

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LAÍS GILIOLI TOSIN

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E
DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO NO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE
POLISULFONA PARA PERMEAÇÃO DE GASES**

CAXIAS DO SUL

2022

LAÍS GILIOLI TOSIN

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E
DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO NO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE
POLISULFONA PARA PERMEAÇÃO DE GASES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade de Caxias do Sul, para a obtenção do título de Engenheira Química. Área de concentração: Membranas

Orientadora: Profa. Dra. Camila Baldasso
Colaboração: Dr. Wendel Paulo Silvestre

CAXIAS DO SUL

2022

LAÍS GILIOLI TOSIN

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E
DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO NO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE
POLISULFONA PARA PERMEAÇÃO DE GASES**

Aprovado(a) em 24/06/2022

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade de Caxias do Sul, para a obtenção do título de Engenheira Química. Área de concentração: Membranas

Orientadora: Profa. Dra. Camila Baldasso
Colaboração: Dr. Wendel Paulo Silvestre

Banca Examinadora

Prof.^a Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Ma. Camila Suliani Raota
Universidade de Caxias do Sul – UCS

RESUMO

Os processos de separação por membranas são uma alternativa interessante quando comparados aos processos de separação convencionais, tendo em vista a sua maior seletividade e possibilidade de implementação em escala industrial. Membranas poliméricas com a inserção de materiais provenientes do grafeno estão sendo estudadas devido à melhora das suas propriedades mecânicas, químicas e térmicas. Neste trabalho foram preparadas membranas de polisulfona (PSU) pelo método de inversão de fases adicionadas de óxido de grafeno (PSU/OG) e de óxido de grafeno reduzido (PSU/OGR), na concentração de 0,5 % m/m, com o intuito de comparar suas características e propriedades físico-químicas. A morfologia das membranas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, a estabilidade térmica por análise termogravimétrica, os grupos funcionais e a estrutura do material por espectroscopia na região do infravermelho e as propriedades mecânicas por meio do teste de pressão e do teste de permeação de gases, utilizando ar sintético. Foi verificada a aglomeração de óxido de grafeno e da sua forma reduzida, fator esse que pode ter interferido no desempenho das membranas. Não houve o aumento da estabilidade térmica nas membranas com adição de derivados do grafeno e nem a ocorrência de novas bandas observadas no espectro de infravermelho, significando que existiu apenas interações do tipo física entre os materiais. Ademais, todas as membranas resistiram à pressão máxima do sistema de permeação de gases, não sendo possível identificar se a adição de materiais derivados do grafeno interferiu de forma positiva na resistência mecânica. As membranas de PSU/OG obtiveram um desempenho superior na permeabilidade, durante o teste de permeação de gases, do que as membranas de PSU e PSU/OGR, possivelmente devido aos grupos funcionais presentes no óxido de grafeno. Esse estudo reforça a importância da produção de membranas, especialmente com aditivos, com a finalidade de avaliar o efeito destes nas suas propriedades.

Palavras-chave: membranas; óxido de grafeno; óxido de grafeno reduzido; polisulfona; permeação de gases.

ABSTRACT

Membrane separation processes are an interesting alternative when compared to conventional separation processes due to their greater selectivity and possibility of implementation on an industrial scale. Polymeric membranes added with graphene-based materials are being studied due to the improvement of their mechanical, chemical and thermal properties. In this study, polysulfone membranes (PSU) were prepared by the phase inversion, loaded with graphene oxide (PSU/OG) and reduced graphene oxide (PSU/OGR) at a concentration of 0.5 % m/m, in order to compare their characteristics and physicochemical properties. Membrane morphology was evaluated by scanning electron microscopy, thermal stability by thermogravimetric analysis, functional groups and material structure by Fourier-transform infrared spectroscopy and the mechanical properties by pressure test and gases permeation test, using synthetic air. The agglomeration of graphene oxide and its reduced form was verified, a factor that may have interfered in the performance of the membranes. There was no increase in thermal stability in the membranes with the addition of graphene derivatives and neither the occurrence of new bands observed in the infrared spectrum, meaning that there were only physical interactions between the materials. Furthermore, all membranes resisted the maximum pressure of the gas permeation system, and it was not possible to identify whether the addition of graphene-based materials interfered positively on the mechanical strength. PSU/OG membranes performed better in permeability during the gas permeation test than PSU and PSU/OGR membranes, possibly due to the functional groups present in graphene oxide. This study reinforces the importance of producing membranes, especially with additives, in order to evaluate their effect on their properties.

Keywords: membranes; graphene oxide; reduced graphene oxide; polysulfone; gas permeation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de um processo genérico de separação por membranas	15
Figura 2 – Representação esquemática da seção transversal das diferentes morfologias de membranas isotrópicas sintéticas	22
Figura 3 – Representação esquemática da seção transversal das diferentes morfologias de membranas anisotrópicas sintéticas	22
Figura 4 – Estrutura molecular do monômero da polisulfona	23
Figura 5 – Métodos de indução de separação de fases em membranas poliméricas produzidas pelo método de inversão de fases	25
Figura 6 – Esquemática da composição de membranas híbridas	29
Figura 7 – Configuração dos orbitais eletrônicos de um átomo de carbono com hibridização sp^2 e disposição hexagonal dos átomos em uma folha de grafeno.....	30
Figura 8 – Diferentes representações do grafeno	31
Figura 9 – Modelos estruturais propostos para o óxido de grafeno.....	34
Figura 10 - Esquema da síntese de óxido de grafeno por oxidação química usando os métodos de Brodie, Staudenmaier e Hummer	35
Figura 11 – Síntese das membranas de PSU adicionadas de OG e de OGR	41
Figura 12 – Soluções preparadas para a síntese das membranas	42
Figura 13 – Esquema do funcionamento do sistema de permeação de gases	44
Figura 14 – Imagem do sistema de permeação de gases utilizado na avaliação das membranas	44
Figura 15 – Micrografias da superfície (a) e da seção transversal (b) da membrana de PSU.....	46
Figura 16 – Micrografias da superfície (a) e da seção transversal (b) da membrana PSU/OG	48
Figura 17 – Micrografias da superfície (a) e da seção transversal (b) da membrana PSU/OGR.....	49
Figura 18 – Espectros de FTIR das membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR	51
Figura 19 – Análise de TGA das membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR	52
Figura 20 – Fluxo de ar na membrana PSU/OG	57

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais processos de separação por membranas	17
Quadro 2 – Características dos diferentes módulos de membranas.....	19
Quadro 3 – Métodos de obtenção do grafeno	32
Quadro 4 – Rotas de redução para obtenção do óxido de grafeno reduzido	37
Quadro 5 – Identificação das amostras preparadas	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Perdas de massa em função da temperatura para as membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR.....	52
Tabela 2 – Espessuras médias das membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR.....	54
Tabela 3 – Resultados do teste de permeabilidade para as membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
LAMEM	Laboratório de Membranas e Materiais
LOR	Laboratório de Organometálicos e Resinas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
OG	Óxido de Grafeno
OGR	Óxido de Grafeno Reduzido
PA	Poliamida
PSU	Polisulfona
PVC	Policloreto de Vinila
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
TGA	Análise Termogravimétrica
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UF	Ultrafiltração
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis

LISTA DE SÍMBOLOS

°	Grau
°C	Grau <i>Celsius</i>
°C.min ⁻¹	Grau <i>Celsius</i> por minuto
%	Por cento
Å	Angström
µm	Micrômetro, equivalente a 10 ⁻⁶ m
ΔP	Diferença de pressão
ΔC	Diferença de concentração
ΔE	Diferença de potencial elétrico
π	Pi
σ	Sigma
atm	Atmosfera, equivalente a 101.325 Pascal
bar	Unidade de pressão, equivalente a 10 ⁴ Pascal
cm ⁻¹	Por centímetro, unidade de número de onda
cm ²	Centímetro quadrado
Da	Dalton
g	Gramma
g.mol ⁻¹	Gramma por mol
h	Hora
m	Metro
m ² .m ⁻³	Metro quadrado por metro cúbico
m/m	Massa por massa
Min	Minuto
mL.min ⁻¹	Mililitro por minuto
mL.s ⁻¹	Mililitro por segundo
MM	Massa molar
mm	Milímetro
M _w	Massa molar média
T	Temperatura
R ²	Coeficiente de determinação
v	Volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos específicos	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	15
2.1.1	Transportes e tipos de membranas	16
2.2	MEMBRANAS	18
2.2.1	Configuração das membranas	19
2.2.2	Morfologia das membranas	21
2.3	SÍNTESE DE MEMBRANAS.....	22
2.3.1	Materiais empregados na síntese de membranas	22
2.3.2	Sinterização	24
2.3.3	Estiramento	24
2.3.4	Inversão de fases	24
2.3.4.1	Precipitação por imersão.....	26
2.3.4.2	Precipitação da fase de vapor	26
2.3.4.3	Precipitação pela evaporação do solvente	27
2.3.4.4	Precipitação por evaporação controlada	27
2.3.4.5	Precipitação térmica	27
2.3.5	Pós-tratamento	28
2.4	MEMBRANAS HÍBRIDAS	28
2.5	GRAFENO	29
2.5.1	Óxido de grafeno	33
2.5.2	Óxido de grafeno reduzido	36
2.6	APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO.....	38
3	METODOLOGIA	40
3.1	MATERIAIS.....	40
3.2	MÉTODOS	40

3.2.1	Síntese das membranas	40
3.2.2	Caracterização das membranas	42
3.2.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
3.2.2.2	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	43
3.2.2.3	Análise Termogravimétrica.....	43
3.2.2.4	Espessura	43
3.2.2.5	Testes de pressão.....	43
3.2.2.6	Testes de permeabilidade	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	46
4.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	50
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	51
4.4	ESPESSURA DAS MEMBRANAS.....	53
4.5	TESTES DE PRESSÃO.....	54
4.6	TESTES DE PERMEABILIDADE	55
5	CONCLUSÃO	59
6	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas geralmente são utilizados na separação de uma alimentação, líquida ou gasosa, em dois fluxos: permeado e concentrado. Se destacam como uma alternativa interessante em comparação com outros métodos de separação, como destilação criogênica, absorção e adsorção, visto que apresentam maior seletividade e, ainda, abrangem alguns benefícios como consumo energético reduzido e possibilidade de implementação em escala industrial. Contudo, quando esse tema é abordado, surgem algumas particularidades referentes às resistências mecânicas, químicas e térmicas das membranas. Isso acontece em razão desses fatores interferirem diretamente na permeabilidade, no tempo de vida útil das mesmas ou em seu desempenho (SUSUKI *et al.*, 2016).

Uma forma de controlar esses parâmetros é através da escolha dos materiais utilizados na fabricação das membranas, já que implicam diretamente nas suas características e propriedades. Membranas sintetizadas com materiais poliméricos muitas vezes exibem resistência e durabilidade inferiores quando equiparadas com membranas produzidas a partir de materiais inorgânicos. Embora a aplicação dessas membranas seja vantajosa, os custos para a sua produção são altos e a inserção desse sistema em escala industrial muitas vezes torna-se tecnicamente e economicamente inviável (HABERT *et al.*, 2006).

Sendo assim, a preparação de membranas poliméricas híbridas se apresenta como uma alternativa interessante. Estas membranas são sintetizadas a partir de polímeros geralmente acrescidos de aditivos, com o intuito de aprimorar as suas propriedades (NUNES; PEINEMANN, 2001). A permeabilidade, a seletividade, a resistência mecânica, química e térmica e o tempo de vida útil das membranas são características que podem ser melhoradas por meio da preparação de membranas híbridas. Materiais orgânicos derivados de átomos de carbono, como o grafeno e seus derivados, também podem ser adicionados em membranas híbridas com esse mesmo propósito (MAINI, 2018).

Estudos sugerem que a adição do grafeno na síntese de membranas híbridas melhora as propriedades e as resistências mecânicas, químicas e térmicas das membranas (RAZAQ, 2022; REN *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2015). Por ser um material bidimensional, o grafeno possui uma estrutura molecular com espessura na faixa de nanômetros. Ademais, é conhecido por ser um dos materiais mais resistentes já

descobertos, além de apresentar flexibilidade. O grafeno possui maior condutividade térmica e elétrica do que os metais e, também, exibe boas propriedades ópticas. Como o grafeno é um alótropo do carbono, pode ser encontrado em várias estruturas e na sua forma oxidada, resultando no óxido de grafeno e no óxido de grafeno reduzido (BARIN, 2014; CORDEIRO, 2018).

O óxido de grafeno e a sua forma reduzida, a nível de pesquisa e protótipo, já demonstraram potencial quando adicionados em membranas híbridas. A implementação de materiais poliméricos com grafeno na produção de membranas pode melhorar a qualidade e a durabilidade das mesmas, além de melhorar o seu desempenho (REN *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2015; RAZAQ, 2022).

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar membranas poliméricas de polisulfona com a adição de óxido de grafeno e de óxido de grafeno reduzido e avaliar seus potenciais efeitos sobre as propriedades físico-químicas das membranas em processos de permeação de gases.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Fazer uma análise exploratória do efeito de óxido de grafeno (0,5 % m/m) e de óxido de grafeno reduzido (0,5 % m/m) quando adicionados em membranas de polisulfona, quanto às suas características e propriedades físico-químicas.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar o efeito da adição de óxido de grafeno e de óxido de grafeno reduzido na resistência mecânica das membranas, por meio de testes de resistência à pressão.
- b) Investigar as características de permeação de gás das membranas adicionadas de óxido de grafeno e de óxido de grafeno reduzido, utilizando ar sintético.
- c) Verificar a morfologia da membrana e a dispersão de óxido de grafeno e de óxido de grafeno reduzido por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- d) Avaliar a interação entre os materiais a partir da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e a estabilidade térmica das membranas por meio de ensaios de termogravimetria (TGA).

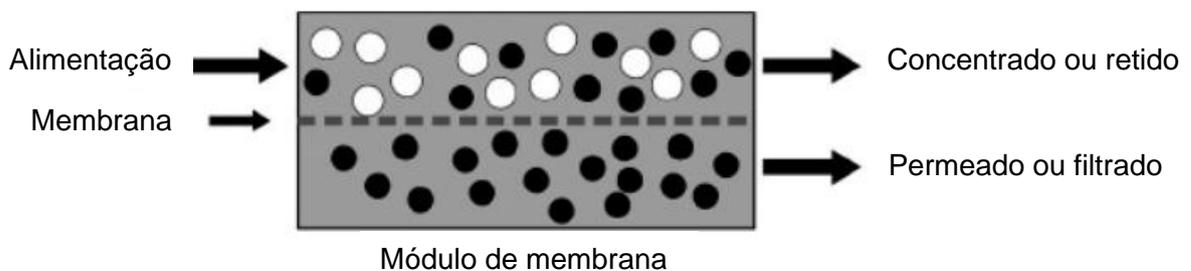
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas vêm se destacando dentre os diversos métodos de separação utilizados atualmente, como a filtração convencional e métodos de absorção e adsorção. Muitos estudos referentes a esse tema estão sendo desenvolvidos, principalmente porque este tipo de processo apresenta uma maior seletividade quando comparado aos processos de separação convencionais (HABERT *et al.*, 2006).

Os processos de separação por membranas acontecem com o emprego de uma força motriz e se baseiam na alimentação, contendo a solução a ser permeada, e em dois fluxos. O concentrado ou retido é a espécie que fica contida pela membrana e o permeado ou filtrado é a substância que permeia a membrana (PETRUS; TESSARO, 2019). Na Figura 1 está apresentado um esquema simplificado que ilustra esse processo.

Figura 1 – Esquema de um processo genérico de separação por membranas



Fonte: Petrus e Tessaro (2019).

De acordo com Wee *et al.* (2008), os processos de separação por membranas consistem, basicamente, em separar dois ou mais componentes presentes em uma alimentação, tendo como objetivo de interesse uma ou ambas as correntes. Os processos de separação mais comuns que empregam membranas como barreiras seletivas abrangem a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF), a osmose inversa (OI), a diálise, a eletrodiálise, a permeação de gases e a pervaporação.

2.1.1 Transportes e tipos de membranas

A presença de uma força motriz é fundamental para ocorrer o transporte do fluido pela membrana, podendo ser empregado um gradiente de potencial químico e/ou de potencial elétrico. O gradiente de potencial químico pode ser definido pelo gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial) quando os processos de separação não envolvem temperatura. O processo de separação pode acontecer por convecção (peneiramento hidrodinâmico) ou sorção e difusão, sendo que a força motriz empregada e a morfologia característica da membrana influenciam diretamente no transporte (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas de MF e UF se classificam como membranas porosas. Nesse contexto, a separação acontece levando em consideração o tamanho relativo entre as partículas e os poros, caracterizando um escoamento por convecção (PETRUS; TESSARO, 2019). Entre outras aplicações, a MF é utilizada na remoção de gorduras e partículas em suspensão, esterilização bacteriana e clarificação de bebidas. Já as membranas de UF podem ser empregadas na recuperação de produtos e no controle da poluição de indústrias químicas, eletrônicas, alimentícias e biotécnicas (JÖNSSON; TRÄGÅRDH, 1990; BAKER, 2012). O gradiente de pressão é a principal força motriz empregada nos processos de separação de MF e UF.

Os processos de separação utilizando membranas de NF e de OI também ocorrem pela aplicação de um gradiente de pressão. Na OI é retido todo material solúvel ou em suspensão, ocorrendo apenas a permeação da água (solvente). É usualmente aplicada na dessalinização e desmineralização de águas e na concentração de sucos de frutas. Por apresentar morfologia densa, o transporte pelas membranas de OI ocorre pelo mecanismo de sorção e difusão, de forma que são avaliadas as espécies iônicas contidas pela membrana e a percentagem da concentração da corrente total (OLIVEIRA, 2000; PETRUS; TESSARO, 2019).

