

**PERMEAÇÃO DE GASES ATRAVÉS DE
MEMBRANA COMPOSTA POR GRAFENO E
POLI(DIMETILSILOXANO)**

MARIANA OGANDO PARAENSE

**PERMEAÇÃO DE GASES ATRAVÉS DE
MEMBRANA COMPOSTA POR GRAFENO E
POLI(DIMETILSILOXANO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ORIENTADOR: KÁTIA CECÍLIA DE SOUZA FIGUEIREDO
COORIENTADOR: ANDRE SANTAROSA FERLAUTO

Belo Horizonte, MG

Fevereiro de 2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA


**“PERMEAÇÃO DE GASES ATRAVÉS DE MEMBRANA
COMPOSTA POR GRAFENO E
POLI(DIMETILSILOXANO)”**

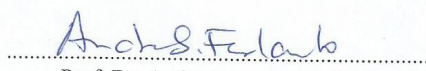
Mariana Ogando Paraense

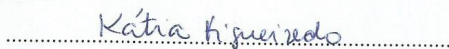
Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

221ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 21 DE FEVEREIRO DE 2017 POR:


Prof. Dr. Cristiano Piacsek Borges
UFRJ


Pesquisador Dr. Thiago Henrique Rodrigues da Cunha
CT Nanotubos/UFGM


Prof. Dr. Andre Santarosa Ferlauto
Co-orientador – ICEX/UFGM


Profa. Dra. Kátia Cecília de Souza Figueiredo
Orientadora – DEQ/UFGM

Aos meus pais, Delfina e Odilon Guilherme, e ao meu irmão, André Luis, pelo apoio e amor incondicional.

A minha avó Lourdes, sempre presente nas lembranças como exemplo de sabedoria e superação.

Agradecimentos

A minha família, em especial aos meus pais, Delfina e Odilon Guilherme, por estarem sempre ao meu lado e não medirem esforços para tornar meus sonhos possíveis; a meu irmão, André Luis, pelo amor, motivação e cumplicidade.

A minha orientadora, Kátia Figueiredo, por todos os ensinamentos, pela paciência, pelas conversas, pela presença constante e principalmente por ter acreditado nesta pesquisa.

Ao meu coorientador, Andre Ferlauto, por ter investido tempo próprio e recursos do departamento de Física neste trabalho e pelos ensinamentos e sugestões.

Ao grupo de processos de separação por membranas da UFMG, pelo companheirismo nos eventos e horas vagas. A Patrícia, pelo convívio e pelas membranas fornecidas; a Bruno, pela troca de experiência e atenção.

A equipe do laboratório de nanomateriais da UFMG, pelo apoio inestimável, pelos ensinamentos e bons momentos. Ao Sérgio, pela disposição em ajudar e pelo conhecimento partilhado; ao Ramon, pelo companheirismo e amizade; ao Ícaro, pela contribuição ao trabalho e pela troca de ideias. Ao Plínio, pelas dicas e trabalho em equipe. Em especial, agradeço ao Thiago Cunha, pela contribuição irrefutável para conclusão deste trabalho e pela orientação nos mais variados assuntos.

Aos colegas de mestrado, por tornarem estes anos mais agradáveis. A Priscila, obrigada pelas palavras de incentivo, pelos bons momentos e pela parceria durante os experimentos. A Dalila, obrigada pelas prosas, pelos momentos de estudo e pela consideração.

Aos amigos de sempre, Bárbara, Amanda, Camila, Natália e Bernardo pelo apoio, pelos momentos de lazer e pelo divertimento. As amigas, Bruna, Lígia e Débora pelo ouvido em horas difíceis e pela amizade sincera.

Ao meu namorado, Luiz Felipe, pela atenção, compreensão e carinho de sempre.

A todos que de alguma forma contribuíram para esta pesquisa.

A CAPES, pela apoio financeiro.

A UFMG, pela infraestrutura, acolhimento e oportunidade oferecida.

“Um milhão de vezes por dia eu procuro lembrar-me que minha vida está baseada no trabalho de outros homens, e que eu devo esforçar-me para ser capaz de dar na mesma medida que recebi e ainda estou recebendo.”

(Albert Einstein)

Resumo

Membranas compostas de uma monocamada e uma bicamada de grafeno sobre polidimetilsiloxano (PDMS) foram sintetizadas e caracterizadas neste trabalho. A síntese de grafeno por meio da deposição química a partir da fase vapor (CVD) permitiu a obtenção de grafeno monocamada de alta qualidade. A transferência da camada de grafeno do substrato de cobre para o PDMS não alterou significativamente a sua estrutura, não existindo evidências de geração extra de defeitos. O método de transferência por via úmida com o auxílio do polimetilmetacrilato (PMMA) se mostrou mais efetivo, originando membranas com propriedades de barreira até 30% superiores se comparadas às elaboradas sem o uso do PMMA. Na espectroscopia Raman, identificaram-se as bandas D, G e 2D, características do grafeno. A análise dos mapas Raman indicou que a transferência do grafeno ocorreu em toda a superfície das amostras. Na microscopia de força atômica, a monocamada e a bicamada de grafeno sobre PDMS não são planas, e um padrão ondulatório com cristas e vales pontiagudos, distribuídos de forma heterogênea, aparece nas imagens 3D da superfície. Na permeação de gases, as membranas compostas de grafeno/PDMS estão distantes do limite superior de Robeson para o par CO_2/N_2 . A seletividade ao par CO_2/N_2 se manteve constante para todas as amostras e próxima a 6,5. As camadas de grafeno adicionadas ao PDMS foram capazes de reduzir a permeabilidade aos gases CO_2 e N_2 em até 32%, evidenciando o seu potencial em aplicações de barreiras para gases.

