, S. V. (2002a). Ciência dos polímeros. *Artiber Editora, São Paulo*, 110–115.
- Canevarolo Jr, S. V. (2002b). Ciência dos polímeros. *Artiber Editora, São Paulo*, 110–115.
- Canniff, P. M., & Hoang, T. C. (2018). Microplastic ingestion by *Daphnia magna* and its enhancement on algal growth. *Science of the Total Environment*, 633, 500–507.
- Canopoli, L., Coulon, F., & Wagland, S. T. (2020). Degradation of excavated polyethylene and polypropylene waste from landfill. *Science of the Total Environment*, 698, 134125.
- Cao, Y., Zhao, M., Ma, X., Song, Y., Zuo, S., Li, H., & Deng, W. (2021). A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans. *Science of The Total Environment*, 147620.
- Carpenter, E. J., & Smith, K. L. (1972). Plastics on the Sargasso Sea surface. *Science*, 175(4027), 1240–1241.
- Castillo, A. B., Al-Maslmani, I., & Obbard, J. P. (2016). Prevalence of microplastics in the marine waters of Qatar. *Marine Pollution Bulletin*, 111(1–2), 260–267.
- Castro, R. O., da Silva, M. L., Marques, M. R. C., & de Araújo, F. V. (2020). Spatio-temporal evaluation of macro, meso and microplastics in surface waters, bottom and

- beach sediments of two embayments in Niterói, RJ, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111537.
- Castro, V. G., Costa, I. B., Medeiros, F. S., Siqueira, É. J., Kasama, A. H., Figueiredo, K., Lavall, R. L., & Silva, G. G. (2019). Improved Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Ultra-Low Acid Volume: Effect of Solid/Liquid Interface. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(11), 2477–2487.
- Chastain, J., & King Jr, R. C. (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation*, 40, 221.
- Chen, C., Chen, L., Yao, Y., Artigas, F., Huang, Q., & Zhang, W. (2019). Organotin release from polyvinyl chloride microplastics and concurrent photodegradation in water: Impacts from salinity, dissolved organic matter, and light exposure. *Environmental Science & Technology*, 53(18), 10741–10752.
- Chen, T., Hou, K., Ren, Q., Chen, G., Wei, P., & Zhu, M. (2018). Nanoparticle–polymer synergies in nanocomposite hydrogels: from design to application. *Macromolecular Rapid Communications*, 39(21), 1800337.
- Colabuono, F. I., Barquete, V., Domingues, B. S., & Montone, R. C. (2009). Plastic ingestion by Procellariiformes in southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 58(1), 93–96.
- Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., & Gun'ko, Y. K. (2006). Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon*, 44(9), 1624–1652.
- (CONTAM), E. P. on C. in the F. C. (2016). Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. *Efsa Journal*, 14(6), e04501.
- Copello, G. J., Mebert, A. M., Raineri, M., Pesenti, M. P., & Diaz, L. E. (2011). Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO₂ and chitin hydrogel/SiO₂ hybrid materials obtained by the sol–gel method. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 932–939.
- Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. F., Juanes, F., & Dudas, S. E. (2019). Human consumption of microplastics. *Environmental Science & Technology*, 53(12), 7068–7074.
- Dai, L., & Sun, J. (2016). Mechanical properties of carbon nanotubes–polymer composites. *Carbon Nanotubes–Current Progress of Their Polymer Composites. InTechOpen*, 155–194.
- Danno, A. (1958). Gel formation of aqueous solution of polyvinyl alcohol irradiated by gamma rays from cobalt-60. *Journal of the Physical Society of Japan*, 13(7), 722–727.
- Dantas, N. C. F. M., Duarte, O. S., Ferreira, W. C., Ayala, A. P., Rezende, C. F., & Feitosa, C. V. (2020). Plastic intake does not depend on fish eating habits: Identification of microplastics in the stomach contents of fish on an urban beach in Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 153, 110959.

- Dash, S., Nayak, S., Das, S., & Parida, K. (2018). Smart 2D-2D Nano-composite adsorbents of LDH-carbonaceous materials for the removal of aqueous toxic heavy metal ions: A review. *Current Environmental Engineering*, 5(1), 20–34.
- Dawood, S., & Sen, T. (2014). Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1(104), 1–11.
- de Aguiar, K. L. N. P., de Oliveira, P. F., & Mansur, C. R. E. (2020). A comprehensive review of in situ polymer hydrogels for conformance control of oil reservoirs. *Oil & Gas Science and Technology—Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 75, 8.
- de Lima, C. S. A., Balogh, T. S., Varca, J. P. R. O., Varca, G. H. C., Lugão, A. B., A Camacho-Cruz, L., Bucio, E., & Kadlubowski, S. S. (2020). An updated review of macro, micro, and nanostructured hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications. *Pharmaceutics*, 12(10), 970.
- de Moura, M. J. C. (2014). *Preparação e caracterização de hidrogéis de quitosano para administração por via injetável*. Universidade de Coimbra (Portugal).
- de Oliveira, M., Poletto, M., & Severo, T. C. (2018a). Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial. *Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada*, 3(6), 16–20.
- de Oliveira, M., Poletto, M., & Severo, T. C. (2018b). Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial. *Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada*, 3(6), 16–20.
- de Souza, P. P., Silva, G. G., & Amaral, L. O. F. (n.d.). *Conceitos Científicos EM Destaque*.
- Dideikin, A. T., & Vul, A. Y. (2019). Graphene oxide and derivatives: the place in graphene family. *Frontiers in Physics*, 6, 149.
- Ding, C., Cheng, W., Nie, X., Niu, Z., Duan, T., Zhang, Y., Asiri, A. M., Marwani, H. M., Li, Y., & Sun, Y. (2019). Spectroscopic and theoretical investigation on efficient removal of U (VI) by amine-containing polymers. *Chemical Engineering Journal*, 367, 94–101.
- Ding, L., Ouyang, Z., Liu, P., Wang, T., Jia, H., & Guo, X. (2021). Photodegradation of microplastics mediated by different types of soil: The effect of soil components. *Science of The Total Environment*, 149840.
- dos Reis Almeida, A. I. A., Ferreira, L. D. L., de Almeida, G. C., Calado, H. D. R., & Viana, M. M. (2020). Poly (3-hexylthiophene)/titanium dioxide nanocomposites prepared by in-situ polymerization: structure, morphology and electrochemical properties. *Synthetic Metals*, 269, 116544.
- dos Santos, P. V. (2012). Impactos ambientais causados pela perfuração em busca do petróleo. *Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-SERGIPE*, 1(1), 153–163.

- Drunka, R., Grabis, J., & Krumina, A. (2016). Microwave assisted synthesis, modification with platinum and photocatalytic properties of TiO₂ nanofibers. *Materials Science*, 22(1), 138–141.
- Du, H., Xie, Y., & Wang, J. (2021a). Microplastic degradation methods and corresponding degradation mechanism: Research status and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 126377.
- Du, H., Xie, Y., & Wang, J. (2021b). Microplastic degradation methods and corresponding degradation mechanism: Research status and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 126377.
- Dumitrescu, A. M., Lisa, G., Iordan, A. R., Tudorache, F., Petrila, I., Borhan, A. I., Palamaru, M. N., Mihailescu, C., Leontie, L., & Munteanu, C. (2015). Ni ferrite highly organized as humidity sensors. *Materials Chemistry and Physics*, 156, 170–179.
- Durán-Valencia, C., Bai, B., Reyes, H., Fajardo-López, R., Barragán-Aroche, F., & López-Ramírez, S. (2014a). Development of enhanced nanocomposite preformed particle gels for conformance control in high-temperature and high-salinity oil reservoirs. *Polymer Journal*, 46(5), 277–284.
- Durán-Valencia, C., Bai, B., Reyes, H., Fajardo-López, R., Barragán-Aroche, F., & López-Ramírez, S. (2014b). Development of enhanced nanocomposite preformed particle gels for conformance control in high-temperature and high-salinity oil reservoirs. *Polymer Journal*, 46(5), 277–284.
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*. CRC press.
- Fan, J., Shi, Z., Lian, M., Li, H., & Yin, J. (2013). Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(25), 7433–7443.
- Fan, Q., Jiang, C., Wang, W., Bai, L., Chen, H., Yang, H., Wei, D., & Yang, L. (2020). Eco-friendly extraction of cellulose nanocrystals from grape pomace and construction of self-healing nanocomposite hydrogels. *Cellulose*, 27(5), 2541–2553.
- Ferraz, M., Bauer, A. L., Valiati, V. H., & Schulz, U. H. (2020). Microplastic Concentrations in Raw and Drinking Water in the Sinos River, Southern Brazil. *Water*, 12(11), 3115.
- Ferreira, I. V. L., & Daniel, L. A. (2004). Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 9, 335–342.
- Fisner, M., Taniguchi, S., Majer, A. P., Bicego, M. C., & Turra, A. (2013). Concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets: implications for small-scale diagnostic and environmental monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 76(1–2), 349–354.