Com relação às membranas de NF, existe uma divergência de opiniões quando se trata do tipo de transporte predominante. Petrus e Tessaro (2019) salientam que, embora haja escoamento convectivo, considera-se que a separação aconteça majoritariamente pelo mecanismo de sorção e difusão já que, nas membranas de NF, os poros são ínfimos, resultando em uma maior interação entre o polímero e a substância. Dessa forma, ainda conforme Petrus e Tessaro (2019), nas membranas de NF em que as seletividades são próximas ao limite inferior das

membranas de UF ($\sim 10^{-8}$ m), pode-se ponderar que prevaleça o transporte por convecção e, para seletividades próximas ao limite superior de membranas de OI ($\sim 10^{-9}$ m), prevaleça o transporte por difusão.

Além das membranas que operam utilizando o gradiente de pressão como força motriz regente, outros processos de separação por membranas empregam outros gradientes químicos para que ocorra o transporte, como o gradiente de concentração - utilizado em diálise e na permeação de gases. O potencial elétrico (aplicado em membranas de eletrodialise) também é utilizado para reger o processo de separação. O Quadro 1 retrata os principais métodos de separação por membranas empregados atualmente, suas características e aplicações.

Quadro 1 – Principais processos de separação por membranas

(continua)

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500 kDa (0,01 μm).	Água e sólidos dissolvidos.	Esterilização bacteriana; clarificação vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Coloides, macromoléculas. Massa molar > 5.000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/ concentração de proteínas, recuperação de pigmentos/óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média $500 < MM < 2.000$ Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas; biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo o material solúvel ou em suspensão.	Água (solvente).	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.

(conclusão)

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material que permeia	Aplicações
Diálise (D)	ΔC	Moléculas de massa molar > 5.000 Da.	Íons e orgânicos de baixa massa molar.	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Íons.	Concentração de soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável.	Gás mais permeável.	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ /CH ₄ ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Diferença de potencial químico	Líquido/vapor menos permeável.	Líquido/vapor mais permeável.	Desidratação de álcoois; eliminação de VOC da água.

Nota: ΔP – diferença de pressão, ΔC – diferença de concentração, ΔE – diferença de potencial elétrico e VOC – compostos orgânicos voláteis.

Fonte: Habert *et al.* (2006).

O processo de separação de gases por membranas se tornou uma das tecnologias mais utilizadas na indústria devido às suas vantagens, como flexibilidade operacional, design compacto e alta qualidade do produto. Na permeação de gases, a principal força motriz é o gradiente de potencial químico, devido a diferença de pressão parcial e de concentração dos componentes. Em membranas densas, o transporte de gás segue as seguintes etapas: no lado de maior pressão acontece a solubilização das moléculas, que irão sofrer difusão pelo interior da membrana e dessorção no lado de menor pressão (SILVA, 2019; HABERT *et al.*, 2006).

2.2 MEMBRANAS

As membranas podem ser descritas como barreiras seletivas entre duas fases, sendo que a seletividade é inerente à membrana e à alimentação (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006).

2.2.1 Configuração das membranas

As membranas possuem diferentes configurações e são comercializadas em módulos com o propósito de atingir características distintas em condições hidrodinâmicas, áreas de filtração, consumo de energia, entre outros parâmetros. Os quatro principais módulos utilizados são: módulos tubulares, módulos de fibra-oca, módulos de placas planas e módulos enrolados em espiral (CUI; MURALIDHARA, 2010). De forma geral, a configuração do módulo a ser aplicado leva em consideração a geometria e os fluxos da membrana, como fluxos de alimentação e de permeado (NUNES; PEINEMANN, 2001). O Quadro 2 demonstra as características das diferentes configurações dos módulos de membranas.

Quadro 2 – Características dos diferentes módulos de membranas

Configuração do Módulo	Relação Área Filtrante/Volume dos Módulos [m².m⁻³]	Turbulência	Custo
Tubular	50 – 100	Muito boa	Muito alto
Placa plana	100 – 200	Baixa	Alto
Espiral	800 – 1200	Baixa	Baixo
Fibra-oca	10.000 – 20.000	Baixa	Baixo

Fonte: Adaptado de Petrus e Tessaro (2019).

Os módulos tubulares consistem em arranjos de tubos e carcaças, em que um determinado número de membranas tubulares é inserido dentro de um módulo de aço inoxidável, fibra de vidro, acrílico ou policloreto de vinila (PVC) rígido. Uma certa pressão é aplicada para ocorrer a separação, fazendo com que a alimentação circule dentro dos tubos e o permeado seja colhido pela lateral do módulo. Essa diferença de pressão depende do tipo de processo em que o módulo é empregado. Módulos tubulares apresentam boa turbulência, facilitando o processo de separação por reduzir a espessura da camada limite de concentração, e possuem um custo elevado. Os diâmetros internos dos tubos podem variar de 1 a 2 cm e podem ter um comprimento de até 3 m (PETRUS; TESSARO, 2019). Os módulos tubulares são propícios para alimentações que contém partículas grandes a serem separadas. Para evitar o *fouling*, podem ser aplicados métodos químicos ou mecânicos para a limpeza. Dentre as

quatro configurações, esse módulo é o que exibe menor relação entre área filtrante e volume (CUI; MURALIDHARA, 2010).

Já os módulos de fibra-oca dispõem da melhor relação entre área filtrante e volume das quatro configurações e possui um custo mais acessível, mas apresenta baixa turbulência. Os módulos de fibra-oca assemelham-se aos tubulares, contudo, os diâmetros internos da fibra variam de, no máximo, até 2 mm, sendo inseridas milhares de membranas de fibras-ocas em um único módulo. O processo de funcionamento pode acontecer por duas formas: quando a camada seletiva estiver localizada no interior das fibras, o permeado é coletado na parte externa do módulo e, quando a camada seletiva estiver disposta no exterior das fibras, o permeado é recolhido no interior das mesmas, sendo que esse último meio se aplica quando existe alto teor de sólidos em suspensão na alimentação (PETRUS; TESSARO, 2019). Uma das vantagens do sistema em que a parte filtrante está disposta no exterior é o aumento do volume de filtrado com o mesmo número de fibras e operando com o mesmo fluxo quando comparado ao sistema inverso (HOWE *et al.*, 2017). Quando operada no modo de filtração em que a alimentação passa por dentro das fibras, pode acontecer uma obstrução causada pelas partículas maiores. Dessa forma, é recomendado que a solução a ser filtrada passe por um pré-tratamento, a fim de reduzir o tamanho das partículas dispostas na alimentação (CUI; MURALIDHARA, 2010).

Módulos de placas planas abrangem membranas seletivas de folhas planas intercaladas com placas delgadas, para a coleta do permeado (CUI; MURALIDHARA, 2010). Também podem ser configurados de forma em que é aplicada uma pressão no líquido a ser filtrado, recolhendo o permeado do outro lado das membranas. Esse tipo de membrana permite baixa turbulência, provocando o fenômeno de polarização por concentração, além de apresentar custo elevado (PETRUS; TESSARO, 2019). Para a fabricação das membranas de folhas planas, geralmente, é empregado o método de inversão de fases (HABERT *et al.*, 2006).

A configuração em espiral é composta de membranas de folhas planas intercaladas com espaçadores, enroladas em um tubo perfurado. A solução escoar no sentido longitudinal e o permeado é coletado no tubo central. Esse módulo apresenta boa relação entre área filtrante e volume e possui um custo baixo. Todavia, o sistema permite baixa turbulência. É bastante flexível quanto ao número e comprimento das membranas de folhas planas, espessura e *design* do espaçador e diâmetro do

módulo, podendo-se alterar com facilidade as propriedades de filtração, como a área filtrante (PETRUS; TESSARO, 2019; NUNES; PEINEMANN, 2001). Os sólidos suspensos, presentes nas soluções a serem filtradas por módulos em espirais, precisam ser removidos para evitar obstruções (CUI; MURALIDHARA, 2010).

2.2.2 Morfologia das membranas

Ao analisar as características da seção transversal da membrana, pode-se classificar sua morfologia como densa ou porosa. Membranas porosas apresentam poros na sua estrutura que variam de 0,01 a 10 μm de diâmetro. Partículas que possuem um tamanho superior aos poros serão retidas pela membrana e as que possuem um tamanho inferior permearão por ela. Outros fatores também devem ser considerados em membranas porosas, como os efeitos estéricos e a flexibilidade das moléculas/analitos nas membranas de NF, por exemplo. As membranas caracterizadas como densas são compostas por filmes sem poros que atravessam toda a espessura da membrana. Nesse tipo de membrana, o processo de separação acontece pelo mecanismo de sorção e difusão, onde a solubilidade e difusividade são determinados pela interação entre os materiais da membrana e os componentes da alimentação (BAKER, 2012).

Ainda, conforme relatado por Habert *et al.* (2006) e Diel (2010), as membranas podem ser classificadas conforme a simetria dos poros, em isotrópicas e anisotrópicas. São nomeadas de isotrópicas ou simétricas as membranas que possuem características similares ao longo de suas espessuras e de anisotrópicas ou assimétricas aquelas que apresentam dessemelhanças. Dessa forma, membranas porosas isotrópicas exibem porosidade uniforme, enquanto as membranas porosas anisotrópicas retratam irregularidades dos poros no decorrer de suas espessuras. A Figura 2 representa a seção transversal das diferentes morfologias das membranas isotrópicas sintéticas.

Ademais, se a membrana for anisotrópica e preparada somente por um material, esta é denominada de anisotrópica integral, enquanto é classificada como anisotrópica composta a membrana anisotrópica produzida por diferentes materiais (HABERT *et al.*, 2006). A Figura 3 é uma representação da seção transversal das diferentes morfologias das membranas sintéticas anisotrópicas.

Figura 2 – Representação esquemática da seção transversal das diferentes morfologias de membranas isotrópicas sintéticas

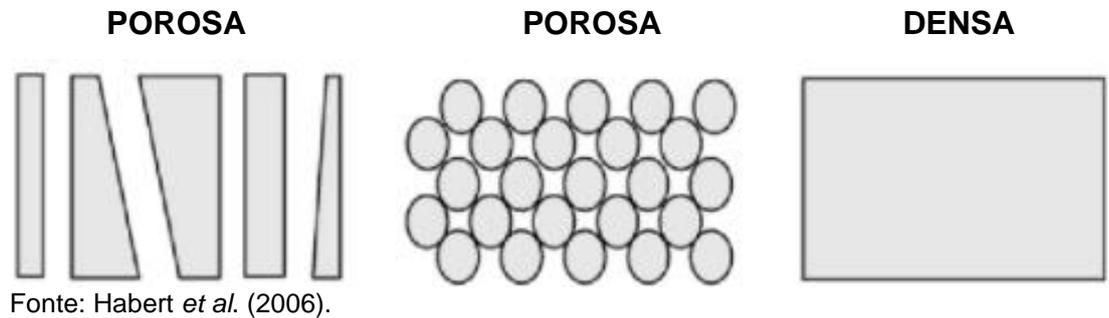
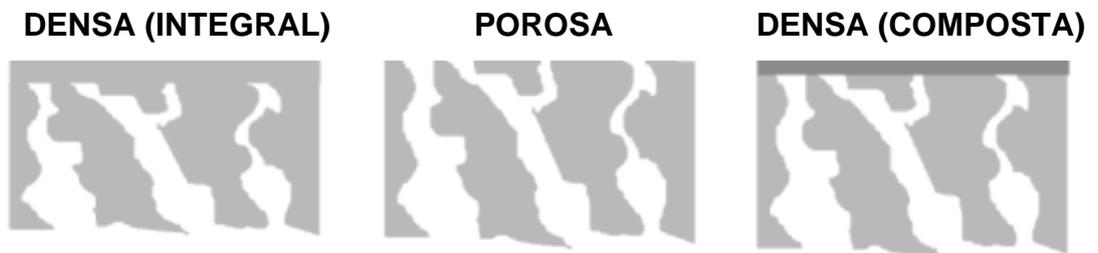


Figura 3 – Representação esquemática da seção transversal das diferentes morfologias de membranas anisotrópicas sintéticas



A morfologia das membranas irá depender de vários fatores, incluindo o método como é preparada. Nas membranas sintetizadas por inversão de fases, por exemplo, a escolha do polímero, o tipo de solvente e não-solvente empregados e a composição do banho de coagulação e da solução polimérica são fatores de extrema importância quando se trata da morfologia. Outros parâmetros, como a inserção de aditivos, a distribuição do peso molecular, a habilidade de cristalizar ou agregar, a temperatura da solução polimérica e do banho de coagulação, também podem modificar a morfologia das membranas (MULDER, 1996; BAKER, 2012).

2.3 SÍNTESE DE MEMBRANAS

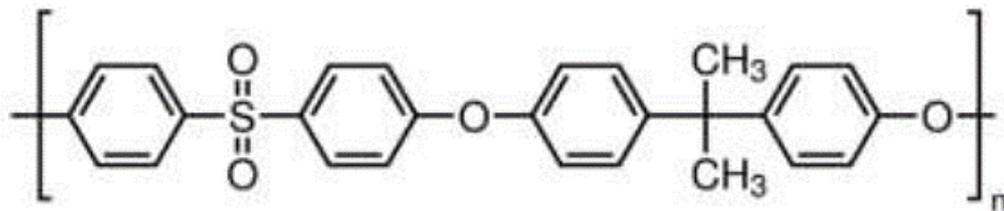
2.3.1 Materiais empregados na síntese de membranas

Diversos materiais podem ser empregados para produzir membranas. As membranas podem ser classificadas como orgânicas ou inorgânicas. Membranas orgânicas geralmente são preparadas a partir de materiais poliméricos puros ou

misturados com outros polímeros, podendo ser incorporadas de aditivos (CHERYAN, 1998; BAKER, 2012). Conforme Cui e Muralidhara (2010), os polímeros mais aplicados para o desenvolvimento de membranas são a poliamida (PA), a polisulfona (PSU), a polietersulfona, o polipropileno, o acetato de celulose e o fluoreto de polivinilideno (PVDF).

A PSU é um polímero termoplástico amorfo, duro, rígido e resistente, conhecido por possuir alto desempenho em suas aplicações. Sua cadeia, ilustrada na Figura 4, é composta por grupos sulfona, arila e éter. É caracterizada pela alta resistência mecânica, alta dureza e boas resistências térmicas e oxidativas (ARAUJO, 2021; TRENTIN, 2017).

Figura 4 – Estrutura molecular do monômero da polisulfona



Fonte: Araujo (2021).

As membranas inorgânicas, sintetizadas por meio de materiais metálicos ou cerâmicos, por exemplo, despertaram interesse recentemente por possuírem maior vida útil e facilidade de manutenção. Contudo, seus custos de produção são mais elevados do que as membranas poliméricas e, para determinadas aplicações em escala industrial, tornam-se tecnicamente e economicamente inviáveis (HABERT *et al.*, 2006). Ademais, o método de produção dessas membranas também é uma dificuldade enfrentada por, geralmente, envolver altas temperaturas.

Por possuírem propriedades específicas, o material a ser empregado para a preparação das membranas depende das aplicações desejadas e das condições em que serão operadas, já que influenciará no fluxo do permeado, na seletividade e na morfologia das membranas. Para uma melhor eficiência, a escolha dos materiais necessita ponderar, dentre outros fatores, as propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas, resistência mecânica, química e térmica, vida útil e os custos para a confecção e manutenção das membranas (CHERYAN, 1998; HABERT *et al.*, 2006).

Existem diversas formas de preparação de membranas orgânicas, como o estiramento e a inversão de fases, e de membranas inorgânicas, como a sinterização.

A técnica mais difundida atualmente para a síntese de membranas poliméricas é a inversão de fases (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006).

2.3.2 Sinterização

O método por sinterização é adotado para sintetizar membranas inorgânicas. O procedimento consiste em comprimir as pequenas partículas e sinterizar, que é efetuado a altas temperaturas (em torno de 1.200 °C). Os interstícios entre os grãos sinterizados caracterizam os poros da membrana. Assim, o tamanho dos grãos interfere diretamente na porosidade já que, quanto menor eles forem, menores são os interstícios e, conseqüentemente, menores os poros da membrana. A morfologia que predomina nesse processo é assimétrica (PETRUS; TESSARO, 2019). O tamanho das partículas e o perfil de sinterização abrangendo a temperatura e as taxas de aquecimento e resfriamento, por exemplo, atuam diretamente no tamanho dos poros e na porosidade da maior parte das membranas preparadas por esse método (WU *et al.*, 2013).

2.3.3 Estiramento

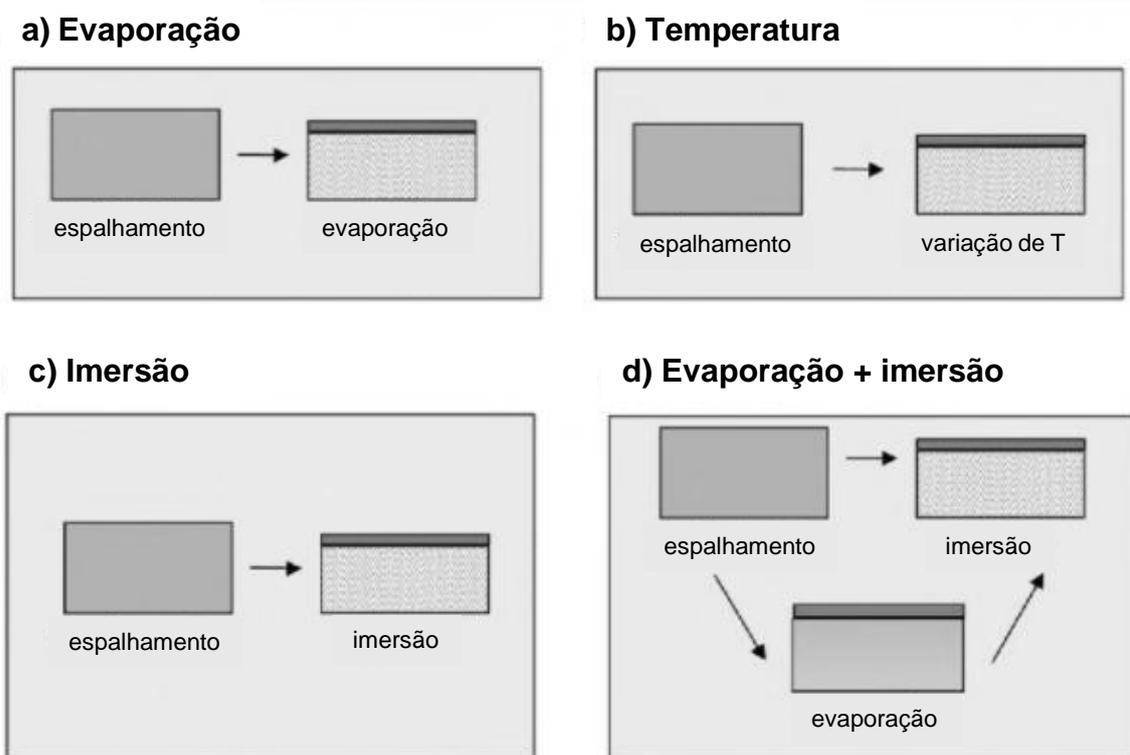
Membranas preparadas por estiramento, geralmente do tipo microporoso simétrico, possuem porosidade mais alta do que as produzidas por sinterização. Nesse método, é utilizado um material polimérico semicristalino, como o polietileno e o polipropileno, para formar filmes isotrópicos densos extrudados. Esses filmes são esticados perpendicularmente no sentido da extrusão até a formação dos poros, que compreendem entre 0,1 e 3,0 µm (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006).