Palavras-chave: Membrana composta; Barreira; Gás carbônico; Nitrogênio; Deposição química a partir da fase vapor; Polimetilmetacrilato.

Abstract

The preparation of monolayer and bilayer graphene composite membranes supported by poly(dimethylsiloxane) (PDMS) as well as the analysis of the transfer and characterization of materials was carried out in this work. The synthesis of graphene by chemical vapor deposition (CVD) enabled the growth of high quality samples. The transfer of monolayer graphene from the copper substrate to PDMS did not significantly change its structure and there was no generation of extra defects. The wet transfer method with poly(methylmethacrylate) (PMMA) is more effective in producing membranes with barrier properties, overlapping by 30% the properties of the membranes without PMMA. In Raman spectroscopy, it was observed D, G and 2D bands near their common values for graphene. Raman maps indicated that the transfer of graphene was performed in the whole area of the samples. Atomic-force microscopy (AFM) revealed that the monolayer and bilayer of graphene supported by PDMS is not flat, and that a wave pattern, with valleys and hills, appears in the 3D image of the surface. In gas permeation tests, the composite membranes of graphene and PDMS were distant of the Robeson upper bound for the pair CO_2/N_2 . The selectivity of the pair CO_2/N_2 was constant and near 6.5 for all samples. The layers of graphene over PDMS were capable of reducing the permeability of the gases CO_2 e N_2 in 32%, revealing their potential as a gas barrier device for gas separation applications.

Keywords: Composite membrane; Barrier; Carbon dioxide; Nitrogen; Chemical vapor deposition; Poly(methylmethacrylate).

Lista de Figuras

2.1	Morfologia de diferentes tipos de membranas (Adaptado de Habert e colaboradores (2006))	6
2.2	Esquema de um processo de separação por membranas (Adaptado de Mulder (2000))	6
2.3	Mecanismo de permeação de gases através de membranas densas e porosas (Adaptado de Baker (2000))	7
2.4	Esquema do modelo sorção-difusão (Adaptado de Baker (2000))	9
2.5	Tamanho relativo e permeabilidade dos principais componentes do gás natural em polímeros (Adaptado de Baker (2000))	10
2.6	Condensabilidade e permeabilidade dos principais componentes do gás natural em polímeros (Adaptado de Baker (2000))	10
2.7	Reservas provadas de gás natural, segundo regiões geográficas (trilhões m^3) – 2015 (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2016))	12
2.8	Produção de gás natural, segundo regiões geográficas (bilhões m^3) – 2015 (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2016))	12
2.9	Consumo de gás natural, segundo regiões geográficas (bilhões de m^3) – 2015 (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2016))	13
2.10	Efeito da vazão da alimentação e concentração de CO_2 na escolha da tecnologia de remoção do CO_2 do gás natural. MMSCFD (<i>Million standard cubic feet of gas per day</i>) = 1180 m^3/h a 15 °C. (Adaptado de Baker & Lokhandwala (2008))	15
2.11	Diagrama de blocos para um processo de separação por membranas com um único estágio (Adaptado de Baker & Lokhandwala (2008))	16
2.12	Limite superior de Robeson para CO_2/CH_4 : seletividade versus permeabilidade (Adaptado de Baker & Lokhandwala (2008))	17
2.13	Separação do par CO_2/N_2 no processo de pós-combustão	20

2.14	Limite superior de Robeson para o par CO_2/N_2 (Adaptado de Robeson (2008a))	20
2.15	Estrutura de bandas do grafeno (energia em eV) – (a) banda π (b) banda σ (Adaptado de Neto (2012))	22
2.16	Diagrama de fase binário do cobre e carbono (Adaptado de Mattevi e colaboradores (2011))	24
2.17	Os três estágios de crescimento do grafeno no cobre por CVD: a) Cobre com camada de óxido; b) Nucleação de ilhas de grafeno por exposição a atmosfera de CH_4/H_2 a 1000 °C; c) Crescimento e coalescência das ilhas com diferentes orientações (Adaptado de Mattevi e colaboradores (2011)) .	25
2.18	Fórmula estrutural do PDMS (Adaptado de Seethapathy & Górecki (2012))	26
2.19	Conformação helicoidal quádrupla do PDMS: (a) visão frontal; (b) visão lateral (Adaptado de Albouy (2000))	27
2.20	Poros funcionalizados do tipo 4H4N: carbono em ciano, hidrogênio em cinza e nitrogênio em azul (Adaptado de Liu e colaboradores (2015))	33
4.1	Esquema de elaboração do branco de PDMS: a solução líquida de PDMS foi vertida sobre o molde de Teflon; o conjunto foi submetido a cura na estufa a 75 °C; o PDMS sólido e reticulado foi retirado do molde	43
4.2	Esquema do método viscoso: a solução líquida de PDMS foi vertida sobre o grafeno/cobre, representado em laranja; o conjunto foi submetido a cura na estufa a 75 °C; a face de cobre do conjunto cobre/grafeno/PDMS, representado em amarelo, foi colocada em contato com a solução de persulfato de amônio 0,1M; obteve-se a membrana composta de grafeno/PDMS, representada em verde	44
4.3	Esquema do método PMMA: Grafeno crescido por CVD no cobre foi submetido ao <i>spincoat</i> com solução de PMMA; PMMA/grafeno/cobre foi submetida ao <i>pre-bake</i> no <i>hotplate</i> ; PMMA/grafeno/cobre ficou em contato com o persulfato de amônio durante 24 horas; PMMA/grafeno foi banhada em água deionizada e pescada com a amostra grafeno/PDMS; PMMA/grafeno/grafeno/PDMS foi secada por 12 horas na temperatura ambiente e por 15 minutos em estufa a 150 °C; PMMA/grafeno/grafeno/PDMS foi submersa em acetona por 30 minutos; grafeno/grafeno/PDMS foi submersa em álcool isopropílico	45