- Fok, L., Cheung, P. K., Tang, G., & Li, W. C. (2017). Size distribution of stranded small plastic debris on the coast of Guangdong, South China. *Environmental Pollution*, 220, 407–412.
- Forlin, F. J., & Faria, J. de A. F. (2002). Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros*, 12, 1–10.
- Fu, Z., Chen, G., Wang, W., & Wang, J. (2020). Microplastic pollution research methodologies, abundance, characteristics and risk assessments for aquatic biota in China. *Environmental Pollution*, 115098.
- Fujikura, K., Maeda, H., Obata, A., Inukai, K., Kato, K., & Kasuga, T. (2014). Preparation and rheological characterization of imogolite hydrogels. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- FUND, S. D. G. (2015). Sustainable development goals. Available at This Link: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/inequality>.
- García-Montelongo, X. L., Martínez-De La Cruz, A., Vázquez-Rodríguez, S., & Torres-Martínez, L. M. (2014). Photo-oxidative degradation of TiO₂/polypropylene films. *Materials Research Bulletin*, 51, 56–62.
- Gerolin, C. R., Pupim, F. N., Sawakuchi, A. O., Grohmann, C. H., Labuto, G., & Semensatto, D. (2020). Microplastics in sediments from Amazon rivers, Brazil. *Science of The Total Environment*, 749, 141604.
- Ghaly, A. E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., & Ramakrishnan, V. V. (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Process Technol*, 5(1), 1–19.
- Godiya, C. B., Cheng, X., Li, D., Chen, Z., & Lu, X. (2019). Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 364, 28–38.
- Goldsmith, R., & Force, E. R. (1978). Distribution of rutile in metamorphic rocks and implications for placer deposits. *Mineralium Deposita*, 13, 329–343.
- Gong, Y., Li, D., Fu, Q., & Pan, C. (2015). Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(5), 379–385.
- Goodwin, J. W., & Hughes, R. W. (2008). *Rheology for chemists: an introduction*. Royal Society of Chemistry.
- Gorman, D., Moreira, F. T., Turra, A., Fontenelle, F. R., Combi, T., Bícigo, M. C., & de Castro Martins, C. (2019). Organic contamination of beached plastic pellets in the South Atlantic: Risk assessments can benefit by considering spatial gradients. *Chemosphere*, 223, 608–615.
- Grand View Research. (2021). *Titanium Dioxide Market Size, Share & Trends Analysis Report By Grade (Anatase, Rutile), By Production Process (Sulfate, Chloride), By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2023 - 2030*.

- Guillen, R. D. M. (2022). *Água tóxica: contaminantes emergentes e a universalização do acesso à água de qualidade*.
- Gupta, M. K., & Bansil, R. (1981). Laser Raman spectroscopy of polyacrylamide. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19(2), 353–360.
- Hao, G.-P., Hippauf, F., Oschatz, M., Wisser, F. M., Leifert, A., Nickel, W., Mohamed-Noriega, N., Zheng, Z., & Kaskel, S. (2014). Stretchable and semitransparent conductive hybrid hydrogels for flexible supercapacitors. *ACS Nano*, 8(7), 7138–7146.
- Harvey, F., & Watts, J. (2018). Microplastics found in human stools for the first time. *The Guardian*, 22.
- Heidari, A., Vasheghani-Farahani, E., & Vafaie-Sefti, M. (2019a). Preformed particle gels of sulfonated polyacrylamide: preparation, characterization, and application as permeability modifier. *Iranian Polymer Journal*, 28(12), 1001–1013.
- Heidari, A., Vasheghani-Farahani, E., & Vafaie-Sefti, M. (2019b). Preformed particle gels of sulfonated polyacrylamide: preparation, characterization, and application as permeability modifier. *Iranian Polymer Journal*, 28(12), 1001–1013.
- Hennink, W. E., & van Nostrum, C. F. (2012). Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 223–236.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., & Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3060–3075.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hojati-Talemi, P., Cervini, R., & Simon, G. P. (2010). Effect of different microwave-based treatments on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(2), 393–403.
- Holechek, J. L., Geli, H. M. E., Sawalhah, M. N., & Valdez, R. (2022). A global assessment: can renewable energy replace fossil fuels by 2050? *Sustainability*, 14(8), 4792.
- Hou, X., Mu, L., Chen, F., & Hu, X. (2018a). Emerging investigator series: design of hydrogel nanocomposites for the detection and removal of pollutants: from nanosheets, network structures, and biocompatibility to machine-learning-assisted design. *Environmental Science: Nano*, 5(10), 2216–2240.
- Hou, X., Mu, L., Chen, F., & Hu, X. (2018b). Emerging investigator series: design of hydrogel nanocomposites for the detection and removal of pollutants: from nanosheets, network structures, and biocompatibility to machine-learning-assisted design. *Environmental Science: Nano*, 5(10), 2216–2240.
- Huang, X., & Zhi, C. (2016). Polymer nanocomposites. *Doi*, 10, 973–978.

- Hüffer, T., & Hofmann, T. (2016). Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environmental Pollution*, 214, 194–201.
- Ibrahim, K. S. (2013a). Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon Letters*, 14(3), 131–144.
- Ibrahim, K. S. (2013b). Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon Letters*, 14(3), 131–144.
- Imhof, H. K., Rusek, J., Thiel, M., Wolinska, J., & Laforsch, C. (2017). Do microplastic particles affect *Daphnia magna* at the morphological, life history and molecular level? *PloS One*, 12(11), e0187590.
- Imqam, A., & Bai, B. (2015). Optimizing the strength and size of preformed particle gels for better conformance control treatment. *Fuel*, 148, 178–185.
- Ionashiro, M., & Giolito, I. (2005). Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial.
- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., & Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768–771.
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9(1), 1050–1074.
- Jiang, R., Lu, G., Yan, Z., Liu, J., Wu, D., & Wang, Y. (2021). Microplastic degradation by hydroxy-rich bismuth oxychloride. *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124247.
- Kang, J., Zhou, L., Duan, X., Sun, H., Ao, Z., & Wang, S. (2019). Degradation of cosmetic microplastics via functionalized carbon nanosprings. *Matter*, 1(3), 745–758.
- Karapanagioti, H. K., Endo, S., Ogata, Y., & Takada, H. (2011). Diffuse pollution by persistent organic pollutants as measured in plastic pellets sampled from various beaches in Greece. *Marine Pollution Bulletin*, 62(2), 312–317.
- Karbalaei, S., Hanachi, P., Walker, T. R., & Cole, M. (2018a). Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 36046–36063.
- Karbalaei, S., Hanachi, P., Walker, T. R., & Cole, M. (2018b). Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 36046–36063.
- Khan, S., Naushad, M., Govarathanan, M., Iqbal, J., & Alfadul, S. M. (2022). Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environmental Research*, 207, 112609.
- Kim, S., & Chu, C.-C. (2009). Visible light induced dextran-methacrylate hydrogel formation using (–)-riboflavin vitamin B2 as a photoinitiator and L-arginine as a co-initiator. *Fibers and Polymers*, 10(1), 14–20.

- Klein, S., Dimzon, I. K., Eubeler, J., & Knepper, T. P. (2018). Analysis, occurrence, and degradation of microplastics in the aqueous environment. In *Freshwater microplastics* (pp. 51–67). Springer, Cham.
- Kloprogge, J. T., & Wood, B. J. (2020). *Handbook of Mineral Spectroscopy: Volume 1: X-ray Photoelectron Spectra*. Elsevier.
- Klost, M., & Drusch, S. (2019). Structure formation and rheological properties of pea protein-based gels. *Food Hydrocolloids*, *94*, 622–630.
- Koelmans, A. A., Nor, N. H. M., Hermsen, E., Kooi, M., Mintenig, S. M., & De France, J. (2019). Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Research*, *155*, 410–422.
- Konwar, A., Gogoi, N., Majumdar, G., & Chowdhury, D. (2015). Green chitosan–carbon dots nanocomposite hydrogel film with superior properties. *Carbohydrate Polymers*, *115*, 238–245.
- Kubiak, A., Bielan, Z., Bartkowiak, A., Gabała, E., Piasecki, A., Zalas, M., Zielińska-Jurek, A., Janczarek, M., Siwińska-Ciesielczyk, K., & Jesionowski, T. (2020). Synthesis of titanium dioxide via surfactant-assisted microwave method for photocatalytic and dye-sensitized solar cells applications. *Catalysts*, *10*(5), 586.
- Kumar, A., Mahto, V., & Sharma, V. P. (2020). Reinforced preformed particle gel: Synthesis, characterization and performance evaluation for water shut-off jobs in heterogeneous reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *193*, 107408.
- Lebron, Y. A. R., Moreira, V. R., Santos, L. V. S., & Jacob, R. S. (2018). Remediation of methylene blue from aqueous solution by *Chlorella pyrenoidosa* and *Spirulina maxima* biosorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and optimization studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(5), 6680–6690. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.025>
- Lee, Q. Y., & Li, H. (2021). Photocatalytic degradation of plastic waste: a mini review. *Micromachines*, *12*(8), 907.
- Lehner, R., Weder, C., Petri-Fink, A., & Rothen-Rutishauser, B. (2019). Emergence of nanoplastic in the environment and possible impact on human health. *Environmental Science & Technology*, *53*(4), 1748–1765.
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, *3*(2), 275–290.
- Lenji, M. A., Haghshenasfard, M., Sefti, M. V., Salehi, M. B., & heidari, A. (2018a). Experimental study of swelling and rheological behavior of preformed particle gel used in water shutoff treatment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *169*, 739–747. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.029>
- Lenji, M. A., Haghshenasfard, M., Sefti, M. V., Salehi, M. B., & heidari, A. (2018b). Experimental study of swelling and rheological behavior of preformed particle gel