2.3.4 Inversão de fases

A síntese de membranas pelo método de inversão de fases compreende a transformação de uma solução polimérica, previamente homogeneizada, para o estado sólido de maneira controlada. O controle pode ser realizado por meio da mudança de temperatura, pela imersão da solução em um banho com um não-solvente (processo úmido) ou pela exposição à atmosfera com um não-solvente (processo seco) (NUNES; PEINEMANN, 2001; MULDER, 1996; CHERYAN, 1998).

Segundo Wijmans *et al.* (1982), a inversão de fase acontece quando uma solução polimérica homogênea reage com um não-solvente e/ou um solvente. As membranas obtidas pelo processo de inversão de fases são sintetizadas por precipitação. Existem diversas técnicas que podem ser aplicadas para essa finalidade, como a precipitação pela evaporação do solvente, precipitação por evaporação controlada, precipitação térmica, precipitação da fase de vapor e precipitação por imersão, sendo esse último o mais empregado (HABERT *et al.*, 2006; MULDER, 1996). A Figura 5 esquematiza, de forma resumida, os métodos de síntese de membranas por inversão de fases.

Figura 5 – Métodos de indução de separação de fases em membranas poliméricas produzidas pelo método de inversão de fases



Fonte: Habert *et al.* (2006).

A solução polimérica, designada como pré-membrana, é preparada utilizando uma concentração que varia entre 15 e 20 g de polímero para cada 100 g de solvente. O tipo de solvente depende do polímero, da morfologia que se deseja obter e da aplicação futura da membrana. Para a síntese de membranas de folha plana, essa mistura viscosa comumente é disposta e espalhada sobre um suporte. O suporte geralmente é feito de fibras de poliéster sintetizadas e calandradas e é operado com

o intuito de aumentar a resistência mecânica, facilitar o manuseio e reduzir a espessura de espalhamento da solução (PETRUS; TESSARO, 2019; HABERT *et al.*, 2006).

Parâmetros como o polímero utilizado, sua concentração, composição e temperatura da solução polimérica, os aditivos e solventes empregados e a composição e temperatura do banho de coagulação, como no caso de precipitação por imersão, irão interferir e definir as propriedades das membranas (PETRUS; TESSARO, 2019).

2.3.4.1 Precipitação por imersão

O método de precipitação por imersão baseia-se na imersão da solução polimérica em um banho com não-solvente, caracterizado como processo úmido, resultando na separação de fases pela troca ocorrida entre o solvente e o não-solvente. A fase que concentra os polímeros designa a matriz porosa, enquanto a fase pobre em polímeros forma os poros. Em geral, as membranas porosas sintetizadas por esse método apresentam morfologia assimétrica, com uma camada seletiva suportada por uma subcamada porosa (WIJMANS *et al.*, 1982; NUNES; PEINEMANN, 2001).

Nesse método, geralmente a solução polimérica é espalhada sobre um suporte. Em seguida, o filme polimérico pode ser exposto por um período à atmosfera para que aconteça a evaporação do solvente e, após, o sistema é mergulhado no banho de não-solvente. Normalmente, é empregado água pura ou adicionada de algum não-solvente, de forma que os aditivos são utilizados com o propósito de controlar a cinética de coagulação. Feito isso, é realizada a lavagem da membrana para retirar todo o solvente. As membranas são secas à temperatura ambiente ou conservadas em soluções adequadas (PETRUS; TESSARO, 2019; HABERT *et al.*, 2006).

2.3.4.2 Precipitação da fase de vapor

De acordo com Wijmans *et al.* (1982), a precipitação da fase de vapor é empregada para sintetizar membranas microporosas simétricas. O método consiste em dispor o filme preparado com a solução polimérica numa atmosfera de vapor,

constituída por um não-solvente e saturado com solvente, para não evaporar o solvente do filme. Dessa forma, o não-solvente penetra no filme, formando a membrana (MULDER, 1996).

2.3.4.3 Precipitação pela evaporação do solvente

Na precipitação pela evaporação do solvente, de forma geral, a solução polimérica espalhada sobre o suporte é disposta em uma câmara com atmosfera e temperatura controladas. A membrana é formada pela evaporação do solvente e pela absorção de um não-solvente pelo polímero, sendo que o aumento da concentração de polímero e a presença de um não-solvente causam a precipitação. Para otimizar o processo, pode-se adicionar um não-solvente com pressão de vapor mais baixa que a do solvente na solução polimérica. A evaporação dos residuais, que contemplam solventes e não-solventes, é realizado em outra câmara (HABERT *et al.*, 2006).

Esse é o método mais simples de inversão de fases. O suporte em que a solução polimérica é espalhada pode ser poroso, feitos com fibras de poliéster, por exemplo, ou nanoporoso, feitos a partir de metal, vidro ou polímeros. Dessa maneira, também é possível sintetizar membranas densas homogêneas (MULDER, 1996).

2.3.4.4 Precipitação por evaporação controlada

A precipitação por evaporação controlada acontece pela mistura de um polímero com um solvente e com um não-solvente e, diferentemente do método anterior, a evaporação acontece com enfoque nas suas respectivas volatilidades. No processo, a concentração do solvente diminui devido a sua maior volatilidade, concentrando a composição da mistura em não-solvente e polímero. O método resulta na síntese de membranas densas (MULDER, 1996).

2.3.4.5 Precipitação térmica

No método de inversão de fases que envolve a precipitação térmica é utilizado um solvente de baixo peso molecular, submetido a altas temperaturas, e de um não-solvente, a baixas temperaturas. Esse processo é indicado para os polímeros de baixa solubilidade, como o polipropileno, mas pode ser efetuado com uma grande variedade

de polímeros. A partir desse método é formada uma estrutura microporosa isotrópica (NUNES; PEINEMANN, 2001). Conforme Mulder (1996), esse método é aplicado para produzir membranas de microfiltração.

2.3.5 Pós-tratamento

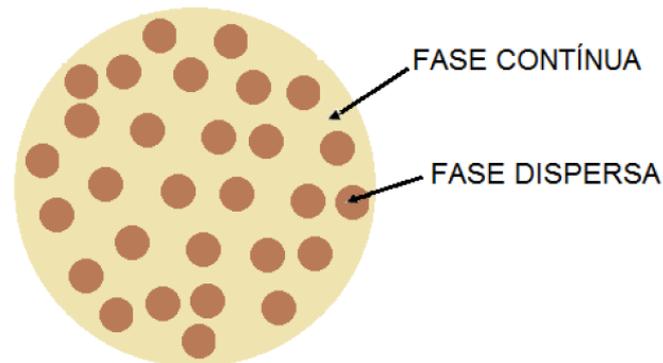
Quando necessário, as membranas podem ser submetidas a processos de pós-tratamento. Dentre estes, pode-se citar a oxidação química, tratamento com plasma ou inserção de grupos iônicos. As membranas são submetidas a esses métodos para efetuar a modificação superficial de membranas densas para melhorar a solubilidade e/ou taxa de sorção ou para modificar quimicamente a sua estrutura porosa, fazendo com que desenvolvam propriedades melhores de fluxo e seletividade. Também pode-se sintetizar membranas com morfologias e padrões específicos, como as utilizadas nas indústrias farmacêuticas (PETRUS; TESSARO, 2019; NUNES; PEINEMANN, 2001).

2.4 MEMBRANAS HÍBRIDAS

As membranas possuem algumas limitações quando são operadas em temperaturas e pressões moderadas. Nessas condições, de forma geral, quando a seletividade da membrana aumenta, existe um decréscimo do fluxo transmembrana, sendo que o inverso também é válido. Membranas sintetizadas com zeólitas e sílicas, por exemplo, são mais seletivas do que as membranas poliméricas. Essas membranas são comumente aplicadas em escalas laboratoriais devido ao seu custo (MAINI, 2018; ALFAIA, 2015).

Assim, para elevar a eficiência de membranas poliméricas aplicadas em grande escala, são sintetizadas as membranas híbridas. As membranas híbridas são formadas por polímeros (fase contínua) acrescidos de aditivos (fase dispersa), como ilustrado na Figura 6. Quando o conceito de membranas híbridas surgiu, a ideia de incorporar aditivos em matrizes poliméricas com o intuito de alterar a seletividade dos polímeros em estado estacionário não era totalmente aceita (NUNES; PEINEMANN, 2001).

Figura 6 – Esquemática da composição de membranas híbridas



Fonte: Alfaia (2015).

Nas membranas híbridas, a concentração dos aditivos incrementados, o tipo de polímero e a carga do material empregado interferem no desempenho das membranas, já que a morfologia também é modificada. Ainda, pode ocorrer a incompatibilidade entre o aditivo com o polímero (MAINI, 2018).

De acordo com Rodrigues (2013), os polímeros mais utilizados para a preparação de membranas híbridas são a PSU, acetato de polivinila, polidimetilsiloxano, ácido polilático, PA, polieteramida, entre outros.

O uso de aditivos visa, principalmente, melhorar a permeabilidade e a seletividade das membranas, além de também ter efeito sobre as propriedades térmicas, químicas e mecânicas das membranas híbridas frente às produzidas apenas com o polímero. Ademais, os aditivos são empregados em membranas com a finalidade de aprimorar as propriedades de transporte e aumentar a sua vida útil (SILVA *et al.*, 2016). O grafeno vem sendo estudado como potencial aditivo na síntese de membranas híbridas com esses mesmos propósitos, porém algumas dificuldades vêm sendo encontradas ao dispersar e homogeneizar o material sobre a matriz polimérica. A aglomeração dos aditivos pode vir a causar efeitos negativos sobre o desempenho das membranas (LYU *et al.*, 2018; SILVA, 2019).

2.5 GRAFENO

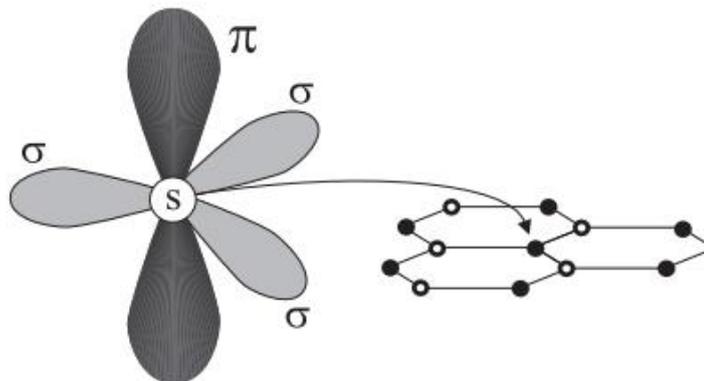
Muitos materiais têm carbono em sua composição. Devido aos diferentes arranjos entre seus átomos, esse elemento químico pode apresentar estruturas distintas, como o diamante e o grafite. O grafeno, que também é um alótropo do carbono, caracterizado como um nanomaterial, possui distintas propriedades

químicas e físicas. Pode ser aplicado em diferentes áreas, como na produção de supercapacitores, nanoeletrônicos e na nanomedicina, entre outras aplicações. O grafeno possui características excelentes em vários segmentos, que englobam desde propriedades térmicas e ópticas até mecânicas e eletrônicas. Quando equiparado com o cobre, a condutividade térmica do grafeno é 10 vezes superior e a resistência à ruptura pode ser até 100 vezes superior à do aço (BARIN, 2014; CORDEIRO, 2018).

P. R. Wallace começou a estudar as propriedades do grafeno em 1946 e foi o primeiro a mencionar sobre a estrutura de bandas de grafite/grafeno. Contudo, a primeira obtenção do grafeno foi por meio da esfoliação de uma folha de grafite, realizada somente em 2004, por Andre K. Geim e Konstantin S. Novoselov. A inovação levou seus autores a ganharem o Prêmio Nobel de Física em 2010 e mostrou que era possível estabilizar um material com apenas um átomo de espessura (GUASSI, 2015; BARIN, 2014).

A estrutura do grafeno é definida como uma monocamada bidimensional, arranjada em forma de hexágonos. Os átomos de carbono apresentam hibridização sp^2 entre um orbital s e dois orbitais p, originando uma estrutura trigonal planar. Essa hibridização permite que aconteça três ligações σ e uma ligação π . A estrutura eletrônica de um átomo de carbono com hibridização sp^2 e a estrutura hexagonal da folha de grafeno estão ilustradas na Figura 7.

Figura 7 – Configuração dos orbitais eletrônicos de um átomo de carbono com hibridização sp^2 e disposição hexagonal dos átomos em uma folha de grafeno.



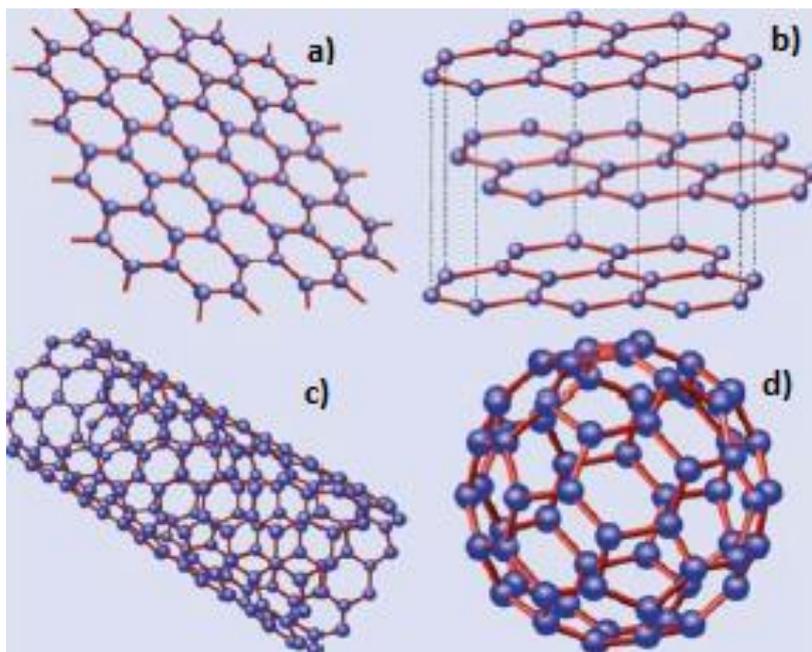
Fonte: Cançado (2006).

As ligações σ são as responsáveis pelo formato hexagonal e os átomos que formam essa ligação estão distanciados por 1,42 Å, formando um ângulo de 120° (CASTRO NETO *et al.*, 2009; ANTONIAZZI, 2020). A ligação π é formada por um

orbital $2p_z$, perpendicular ao plano do grafeno. As propriedades ópticas e elétricas do grafeno são reflexos das ligações π , enquanto as ligações σ estão condicionadas às propriedades mecânicas do material (BARIN, 2014; ANTONIAZZI, 2020).

Alguns alótropos do carbono estão ilustrados na Figura 8. A Figura 8(a) representa a estrutura convencional do grafeno, composto por átomos de carbono em formato hexagonal. O grafite, uma das matérias-primas para a obtenção do grafeno, é um alótropo tridimensional de carbono. Como demonstrado pela Figura 8(b), o grafite é composto por camadas de grafeno, que são unidas por forças de Van der Waals. O grafeno pode ser representado em diferentes estruturas, como em nanotubos e nanofolhas, por exemplo (CASTRO NETO *et al.*, 2009; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Os nanotubos de carbono ou de grafeno, representados pela Figura 8(c), possuem estrutura hexagonal unidimensional. São folhas de grafeno enrolados em formato cilíndrico em uma dada direção, de forma que as ligações de carbono sejam mantidas. O diâmetro dos tubos é em escala nanométrica e o comprimento dos nanotubos pode variar de milímetros até vários centímetros. Os fulerenos, ilustrados pela Figura 8(d), são formados por arranjos pentagonais, resultando em curvaturas na estrutura. São átomos de carbono ligados em formato de esfera (CASTRO NETO *et al.*, 2009; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Figura 8 – Diferentes representações do grafeno



Nota: estruturas de (a) grafeno, (b) grafite, (c) nanotubos de carbono e (d) fulerenos.
Fonte: Adaptado de Castro Neto *et al.* (2009).

O grafeno pode ser aplicado em vários produtos e processos, visto que suas propriedades são interessantes em diversos segmentos. Em compósitos, por exemplo, pequenas quantidades de nanotubos de grafeno em polímeros conferem uma maior resistência mecânica e química e a melhora das propriedades térmicas, como a condutividade (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

A obtenção do grafeno pode ser resumida a dois principais métodos. O primeiro consiste na separação das camadas empilhadas de grafite e o segundo na síntese desse material a partir de moléculas de carbono simples, como do metano. Para a aplicação em nanocompósitos poliméricos costuma-se utilizar o grafeno proveniente do grafite, já que sua produção tem um custo menor e um rendimento elevado quando comparado ao método de síntese (MARASCHIN, 2016). Alguns meios para a obtenção do grafeno estão elencados no Quadro 3.