4.4	Esquema do método viscoso combinado com o direto: o grafeno/cobre foi colocado em contato com a membrana de grafeno/PDMS, de forma a ocorrer o contato grafeno/grafeno; o novo conjunto cobre/grafeno/grafeno/PDMS, representado em amarelo, foi colocado em contato com a solução de persulfato de amônio; obteve-se a amostra da bicamada de grafeno/PDMS, representada em verde escuro	46
4.5	Níveis de energia envolvidos nos processos Stokes e anti-Stokes. As setas em azul representam a energia do fóton incidente (E_i) e as setas em vermelho a energia do fóton emitido (E_e) (Adaptado de Ferrari & Basko (2013))	48
4.6	Espectro Raman de grafeno monocamada sem defeitos, topo da figura; e com defeitos, base da figura (Adaptado de Ferrari & Basko (2013))	50
4.7	Deconvolução da banda 2D do espectro Raman de amostras de grafeno contendo (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas, (d) 4 camadas, (e) Grafite (Adaptado de Malard e colaboradores (2009))	51
4.8	Esquema do sistema de permeação de gases	55
5.1	Microscopia eletrônica de varredura do grafeno crescido por CVD em substrato de cobre. Imagem (a): Grafeno monocamada sobre dióxido de silício, resolução de $5\ \mu\text{m}$. Imagem (b): Grafeno monocamada sobre cobre, resolução de $100\ \mu\text{m}$	58
5.2	Análise termogravimétrica de uma amostra de PDMS	59
5.3	Análise termogravimétrica de uma amostra de PDMS imersa em persulfato de amônio durante vinte e quatro horas	60
5.4	Análise termogravimétrica de uma amostra de PDMS imersa em persulfato de amônio durante vinte e quatro horas, tratada na estufa a $150\ ^\circ\text{C}$ por 15 minutos, em seguida imersa em acetona por 30 minutos e logo após em álcool isopropílico por 10 minutos	60
5.5	Calorimetria exploratória diferencial de uma amostra de PDMS	62
5.6	Calorimetria exploratória diferencial de uma amostra de PDMS imersa em persulfato de amônio durante vinte e quatro horas	62
5.7	Calorimetria exploratória diferencial de uma amostra de PDMS imersa em persulfato de amônio durante vinte e quatro horas, tratada na estufa a $150\ ^\circ\text{C}$ por 15 minutos, em seguida imersa em acetona por 30 minutos e logo após em álcool isopropílico por 10 minutos	62
5.8	Espectro Raman de uma amostra típica de grafeno/cobre com o <i>background</i> de fluorescência do cobre removido	63

5.9	Espectro Raman de uma amostra típica da membrana composta de grafeno/PDMS pelo método viscoso, imagem (a); Membrana composta grafeno/PDMS com <i>zoom</i> aplicado, imagem (b)	64
5.10	Espectro Raman de uma amostra típica da membrana composta de duas camadas de grafeno sobre PDMS pelo método PMMA, em (a); Membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS com <i>zoom</i> aplicado, imagem (b)	66
5.11	Mapa Raman da membrana composta de grafeno/PDMS elaborada pelo método PMMA: banda D, imagem (a); banda G, imagem (b); banda 2D, imagem (c)	67
5.12	Mapa Raman da membrana composta de uma bicamada de grafeno e PDMS elaborada pelo método PMMA: banda D, imagem (a); banda G, imagem (b); banda 2D, imagem (c)	68
5.13	Microscopia óptica de uma região heterogênea de uma amostra grafeno/PDMS. A área delineada em azul foi posteriormente submetida a espectroscopia Raman	68
5.14	Mapa Raman de uma região heterogênea da membrana composta de grafeno/PDMS: banda D, imagem (a); banda G, imagem (b); banda 2D, imagem (c)	69
5.15	Microscopia óptica de uma amostra típica de membrana composta grafeno/PDMS. Imagem (a): grafeno monocamada. Imagem (b): substrato de PDMS na parte inferior da imagem, grafeno monocamada na parte superior. Imagem (c): substrato de PDMS na parte superior esquerda da imagem, grafeno monocamada nas demais áreas	69
5.16	Microscopia óptica com aumento de 50x de uma amostra típica de monocamada de grafeno/PDMS transferida sem o uso de ácido nítrico. Os pequenos aglomerados de fios translúcidos são o grafeno do lado inferior do cobre colapsado sobre o grafeno do lado superior, imagem (a); Escala de 50 μm , fios emaranhados e escuros representam o grafeno colapsado, imagem (b)	70
5.17	Microscopia óptica com aumento de 20x de uma amostra típica de monocamada de grafeno/PDMS transferida sem o uso de ácido nítrico e com auxílio de PMMA	71
5.18	Microscopia óptica com aumento de 5x de uma amostra típica de bicamada de grafeno/PDMS, as duas camadas foram transferidas sem o tratamento com o ácido nítrico, a primeira camada foi transferida sem o auxílio do PMMA e a segunda camada com o auxílio do PMMA, imagem (a); 20x, imagem (b)	71