- used in water shutoff treatment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169, 739–747. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.029>
- Leslie, H. A. (2014). Review of microplastics in cosmetics. *IVM Institute for Environmental Studies*, 476, 1–33.
- Li, B., Wu, C., Wang, C., Luo, Z., & Cao, J. (2020). Fabrication of tough, self-recoverable, and electrically conductive hydrogels by in situ reduction of poly(acrylic acid) grafted graphene oxide in polyacrylamide hydrogel matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(23), 48781. <https://doi.org/10.1002/app.48781>
- Li, F., & Gu, Y. (2012). Improvement of performance of dye-sensitized solar cells by doping Er₂O₃ into TiO₂ electrodes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(1), 11–14.
- Li, H., Cheng, Y., Tang, H., Bi, Y., Chen, Y., Yang, G., Guo, S., Tian, S., Liao, J., & Lv, X. (2020). Imaging chemical kinetics of radical polymerization with an ultrafast coherent Raman microscope. *Advanced Science*, 7(10), 1903644.
- Li, J., Yu, X., Zhu, Y., Fu, X., & Zhang, Y. (2021). 3D-2D-3D BiOI/porous g-C₃N₄/graphene hydrogel composite photocatalyst with synergy of adsorption-photocatalysis in static and flow systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 850, 156778.
- Li, J., Zhang, K., & Zhang, H. (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237, 460–467.
- Li, W., Lo, H.-S., Wong, H.-M., Zhou, M., Wong, C.-Y., Tam, N. F.-Y., & Cheung, S.-G. (2020). Heavy metals contamination of sedimentary microplastics in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 153, 110977.
- Li, W., & Zeng, T. (2011a). Preparation of TiO₂ anatase nanocrystals by TiCl₄ hydrolysis with additive H₂SO₄. *PloS One*, 6(6), e21082.
- Li, W., & Zeng, T. (2011b). Preparation of TiO₂ anatase nanocrystals by TiCl₄ hydrolysis with additive H₂SO₄. *PloS One*, 6(6), e21082.
- Li, Y., Cui, W., Liu, L., Zong, R., Yao, W., Liang, Y., & Zhu, Y. (2016). Removal of Cr (VI) by 3D TiO₂-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 412–423.
- Lima, M. C. F. S., Amparo, S. Z. S. do, Siqueira, E. J., Miquita, D. R., Caliman, V., & Silva, G. G. (2018a). Polyacrylamide copolymer/aminated carbon nanotube-based aqueous nanofluids for application in high temperature and salinity. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(25), 46382.
- Lima, M. C. F. S., Amparo, S. Z. S. do, Siqueira, E. J., Miquita, D. R., Caliman, V., & Silva, G. G. (2018b). Polyacrylamide copolymer/aminated carbon nanotube-based aqueous nanofluids for application in high temperature and salinity. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(25), 46382. <https://doi.org/10.1002/app.46382>

- Lithner, D., Larsson, Å., & Dave, G. (2011). Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the Total Environment*, 409(18), 3309–3324.
- Liu, G., Yan, X., Chen, Z., Wang, X., Wang, L., Lu, G. Q., & Cheng, H.-M. (2009). Synthesis of rutile–anatase core–shell structured TiO₂ for photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry*, 19(36), 6590–6596.
- Liu, G., Zhu, Z., Yang, Y., Sun, Y., Yu, F., & Ma, J. (2019). Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. *Environmental Pollution*, 246, 26–33.
- Liu, M., Li, W., Rong, J., & Zhou, C. (2012). Novel polymer nanocomposite hydrogel with natural clay nanotubes. *Colloid and Polymer Science*, 290(10), 895–905.
- Liu, P., Li, H., Wu, J., Wu, X., Shi, Y., Yang, Z., Huang, K., Guo, X., & Gao, S. (2022). Polystyrene microplastics accelerated photodegradation of co-existed polypropylene via photosensitization of polymer itself and released organic compounds. *Water Research*, 214, 118209.
- Liu, S., Shi, J., Wang, J., Dai, Y., Li, H., Li, J., Liu, X., Chen, X., Wang, Z., & Zhang, P. (2021). Interactions Between Microplastics and Heavy Metals in Aquatic Environments: A Review. *Frontiers in Microbiology*, 12.
- Liu, X., Kim, J. C., Miller, A. L., Waletzki, B. E., & Lu, L. (2018). Electrically conductive nanocomposite hydrogels embedded with functionalized carbon nanotubes for spinal cord injury. *New Journal of Chemistry*, 42(21), 17671–17681.
- Llorente-García, B. E., Hernández-López, J. M., Zaldívar-Cadena, A. A., Siligardi, C., & Cedillo-González, E. I. (2020). First insights into photocatalytic degradation of HDPE and LDPE microplastics by a mesoporous N–TiO₂ coating: effect of size and shape of microplastics. *Coatings*, 10(7), 658.
- Long, E. R., MacDonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1), 81–97.
- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, 1–7.
- Lucas, E. F., Mansur, C. R. E., Spinelli, L., & Queirós, Y. G. C. (2009). Polymer science applied to petroleum production. *Pure and Applied Chemistry*, 81(3), 473–494.
- Lusher, A. L., Welden, N. A., Sobral, P., & Cole, M. (2017). Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. *Analytical Methods*, 9(9), 1346–1360.
- Ma, P.-C., Mo, S.-Y., Tang, B.-Z., & Kim, J.-K. (2010). Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon*, 48(6), 1824–1834. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.028>

- Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am. J. Polym. Sci*, 6(1), 1–11.
- Mahinroosta, M., Jomeh Farsangi, Z., Allahverdi, A., & Shakoori, Z. (2018). Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. *Materials Today Chemistry*, 8, 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.02.004>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. In *The journal of physical chemistry letters* (Vol. 9, Issue 23, pp. 6814–6817). ACS Publications.
- Mano, E. B. (2001). *Introdução a polímeros*. Edgar Blücher.
- Mao, Y., Park, T., Zhang, F., Zhou, H., & Wong, S. S. (2007). Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis. *Small*, 3(7), 1122–1139.
- Martín, C., Merino, S., González-Domínguez, J. M., Rauti, R., Ballerini, L., Prato, M., & Vázquez, E. (2017). Graphene improves the biocompatibility of polyacrylamide hydrogels: 3D polymeric scaffolds for neuronal growth. *Scientific Reports*, 7(1), 1–12.
- McCrum, N. G., Buckley, C. P., Bucknall, C. B., & Bucknall, C. B. (1997). *Principles of polymer engineering*. Oxford University Press, USA.
- Mena, R., Cacuro, T. A., Freitas, A. de S. M., Rangel, E. C., & Waldman, W. R. (2020). Fotodegradação de Polímeros Acompanhada por Infravermelho: Um Tutorial. *Revista Virtual de Química*, 12(4), 959–968.
- Mendes, M. de S. L., de Aguiar, K. L. N. P., Pereira, K. A. B., de Oliveira, P. F., & Mansur, C. R. E. (2019). HIDROGÉIS À BASE DE POLIACRILAMIDA E QUITOSANA COM POTENCIAL APLICABILIDADE NO CONTROLE DE CONFORMIDADE EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO. *Revista Eletrônica Perspectivas Da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693*, 11, 1.
- Merlin, D. L., & Sivasankar, B. (2009). Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer networks using biocompatible polyurethane and acrylamide monomer. *European Polymer Journal*, 45(1), 165–170. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.10.012>
- Molea, A., Popescu, V., Rowson, N. A., & Dinescu, A. M. (2014). Influence of pH on the formulation of TiO₂ nano-crystalline powders with high photocatalytic activity. *Powder Technology*, 253, 22–28.
- Nabi, I., Li, K., Cheng, H., Wang, T., Liu, Y., Ajmal, S., Yang, Y., Feng, Y., & Zhang, L. (2020a). Complete photocatalytic mineralization of microplastic on TiO₂ nanoparticle film. *Iscience*, 23(7), 101326.
- Nabi, I., Li, K., Cheng, H., Wang, T., Liu, Y., Ajmal, S., Yang, Y., Feng, Y., & Zhang, L. (2020b). Complete photocatalytic mineralization of microplastic on TiO₂ nanoparticle film. *Iscience*, 23(7), 101326.