Quadro 3 – Métodos de obtenção do grafeno

(continua)

Método de preparo	Materiais de partida	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação mecânica	<i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i> (HOPG)	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento
Crescimento epitaxial sobre Silicon Carbide (SiC)	4H-/6H – <i>Silicon Carbide</i> (SiC) wafer	Produção em larga escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento
Crescimento epitaxial - Chemical Vapor Deposition (CVD)	Hidrocarbonetos (tal como CH ₄)	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro

(conclusão)

Método de preparo	Materiais de partida	Vantagens	Desvantagens
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Direto, simples, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento

Fonte: Adaptado de Segundo e Vilar (2017).

O grafeno ainda pode ser oxidado, resultando no óxido de grafeno e, posteriormente reduzido, formando o óxido de grafeno reduzido. Os diferentes meios de oxidação e a utilização de diferentes grafites de partida, por exemplo, são fatores que influenciam na variedade de aplicações que podem ser obtidas tendo como base esse composto (MARASCHIN, 2016).

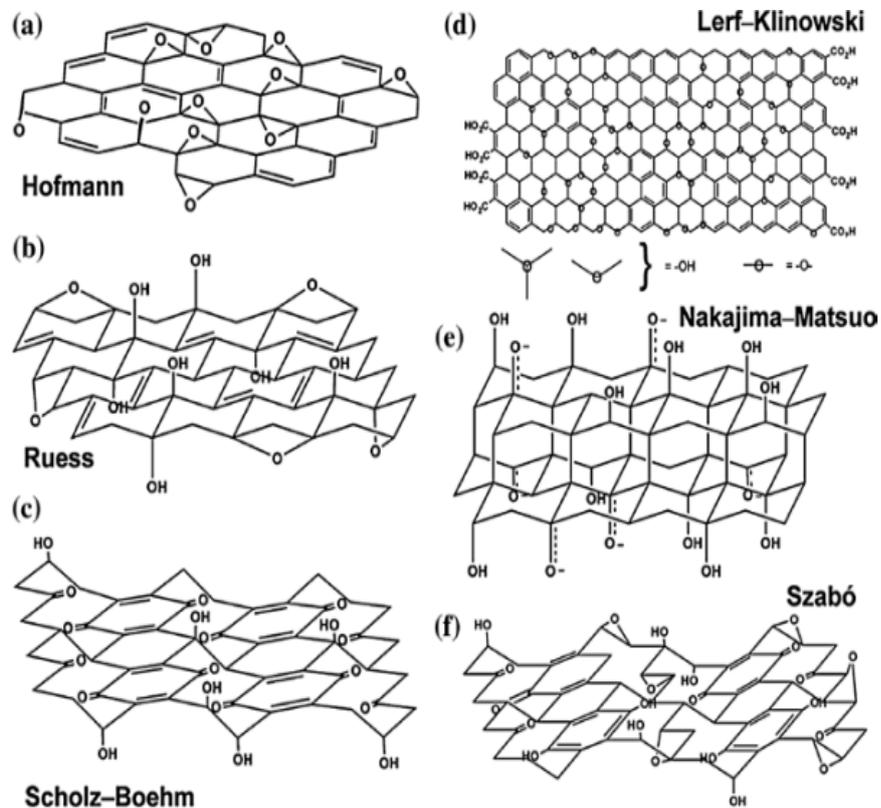
Embora o grafeno apresente várias propriedades que possibilitam diversas aplicações, esse material também possui algumas características que limitam o seu emprego, como a baixa solubilidade em água. Contudo, a utilização dos materiais derivados do grafeno é uma alternativa interessante. O óxido de grafeno possui grupos funcionais oxigenados polares na sua estrutura, que tornam o material altamente hidrofílico e formam locais reativos na molécula, permitindo a modificação química e a funcionalização do material. Porém, em algumas aplicações, a presença desses grupos funcionais pode ser desvantajosa, como acabar tornando o material em um isolante elétrico. Dessa forma, o óxido de grafeno reduzido é uma alternativa já que existe a possibilidade de possuir alguns poucos grupos funcionais na sua estrutura, que podem facilitar tanto a sua dispersão quanto seu desempenho elétrico. Ademais, suas propriedades se assemelham às do grafeno (RAZAQ *et al.*, 2022).

2.5.1 Óxido de grafeno

De acordo com Zhao, Liu e Li (2015), o óxido de grafeno é caracterizado como sendo uma monocamada bidimensional isolada do óxido de grafite. Diferentemente do grafeno, o óxido de grafeno possui agrupamentos funcionais derivados do processo de oxidação, que podem modificar as suas propriedades e fazer com que apresente várias formas estruturais.

Os principais grupos funcionais presentes no óxido de grafeno são grupos carbonila, carboxila, epóxido e hidroxila, sendo que a maior estabilidade da molécula de óxido de grafeno é alcançada, de forma geral, na presença de grupos epóxido e hidroxila. As condições em que a reação química ocorre, o método de obtenção escolhido para sintetizar o óxido de grafeno e o grau de oxidação implicam diretamente na sua estrutura (CORDEIRO, 2018). Vários modelos da representação estrutural do óxido de grafeno foram desenvolvidos ao longo dos anos, como ilustra a Figura 9.

Figura 9 – Modelos estruturais propostos para o óxido de grafeno



Nota: estrutura do óxido de grafeno obtida pelo método de (a) Hofmann, (b) Ruess, (c) Scholz-Boehm, (d) Lerf-Klinowski, (e) Nakajima-Matsuo e (f) Szabó.
 Fonte: Zhao, Liu e Li (2015).

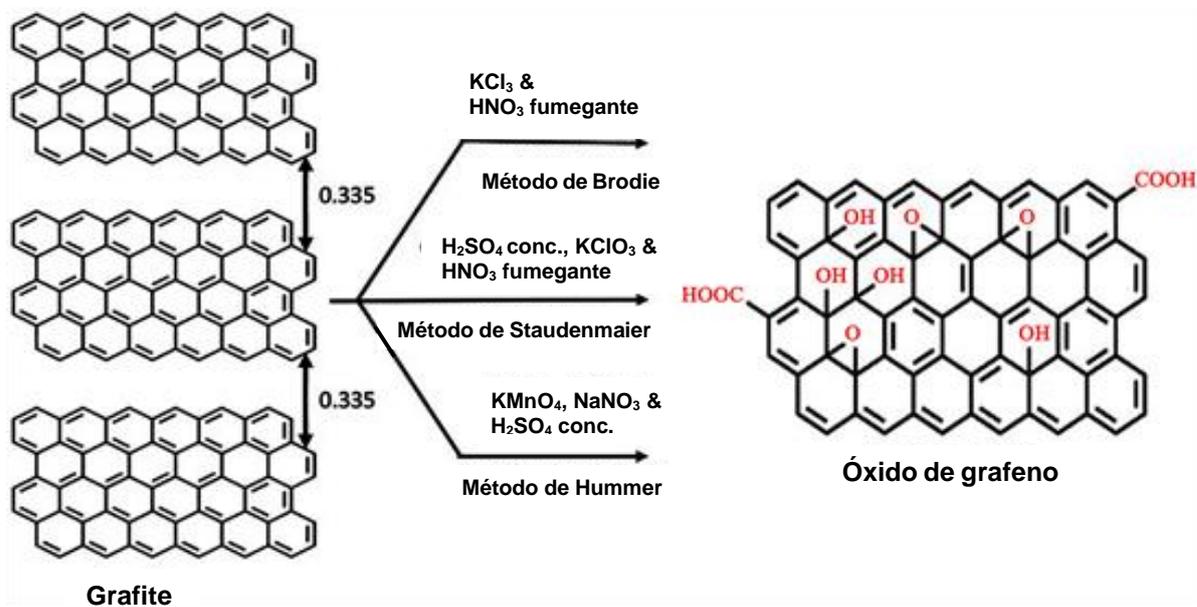
As propriedades térmicas, ópticas e mecânicas do óxido de grafeno são semelhantes às do grafeno. Devido às reações das ligações π que acontecem no processo oxidativo, o óxido de grafeno acaba se tornando um mau condutor elétrico. Contudo, as suas propriedades são ajustáveis em virtude dos diversos grupos funcionais que podem ser inseridos na sua estrutura (ZHAO; LIU; LI, 2015; CARVALHO, 2016). Em relação ao grafeno, o óxido de grafeno é mais solúvel e mais

estável em meio aquoso, o que pode favorecer a sua aplicação, principalmente em polímeros. Ademais, o óxido de grafeno ainda possui propriedades antibacterianas e *antifouling* (WICK *et al.*, 2014; BAKSHI *et al.*, 2021).

Com relação às propriedades ópticas do óxido de grafeno, os filmes formados por esse material podem exibir semitransparência ou alta transparência, variando conforme as especificações. A transparência óptica do filme está inversamente relacionada com sua espessura (ZHAO; LIU; LI, 2015).

Diversos métodos têm sido abordados para desenvolver o óxido de grafeno. Os métodos mais comuns são o de Brodie, de Staudenmaier e o de Hummer, que consistem na oxidação do grafite em vários níveis. A Figura 10 mostra um diagrama esquemático dos principais métodos utilizados na síntese de óxido de grafeno partindo do grafite.

Figura 10 – Esquema da síntese de óxido de grafeno por oxidação química usando os métodos de Brodie, Staudenmaier e Hummer



Fonte: Adetayo e Runsewe (2019).

O método Hummer é um dos mais utilizados para sintetizar óxido de grafite e, posteriormente, óxido de grafeno, proporcionando um rendimento superior aos outros métodos (LYU *et al.*, 2018). A metodologia consiste em utilizar uma mistura oxidante de permanganato de potássio, ácido sulfúrico e nitrato de sódio, de forma que o óxido de manganês (VII) (produto intermediário) é o oxidante principal (HUMMERS; OFFMAN, 1958).

O método de Staudenmaier também é bastante utilizado na obtenção do óxido de grafite. Nesse método é utilizado clorato de potássio e ácidos nítrico e sulfúrico concentrados. Durante o processo de oxidação, o clorato de potássio necessita ser adicionado diversas vezes à mistura, com o intuito de manter uma alta concentração do agente oxidante em meio ácido (OLIVEIRA, 2019).

O óxido de grafite proveniente desses métodos geralmente é disperso em solução polar, para que ocorra a interação com o solvente, resultando na separação das folhas e na obtenção do óxido de grafeno (OLIVEIRA, 2019). Diversos métodos são utilizados para esse propósito, como realizar esfoliações mecânicas ou térmicas, partindo do óxido de grafite já obtido. A esfoliação mecânica, como tratar o óxido de grafite em banho ultrassom, ou em meio orgânico polar, é bastante utilizada. O óxido de grafeno ainda pode ser preparado pela agitação mecânica em água. A junção desses dois mecanismos permite a obtenção em maior escala de óxido de grafeno. Geralmente, na esfoliação térmica, os grupos funcionais que contêm oxigênio são decompostos em gases já que, nesse método, para ocorrer a esfoliação a taxa de decomposição dos grupos funcionais deve ser superior à taxa de difusão dos gases liberados (ZHAO; LIU; LI, 2015; SALOMÃO, 2015).

2.5.2 Óxido de grafeno reduzido

Após a sua obtenção, o óxido de grafeno pode ser submetido a um processo de redução, resultando na formação do óxido de grafeno reduzido. Esse processo é usualmente utilizado para remover os grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno, com o intuito de se obter a forma original mais próxima ao grafeno e deixar suas propriedades mais semelhantes a esse material, como alta resistência, flexibilidade e propriedades elétricas e térmicas (OLIVEIRA, 2020).

De acordo com Pei e Cheng (2012), o processo de redução do óxido de grafeno pode ser feito *via* redução química ou térmica e são subdivididos conforme o Quadro 4.

Quadro 4 – Rotas de redução para obtenção do óxido de grafeno reduzido

Rotas de Redução	
Térmica	Química
Recozimento térmico	Reagentes químicos
Micro-ondas e fotorredução	Fotocatálise
	Eletroquímica
	Solvotérmica

Fonte: Pei e Cheng (2012).

O recozimento térmico é proveniente do aquecimento rápido do óxido de grafeno, dentro de um tubo de quartzo, com taxas superiores a $2000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Esse método possui a vantagem de reduzir e esfoliar simultaneamente a amostra. O método por micro-ondas e fotorredução é um meio alternativo de redução térmica e costuma ser realizado em fornos convencionais, aquecendo a amostra homogeneamente e, após, pode ser empregada uma lâmpada de xenônio para a etapa de fotorredução (OLIVEIRA, 2020).

A redução química por reagentes químicos consiste, basicamente, no emprego de agentes redutores, como a hidrazina e o boro-hidreto de sódio, à temperatura ambiente ou com aquecimento moderado (MARASCHIN, 2016). A fotocatálise implica na utilização de óxido de titânio como catalisador na reação com óxido de grafeno, reduzindo os grupos funcionais. Já a redução eletroquímica é causada pela troca de elétrons entre o óxido de grafeno e os eletrodos. E, diferentemente, a redução solvotérmica acontece pela dispersão e aquecimento do óxido de grafeno, onde a desoxigenação do material utiliza temperatura e pressão controladas (OLIVEIRA, 2020; PEI; CHENG, 2012).

A obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir da redução térmica pode ser considerada mais vantajosa, visto que não há necessidade de purificação e não utiliza solvente. Ainda, esse tipo de redução pode facilitar a interação do material com polímero, já que se pode manter na estrutura pequenas frações dos grupos funcionais provenientes do processo de oxidação (BOTAS, 2013; CHUA, 2014; MCALLISTER, 2007).

2.6 APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

Materiais bidimensionais possuem uma estrutura atômica, natureza robusta e com alta resistência mecânica. Como o grafeno apresenta propriedades físicas e químicas interessantes, estudos visando a implementação desse material e de seus derivados em processos de separação por membranas, principalmente sintetizadas com materiais poliméricos, estão sendo desenvolvidos.

Diversos estudos empregam o óxido de grafeno na produção de membranas híbridas. De acordo com Lyu *et al.* (2018), as membranas com base de óxido de grafeno apresentam nanoporos em sua estrutura e a presença de grupos oxigenados confere hidrofiliabilidade à membrana. No entanto, no óxido de grafeno também existem regiões não oxidadas, que são hidrofóbicas. Portanto, o óxido de grafeno pode ser considerado um material anfifílico.

Ren *et al.* (2015), avaliou as características de membranas híbridas de poli(óxido de etileno-b-amida-6) com óxido de grafeno, nas concentrações de 1,0 a 3,6 mg.L⁻¹ para um processo de permeação de gases. As membranas compostas com 3,85 % v/v de óxido de grafeno tiveram um aumento no módulo de elasticidade de 56 % e diminuição da deformação na ruptura em 98 %, além de um aumento no grau de cristalinidade – visto que a intensidade do pico de difração em $2\theta = 24^\circ$ foi maior do que o obtido pela membrana original, utilizando um difratômetro de raios X.

A pesquisa desenvolvida por He *et al.* (2015) envolveu a síntese de membranas compósitas de PA, adicionadas de nanofolhas de óxido de grafeno nas concentrações de 0,005, 0,03, 0,06, 0,12 e 0,30 % m/m, para a dessalinização da água do mar. Houve o aumento da hidrofiliabilidade das membranas com o aumento da concentração de óxido de grafeno – o ângulo de contato diminuiu de 68° para 57° , respectivamente, para concentrações de aditivos de 0,06 a 0,30 % m/m. Conseqüentemente, houve a diminuição da energia superficial das membranas híbridas quando comparadas às sem aditivos. A inserção do óxido de grafeno também provocou um aumento do fluxo de água (que variou de 13 a 80 %, em todas as membranas incrementadas de aditivos) quando comparado com as membranas de PA, sem afetar a seletividade do sal (NaCl). Ainda, foi concluído que as membranas híbridas desempenharam uma atividade antimicrobiana superior (de

aproximadamente 2,6 vezes maior quando comparadas às membranas de PA) considerando, assim, o óxido de grafeno como um potencial material *antifouling*.

Silva (2019) abordou em seu estudo a implementação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido em nanocompósitos de poliuretano em membranas para permeação de gases e em recobrimento do aço. Para as amostras com grafeno, foi utilizada a concentração de 0,5 % m/m desse material. O solvente utilizado na preparação das membranas foi o tetrahidrofurano e foram utilizados os gases nitrogênio e dióxido de carbono para realizar o experimento. Foi constatado que as membranas produzidas com óxido de grafeno e a sua forma reduzida apresentaram menor permeabilidade para ambos os gases do que as membranas de poliuretano puro. Ademais, membranas com a adição de óxido de grafeno reduzido demonstraram um aumento de 11 % na seletividade em relação às membranas produzidas com o polímero puro. Já as membranas com a adição de óxido de grafeno não apresentaram melhora significativa quanto a seletividade.

A atividade antibacteriana de grafite, óxido de grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido foi avaliada no estudo de Liu *et al.* (2011) com a bactéria *Escherichia coli*. Como resultado, observou-se que o óxido de grafeno apresentou a maior atividade antibacteriana (percentual de inativação celular de $69,3 \pm 6,1$ %), seguido pelo óxido de grafeno reduzido ($45,9 \pm 4,8$ %), grafite ($26,1 \pm 4,8$ %) e óxido de grafite ($15,0 \pm 3,7$ %), sob a mesma concentração de dispersão ($400 \mu\text{g.mL}^{-1}$). Zheng *et al.* (2019) adicionaram óxido de grafeno reduzido (1 mg.mL^{-1} de solvente) ao compósito polimérico de nanofibra e obtiveram uma melhora nas propriedades elétricas e mecânicas do material, como o aumento da condutividade elétrica e, conseqüentemente, a diminuição da resistência elétrica e o aumento da resistência à tração (acima de 67 %).

Dessa forma, como os estudos relatam resultados promissores quanto ao emprego de derivados do grafeno incorporados em membranas híbridas, nesse trabalho, o efeito da adição de óxido de grafeno e de óxido de grafeno reduzido sobre as propriedades das membranas de polisulfona foram avaliados e comparados entre si.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

A base das membranas foi desenvolvida utilizando a polisulfona comercial (PSU) como polímero (CAS: 25135-51-7), fornecido pela Sigma-Aldrich, produzida no Brasil, na forma de *pellet*, com massa molar média (M_w) de 35.000 g.mol⁻¹.