5.19	Microscopia óptica com aumento de 5x de uma amostra típica de bicamada de grafeno/PDMS, as duas camadas foram transferidas sem o tratamento com o ácido nítrico e com o auxílio do PMMA, imagem (a); 20x, imagem (b); Escala de 500 μm , amostra previamente manipulada, imagem (c) . . .	72
5.20	Microscopia óptica de amostras de bicamada de grafeno/PDMS, previamente manipuladas, com imperfeições: rasgo na região clara, imagem (a); grafeno não transferido na região clara, imagem (b); possível resíduo de PMMA em branco e rasgo na região clara, imagem (c)	73
5.21	Microscopia óptica de uma amostra típica de monocamada de grafeno sobre <i>wafers</i> de silício com tratamento com ácido nítrico, rasgos estão em rosa, resíduo de polímero em verde, e a monocamada de grafeno em azul, imagem (a); amostra típica de monocamada de grafeno sobre <i>wafers</i> de silício sem o tratamento com ácido nítrico, os pequenos aglomerados ramificados de coloração mais escura em toda a extensão da imagem são o grafeno colapsado, imagem (b); amostra típica de multicamada de grafeno sobre <i>wafers</i> de silício com o tratamento com ácido nítrico, monocamada em rosa claro e multicamada em rosa escuro, imagem (c)	73
5.22	Microscopia de força atômica de uma amostra típica de PDMS, imagem da topografia 10x10 μm (a); imagem de fase (b); imagem em 3D (c)	74
5.23	Microscopia de força atômica de uma amostra típica de monocamada de grafeno/PDMS, transferida sem o tratamento com o ácido nítrico e pelo método viscoso, imagem da topografia 1x1 μm , (a); imagem de fase (b) . .	75
5.24	Microscopia de força atômica de uma amostra típica de bicamada de grafeno/PDMS, transferida sem o tratamento com o ácido nítrico e com o auxílio do PMMA, imagem da topografia 5x5 μm (a); imagem de fase (b); imagem em 3D (c)	76
5.25	Microscopia de força atômica de uma amostra típica de monocamada de grafeno/PDMS, transferida sem o tratamento com o ácido nítrico e pelo método viscoso, imagem da topografia 2x2 μm , (a); imagem de fase (b) . .	77
5.26	Ângulo de contato entre uma gota de água, 10 μL , e PDMS, imagem (a); amostra típica de monocamada de grafeno sobre PDMS, imagem (b); amostra típica de bicamada de grafeno sobre PDMS, imagem (c)	78
5.27	Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para seis amostras do branco de PDMS	79
5.28	Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para uma triplicata de uma amostra do branco de PDMS	80

5.29	Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma monocamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método viscoso . . .	80
5.30	Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método viscoso combinado com o método direto	81
5.31	Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método viscoso combinado com o método PMMA	82
5.32	Comparativo de permeabilidade média ao CO_2 em escala absoluta para membranas de monocamada e bicamada de grafeno/PDMS, elaboradas pelo método viscoso, direto e PMMA	82
5.33	Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma monocamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método PMMA . . .	83
5.34	Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método PMMA . . .	83
5.35	Permeabilidade média ao N_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método PMMA . . .	84
5.36	Comparativo de permeabilidade média ao N_2 e ao CO_2 para membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método PMMA	85
5.37	Localização da membrana composta de uma bicamada de grafeno e PDMS (ponto preto indicado pela seta) no limite superior de Robeson para o par CO_2/N_2 (Adaptado de Robeson (2008a))	85

Lista de Tabelas

2.1	Composição típica do gás natural (Adaptado de Adewole e colaboradores (2013))	11
2.2	Especificação para o gás natural comercializado no Brasil baseado em valores de referência de 293,15 K e 101,325 kPa (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2016)).	13
2.3	Membranas próximas ao limite superior de Robeson para o par CO_2/N_2 , representado na Figura 2.14 (Adaptado de Robeson (2008a))	20
4.1	Propriedades do PDMS <i>SYLGARD</i> ® 184 de acordo com <i>Dow Corning Corporation</i> (Schneider et al., 2008)	41
4.2	Permeabilidade média, com os respectivos desvios padrão, do polipropileno e do poliestireno e comparativo com valores de referência	57
5.1	Ângulo de contato das amostras de PDMS, monocamada e bicamada de grafeno sobre PDMS: média com os respectivos desvios padrão	77
5.2	Seletividade do par CO_2/N_2 das amostras de PDMS e bicamada de grafeno sobre PDMS	85
5.3	Comparativo deste trabalho com as pesquisas de Kim e colaboradores (2013) e Boutilier e colaboradores (2014)	86

Lista de Símbolos e Abreviaturas

A	Área permeada
C	Concentração
CVD	Deposição Química a partir da fase Vapor
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
$D_{a,k}$	Difusividade de Knudsen
D_i	Coefficiente e difusão da espécie i
DTG	Termogravimetria derivada
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Potencial elétrico
E_e	Energia do fóton emitido
E_i	Energia do fóton incidente
E_0	Energia fundamental
E_v	Energia vibracional natural
E^*	Energia virtual
E^{**}	Energia maior que a virtual
FWHM	Largura máxima em média intensidade
HFV	Largura do campo horizontal
I	Intensidade
j_i	Fluxo volumétrico
k_B	Constante de Boltzmann
l	Espessura

MM	Massa molar
n	Número de densidade
P	Pressão
P_i	Permeabilidade da espécie i
P_{i0}	Pressão parcial do componente i na alimentação
P_{i1}	Pressão parcial do componente i no permeado
P_1	Pressão de alimentação
P_2	Pressão do permeado
P_{CNTP}	Pressão na CNTP
PDMS	Polidimetilsiloxano
PMMA	Polimetilmetacrilato
PSM	Processos de separação por membranas
Q_E	Fluxo efusivo
r	Raio do poro
S_i	Coefficiente de sorção
t	Tempo
T	Temperatura
$T_{AMBIENTE}$	Temperatura ambiente
T_{CNTP}	Temperatura na CNTP
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
u_m	Velocidade média
V_s	Volume do sistema
WD	Distância de trabalho
α	Seletividade
μ	Potencial químico
Δ	Variação