- Nagaveni, K., Hegde, M. S., Ravishankar, N., Subbanna, G. N., & Madras, G. (2004). Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. *Langmuir*, 20(7), 2900–2907.
- Neethu, T. M., Dubey, P. K., & Kaswala, A. R. (2018). Prospects and applications of hydrogel technology in agriculture. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*, 7(5), 3155–3162.
- Nefedov, V. I. (2023). *X-ray photoelectron spectroscopy of solid surfaces*. CRC Press.
- Ninciuleanu, C. M., Ianchiș, R., Alexandrescu, E., Mihăescu, C. I., Scomoroscenco, C., Nistor, C. L., Preda, S., Petcu, C., & Teodorescu, M. (2021). The Effects of Monomer, Crosslinking Agent, and Filler Concentrations on the Viscoelastic and Swelling Properties of Poly (methacrylic acid) Hydrogels: A Comparison. *Materials*, 14(9), 2305.
- Nuño, M., Ball, R. J., & Bowen, C. R. (2016). Photocatalytic Properties of Commercially Available TiO₂ Powders for Pollution Control. In *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/62894>
- Olmos, D., Martín, E. V., & González-Benito, J. (2014a). New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS–BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(44), 24339–24349.
- Olmos, D., Martín, E. V., & González-Benito, J. (2014b). New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS–BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(44), 24339–24349.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. T., & Ikkala, O. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6), 1934–1941.
- Padermshoke, A., Kajiwara, T., An, Y., Takigawa, M., Van Nguyen, T., Masunaga, H., Kobayashi, Y., Ito, H., Sasaki, S., & Takahara, A. (2022). Characterization of photo-oxidative degradation process of polyolefins containing oxo-biodegradable additives. *Polymer*, 262, 125455.
- Paprouski, A., Fatemi, M., & Ghazanfari, M. H. (2021). Effect of silicate sodium and graphene nanoplatelets on morphology and rheology characteristics of new synthesized preformed particle gel (PPG) for water shut-off treatment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 204, 108736.
- Park, K. R., & Nho, Y. C. (2003). Synthesis of PVA/PVP hydrogels having two-layer by radiation and their physical properties. *Radiation Physics and Chemistry*, 67(3–4), 361–365.
- Peng, Q., Liu, M., Zheng, J., & Zhou, C. (2015). Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan–halloysite nanotubes composite hydrogel beads. *Microporous and Mesoporous Materials*, 201, 190–201.

- Peng, S., Zhang, D., Huang, H., Jin, Z., & Peng, X. (2019). Ionic polyacrylamide hydrogel improved by graphene oxide for efficient adsorption of methylene blue. *Research on Chemical Intermediates*, 45(3), 1545–1563. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3689-1>
- Pereira, A. G. B., Rodrigues, F. H. A., Paulino, A. T., Martins, A. F., & Fajardo, A. R. (2020). Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 124703.
- Pereira, K. A. B., Aguiar, K. L. N. P., Oliveira, P. F., Vicente, B. M., Pedroni, L. G., & Mansur, C. R. E. (2020). Synthesis of hydrogel nanocomposites based on partially hydrolyzed polyacrylamide, polyethyleneimine, and modified clay. *ACS Omega*, 5(10), 4759–4769.
- Pfohl, P., Roth, C., Meyer, L., Heinemeyer, U., Gruending, T., Lang, C., Nestle, N., Hofmann, T., Wohlleben, W., & Jessl, S. (2021). Microplastic extraction protocols can impact the polymer structure. *Microplastics and Nanoplastics*, 1(1), 1–13.
- Pino-Ramos, V. H., Bucio, E., & Diaz, D. (2021). Fast photocatalytic polypropylene degradation by nanostructured bismuth catalysts. *Polymer Degradation and Stability*, 190, 109648.
- PlasticsEurope, E. (2020). Plastics—the facts 2020. An analysis of European plastics production, demand and waste data. *Plastics Europe*.
- Prata, J. C., da Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2019). Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 110, 150–159.
- Prata, J. C., da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2020). Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. *Science of the Total Environment*, 702, 134455.
- Pu, J., Bai, B., Alhuraishawy, A., Schuman, T., Chen, Y., & Sun, X. (2019). A recrosslinkable preformed particle gel for conformance control in heterogeneous reservoirs containing linear-flow features. *SPE Journal*, 24(04), 1–714.
- Radtke, M., & Ignaszak, A. (2018). Stretchable current collectors based on carbon embedded in a poly (acrylamide)/poly (N, N-methylenebisacrylamide) hydrogel modified with Nafion 117®. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 7(4), 1–13.
- Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., Papa, F., Rongioletti, M. C. A., Baiocco, F., & Draghi, S. (2021). Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. *Environment International*, 146, 106274.
- Ribeiro, B., Botelho, E. C., Costa, M. L., & Bandeira, C. F. (2017). Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. *Polímeros*, 27, 247–255.

- Ribeiro, E. S., Francisco, M. S. P., Gushikem, Y., & Gonçalves, J. E. (2003). Princípios Básicos de XAS e XPS. *Revista Chemkeys*, 2, 1–23.
- Ribeiro, H., Silva, W. M., Rodrigues, M.-T. F., Neves, J. C., Paniago, R., Fantini, C., Calado, H. D. R., Seara, L. M., & Silva, G. G. (2013). Glass transition improvement in epoxy/graphene composites. *Journal of Materials Science*, 48(22), 7883–7892. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7478-3>
- Rizwan, M., Yahya, R., Hassan, A., Yar, M., Azzahari, A. D., Selvanathan, V., Sonsudin, F., & Abouloula, C. N. (2017). pH sensitive hydrogels in drug delivery: Brief history, properties, swelling, and release mechanism, material selection and applications. *Polymers*, 9(4), 137.
- Rochman, C. M., Kross, S. M., Armstrong, J. B., Bogan, M. T., Darling, E. S., Green, S. J., Smyth, A. R., & Veríssimo, D. (2015). *Scientific evidence supports a ban on microbeads*. ACS Publications.
- Rodríguez-Narvaez, O. M., Goonetilleke, A., Perez, L., & Bandala, E. R. (2021). Engineered technologies for the separation and degradation of microplastics in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 128692.
- Saghafi, H. R., Emadi, M. A., Farasat, A., Arabloo, M., & Naderifar, A. (2016a). Performance evaluation of optimized preformed particle gel (PPG) in porous media. *Chemical Engineering Research and Design*, 112, 175–189.
- Saghafi, H. R., Emadi, M. A., Farasat, A., Arabloo, M., & Naderifar, A. (2016b). Performance evaluation of optimized preformed particle gel (PPG) in porous media. *Chemical Engineering Research and Design*, 112, 175–189.
- Sarow, S. A. (2020). Flows of viscous fluids in food processing industries: a review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 870(1), 012032.
- Schramm, G. (1994). *A practical approach to rheology and rheometry*. Haake Karlsruhe.
- Schwabl, P., Köppel, S., Königshofer, P., Bucsics, T., Trauner, M., Reiberger, T., & Liebmann, B. (2019). Detection of various microplastics in human stool: a prospective case series. *Annals of Internal Medicine*, 171(7), 453–457.
- Shahul Hamid, F., Bhatti, M. S., Anuar, N., Anuar, N., Mohan, P., & Periathamby, A. (2018). Worldwide distribution and abundance of microplastic: how dire is the situation? *Waste Management & Research*, 36(10), 873–897.
- Shen, J., Yan, B., Li, T., Long, Y., Li, N., & Ye, M. (2012). Study on graphene-oxide-based polyacrylamide composite hydrogels. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(9), 1476–1481. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.04.006>
- Shen, M., Zhang, Y., Zhu, Y., Song, B., Zeng, G., Hu, D., Wen, X., & Ren, X. (2019). Recent advances in toxicological research of nanoplastics in the environment: A review. *Environmental Pollution*, 252, 511–521.
- Shi, X., Chen, Z., Liu, X., Wei, W., & Ni, B.-J. (2022). The photochemical behaviors of microplastics through the lens of reactive oxygen species: Photolysis mechanisms