O clorofórmio (CHCl₃), com pureza de 99,8 %, foi o solvente empregado para a preparação das soluções e das membranas, fornecido pela Cinética Reagentes e Soluções. Água destilada foi utilizada como não-solvente no banho de coagulação.

Ainda, com o intuito de melhorar as propriedades das membranas, foram incorporados óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido como aditivos na matriz polimérica. A granulometria desses materiais não foi padronizada. O óxido de grafeno (OG) e o óxido de grafeno reduzido (OGR) utilizados foram preparados a partir do método de Staudenmaier, produzidos no Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR), situado na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). O recozimento térmico foi o processo empregado para reduzir o OG, removendo os grupos funcionais oxigenados (HERRERA-ALONSO *et al.*, 2007).

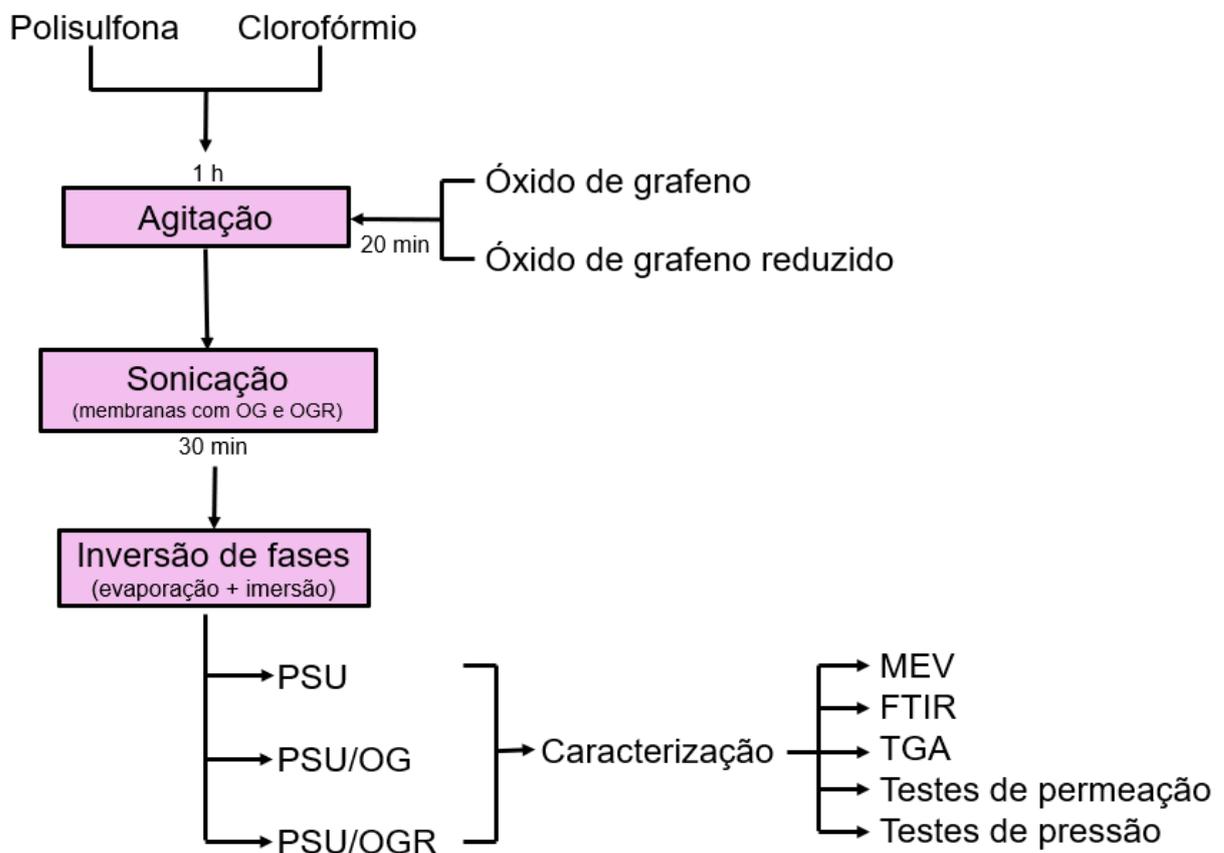
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese das membranas

As membranas de folha plana foram preparadas a partir de soluções com 18 % (m/v) de PSU em clorofórmio, sendo que a solução foi submetida à agitação com agitador magnético a aproximadamente 900 rpm, por 1 h a uma temperatura de 25±2 °C. Para a síntese das membranas incorporadas com os derivados de grafeno, foram adicionadas concentrações de 0,5 % m/m de OG e de OGR em relação à massa de PSU nas soluções poliméricas. Após os aditivos terem sido incorporados, as soluções poliméricas foram agitadas por mais 20 min e, em seguida, sonicadas por 30 min à temperatura ambiente, com a frequência de 40 kHz, com o intuito de evitar a agregação das partículas, fenômeno este que, se ocorrer, pode prejudicar o desempenho das membranas produzidas.

A solução foi espalhada sobre um suporte de vidro com auxílio de uma faca de espalhamento de aço inoxidável, mantendo a espessura aproximada de 0,3 mm entre a faca e o suporte. A técnica empregada para a síntese das membranas foi a inversão de fases pela evaporação do solvente, seguido pela imersão dos filmes resultantes em um banho de coagulação utilizando água destilada como não-solvente, à temperatura ambiente (FAVERO, 2014). Um esquema simplificado do processo de produção das membranas está demonstrado pela Figura 11.

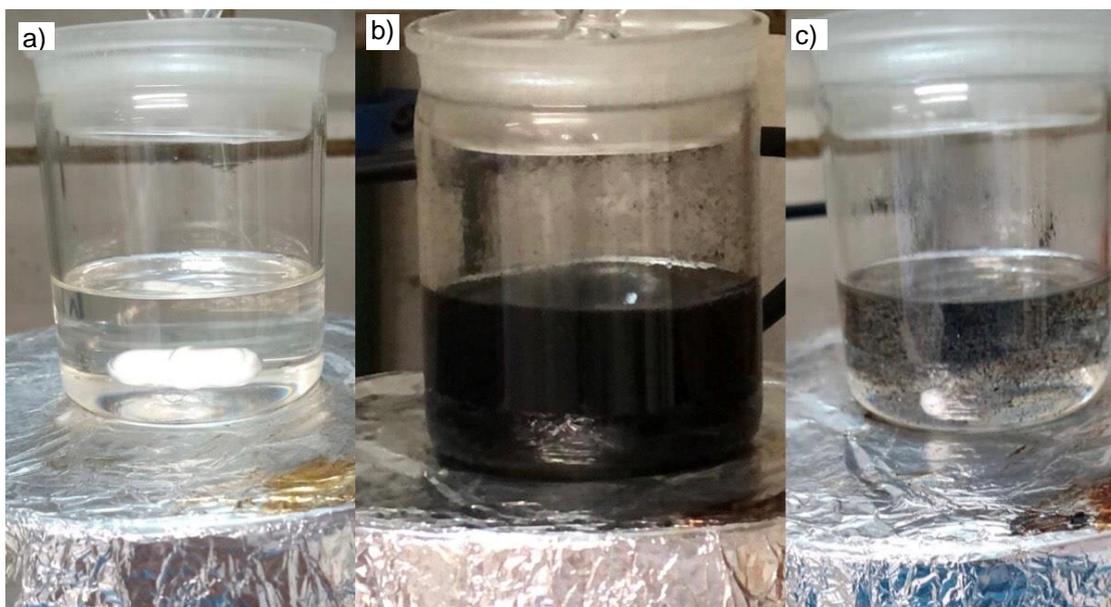
Figura 11 – Síntese das membranas de PSU adicionadas de OG e de OGR



Fonte: A autora (2022).

Portanto, foram preparados três tipos de membranas: membranas de PSU pura, membranas de PSU com a adição de OG (0,5 % m/m) e membranas de PSU com a adição de OGR (0,5 % m/m). A Figura 12 exibe as soluções poliméricas preparadas para a síntese das membranas. As amostras foram identificadas conforme o Quadro 5.

Figura 12 – Soluções preparadas para a síntese das membranas



Nota: Soluções das membranas de (a) PSU, (b) PSU/OG e (c) PSU/OGR.
 Fonte: A autora (2022).

Quadro 5 – Identificação das amostras preparadas

Membrana	Amostra	OG (% m/m)	OGR (% m/m)
PSU	PSU	-	-
PSU com adição de OG	PSU/OG	0,5	-
PSU com adição de OGR	PSU/OGR	-	0,5

Fonte: A autora (2022).

3.2.2 Caracterização das membranas

A morfologia e a dispersão do OG e do OGR nas membranas de PSU foram analisadas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificar a presença de grupos funcionais e agrupamentos estruturais das amostras. A análise termogravimétrica (TGA) foi aplicada com o intuito de determinar a estabilidade térmica das membranas produzidas. Testes de permeabilidade foram realizados para avaliar algumas propriedades de permeação. Ademais, as propriedades mecânicas das membranas foram analisadas por meio do teste de pressão.

3.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise de MEV, as amostras foram metalizadas por meio de um *sputtering*, com uma fina camada de ouro antes da sua caracterização. As análises foram realizadas utilizando o microscópio Mira Tasco 3, da marca Tescan, na faixa de aumento de 250 a 100.000 vezes, com tensão de aceleração de 10 kV. Para a observação da seção transversal, as membranas foram fraturadas em nitrogênio líquido à -196 °C.

3.2.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

As amostras foram analisadas por FTIR utilizando o equipamento da Thermo Scientific, modelo Nicolet IS10. A análise foi realizada com média de 32 varreduras com 4 cm⁻¹ de resolução, pelo método de Reflectância Total Atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos no intervalo de número de onda de 4.000 a 400 cm⁻¹.

3.2.2.3 Análise Termogravimétrica

A análise de TGA das membranas foi realizada utilizando a termobalança TGA-50 da marca Shimadzu. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C.min⁻¹, partindo da temperatura ambiente (≈ 25 °C) até 910 °C. As análises foram feitas a partir de uma taxa de 20 mL.min⁻¹ de nitrogênio como gás inerte, em cadinho de platina. Para a análise foram utilizadas amostras de, aproximadamente, 10,3 mg para as membranas de PSU e 12,0 mg para as de PSU/OG e PSU/OGR.

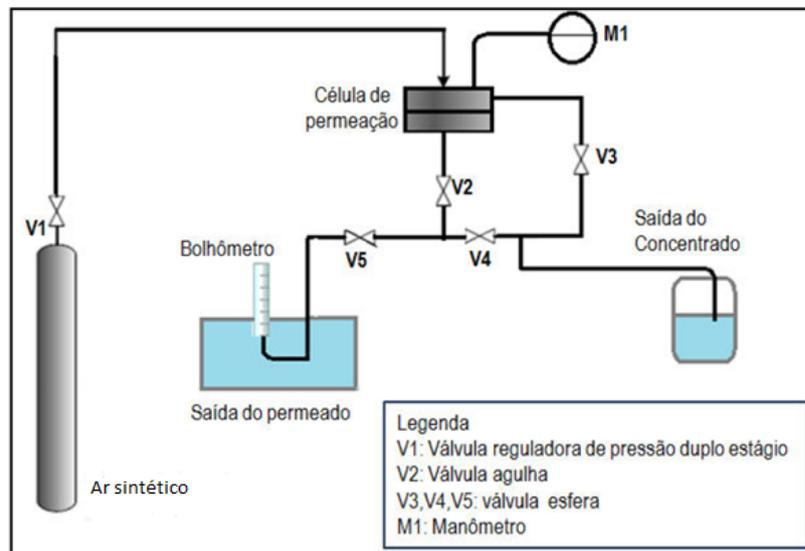
3.2.2.4 Espessura

A espessura das membranas foi medida com o auxílio de um espessímetro da marca Mitutoyo. Foram feitas pelo menos 10 medições em pontos distintos das membranas e, após, calculou-se a média e o desvio-padrão desses valores para cada membrana.

3.2.2.5 Testes de pressão

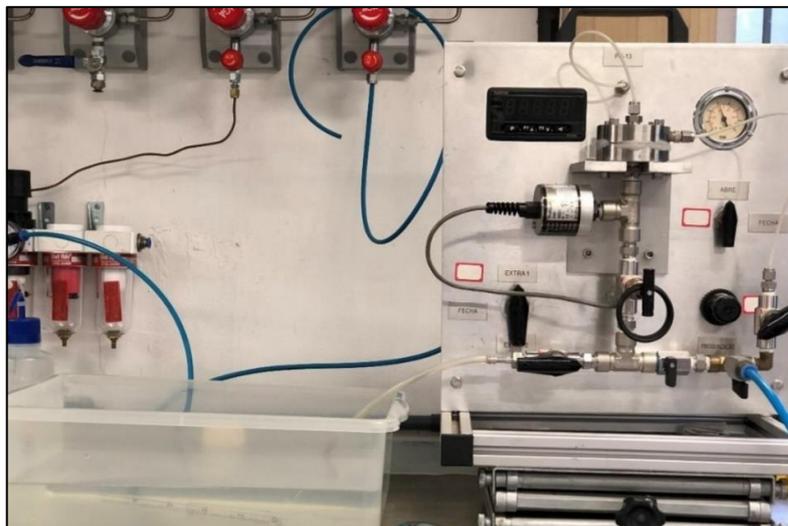
Os testes de pressão foram realizados no Laboratório de Membranas e Materiais (LAMEM) localizado na Universidade de Caxias do Sul (UCS). Para a realização do teste, foi utilizado ar sintético como o fluido a ser permeado, composto por 78 % de gás nitrogênio, 21 % de gás oxigênio e 1 % de outros gases e vapor d'água. O teste foi feito com o auxílio de um sistema de permeação de gases, conforme as Figuras 13 e 14, onde houve a variação da pressão de 0,5 bar até 6,0 bar (pressão máxima de operação do sistema), com um aumento de 0,5 bar a cada 10 min. O teste foi realizado a uma temperatura de 25 ± 2 °C.

Figura 13 – Esquema do funcionamento do sistema de permeação de gases



Fonte: Adaptado de Trentin (2017).

Figura 14 – Imagem do sistema de permeação de gases utilizado na avaliação das membranas



Fonte: A autora (2022).

3.2.2.6 Testes de permeabilidade

Os testes de permeabilidade realizados nas membranas seguiram um processo semelhante ao descrito nos testes de pressão e também foram realizados na temperatura de 25 ± 2 °C. No mesmo sistema de permeação de gases (Figura 14) foi medido o fluxo de ar sintético que permeou pelas membranas. A pressão foi variada de 0,5 bar até 6,0 bar, com um aumento de 0,5 bar. A cada troca de pressão foi aguardado um tempo de 10 min para ocorrer a estabilização do fluxo na membrana para, então, medir o fluxo de gás. Para a medição do volume de gás foi utilizado um recipiente com água e uma proveta como bolhômetro. Foram feitas quatro coletas para cada variação de pressão, onde um determinado volume de gás foi coletado em um tempo de 10 s e, após, foi calculado o fluxo médio das membranas. Na pressão de 6 bar para a membrana de PSU/OGR, o fluxo foi coletado por 1 h em virtude da baixa vazão de gás.

O fluxo transmembrana corresponde à quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo e de área e pode ser calculado pela Equação 1 (ALI et al., 2016). A área das membranas é de $4,906 \text{ cm}^2$. Como o objetivo do trabalho foi testar apenas o fluxo de permeado das diferentes membranas sintetizadas, foi utilizado apenas um gás nessa análise. Dessa forma, não foi empregado a transformação para Barrer, que geralmente é utilizado para analisar a seletividade das membranas testadas com diferentes gases.

$$J_p = \frac{V_p}{A_m \cdot t_m} \quad (1)$$

Sendo:

J_p : fluxo permeado $\text{L/m}^2\text{h}$;

V_p : volume de permeado obtido no tempo t (L);

A_m : área de permeação da membrana (m^2);

t_m : tempo de filtração (h).