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xv
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xvi
1 Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Apresentação	3
2 Revisão da Literatura	5
2.1 Processos de separação por membranas	5
2.2 Separação dos gases CO_2 , CH_4 e N_2	11
2.2.1 Separação dos gases CO_2 e N_2	19
2.3 Materiais	21
2.3.1 Grafeno	21
2.3.2 Polidimetilsiloxano (PDMS)	25
2.4 Transferência	28
2.5 Avanços na separação de gases através de grafeno/polímeros	32
3 Objetivos	38
4 Materiais e Métodos	40
4.1 Materiais	40

4.1.1	Polidimetilsiloxano	41
4.1.2	Polimetilmetacrilato	41
4.1.3	Grafeno	41
4.2	Preparo da membrana composta	42
4.2.1	Síntese do grafeno	42
4.2.2	Preparo do branco de PDMS e da membrana composta por uma monocamada de grafeno e PDMS	42
4.2.3	Preparo da membrana composta por uma bicamada de grafeno e PDMS	44
4.2.4	Tipos de amostras	46
4.3	Caracterização da membrana	47
4.3.1	Espectroscopia Raman	47
4.3.2	Microscopia óptica	51
4.3.3	Microscopia de Força Atômica	52
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura	52
4.3.5	Ângulo de contato	53
4.3.6	Análise térmica	53
4.4	Permeação	54
5	Resultados e Discussão	58
5.1	Caracterização	58
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura	58
5.1.2	Análise térmica: TGA e DSC	59
5.1.3	Espectroscopia Raman	63
5.1.4	Microscopia óptica	69
5.1.5	Microscopia de força atômica	74
5.1.6	Ângulo de contato	77
5.2	Permeação	79
6	Conclusões e Sugestões	87
6.1	Conclusões	87
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	89
	Referências Bibliográficas	91
	Anexo A Barreiras grafeno/polímeros para gases	101
	Anexo B Sistema de permeação	103

B.1	Volume de permeação	103
B.2	Área de permeação	105
B.3	Leitura do sinal elétrico e pressão em Bar	106
B.4	Planilha para análise dos dados de permeação	107
B.5	Procedimento do teste de permeação	108
Anexo C Ângulo de contato		113
Anexo D Testes de permeação		115
Anexo E Produção Acadêmica		118

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

Em outubro de 2004, um grupo de pesquisadores da Universidade de Manchester isolou, pela primeira vez, filmes de grafite monocristalinos. O novo material foi descrito como uma folha de semimetal, em duas dimensões, composta por átomos de carbono com ligações interatômicas hibridizadas sp^2 , densamente arranjados em estruturas cristalinas hexagonais (Novoselov et al., 2004). A descoberta foi relacionada ao nome grafeno cuja ideia e definição vinham sendo discutidas desde a década de 1940 e, rendeu aos seus criadores, o Prêmio Nobel de Física em 2010.

Com apenas um átomo de espessura, o grafeno é um material quimicamente inerte e estável à temperatura ambiente (mantém sua estrutura até aproximadamente 300 °C), devido ao fenômeno de hibridização dos átomos de carbono. As ligações curtas, porém fortes entre os átomos de carbonos, e os orbitais p_z , permitem que o grafeno seja um excelente condutor de calor e de eletricidade - conduz de forma mais eficiente do que o cobre ou o ouro; tenha uma elevada dureza e resistência mecânica - é mais duro e resistente que o diamante, possuindo o mais alto módulo de elasticidade conhecido (Whitener & Sheehan, 2014); seja transparente - absorvendo apenas cerca de 2,3% da luz incidente em sua superfície; e, além disso, se comporte como um semicondutor ou como um isolante se exposto a diferentes voltagens externas (Geim, 2009). Finalmente, a espessura atômica torna o grafeno um excelente candidato para o desenvolvimento de membranas perfeitas de alto fluxo.

Existem diversas aplicações possíveis para o grafeno sendo pesquisadas desde a sua descoberta. Alguns estudos sugerem seu uso em transistores, amplificadores, capacitores, moduladores ópticos, fotodetectores, nanosensores químicos, como material para armazenar gases, em baterias, como componente principal de telas *touchscreen*,

como insumo para microchips (Geim, 2009). Pesquisas focadas na propriedade de impermeabilidade do grafeno discutem seu uso na biodifusão por nanoporos, como barreira de contenção em aplicações ambientais, como encapsulador de fluidos e como membrana para permeação seletiva de gases (Berry, 2013).

A separação de gases através de membrana possui importante aplicação industrial, por ser um processo energeticamente eficiente, de menor custo e complexidade mecânica, se comparado a processos tradicionalmente utilizados na purificação de gases como, por exemplo, o processo de separação de CO_2 de gases de combustão por absorção com amina (Lee & Aluru, 2013); a destilação criogênica e a adsorção por variação de pressão (PSA). Assim, algumas aplicações fundamentais podem ser listadas: a separação do CO_2/CH_4 , N_2/CH_4 e CO_2/N_2 na indústria do gás natural e do óleo cru para a purificação e recuperação de produtos; a separação seletiva do H_2 das correntes de purga na síntese de amônia, de metanol e nas refinarias de petróleo; H_2S/CH_4 na purificação do gás natural; O_2/N_2 para obter oxigênio e nitrogênio em pureza elevada (95 a 99,9%); H_2 de alta pureza para células a combustível (99,999%); CO_2/N_2 nas etapas de pós-combustão na queima de combustíveis fósseis (Mulder, 2000).