- and enhancing photo-transformation of pollutants. *Science of The Total Environment*, 157498.
- Shruti, V. C., Pérez-Guevara, F., Elizalde-Martínez, I., & Kuttralam-Muniasamy, G. (2020). First study of its kind on the microplastic contamination of soft drinks, cold tea and energy drinks-Future research and environmental considerations. *Science of The Total Environment*, 726, 138580.
- Singer, A. C., Shaw, H., Rhodes, V., & Hart, A. (2016). Review of antimicrobial resistance in the environment and its relevance to environmental regulators. *Frontiers in Microbiology*, 7, 1728.
- Slobodian, O. M., Lytvyn, P. M., Nikolenko, A. S., Naseka, V. M., Khyzhun, O. Y., Vasin, A. V, Sevostianov, S. V, & Nazarov, A. N. (2018). Low-temperature reduction of graphene oxide: electrical conductance and scanning kelvin probe force microscopy. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1–11.
- Soleimani, K., Dadkhah Tehrani, A., & Adeli, M. (2018). Preparation of new GO-based slide ring hydrogel through a convenient one-pot approach as methylene blue absorbent. *Carbohydrate Polymers*, 187, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.084>
- Soltani, R. D. C., Mahmoudi, M., Boczkaj, G., & Khataee, A. (2020). Activation of peroxymonosulfate using carbon black nano-spheres/calcium alginate hydrogel matrix for degradation of acetaminophen: Fe₃O₄ co-immobilization and microbial community response. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 91, 240–251.
- Song, X., Mensah, N. N., Wen, Y., Zhu, J., Zhang, Z., Tan, W. S., Chen, X., & Li, J. (2021). β -Cyclodextrin-Polyacrylamide hydrogel for removal of organic micropollutants from water. *Molecules*, 26(16), 5031.
- Stanciu, M. C., & Nichifor, M. (2019). Adsorption of anionic dyes on a cationic amphiphilic dextran hydrogel: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Colloid and Polymer Science*, 297(1), 45–57. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4439-z>
- Stevens, M. P. (1990a). *Polymer chemistry* (Vol. 2). Oxford university press New York.
- Stevens, M. P. (1990b). *Polymer chemistry* (Vol. 2). Oxford university press New York.
- Stock, F., Kochleus, C., Spira, D., Brennholt, N., Bansch-Baltruschat, B., Demuth, S., & Reifferscheid, G. (2020). Plastics in aquatic environments—Results of an international survey. *Fundamental and Applied Limnology*, 67–76.
- Sudha, Mishra, B. M., & Kumar, D. (2014). Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Conductivity and Swelling Properties of Porous Polyacrylamide Hydrogels. *Particulate Science and Technology*, 32(6), 624–631. <https://doi.org/10.1080/02726351.2014.948974>
- Sydansk, R. D., & Romero-Zern, L. (n.d.). *Reservoir conformance improvement. 2011: Society of Petroleum Engineers Richardson. TX.*

- Tanan, W., Panpinit, S., & Saengsuwan, S. (2021). Comparison of microwave-assisted and thermal-heated synthesis of P (HEMA-co-AM)/PVA interpenetrating polymer network (IPN) hydrogels for Pb (II) removal from aqueous solution: Characterization, adsorption and kinetic study. *European Polymer Journal*, *143*, 110193.
- Tang, M., Xu, X., Wu, T., Zhang, S., Li, X., & Li, Y. (2014). Polyacrylamide grafting of modified graphene oxides by in situ free radical polymerization. *Materials Research Bulletin*, *60*, 576–583.
- Tarashi, S., Nazockdast, H., & Sodeifian, G. (2019). Reinforcing effect of graphene oxide on mechanical properties, self-healing performance and recoverability of double network hydrogel based on κ -carrageenan and polyacrylamide. *Polymer*, *183*, 121837. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121837>
- Targac, G., Gallo, C., Smith, D., Huang, C.-K., Autry, S., Peirce, J., & Baohong, L. (2020). Case History of Conformance Solutions for West Sak Wormhole/Void Space Conduit with a New Reassembling Pre-formed Particle Gel RPPG. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*.
- Tessarolli, F. G. C., Gomes, A. S., & Mansur, C. R. E. (2018). Hydrogels applied for conformance-improvement treatment of oil reservoirs. *Hydrogels*, Haider S., Haider A.; *Intechopen Limited: London, United Kingdom*, 69–87.
- Tessarolli, F. G. C., Souza, S. T. S., Gomes, A. S., & Mansur, C. R. E. (2019). Gelation kinetics of hydrogels based on acrylamide–AMPS–NVP terpolymer, bentonite, and polyethylenimine for conformance control of oil reservoirs. *Gels*, *5*(1), 7.
- Thiedeitz, M., Kränkel, T., & Gehlen, C. (2022). Viscoelastoplastic classification of cementitious suspensions: transient and non-linear flow analysis in rotational and oscillatory shear flows. *Rheologica Acta*, *61*(8–9), 549–570.
- Thomas G. Mezger. (2018). *Reologia Aplicada com Joe Flow na Estrada da Reologia* (Vol. 1). Anton Paar GmbH.
- Tofa, T. S., Kunjali, K. L., Paul, S., & Dutta, J. (2019). Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(3), 1341–1346.
- Tofa, T. S., Ye, F., Kunjali, K. L., & Dutta, J. (2019). Enhanced visible light photodegradation of microplastic fragments with plasmonic platinum/zinc oxide nanorod photocatalysts. *Catalysts*, *9*(10), 819.
- Tongwa, P., & Bai, B. (2014). Degradable nanocomposite preformed particle gel for chemical enhanced oil recovery applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *124*, 35–45.
- Tongwa, P., & Baojun, B. (2015). A more superior preformed particle gel with potential application for conformance control in mature oilfields. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, *5*(2), 201–210.

- Torres, F. G., Dioses-Salinas, D. C., Pizarro-Ortega, C. I., & De-la-Torre, G. E. (2020). Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends. *Science of The Total Environment*, 143875.
- Tourinho, P. S., Kočí, V., Loureiro, S., & van Gestel, C. A. M. (2019). Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environmental Pollution*, 252, 1246–1256.
- Uheida, A., Mejía, H. G., Abdel-Rehim, M., Hamd, W., & Dutta, J. (2021a). Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124299.
- Uheida, A., Mejía, H. G., Abdel-Rehim, M., Hamd, W., & Dutta, J. (2021b). Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124299.
- Van, A., Rochman, C. M., Flores, E. M., Hill, K. L., Vargas, E., Vargas, S. A., & Hoh, E. (2012). Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California. *Chemosphere*, 86(3), 258–263.
- Van der Heide, P. (2011). *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*. John Wiley & Sons.
- Van der Heijden, A. (2018). Developments and challenges in the manufacturing, characterization and scale-up of energetic nanomaterials—A review. *Chemical Engineering Journal*, 350, 939–948.
- Vaz Jr, S. (2018). *Analytical chemistry applied to emerging pollutants*. Springer.
- Vedolin, M. C., Teophilo, C. Y. S., Turra, A., & Figueira, R. C. L. (2018). Spatial variability in the concentrations of metals in beached microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 129(2), 487–493.
- Velzeboer, I., Kwadijk, C., & Koelmans, A. A. (2014). Strong sorption of PCBs to nanoplastics, microplastics, carbon nanotubes, and fullerenes. *Environmental Science & Technology*, 48(9), 4869–4876.
- Viana, M. M., do Amparo, S. Z. S., Lima, M. C. F. S., Lopes, R. C. F. G., Vasconcelos, C. K. B., Caliman, V., & Silva, G. G. (2020). Microwave-assisted synthesis of polyacrylamide-aminated graphene oxide hybrid hydrogel with improved adsorption properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104415.
- Viana, M. M., Lima, M. C. F. S., Forsythe, J. C., Gangoli, V. S., Cho, M., Cheng, Y., Silva, G. G., Wong, M. S., & Caliman, V. (2015). Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(5), 978–984. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150061>
- Vicini, S., Castellano, M., Faria Soares Lima, M. C., Licinio, P., & Goulart Silva, G. (2017). Polyacrylamide hydrogels for stone restoration: Effect of salt solutions on swelling/deswelling degree and dynamic correlation length. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(16).