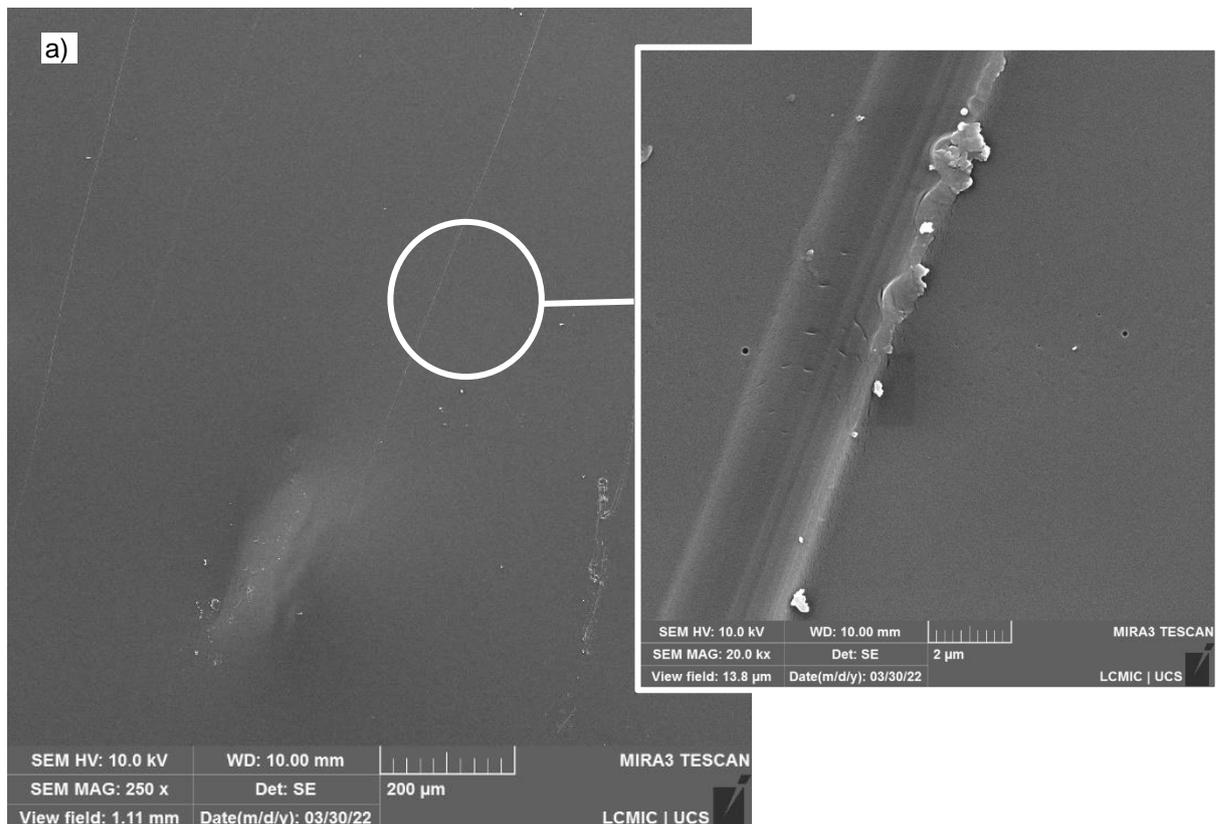
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

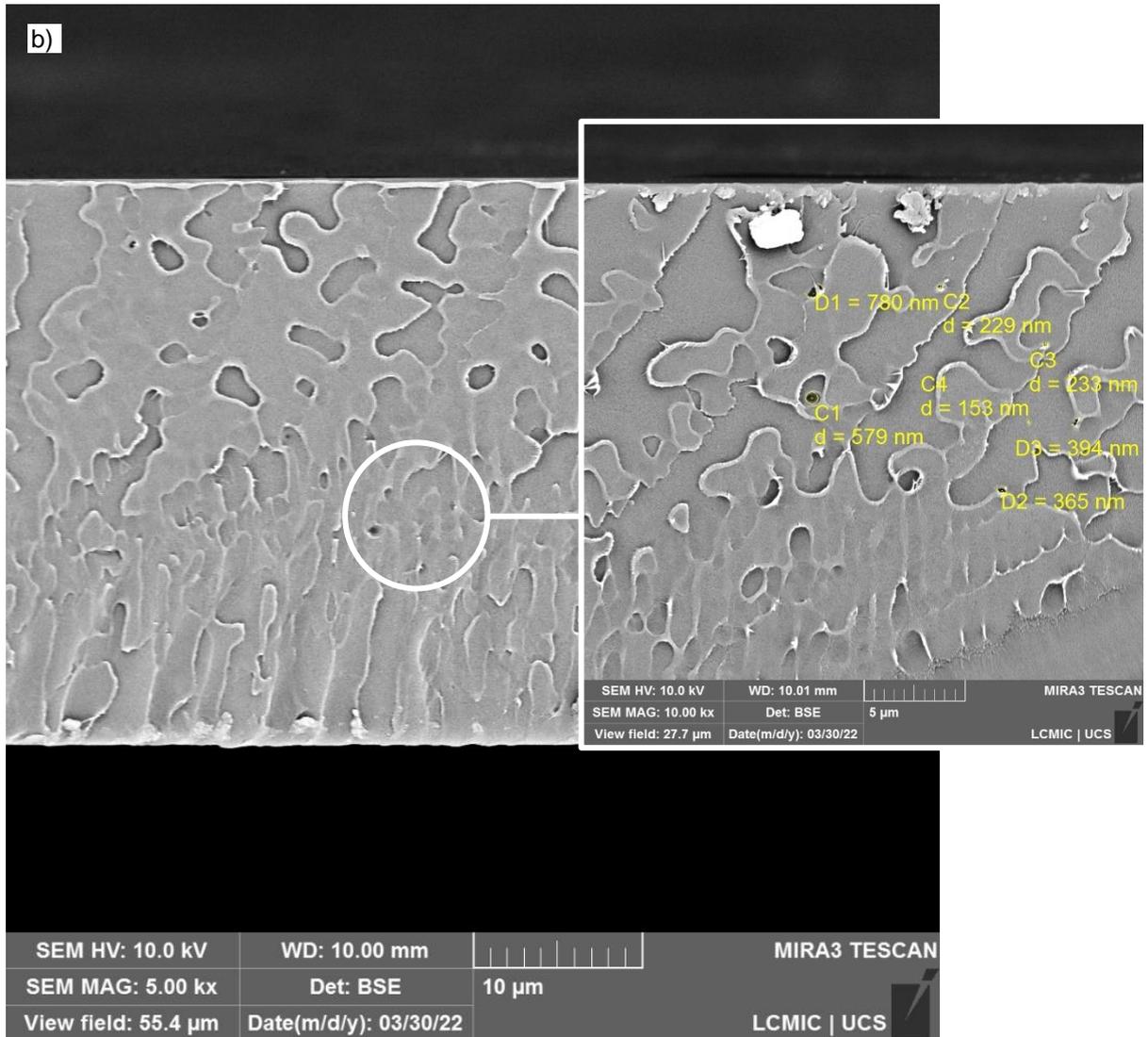
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram analisadas as superfícies e as seções transversais das membranas de PSU pura, PSU com adição de OG (0,5 % m/m) e PSU com adição de OGR (0,5 % m/m) por MEV.

A Figura 15 exibe as micrografias da membrana sintetizada apenas com PSU, utilizando clorofórmio como solvente, mostrando a morfologia da superfície (a) e da seção transversal (b). A membrana apresentou uma superfície homogênea e morfologia densa, adequada para utilização em separação de gases. No entalhe com magnificação de 20.000x, na Figura 15 (a), pode-se notar um pequeno defeito na membrana, possivelmente formado durante o espalhamento da solução na placa de vidro. Ainda, na Figura 15 (b), é possível observar a formação de alguns pequenos poros oriundos do processo de produção da membrana, que podem ter sido formados durante a evaporação do solvente ou durante o processo de imersão.

Figura 15 – Micrografias da superfície (a) e da seção transversal (b) da membrana de PSU

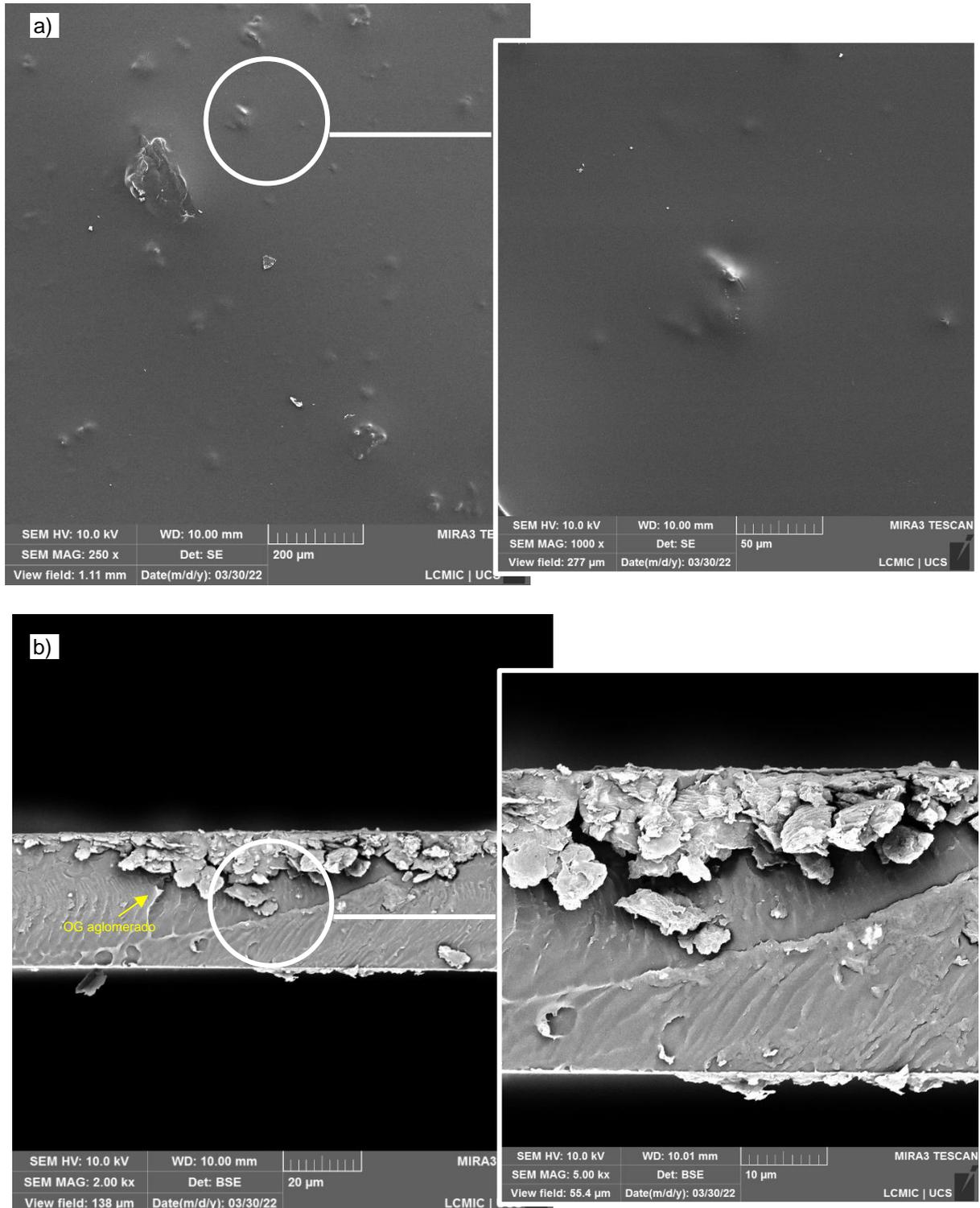




Nota: Micrografias da (a) superfície (com magnificação de 250x e entalhe de 20000x) e (b) seção transversal (com magnificação de 5000x e entalhe de 10000x) da membrana de PSU.
 Fonte: A autora (2022).

A morfologia da membrana PSU/OG pode ser observada pelas micrografias na Figura 16. Foi adicionada uma concentração de 0,5 % m/m de OG, sendo que houve dificuldade em dispersar o material. A etapa de sonicação ajudou a dispersar o OG no polímero, mas analisando a morfologia da membrana pode-se perceber que mesmo assim houve a aglomeração de OG. Um resultado semelhante também foi encontrado por Silva (2019), na preparação de membranas de poliuretano para permeação de gases com adição de OG e OGR, e foi justificado pela existência de forças de atração.

Figura 16 – Micrografias da superfície (a) e da seção transversal (b) da membrana PSU/OG

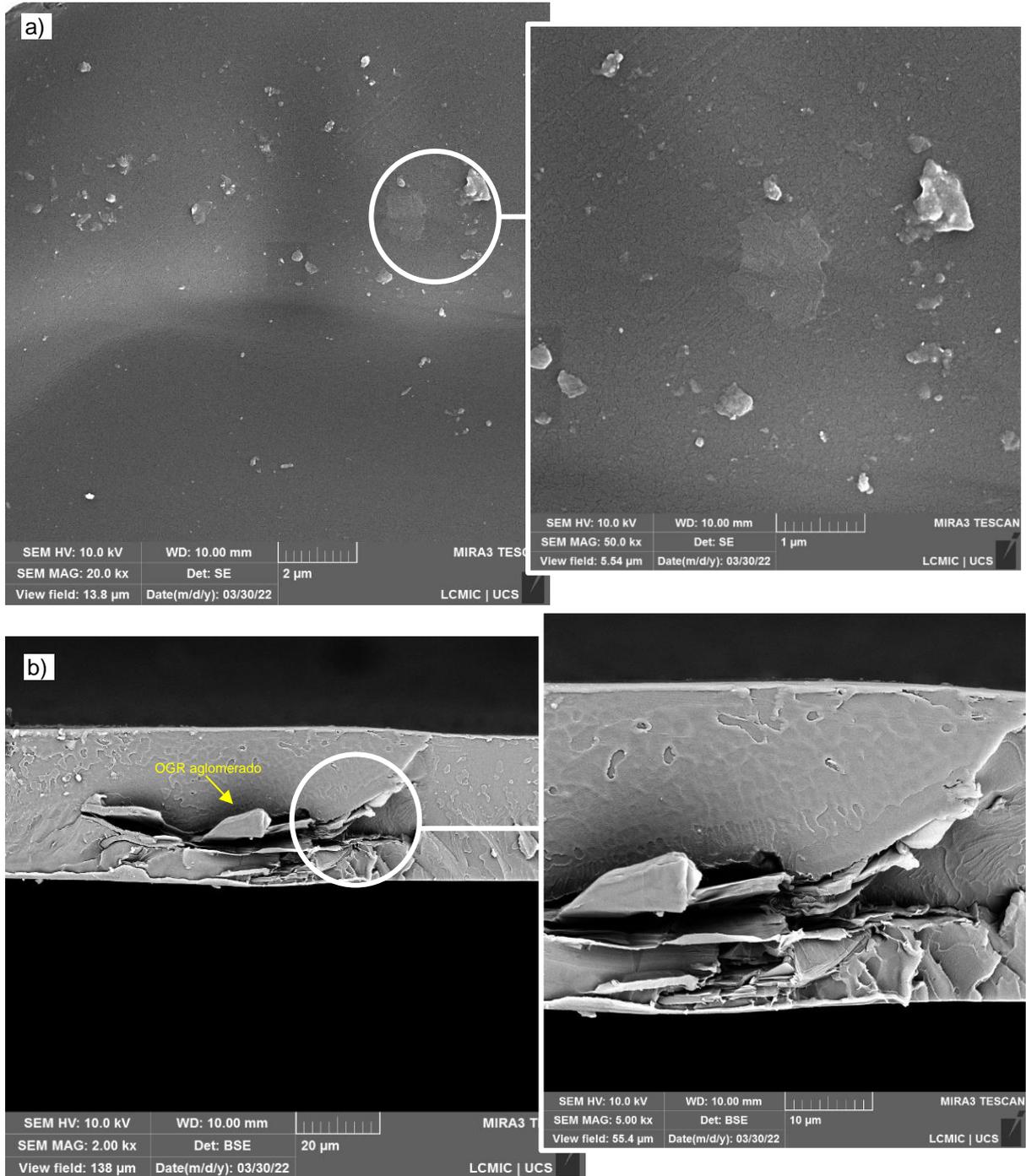


Nota: Micrografias da (a) superfície (com magnificação de 250x e entalhe de 1000x) e (b) seção transversal (com magnificação de 2000x e entalhe de 5000x) da membrana de PSU/OG. Fonte: A autora (2022).

As micrografias da morfologia da membrana de PSU/OGR estão dispostas na Figura 17. Pode-se observar um resultado semelhante ao encontrado na membrana

de PSU/OG, também havendo a aglomeração de OGR no material polimérico (MARASCHIN, 2016).

Figura 17 – Micrografias da superfície (a) e da seção transversal (b) da membrana PSU/OGR



Nota: Micrografias da (a) superfície (com magnificação de 20000x e entalhe de 50000x) e (b) seção transversal (com magnificação de 2000x e entalhe de 5000x) da membrana de PSU/OGR.

Fonte: A autora (2022).

Uma das maiores dificuldades encontradas é dispersar e homogeneizar materiais a base de grafeno em polímeros. Quando o grafeno é adicionado em uma matriz polimérica, tende a se manter unido por algumas forças de atração. Para tanto, essas forças devem ser diminuídas ou anuladas para que haja a desaglomeração e a dispersão do material em meio líquido (SILVA, 2019). Como o OG e o OGR utilizados para a síntese das membranas foram provenientes do grafite, em que as folhas de grafeno são mantidas juntas por meio de forças de Van der Waals, é esperado que ocorra a aglomeração desses materiais no polímero devido à presença dessa força (BUENO, 2020).

Outros métodos de preparação podem ser utilizados para evitar a aglomeração de materiais à base de grafeno quando adicionados em polímeros, como a mistura por dissolução, mistura por fusão e polimerização *in situ*. Na mistura por dissolução, o solvente é utilizado para criar uma solução orgânica com o polímero, acrescentando o material a ser disperso. Na mistura por fusão, ocorre a fundição do polímero e, após, o material é adicionado. Na polimerização *in situ*, o material é acrescentado no reator durante o processo de síntese do polímero. Ainda, pode-se fazer um enxerto covalente de cadeias poliméricas no grafeno para auxiliar na dispersão (ABOUTALEBI *et al.*, 2011; LAWAL, 2020).

4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

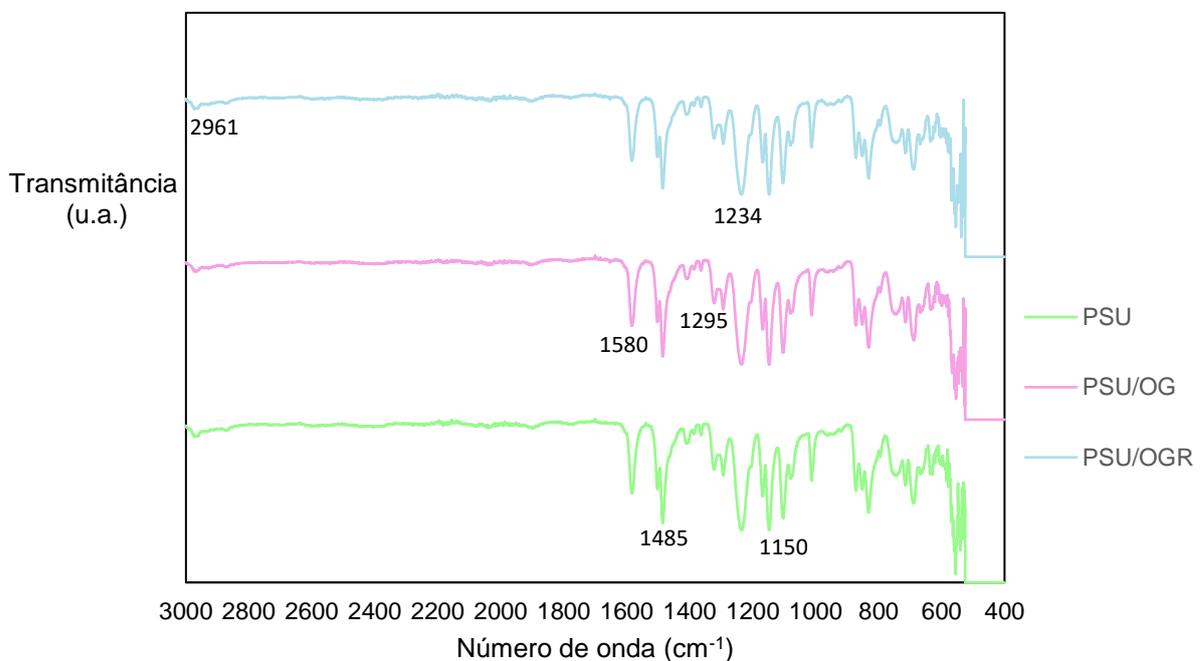
Os espectros de infravermelho encontrados por meio da análise de FTIR para as membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR estão mostrados na Figura 18. Analisando o espectro, é possível identificar a presença de grupos funcionais e agrupamentos estruturais das amostras e verificar se houve algum tipo de interação química entre o polímero e o OG ou o OGR. De 4.000 cm^{-1} a 3.000 cm^{-1} não houve sinais relevantes.