A utilização de grafeno para a separação de gases vem sendo estudada desde 2008 (Sint et al., 2008). Este material apresenta uma elevada densidade eletrônica nos anéis aromáticos, repelindo qualquer átomo ou molécula que se aproxime de sua superfície e permitindo que exista determinada permeabilidade seletiva através dos poros (Russo et al., 2013). Diversas simulações computacionais vêm sendo realizadas e indicam que o grafeno é uma membrana eficaz na separação de gases. Jiang e colaboradores (2009) propõem o uso do grafeno para a separação de H_2/CH_4 , encontrando altas seletividades e sendo pioneiros nesta aplicação (Jiang et al., 2009). Os outros estudos utilizam o grafeno na separação de H_2/N_2 (Du et al., 2011), H_2/CH_4 (Qin et al., 2013), H_2/N_2 , CO, CH_4 (Tao et al., 2014), H_2O , CH_4 , CO, CO_2 , O_2 , H_2 (Ambrosetti & Silvestrelli, 2014), CO_2/N_2 (Liu et al., 2015).

Apesar do grande número de publicações que utilizam simulação e dinâmica computacional para o estudo da separação de gases através da membrana de grafeno poroso, poucos resultados experimentais foram reportados na literatura. Koenig e colaboradores (2012) encontraram resultados experimentais de alta seletividade e eficiência condizentes com os modelos de simulação para os gases H_2 , CO_2 , Ar, N_2 , CH_4 e SF_6 . Do mesmo modo, Celebi e colaboradores (2014) publicaram resultados experimentais condizentes com simulações computacionais, encontrando um elevado fluxo através da membrana.

É notável a existência de dificuldades experimentais, principalmente no controle do tamanho dos defeitos e na sua distribuição na membrana de grafeno e na trans-

ferência do grafeno para polímeros (Yuan et al., 2014). Por exemplo, nas aplicações do grafeno como barreira para gases, a maior parte dos trabalhos publicados utiliza soluções de óxido de grafeno em pó provenientes da exfoliação química. Apesar de atingirem bons resultados, com barreiras de até 99% para alguns gases, nenhum deles explora a utilização do grafeno não oxidado (Compton et al., 2010; Chang et al., 2012, 2013; Chen et al., 2013; Yu et al., 2012; Rajasekar et al., 2013; Yang et al., 2013; Cui et al., 2016).

Assim, atualmente, existe o desafio de realizar a permeação experimental de gases através das membranas de grafeno não oxidado de forma controlada, prática e de fácil reprodutibilidade. Atingir esse patamar, seria uma importante contribuição para o enriquecimento da literatura científica e para o avanço das pesquisas na área.

No Departamento de Engenharia Química da UFMG, o grupo de processos de separação por membranas tem prática na fabricação de membranas poliméricas, com trabalhos publicados na área de separação de gases (Brito, 2015). Adicionalmente, no Departamento de Física da UFMG, a equipe do Laboratório de Nanomateriais possui experiência na pesquisa de nanotubos de carbono e grafeno, com diversos artigos publicados sobre o tema. Em particular, o grupo domina o crescimento de filmes finos de grafeno em substrato de cobre pela técnica de deposição química a partir da fase vapor (CVD) (Cunha et al., 2014).

As equipes acima descritas colaboraram para que o presente trabalho fosse realizado, com o objetivo de permear os gases CO_2 , N_2 e CH_4 através de membrana composta por grafeno e polidimetilsiloxano (PDMS). Para isso, foi utilizada a técnica de CVD no crescimento do grafeno, juntamente com técnicas de transferência do grafeno para o polímero, e com técnicas de caracterização da membrana. Além disso, no desenvolvimento da pesquisa, foi necessário elaborar um filme fino de PDMS para sustentar mecanicamente o grafeno e criar um sistema de permeação para gases através de membranas. Desta forma, foi iniciado um novo caminho na pesquisa de membranas compostas por grafeno e polímeros e suas aplicações na permeação de gases.

1.2 Apresentação

Esta dissertação está dividida em seis capítulos, sendo o primeiro constituído desta introdução. O segundo capítulo apresenta os fundamentos teóricos dos PSM e do processo de separação de gases. Além disso, é apresentado o estado da arte do processo de separação de gases e sua aplicação como barreira para gases.

O terceiro capítulo apresenta os objetivos gerais e específicos deste estudo. No

quarto capítulo, constam os materiais e metodologias utilizados nos experimentos e, no quinto capítulo, os resultados obtidos são apresentados, discutidos e comparados com dados da literatura.

Finalmente, o capítulo seis expõe as conclusões alcançadas através da análise dos experimentos e algumas sugestões para trabalhos futuros. Nos anexos, constam os dados gerados durante a realização desta pesquisa.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Processos de separação por membranas

As membranas são interfaces finas, discretas e essenciais para a separação de espécies químicas, pois agem como uma barreira seletiva entre duas fases distintas, a alimentação e o permeado (Mulder, 2000; Baker, 2000). Assim, elas são capazes de restringir total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (Habert et al., 2006).

Existem dois grandes grupos nos quais as membranas podem ser separadas, de acordo com sua morfologia: isotrópicas ou anisotrópicas. Membranas assimétricas ou anisotrópicas são constituídas por uma camada muito fina e homogênea, na qual a espessura pode variar entre 0,1 e 0,5 μm , suportada mecanicamente por uma subcamada porosa com uma espessura entre 50 e 150 μm , e não apresentam eixo de simetria. Por outro lado, as membranas simétricas ou isotrópicas apresentam uma única camada (porosa ou densa) com espessura entre 100 e 200 μm e a mesma característica morfológica ao longo da sua espessura, com um eixo de simetria (Baker, 2000).

Dentro desta classificação, as membranas podem ainda se subdividir em porosas ou densas. Elas são densas quando o transporte dos componentes envolve a dissolução e difusão através do material. No caso das porosas, o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua que preenche os poros. As membranas densas, por sua vez, podem ser categorizadas como membranas densas integrais ou densas compostas. Membranas integrais possuem apenas um tipo de material em sua composição e membranas compostas possuem dois ou mais tipos de materiais diferentes (Habert et al., 2006). A morfologia dos diferentes tipos de membranas está esquematizada na Figura 2.1.