- Wagner, J. M. (2011). *X-ray Photoelectron Spectroscopy (Chemical Engineering Methods and Technology)*. Nova Science Publishers Incorporated.
- Wałęsa, K., Malujda, I., & Talaśka, K. (2018). Hot plate butt welding of thermoplastic drive belts. *Journal of Mechanical and Transport Engineering*, 70(2), 73–90.
- Wang, D. M. (2016). Environmental protection in clothing industry. *Sustainable Development: Proceedings of the 2015 International Conference on Sustainable Development (ICSD2015)*, 729–735.
- Wang, J., Su, S., & Qiu, J. (2017a). Biocompatible swelling graphene oxide reinforced double network hydrogels with high toughness and stiffness. *New Journal of Chemistry*, 41(10), 3781–3789. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03791G>
- Wang, J., Su, S., & Qiu, J. (2017b). Biocompatible swelling graphene oxide reinforced double network hydrogels with high toughness and stiffness. *New Journal of Chemistry*, 41(10), 3781–3789.
- Wang, J., Sun, C., Huang, Q.-X., Chi, Y., & Yan, J.-H. (2021). Adsorption and thermal degradation of microplastics from aqueous solutions by Mg/Zn modified magnetic biochars. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 126486.
- Wang, X., Zheng, H., Zhao, J., Luo, X., Wang, Z., & Xing, B. (2020). Photodegradation elevated the toxicity of polystyrene microplastics to grouper (*Epinephelus moara*) through disrupting hepatic lipid homeostasis. *Environmental Science & Technology*, 54(10), 6202–6212.
- Weng, L., Chen, X., & Chen, W. (2007). Rheological characterization of in situ crosslinkable hydrogels formulated from oxidized dextran and N-carboxyethyl chitosan. *Biomacromolecules*, 8(4), 1109–1115.
- World Economic Forum. (2016). *The New Plastics Economy - Rethinking the Future of Plastics*.
- Wu, F., Zhou, Z., & Hicks, A. L. (2019a). Life cycle impact of titanium dioxide nanoparticle synthesis through physical, chemical, and biological routes. *Environmental Science & Technology*, 53(8), 4078–4087.
- Wu, F., Zhou, Z., & Hicks, A. L. (2019b). Life cycle impact of titanium dioxide nanoparticle synthesis through physical, chemical, and biological routes. *Environmental Science & Technology*, 53(8), 4078–4087.
- Wu, X., Liu, P., Wang, H., Huang, H., Shi, Y., Yang, C., & Gao, S. (2021). Photo aging of polypropylene microplastics in estuary water and coastal seawater: Important role of chlorine ion. *Water Research*, 202, 117396.
- Wu, Z., Zhang, P., Zhang, H., Li, X., He, Y., Qin, P., & Yang, C. (2022). Tough porous nanocomposite hydrogel for water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126754.
- Xia, Y., Guo, T., Song, M., Zhang, B., & Zhang, B. (2005). Hemoglobin Recognition by Imprinting in Semi-Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Based on

- Polyacrylamide and Chitosan. *Biomacromolecules*, 6(5), 2601–2606. <https://doi.org/10.1021/bm0503241>
- Xing, Z., Zhang, J., Cui, J., Yin, J., Zhao, T., Kuang, J., Xiu, Z., Wan, N., & Zhou, W. (2018). Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 452–467.
- Yang, W., Shao, B., Liu, T., Zhang, Y., Huang, R., Chen, F., & Fu, Q. (2018). Robust and mechanically and electrically self-healing hydrogel for efficient electromagnetic interference shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(9), 8245–8257.
- Yang, Y., Song, S., & Zhao, Z. (2017). Graphene oxide (GO)/polyacrylamide (PAM) composite hydrogels as efficient cationic dye adsorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 513, 315–324. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.060>
- Yee, M. S.-L., Hii, L.-W., Looi, C. K., Lim, W.-M., Wong, S.-F., Kok, Y.-Y., Tan, B.-K., Wong, C.-Y., & Leong, C.-O. (2021). Impact of microplastics and nanoplastics on human health. *Nanomaterials*, 11(2), 496.
- Yurtsever, M. (2019). Tiny, shiny, and colorful microplastics: Are regular glitters a significant source of microplastics? *Marine Pollution Bulletin*, 146, 678–682.
- Zaragoza, J., Fukuoka, S., Kraus, M., Thomin, J., & Asuri, P. (2018). Exploring the role of nanoparticles in enhancing mechanical properties of hydrogel nanocomposites. *Nanomaterials*, 8(11), 882.
- Zhang, F., Yuting, Z., Dandan, W., Mengqin, Y. A. N., Zhang, J., Zhang, P., Tonggui, D., Lei, C., & Chao, C. (2020). Current technologies for plastic waste treatment: A review. *Journal of Cleaner Production*, 124523.
- Zhang, N., Li, R., Zhang, L., Chen, H., Wang, W., Liu, Y., Wu, T., Wang, X., Wang, W., Li, Y., Zhao, Y., & Gao, J. (2011). Actuator materials based on graphene oxide/polyacrylamide composite hydrogels prepared by in situ polymerization. *Soft Matter*, 7(16), 7231. <https://doi.org/10.1039/c1sm05498h>
- Zhang, W., Ma, X., Zhang, Z., Wang, Y., Wang, J., Wang, J., & Ma, D. (2015). Persistent organic pollutants carried on plastic resin pellets from two beaches in China. *Marine Pollution Bulletin*, 99(1–2), 28–34.
- Zhang, Y., Jiang, H., Bian, K., Wang, H., & Wang, C. (2021). A critical review of control and removal strategies for microplastics from aquatic environments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105463.
- Zhang, Y., Zhang, H., Zou, Q., Xing, R., Jiao, T., & Yan, X. (2018). An injectable dipeptide–fullerene supramolecular hydrogel for photodynamic antibacterial therapy. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(44), 7335–7342.
- Zhao, J., Dai, K., Liu, C., Zheng, G., Wang, B., Liu, C., Chen, J., & Shen, C. (2013). A comparison between strain sensing behaviors of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/polypropylene electrically conductive composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 48, 129–136.

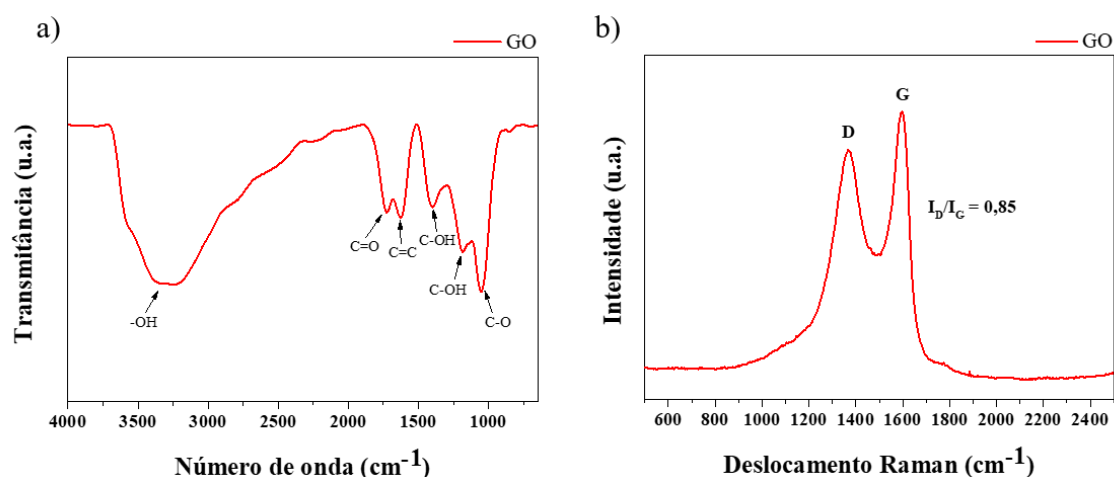
- Zhao, J., Milanova, M., Warmoeskerken, M. M. C. G., & Dutschk, V. (2012). Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 413, 273–279.
- Zhou, B., Kang, W., Yang, H., Zhu, T., Zhang, H., Li, X., Sarsenbekuly, B., & Sarsenbek, T. (2021). Preparation and properties of an acid-resistant preformed particle gel for conformance control. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 197, 107964.

APÊNDICE A - Nanomateriais de carbono

Óxido de grafeno (GO)

Na Figura Apêndice 1a estão ilustradas as bandas características ativas dos grupos funcionais para o GO na região do infravermelho. A banda em 3290 cm^{-1} corresponde a sobreposição dos módulos vibracionais dos grupos hidrofílicos $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ e H_2O [1]. A presença de grupos carboxílicos e carbonila foram observados em 1726 cm^{-1} e o estiramento das ligações $\text{C}=\text{C}$ é observado em 1627 cm^{-1} [2]. Em 1398 e 1184 cm^{-1} pode-se observar modos vibracionais de flexão e alongamento da ligação $\text{C}-\text{OH}$. A banda correspondente ao estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de grupos de ésteres e éter são observados em 1053 cm^{-1} [3].

Figura Apêndice 1: a) Espectro de absorção no infravermelho do GO e b) espectro de espalhamento Raman de GO adquirido com laser de 447 nm e potência de 1 mW .