Para ambas as amostras, no número de onda próximo de 2.961 cm^{-1} existe uma deformação axial assimétrica da ligação C-H (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1996). Na região de 1.480 cm^{-1} a 1.590 cm^{-1} existem as vibrações de estiramento C=C aromático, representadas em, aproximadamente, 1.580 cm^{-1} (INDHERJITH *et al.*, 2019; LOBO; BONILLA, 2003). O grupo que compõe o éter aromático (C-O-C) é observado em 1.234 cm^{-1} e a ligação OH está representada no espectro próximo a

1.485 cm^{-1} , sendo que ambas as bandas estão relacionadas ao alongamento do anel de benzeno (LOBO; BONILLA, 2003; NAJAFI *et al.*, 2020).

As vibrações de estiramento assimétricas e simétricas da polisulfona, decorrentes das ligações O=S=O, costumam ser identificadas nas bandas localizadas na região de 1.290 cm^{-1} e 1.100 cm^{-1} . As bandas desse grupo estão representadas em, aproximadamente, 1.295 cm^{-1} e 1.150 cm^{-1} (NAJAFI *et al.*, 2020; LOBO; BONILLA, 2003). Os sinais na faixa de 900 cm^{-1} a 500 cm^{-1} são correspondentes às ligações C-H aromático, como vibrações de deformação (BOGONI JÚNIOR, 2020).

Figura 18 – Espectros de FTIR das membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR



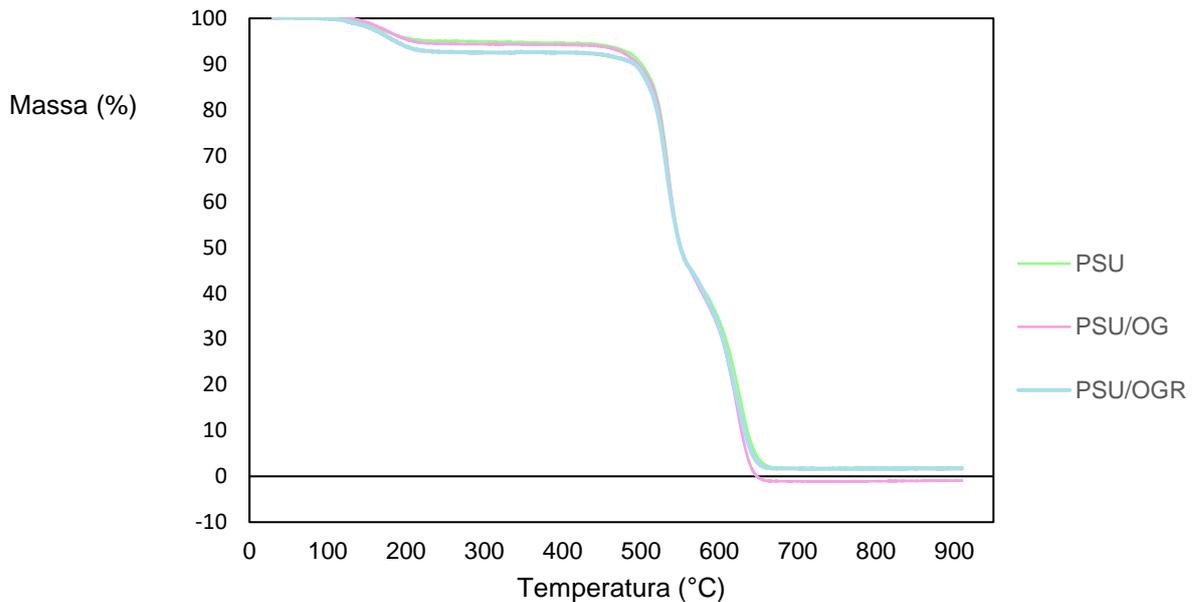
Fonte: A autora (2022).

Analisando os espectros obtidos, tanto a PSU/OG como a PSU/OGR mantiveram os sinais característicos do espectro da PSU pura e não houve a ocorrência de novas bandas e/ou modificações referentes ao número de onda relacionados à adição de OG e OGR. A adição desses materiais não interferiu nas ligações químicas do filme polimérico, o que significa que ocorreu apenas interações de natureza física entre o polímero e os derivados do grafeno.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise de TGA foi realizada com o intuito de verificar a estabilidade térmica das membranas pela perda de massa destas em função da temperatura. A análise termogravimétrica das membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR está apresentada pela Figura 19. Pode ter ocorrido imprecisões na análise e, por isso, as curvas ficaram muito próximas a zero.

Figura 19 – Análise de TGA das membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR



Fonte: A autora (2022).

A curva de perda de massa função da temperatura foi muito semelhante para todas as membranas. Todas apresentaram dois picos principais onde foi constatado perda de massa expressivas: por volta das temperaturas (T) de 170 °C e de 555 °C. As perdas de massa estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Perdas de massa em função da temperatura para as membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR

Amostra	T ₁ * (°C)	1ª perda de massa (%)	T ₂ ** (°C)	2ª perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
PSU	166,7	4,9	552,3	92,7	97,6
PSU/OG	170,9	6,1	557,3	93,8	99,9
PSU/OGR	170,5	7,3	554,7	90,7	98,0

*Temperatura em que ocorreu a 1ª perda de massa.

**Temperatura em que ocorreu a 2ª perda de massa.

Fonte: A autora (2022).

Analisando os dados obtidos, em torno dos 100 °C houve uma mínima perda de massa, que foi desprezada, referente à água evaporada que estava fisicamente adsorvida na superfície das membranas. A 1ª perda de massa considerável ($T \approx 170$ °C) pode ser explicada pela quebra das ligações dos grupos sulfônicos, que ocorrem nessa faixa de temperatura (LIMA *et al.*, 2018). Já a 2ª perda de massa ($T \approx 555$ °C) é referente à degradação das amostras. Sendo assim, a cadeia principal do polímero começou a degradar-se em 516,66 °C, 513,13 °C e 512,45 °C e foi obtido as temperaturas máximas de degradação em 577,54 °C, 583,28 °C e 581,36 °C para as membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR, respectivamente.

Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura. Lima *et al.* (2018) encontraram em seu trabalho resultados semelhantes. Conforme o estudo de Lima *et al.* (2018), para a membrana de PSU, até a temperatura de 132 °C houve a perda de água que estava fisicamente adsorvida nas membranas; de 132 °C até aproximadamente 230 °C houve a perda de massa atribuída à quebra das ligações que envolvem os grupos sulfônicos e, em aproximadamente 500 °C, começou a degradação da cadeia principal do polímero, resultados bem próximos aos encontrados (LIMA *et al.*, 2018; AMORIM, 2016; LANDO, 2016).

De acordo com Ansari *et al.* (2010), com a incorporação dos materiais nas membranas de PSU, era esperado o aumento da estabilidade térmica das mesmas caso os aditivos estivessem bem distribuídos. Como houve a aglomeração de OG e de OGR nas membranas, conforme identificado pela análise de MEV, esse resultado não foi observado pela análise de TGA. Ainda, é importante destacar que a quantidade do material a ser adicionado interfere significativamente no efeito sobre o polímero, mesmo que bem distribuído.

4.4 ESPESSURA DAS MEMBRANAS

As espessuras médias para as membranas produzidas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Espessuras médias das membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR

Membrana	Espessura média (μm)
PSU	45,0 \pm 1,6
PSU/OG	45,2 \pm 2,0
PSU/OGR	34,4 \pm 1,6

Fonte: A autora (2022).

Os resultados encontrados para as espessuras das membranas de PSU/OGR condizem com o fato de que, como o OGR não é solúvel no solvente utilizado, houve a redução da interação entre as cadeias do polímero, reduzindo a sua viscosidade. Dessa forma, a espessura das membranas de PSU/OGR são menores do que as de PSU pura. Todavia, as membranas de PSU/OG possuem grupos funcionais na sua estrutura, possibilitando que mínimas interações de OG com o polímero tenham acontecido, mantendo ou aumentando a interação com a cadeia polimérica e, conseqüentemente, a espessura das membranas (RAZAQ, 2022).

4.5 TESTES DE PRESSÃO

Todas as membranas preparadas foram submetidas ao teste de pressão, de forma que todas elas suportaram o limite máximo de pressão do sistema (6,0 bar). Dessa forma, a presença dos materiais na matriz do polímero não teve efeito negativo sobre a resistência. Por existirem pontos de acúmulo de OG e de OGR nos filmes poliméricos de PSU que, conforme Maraschin (2016) são pontos críticos que influem na fragilidade, esse fator poderia ter acarretado no rompimento das membranas.

Um dos fatores que influencia na resistência das membranas preparadas é a morfologia extremamente densa obtida. Isso pode ser explicado pela boa interação da PSU com o clorofórmio, que acaba formando fortes ligações na cadeia polimérica. Isso também foi reportado por Souza (2006) ao preparar membranas de PSU utilizando clorofórmio como solvente.

A morfologia densa também é resultado das condições e do método de preparo das membranas. De acordo com Ismail e Lai (2003), a concentração do polímero e do solvente, a taxa de cisalhamento, a temperatura do banho de coagulação e o tempo de evaporação são os principais parâmetros a serem controlados para se obter uma camada seletiva densa livre de defeitos. Na síntese, foi utilizado o processo de

inversão de fases por evaporação e por imersão. Ou seja, pode-se afirmar que a morfologia densa obtida na membrana está intimamente relacionada a esses dois aspectos, principalmente ao processo de evaporação do solvente durante a inversão de fases, onde a taxa de transferência de massa entre o solvente e o não-solvente foi o parâmetro principal que influenciou a morfologia observada nas membranas produzidas, independentemente da presença do OG e OGR (AROON *et al.*, 2010).

4.6 TESTES DE PERMEABILIDADE

Os testes de permeabilidade para as membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR foram realizados utilizando um sistema de permeação de gases, com ar sintético como permeado, cujas moléculas possuem um diâmetro médio efetivo de 3,4 Å. Os resultados obtidos para essa análise estão demonstrados na Tabela 3. Como o sistema de permeação utilizado suporta testes até uma pressão de 6,0 bar, essa foi a pressão máxima aplicada para os testes de fluxo, partindo de 0,5 bar.

Tabela 3 – Resultados do teste de permeabilidade para as membranas de PSU, PSU/OG e PSU/OGR

Pressão (bar)	Vazão de permeado [Volume de gás (mL) / Tempo (s)]		
	PSU	PSU/OG	PSU/OGR
0,5	-	1,95	-
1,0	-	2,65	-
1,5	-	3,35	-
2,0	-	4,05	-
2,5	-	4,90	-
3,0	-	5,60	-
3,5	-	6,40	-
4,0	-	7,20	-
4,5	-	7,90	-
5,0	-	8,90	-
5,5	-	9,30	-
6,0	-	9,70	0,0014

Fonte: A autora (2022).

Analisando os resultados obtidos, pode-se observar que a membrana de PSU não apresentou fluxo de permeado e a membrana de PSU/OGR apresentou um fluxo de permeado quase nulo quando submetida a pressão máxima suportada pelo sistema, enquanto a membrana de PSU/OG apresentou um fluxo de permeado considerável.

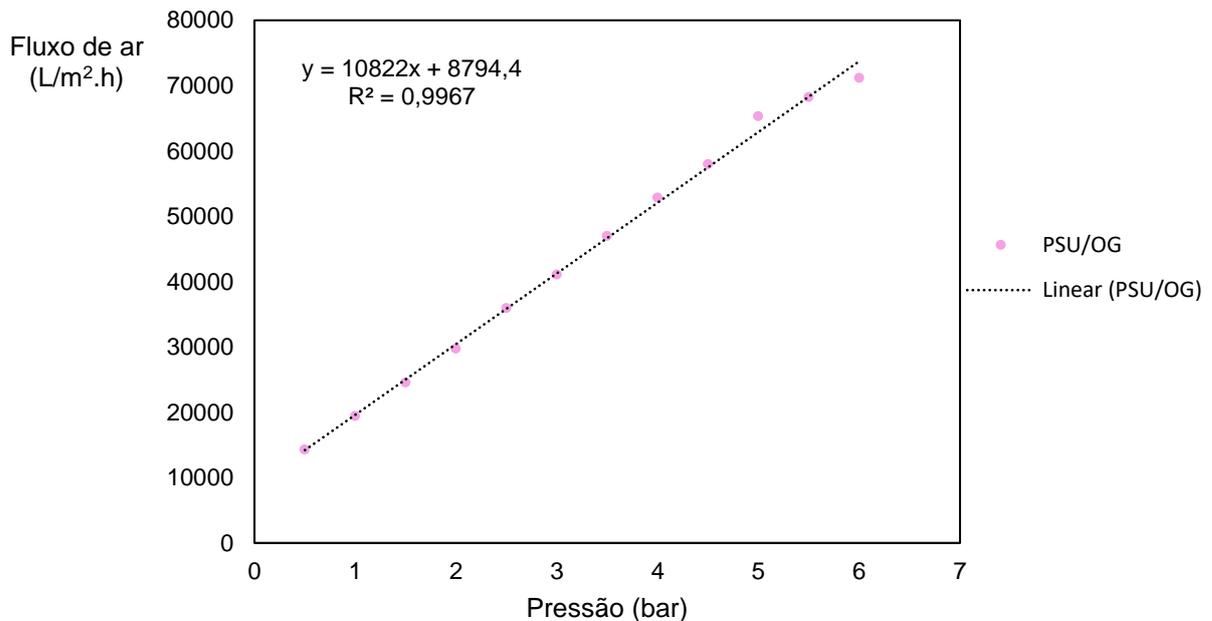
A membrana densa de PSU pura não apresentou permeado na faixa de pressão de 0,5 a 6,0 bar. Esse é um comportamento característico desse tipo de membrana. A PSU é um polímero altamente resistente, caracterizado como sendo de alto desempenho em suas aplicações (ARAUJO *et al.*, 2021). Visto que o clorofórmio possui uma boa interação com a PSU, fortalecendo as forças de ligação e tornando a membrana mais resistente e extremamente densa, houve o impedimento da passagem do fluxo. Para que houvesse fluxo de ar com as pressões testadas, seria necessário modificar o método de preparo das membranas, como a temperatura do banho de precipitação e o tempo de evaporação do solvente. Isso faria com que houvesse modificação na sua estrutura morfológica, permitindo a passagem do fluxo (ISMAIL; LAI, 2003).

A membrana de PSU/OGR apresentou um pequeno fluxo de ar, que foi medido em uma pressão de 6 bar. Porém, foi deixado o ar permear por 1 h, diferente das demais, para uma maior certeza do resultado, devido à baixa vazão de ar. Como a bolha de ar dentro do tubo começou a ser formada na pressão de 5 bar (porém, ainda estagnada) é viável a hipótese de que, se fosse utilizado um sistema que suporte uma pressão superior a 6 bar, ao aumentar a pressão aumentaria também o fluxo de permeado. Entretanto, o resultado encontrado também pode ser um indício da existência de um ponto sensível na membrana em que, ao aumentar a pressão, a membrana se romperia e que o valor de fluxo encontrado em 6 bar seria apenas um escape de ar. Somente se poderia concluir o que aconteceria com a membrana e com o fluxo de ar submetendo-a a um sistema que suporte uma pressão superior à utilizada. Nos estudos de Fryczkowska *et al.* (2020), membranas à base de poliácridonitrila com adição de OGR obtiveram um aumento no fluxo de permeado utilizando água como alimentação.

As membranas de PSU com adição de com 0,5 % m/m de OG apresentaram a passagem de permeado. Conforme é observado na Figura 20, o fluxo foi diretamente proporcional ao aumento da pressão, ou seja, houve um crescimento linear. Esse resultado também foi o encontrado por Ren *et al.* (2015) na síntese de membranas

híbridas de poli(óxido de etileno-b-amida-6) com óxido de grafeno. A equação de regressão, que corresponde a permeabilidade do gás pela membrana de PSU/OG, e o coeficiente de determinação (R^2) também estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Fluxo de ar na membrana PSU/OG



Fonte: A autora (2022).

Conforme os resultados obtidos, a adição de OG nas membranas de PSU permitiu a permeação do ar sintético através das membranas preparadas. Como analisado pelo MEV, o OG ficou acumulado nos filmes poliméricos e isso pode ter criado um caminho preferencial para a passagem do ar. Caso isso realmente tenha acontecido, talvez não houvesse a formação de uma relação linear do fluxo de permeado com a pressão. Como também houve acúmulo de OGR nas membranas de PSU/OGR, um resultado semelhante também deveria ter sido observado nessas membranas. Outra hipótese para explicar a passagem do ar é que como o OG possui grupos funcionais na sua estrutura, se torna mais solúvel e mais estável em meio aquoso do que o OGR. Isso pode ter favorecido a sua aplicação na PSU e ter gerado alguma interação com o polímero, que permitiu a passagem do permeado (BAKSHI *et al.*, 2021).