De forma geral, o processo de separação por membranas pode ser representado

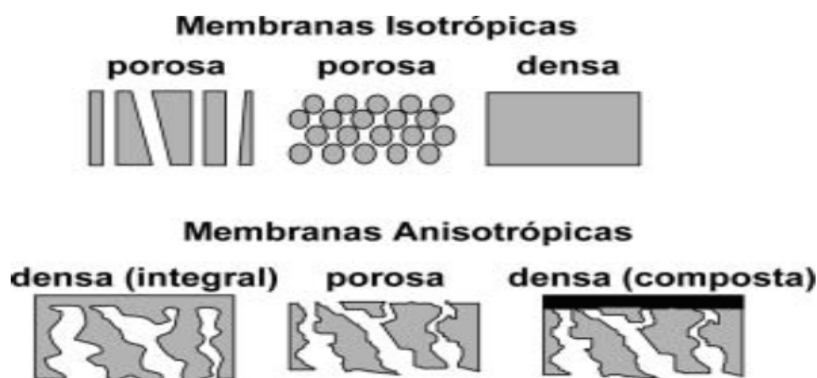


Figura 2.1: Morfologia de diferentes tipos de membranas (Adaptado de Habert e colaboradores (2006))

pela Figura 2.2. A corrente de alimentação que contém as espécies a serem separadas é dividida nas correntes de permeado e concentrado ao passar pela membrana. A separação é realizada pois a membrana possui a habilidade de transportar preferencialmente um componente da alimentação para o permeado, em detrimento das demais espécies presentes (Mulder, 2000).

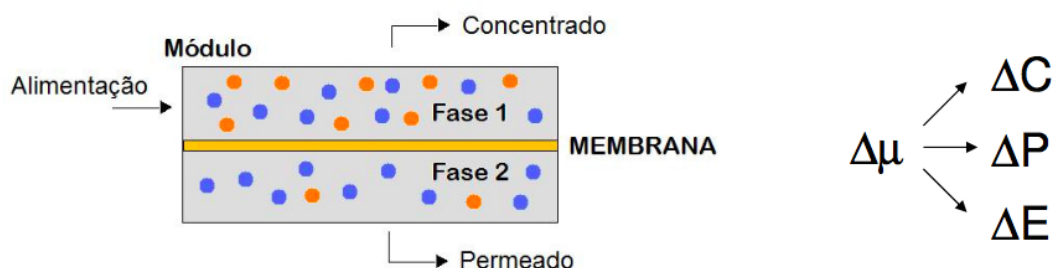


Figura 2.2: Esquema de um processo de separação por membranas (Adaptado de Mulder (2000))

O transporte através da membrana é mantido por uma força motriz que é representada pelo gradiente de potencial químico. Este gradiente de potencial químico pode ser resultante de um gradiente de pressão, concentração e/ou de um gradiente de potencial elétrico. Além disso, o transporte das espécies através da membrana pode ocorrer por mecanismo de convecção ou difusão, dependendo da morfologia da membrana e do tipo de força motriz atuante (Habert et al., 2006).

A eficiência de uma membrana é determinada através dos parâmetros seletividade e fluxo permeado. O fluxo volumétrico é definido como o volume que permeia a membrana por unidade de área e tempo. Este fluxo pode ser convertido em fluxo mássico ou fluxo molar, utilizando a densidade e a massa molar (Mulder, 2000). A seletividade da membrana pode ser definida de diferentes formas dependendo do tipo de processo

em questão porém, de forma conceitual, representa uma razão entre a capacidade de transportar uma espécie A e a capacidade de transportar outra espécie B.

Membranas densas são capazes de permear gases através do mecanismo de sorção-difusão, representado na Figura 2.3. Ele pode ser resumido em duas etapas: o permeante sofre solubilização no material da membrana e difunde através da membrana de acordo com um determinado gradiente de concentração. Assim, as espécies químicas são separadas pelas suas diferenças de solubilidade e pelas diferentes taxas de difusão. Por outro lado, nas membranas porosas, o mecanismo de transporte pode ser o de difusão de Knudsen, escoamento convectivo ou peneira molecular. Nestes processos, de forma geral, o permeante é transportado através dos poros da membrana por um fluxo gerado pela diferença de pressão. Assim, a separação ocorre devido à diferença de diâmetro cinético das moléculas e sua relação com o tamanho do poro e escoamento através dele (Baker, 2000).

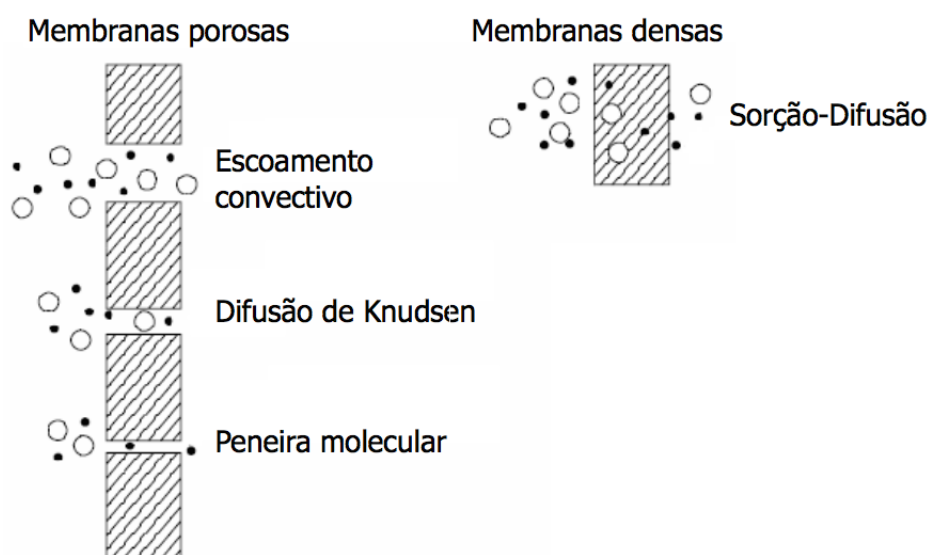


Figura 2.3: Mecanismo de permeação de gases através de membranas densas e porosas (Adaptado de Baker (2000))