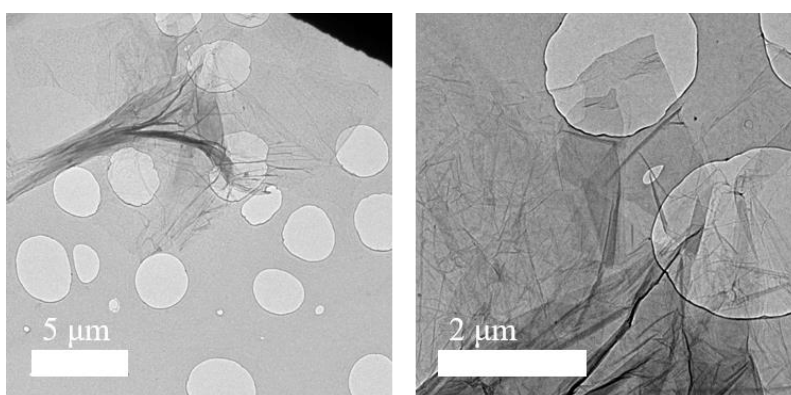


A Figura Apêndice 1b apresenta o espectro Raman para o GO sendo uma técnica importante na caracterização do óxido de grafeno. As principais bandas características do GO são as bandas G e D. A banda G em 1598 cm^{-1} está associada à estrutura hexagonal representando a simetria correspondente aos carbonos sp^2 . E a banda D em 1367 cm^{-1} está relacionada aos defeitos estruturais oriundos do processo de síntese [4]. Um exemplo de defeito estrutural são as ligações incompletas na rede hexagonal. Pode-se determinar os defeitos na estrutura pela razão de I_D/I_G e de acordo com Lebron e coautores (2020) valores abaixo de 1,00 indicam que o teor dos defeitos é relativamente baixo [5]. O valor para a razão I_D/I_G de 0,85 foi observado e pode ser comparado ao valor de 1,00

encontrado no trabalho de Tuz e colaboradores (2014) indicando que o valor está de acordo com a literatura e apresenta um teor de defeitos baixo [6].

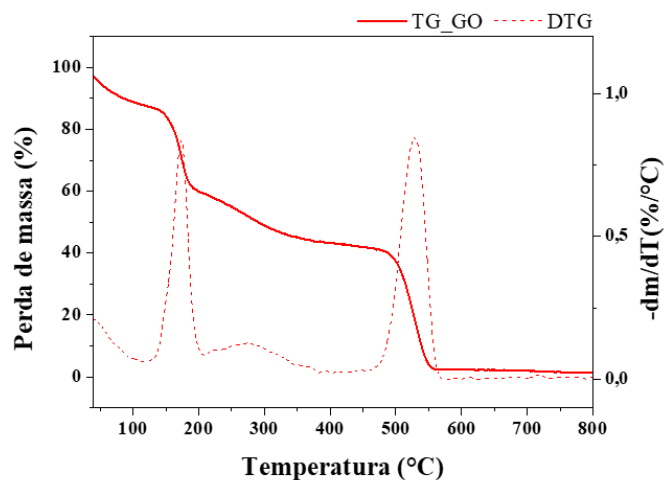
A morfologia do GO foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (Figura Apêndice 2). Micrografias obtidas pela deposição de dispersão de GO em grades de cobre / carbono de 200 mesh. Pelas micrografias é possível observar as folhas finas e transparentes de óxido de grafeno, possível observar também algumas dobras e rugas possivelmente devido as interações dos grupos presentes nas bordas (hidroxila e carboxila).

Figura Apêndice 2: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de GO.



Na Figura Apêndice 3 mostra as curvas correspondentes à perda de massa em função da temperatura (TG) e sua derivada (DTG) para a amostra de GO e três eventos são observados. O primeiro evento abaixo de 100°C com perda de 13% em massa associada à presença de umidade e possíveis resíduos de solventes do processo de síntese do material. O segundo evento até uma temperatura de 210°C com perda de 30% de massa e está associada à eliminação de grupos funcionais oxigenados. O último evento referente a degradação térmica do material ocorre entre 210°C até 600°C com a maior perda de massa de 40% [7,8].

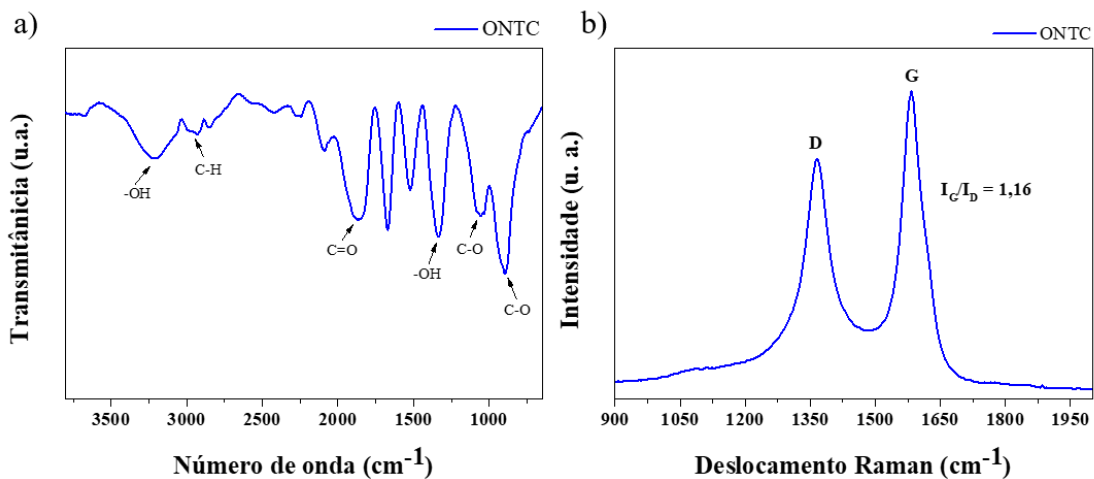
Figura Apêndice 3: Curvas de análise termogravimétrica de GO seco (TG em vermelho e DTG em vermelho tracejada).



Nanotubos de carbono (NTC)

A Figura Apêndice 4a pode-se observar bandas características para o NTC-ox. Vibrações de estiramento de C=O e a deformação de flexão de grupos hidroxila (-OH) dos grupos carboxílicos (-COOH) são observados no espectro em 1859 e 1336 cm^{-1} , respectivamente. A banda observada em 3214 cm^{-1} pode ser atribuída a existência de grupos hidroxila (-OH) que podem ser provenientes tanto da umidade atmosférica tanto do processo de oxidação da síntese. Bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H são observados em 2990 e 2931 cm^{-1} e a banda de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-O podem ser observadas em 1055 cm^{-1} e 899 cm^{-1} , respectivamente [9,10].

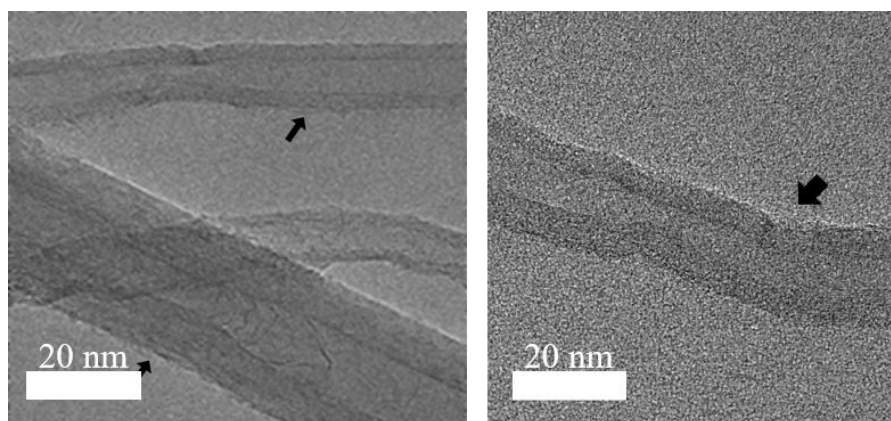
Figura Apêndice 4: a) Espectro de absorção no infravermelho do NTC-ox; e b) espectro de espalhamento Raman de NTC-ox adquirido com laser de 447 nm e potência de 1mW.



O espectro de espalhamento Raman do NTC-ox é apresentado na Figura Apêndice 4b sendo uma ferramenta para a avaliação de funcionalização nos NTCs estimando a qualidade ou ordenamento estrutural [11]. É possível observar duas bandas características, a banda G e D. A banda tangencial G em 1582 cm^{-1} é atribuída à vibração de átomos de carbono sp^2 da rede hexagonal bidimensional. Já a banda de desordem D em 1365 cm^{-1} corresponde a presença de domínios grafíticos desordenados sp^3 e imperfeições estruturais ou impurezas. A razão entre IG/ID pode ser utilizada para prever a presença de defeitos na estrutura após o tratamento de oxidação e quanto maior a quantidade de defeitos na estrutura menor será o valor da razão [9]. Chinh e colaboradores (2019) realizaram uma oxidação ácida em NTC e observaram um aumento na razão maior entre IG/ID para os nanotubos oxidados (0,94) do que os NTC originais (0,67) devido a introdução de grupos oxigenados na superfície que conduzem a deformações estruturais [12]. O valor de IG/ID=1,16 para o NTC-ox utilizado nesse trabalho, um valor um pouco maior que o encontrado para Chinh e coautores evidenciando maiores deformações estruturais. Esse valor está de acordo com alguns trabalhos na literatura [13,14].