O estudo de Yoon *et al.* (2020), que também envolve a adição de OG e OGR em membranas de PSU (nas concentrações de 0,01, 0,05, 0,10 e 0,15 % m/m), mostrou que as membranas produzidas com OG tiveram melhor performance na

permeabilidade quando comparadas às membranas sintetizadas com OGR. Contudo, o estudo de Yoon *et al.* (2020) também destaca que as membranas com adição de materiais derivados do grafeno possuem o desempenho melhorado até uma determinada quantidade adicionada. Acima disso, pode ocorrer a obstrução dos poros e diminuir seu desempenho.

Comparando a adição de OG e de OGR nas membranas, é perceptível a diferença no fluxo de permeado. Como a principal força motriz na permeação de gases é a diferença de concentração, é possível que o gás utilizado não possua afinidade com o material da membrana sintetizada, motivo pelo qual não houve fluxo na membrana de PSU (LAWAL, 2020).

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento desse estudo possibilitou uma análise mais profunda sobre a viabilidade da adição de materiais derivados de grafeno em membranas poliméricas. Ademais, foi possível entender e compreender os conceitos sobre as características e as aplicações desse material que vêm revolucionando a tecnologia com suas propriedades únicas.

Houve a aglomeração dos aditivos nas membranas de polisulfona, indicando que a sonicação realizada não foi totalmente eficaz. A aglomeração do OG e do OGR pode ser explicada pelas forças de atração existentes em que, para dispersar esses materiais, essas forças precisam ser diminuídas ou anuladas durante o preparo das amostras. Isso pode ser realizado por métodos descritos na literatura, para que haja uma melhor dispersão do grafeno com o polímero. Isso faria com que houvesse uma melhora na interação entre ambos os materiais e tornaria o grafeno mais eficaz quando adicionado como carregador, melhorando significativamente as propriedades das membranas.

A partir dos espectros de infravermelho, pode-se concluir que a adição do óxido de grafeno e da sua forma reduzida não alterou as ligações químicas do filme polimérico e nem o surgimento de novas bandas, o que significa que ocorreu apenas interações de natureza físicas entre o polímero e os derivados do grafeno. As curvas da análise termogravimétrica foram semelhantes para todas as membranas, ou seja, não houve alteração da estabilidade térmica com a inserção dos aditivos.

Quanto à resistência mecânica, todas as membranas suportaram o limite máximo do sistema, de forma que a presença dos materiais na matriz do polímero não teve efeito negativo sobre a resistência. No teste de permeabilidade, foi perceptível a diferença no fluxo das membranas, sendo que a PSU/OG foi a única que apresentou um fluxo considerável. Isso pode ter acontecido pelo fato de que os grupos funcionais presentes no óxido de grafeno podem ter gerado alguma interação com o polímero, que permitiu a permeação do ar. O óxido de grafeno inserido na matriz polimérica melhorou a performance da membrana, embora outras análises sejam necessárias para avaliar demais parâmetros.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar testes em um sistema que permita o uso de pressões mais elevadas podem ser aplicados para verificar se ocorreu aumento da resistência mecânica e do fluxo de ar nas membranas contendo os aditivos em comparação com as membranas de PSU pura.

Preparar membranas poliméricas com adição de diferentes percentuais de concentração de óxido de grafeno e de óxido de grafeno reduzido, a fim de verificar o efeito das concentrações sobre as propriedades físico-químicas do polímero.

Variar o solvente, o tempo de evaporação e/ou a temperatura do banho de coagulação com o intuito de facilitar a permeação de gases pela membrana em pressões menores.

Realizar testes utilizando outros gases, com o intuito de avaliar a seletividade das membranas e analisar se existe diferença no fluxo de permeado. Ademais, preparar membranas de PSU com OG e OGR por outros métodos, com o intuito de dispersar de forma homogênea os aditivos, podem ser testados

REFERÊNCIAS

ABOUTALEBI, Seyed Hamed *et al.* Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors. **Energy & Environmental Science**, [S.l.], v. 4, n. 5, p. 1855, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c1ee01039e>.

ADETAYO, Adeniji; RUNSEWE, Damilola. Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: a review. **Open Journal Of Composite Materials**, San Marcos, v. 09, n. 02, p. 207-229, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>.

ALFAIA, Raquel Greice de Souza Marotta. **Membranas de matriz mista nanoestruturadas para transporte facilitado de CO₂**. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.

ALI, M. E. A. *et al.* Thin film composite membranes embedded with graphene oxide for water desalination. **Desalination**, [S.l.], v. 386, p. 67–76, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.034>

AMORIM, V. A. *et al.* Membranas aniônicas heterogêneas desenvolvidas a partir de resina de troca iônica e matriz de polisulfona para aplicação em eletrodialise. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, Natal. **Anais [...]**. Natal: CBECiMat, 2016. P. 8007-8016.

ANSARI, S. *et al.* Oriented arrays of graphene in a polymer matrix by in situ reduction of graphite oxide nanosheets. **Small**, [S.l.], v. 6, n. 2, p. 205–209, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.200900765>. Acesso em: 30 nov. 2021.

ANTONIAZZI, Igor de Souza Lana. **Propriedades estruturais e eletrônicas de bicamadas de grafeno epitaxial e nanoestruturas do isolante topológico Bi₂Se₃**. 2020. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2020.

ARAUJO, Bruna Aline *et al.* Membranas de polisulfona com dióxido de titânio obtidas por meio da técnica de inversão de fases para o tratamento de efluentes têxtil. **Research, Society and Development**, [S.l.], v. 10, n. 11, p. 1-12, 29 ago. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i11.19605>.

AROON, M. A. *et al.* Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: effects of non-solvent additives and co-solvent. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.02.009>

BAKER, Richard W. **Membrane technology and applications**. 3. Ed. Chennai: Wiley, 2012. 577 p.

BAKSHI, Aastha *et al.* Structure dependent water transport in membranes based on two-dimensional materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Sydney,

v. 60, n. 30, p. 10917-10959, 19 jul. 2021. DOI:
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01919>

BALDASSO, Camila. **Fracionamento dos componentes do soro de leite através da tecnologia de separação por membranas**. 2011. 309 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

BARIN, Gabriela Borin. **Otimização de parâmetros de processo para a obtenção de monocamadas de grafeno e estruturas grafite/grafeno**. 2014. 127 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão, 2014.

BOGONI JÚNIOR, Nério. **Preparação e caracterização de membranas de polisulfona-poliuretano para recuperação de água de processos têxteis industriais simulados**. 2020. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2020.

BOTAS, C. *et al.* Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. **Carbon**, v. 65, p. 156–164, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.009>

BUENO, Roberto Munhoz. **A influência do óxido de grafeno e da sílica coloidal nas propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias**. 2020. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade São Judas Tadeu. São Paulo, 2020.

CAMACHO, Lucy M. *et al.* Behavior of mixed-matrix graphene oxide polysulfone membranes in the process of direct contact membrane distillation. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 240, p. 116645, jun. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116645>.

CANÇADO, Luiz Gustavo de Oliveira Lopes. **Raman spectroscopy of nanographites**. 2006. 170 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais. [S.l.], 2006.

CARVALHO, Cleiton Lopes de. **Deposição e propriedades eletroquímicas de filmes de polianilina/óxido de grafeno**. 2016. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília. Brasília, 2016.

CASTRO NETO, A. H. *et al.* The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, [S.l.], v. 81, n. 1, p. 109-162, jan. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>

CHARLIER, Jean-Christophe *et al.* Electronic and transport properties of nanotubes. **Reviews of Modern Physics**, [S.l.], v. 79, n. 2, p. 677-732, 16 maio 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.79.677>

CHERYAN, Munir. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. 2. Ed. Boca Raton: CRC Press, 1998. 527 p.

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>

CORDEIRO, Guilherme Luís. **Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol**. 2018. 121 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). São Paulo, 2018.

CUI, Z. F.; MURALIDHARA, H. S. (ed.). **Membrane technology: a practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing**. 1. Ed. Burlington: Elsevier, 2010. 312 p.

DIEL, Jefferson Luís. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

FAVERO, Diana. **Obtenção de micro e nanocelulose para preparação de membranas poliméricas como barreira seletiva**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2014.

FRYCZKOWSKA, B. *et al.* The influence of graphene addition on the properties of Composite rgo/pan membranes and their potential application for water disinfection. **Membranes**, [S.l.], v. 10, n. 4, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes10040058>

GUASSI, Marcos Rafael. **Transição de fase topológica e transporte eletrônico em grafenos e nanofitas zigzag grafeno tensionados**. 2015. 193 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de Brasília. Brasília, 2015.

HABERT, Alberto Cláudio *et al.* **Processo de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2006. 180 p.

HE, Li *et al.* Promoted water transport across graphene oxide–poly(amide) thin film composite membranes and their antibacterial activity. **Desalination**, [S.l.], v. 365, p. 126-135, jun. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.032>

HERRERA-ALONSO, M. *et al.* Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. **Langmuir**, [S.l.], v. 23, n. 21, p. 10644-10649, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/la0633839>.

HOWE, Kerry J. *et al.* **Princípios de tratamento de água**. São Paulo: Cengage Learning, 2017. 602 p.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of The American Chemical Society**, [S.l.], v. 80, n. 6, p. 1339-1339, mar. 1958. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>

INDHERJITH, S. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide polysulfone nanocomposite pellets: an alternative adsorbent of antibiotic pollutant-ciprofloxacin. **Separation Science and Technology**, [S./], v. 54, n. 5, p. 667–674, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1518986>

ISMAIL, A.F; LAI, P.Y. Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric polysulfone membranes for gas separation. **Separation And Purification Technology**, [S./], v. 33, n. 2, p. 127-143, out. 2003. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866\(02\)00201-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1383-5866(02)00201-0).

JÖNSSON, Ann-Sofi; TRÄGÅRDH, Gun. Ultrafiltration applications. **Desalination**, Amsterdam, v. 77, p. 135-179, mar. 1990. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164\(90\)85024-5](http://dx.doi.org/10.1016/0011-9164(90)85024-5)

KHALID, Arsalan *et al.* Preparation and properties of nanocomposite polysulfone/multi-walled carbon nanotubes membranes for desalination. **Desalination**, [S./], v. 367, p. 134-144, jul. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.001>.

LANDO, Gabriela Albara. **Filmes de polisulfona modificados superficialmente por irradiação UV-assistida para avaliação da biodegradação por microrganismos**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

LAWAL, Abdulazeez Tunbosun. Recent progress in graphene based polymer nanocomposites. **Cogent Chemistry**, [S./], v. 6, n. 1, p. 1833476, 1 jan. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/23312009.2020.1833476>.

LIMA, Yuri de Oliveira *et al.* Potencial dos nanotubos de carbono no setor da construção civil. **Cadernos de graduação: ciências exatas e tecnologias**, Maceió, v. 4, n. 1, p. 211-222, maio 2017.

LIMA, Ana Paula de *et al.* Production, characterization and use of sulfonated polystyrene and polysulfone membranes as catalysts in the esterification reaction of oleic acid. **Revista Virtual de Química**, [S./], v. 10, n. 1, p. 124-141, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180012>.

LIU, Shaobin *et al.* Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. **Acs Nano**, [S./], v. 5, n. 9, p. 6971-6980, 24 ago. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn202451x>.

LOBO, H., BONILLA, J. W. **Handbook of plastics analysis**. 1st editio. Marcel Dekker I, editor. New York, NY: CRC Press; 2003. 631 p.

LYU, J. *Et al.* Separation and purification using GO and r-GO membranes. **RSC Advances**, Sydney, v. 8, n. 41, p. 23130-23151, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c8ra03156h>

MA, Wenzhong *et al.* Synthesis of hydrophilic carbon nanotubes by grafting poly(methyl methacrylate) via click reaction and its effect on poly(vinylidene fluoride)-carbon nanotube composite membrane properties. **Applied Surface Science**, [S./],

v. 435, p. 79-90, mar. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.190>

MAINI, Bruno Conceição. **Membranas poliméricas híbridas contendo nanopartículas inorgânicas funcionalizadas para separação de gases**. 2018. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Nanotecnologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2018.

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

MCALLISTER, M. J. *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4396–4404, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0630800>

MULDER, Marcel. **Basic principles of membrane technology**. 2. Ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. 576 p.

NAJAFI, M. *et al.* Polysulfone membranes incorporated with reduced graphene oxide nanoparticles for enhanced olefin/paraffin separation. **ChemistrySelect**, [S.l.], v. 5, n. 12, p. 3675–3681, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.202000240>

NUNES, Suzana Pereira; PEINEMANN, Klaus-Viktor (ed.). **Membrane technology in the chemical industry**. Weinheim: Wiley-Vch, 2001. 308 p.

OLIVEIRA, Anthony Garotinho Barros Assed Matheus de. **Desenvolvimento de membranas de óxido de grafeno reduzido para aplicação em nanofiltração**. 2020. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2020.

OLIVEIRA, Eunice Helena Perpétuo de. **Preparação de membranas microporosas para tratamento de efluentes da indústria de alimentos**. 2000. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2000.

OLIVEIRA, Morgana de *et al.* Rota química para a produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial. **Rica**, Caxias do Sul, v. 3, p. 1-5, dez. 2018.

OLIVEIRA, Yuri Durighetto Coelho de. **Estudo da influência dos procedimentos de síntese do óxido de grafeno e do processamento na obtenção de nanocompósitos de polipropileno**. 2019. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) – Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo, 2019.

PEI, S.; CHENG, H. The reduction of graphene oxide. **Carbon**. V.50, p. 3210-3228, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>

PETRUS, José Carlos Cunha; TESSARO, Isabel Cristina. Processos de separação com membranas. *In*: TADINI, Carmen Cecilia *et al.* **Operações Unitárias na**

Indústria de Alimentos. Rio de Janeiro: LTC, 2016. P. 251-300.

RAZAQ, Aamir *et al.* Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: from fabrication to applications. **Materials**, [S.l.], v. 15, n. 3, p. 1012, 28 jan. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ma15031012>.

REN, Jizhong *et al.* Effect of graphene oxide on the behavior of poly(amide-6-b-ethylene oxide)/graphene oxide mixed-matrix membranes in the permeation process. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 132, n. 41, p. 42624 (1-10), 21 jul. 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.42624>

RODRIGUES, Catarina. **Preparação de novas membranas com MOF's e líquidos iônicos para aplicação em processos de captura de CO₂.** 2013. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2013.

SALOMÃO, Francisco Carlos Carneiro Soares. **Propriedades elétricas de grafeno por microscopia de varredura por sonda.** 2015. 74 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2015.

SCHNITZLER, Mariane C. *et al.* One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, [S.l.], v. 381, n. 5-6, p. 541-548, 30 out. 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2003.10.037>

SEGUNDO, J. E. D. Vieira, VILAR, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [S.l.], v. 11, n. 2, p. 54–57, 24 fev. 2017. ISSN 1809-8797.

SILVA, Alessandro Eronides de Lima. **Influência da dispersão do GO e RGO em nanocompósitos de poliuretano em aplicações de membranas para permeação de gases e em recobrimentos do aço API 5L X80.** 2019. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2019.

SILVA, D. E. S. L. *et al.* Desenvolvimento de membranas poliméricas híbridas de poli(éter imida) com sílica organofuncionalizada como alternativa em sistemas de célula a combustível. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, Natal. **Anais [...]**. Natal: CBECiMat, 2016. P. 9565-9577.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds.** 6th ed. John Wiley & Sons I, editor. New York, NY; 1996. 495 p.

SOUZA, Jadison Fabricio de. **Desenvolvimento de membranas de polisulfona para a imobilização de lipase.** 2006. 123 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2006.

SUSUKI, Flávia Fernanda Mayumi *et al.* Produção e caracterização de membranas poliméricas, usando os aditivos cloreto de potássio e de lítio, em condições idênticas. **Engevista**, [S.l.], v. 18, n. 1, p. 142-157, jul. 2016.

THÜRMER, Mônica Beatriz. **Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli (fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2010.

TRENTIN, Vânia Maria. Aplicação da tecnologia de membranas poliméricas para purificação de biogas. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Ambientais) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2017.

WEE, Shin-Ling *et al.* Membrane separation process: pervaporation through zeolite membrane. **Separation and Purification Technology**, Nibong Tebal, v. 63, n. 3, p. 500-516, nov. 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.07.010>

WICK, Peter *et al.* Classification framework for graphene-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 53, n. 30, p. 7714-7718, 10 jun. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201403335>

WIJMANS, J. G. *et al.* The mechanism of formation of microporous or skinned membranes produced by immersion precipitation. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, n. 14, p. 263-274, 2 nov. 1982.

WU, Yanyan *et al.* Poly(vinylidene fluoride)-polyacrylonitrile blend flat-sheet membranes reinforced with carbon nanotubes for wastewater treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, Tianjin, v. 135, n. 15, p. 46155 (1-10), 27 dez. 2017. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.46155>

WU, Zhentao *et al.* A controlled sintering process for more permeable ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, London, v. 446, p. 286-293, nov. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.040>

YOON, Yeojoon *et al.* Comparing graphene oxide and reduced graphene oxide as blending materials for polysulfone and polyvinylidene difluoride membranes. **Applied Sciences**, [S.l.], v. 10, n. 6, p. 2015, 16 mar. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/app10062015>

ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis?. **Química Nova**, Curitiba, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 24 out. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013001000009>

ZHAO, J.; LIU, L.; LI, F. **Graphene oxide: physics and applications**. New York: Springer, 2015. 161 p.

ZHENG, Nan *et al.* Improved electrical and mechanical properties for the reduced graphene oxide-decorated polymer nanofiber composite with a core-shell structure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 58, n. 34, p. 15470-15478, 15 ago. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01766>.

ZIN, Guilherme. **Estratégia anti-incrustação na microfiltração de emulsões oleosas baseada na modificação da superfície de membrana de PVDF com poli(dopamina) e poli(etileno imina)**. 2017. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2017.