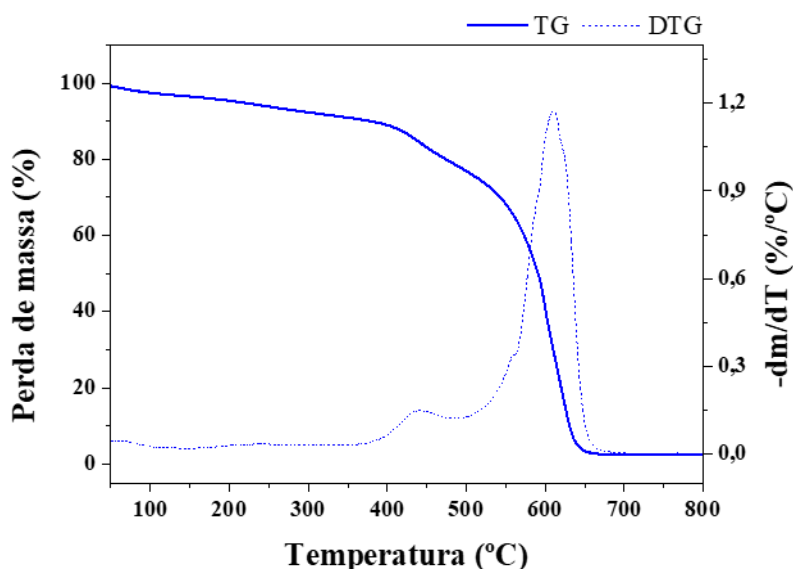
A Figura Apêndice 5 mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o NTC-ox. É possível observar as paredes múltiplas do NTC-ox e algumas imperfeições podendo ser derivado do ataque ácido da oxidação. Pela avaliação estatística de imagens de MET determinou-se por média ponderada o diâmetro médio dos NTC-ox de 19 nm. Esse valor está de acordo com alguns trabalhos na literatura que utilizaram ataques ácidos na oxidação de NTCs e relatam a perturbação na estrutura como as superfícies irregulares indicadas pelas setas [10,15].

Figura Apêndice 5: Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão de NTC-ox.



Na Figura Apêndice 6 mostra as curvas correspondentes à perda de massa em função da temperatura (TG) e sua derivada para a amostra de NTC-ox. Três eventos são observados na curva TG e representativo para materiais carbonosos. O primeiro evento abaixo de 120°C referente à perda de umidade e gases adsorvidos apresentando uma perda de massa de 2,1%. O segundo evento ocorre entre 120°C e 400°C referente à perda de funcionalização como grupos carboxílicos na estrutura, apresentou uma perda de massa de 8%. O último evento característico da decomposição térmica da amostra ocorre em temperaturas acima de 400°C com perda de massa de 87% [13,16].

Figura Apêndice 6: Curvas de análise termogravimétrica de NTC-ox seco (TG em azul e DTG em azul tracejada).



Referências

- [1] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho, Y.J. Chabal, Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide, *Nat Mater.* 9 (2010) 840–845.
- [2] Y.A.R. Lebron, V.R. Moreira, G.P. Drumond, G.C.F. Gomes, M.M. da Silva, R. de Oliveira Bernardes, R.S. Jacob, M.M. Viana, C.K.B. de Vasconcelos, L.V. de Souza Santos, Statistical physics modeling and optimization of norfloxacin adsorption onto graphene oxide, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 606 (2020) 125534.
- [3] M.M. Viana, M.C.F.S. Lima, J.C. Forsythe, V.S. Gangoli, M. Cho, Y. Cheng, G.G. Silva, M.S. Wong, V. Caliman, Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-

Assisted Acid Method, *J Braz Chem Soc.* 26 (2015) 978–984.
<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150061>.

[4] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys Rev Lett.* 97 (2006) 187401.

[5] Y.A.R. Lebron, V.R. Moreira, G.P. Drumond, M.M. da Silva, R. de Oliveira Bernardes, L.V. de Souza Santos, R.S. Jacob, M.M. Viana, C.K.B. de Vasconcelos, Graphene oxide for efficient treatment of real contaminated water by mining tailings: metal adsorption studies to Paraopeba river and risk assessment, *Chemical Engineering Journal Advances.* 2 (2020) 100017.

[6] F.T. Johra, J.-W. Lee, W.-G. Jung, Facile and safe graphene preparation on solution based platform, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 20 (2014) 2883–2887.

[7] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascon, Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide, *Langmuir.* 25 (2009) 5957–5968.

[8] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N Y.* 45 (2007) 1558–1565.

[9] B.P. Vinayan, R. Nagar, V. Raman, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, S. Ramaprabhu, Synthesis of graphene-multiwalled carbon nanotubes hybrid nanostructure by strengthened electrostatic interaction and its lithium ion battery application, *J Mater Chem.* 22 (2012) 9949–9956.

[10] M.C.F.S. Lima, S.Z.S. do Amparo, E.J. Siqueira, D.R. Miquita, V. Caliman, G.G. Silva, Polyacrylamide copolymer/aminated carbon nanotube-based aqueous nanofluids for application in high temperature and salinity, *J Appl Polym Sci.* 135 (2018) 46382.
<https://doi.org/10.1002/app.46382>.

[11] P. Hojati-Talemi, R. Cervini, G.P. Simon, Effect of different microwave-based treatments on multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Nanoparticle Research.* 12 (2010) 393–403.

- [12] V.D. Chinh, G. Speranza, C. Migliaresi, N. Van Chuc, V.M. Tan, N.-T. Phuong, Synthesis of gold nanoparticles decorated with multiwalled carbon nanotubes (Au-MWCNTs) via cysteaminium chloride functionalization, *Sci Rep.* 9 (2019) 1–9.
- [13] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon N Y.* 46 (2008) 833–840.
- [14] S. Auvray, V. Derycke, M. Goffman, A. Filoramo, O. Jost, J.-P. Bourgoin, Chemical optimization of self-assembled carbon nanotube transistors, *Nano Lett.* 5 (2005) 451–455.
- [15] V.G. Castro, I.B. Costa, M.C. Lopes, R.L. Lavall, K. Figueiredo, G.G. Silva, Tailored degree of functionalization and length preservation of multiwalled carbon nanotubes by an optimized acid treatment process, *J Braz Chem Soc.* 28 (2017) 1158–1166.
- [16] M.C.F.S. Lima, S.Z. do Amparo, H. Ribeiro, A.L. Soares Jr, M.M. Viana, L.M. Seara, R.M. Paniago, G.G. Silva, V. Caliman, Aqueous suspensions of carbon black with ethylenediamine and polyacrylamide-modified surfaces: Applications for chemically enhanced oil recovery, *Carbon N Y.* 109 (2016) 290–299.

APÊNDICE B – Câmara UV

A câmara UV projetada pode ser vista na Figura Apêndice 7, modificações do projeto inicial foram realizadas, como o uso de dois ventiladores nas duas faces laterais da câmara, um ventilador para a entrada de ar e outro para a saída de ar. Um banho termostático foi emprestado para o funcionamento da câmara com o intuito de controlar a temperatura durante os experimentos e um béquer com sistema de refluxo foi solicitado ao setor de hialotecnica do Departamento de Química da UFMG.

Uma intensidade de 447 uW cm^{-2} foi medido dentro da câmara para a lâmpada UV-A e se considerarmos testes de fotodegradação com duração de 24 h pode-se calcular a dose de luz UV em mJ cm^{-2} , durante o teste conforme a Equação Apêndice 1, onde D é a dose de UV-A, I_0 é a intensidade de UV-A emitida na superfície em mW cm^{-2} e t é o tempo do teste em segundos.

Equação Apêndice 1

$$D = I_0 t$$

A radiação UV-A durante os testes serão de $38,6 \text{ J cm}^{-2}$, ou seja, é a quantidade total de energia transferida por área, nesse caso por centímetro quadrado.

Figura Apêndice 7: (a) Câmara UV-vis fechada, (b) béquer com sistema para refluxo, (c) banho termostático, (d) câmara aberta, (e) caixas laterais abertas, (f) caixa lateral esquerda aberta e (g) caixa lateral direita aberta.