O modelo de Knudsen é aplicado quando o caminho livre médio da molécula é da ordem de grandeza do diâmetro do poro. O tamanho do poro é definido pela relação descrita na Equação 2.1 (Mulder, 2000):

$$D_{a,k} = 97r(T/MM_a)^{1/2} \quad (2.1)$$

onde r é raio do poro em metros, T é a temperatura em Kelvin, MM_a é a massa molar de A em kg por kmol e $D_{a,k}$ é a difusividade de Knudsen. Acima deste tamanho de poro, ocorre o escoamento convectivo e não ocorre a separação efetiva das espécies

gasosas. Abaixo deste tamanho de poro, ocorre a peneira molecular, que combina fenômenos de adsorção e difusão dos gases na superfície da membrana, resultando em uma separação efetiva.

Quando os poros possuem diâmetros menores do que 50 nm, o fluxo de gás através da membrana apresenta uma dependência assintótica com o diâmetro do poro. Nestes casos, a teoria do transporte molecular livre (teoria da efusão) é aplicada para explicar o mecanismo de transporte através dos poros. Na teoria da efusão, o livre caminho médio das moléculas de gás é maior do que o diâmetro do poro e a probabilidade de acontecerem colisões intermoleculares nas proximidades do poro diminuem. O fluxo de gás através dos poros passa a ser função única da probabilidade de uma molécula atingir o poro. Esta probabilidade é regida pela Equação 2.2 (Celebi et al., 2014):

$$Q_E = \frac{u_m \Delta n}{4} = \frac{\Delta P}{\sqrt{(2\pi MM k_B T)}} \quad (2.2)$$

onde Q_E é o fluxo efusivo, n é o número de densidade do gás, u_m é a velocidade média, P é a pressão, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e MM é a massa molar.

A origem da separação de gases reside na ausência de transferência de momento linear entre as diferentes espécies de moléculas gasosas. Quando colisões intermoleculares acontecem durante a permeação, momento linear é transferido das moléculas mais leves para as mais pesadas, levando a um movimento coletivo das espécies gasosas, e reduzindo a capacidade de separação. A permeação de gás puro não envolve esse tipo de colisões, todavia, numa mistura gasosa permeando através de uma membrana de grafeno, a colisão intermolecular irá ocorrer. De forma a eliminá-la e aumentar a capacidade de separação, o diâmetro dos poros deve ser o menor possível e, no mínimo, menor do que o livre caminho médio das moléculas dos gases em questão (Celebi et al., 2014).

A maior parte das membranas comerciais para separação de gases são densas e seguem o mecanismo de sorção-difusão que pode ser modelado de acordo com a Figura 2.4. Considerando o equilíbrio nas interfaces, a ausência de gradiente de pressão no interior da membrana e aplicando a primeira lei de Fick, é possível chegar à Equação 2.3 que governa este tipo de transporte (Mulder, 2000):

$$j_i = \frac{D_i S_i (p_{io} - p_{il})}{l} \quad (2.3)$$

onde j_i é o fluxo volumétrico através da membrana [$cm^3(\text{CNTP})$ do componente i / cm^2 s], D_i é o coeficiente de difusão, S_i é o coeficiente de sorção [$cm^3(\text{CNTP})$ do

componente i / cm^3 do polímero x pressão], l é a espessura da membrana [cm], p_{io} e p_{il} são as pressões parciais do componente i nas interfaces da membrana, alimentação/membrana e membrana/permeado, respectivamente.

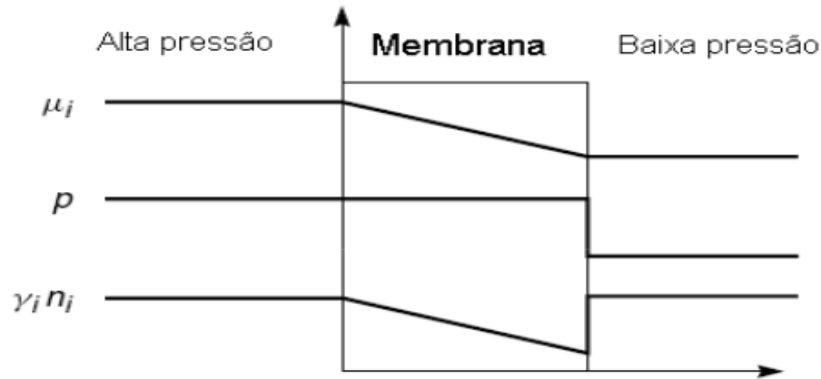


Figura 2.4: Esquema do modelo sorção-difusão (Adaptado de Baker (2000))

A permeabilidade é definida de acordo com a Equação 2.4:

$$P_i = D_i S_i \quad (2.4)$$

Desta forma, a seletividade (α) da membrana é definida como a razão entre as permeabilidades das espécies i e j , de acordo com a Equação 2.5 (Baker, 2000):

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \left[\frac{D_i}{D_j} \right] \left[\frac{S_i}{S_j} \right] \quad (2.5)$$

onde a permeabilidade é expressa em Barrer [$1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \text{ s cmHg}$] ou em GPU [$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{CNTP}) / \text{cm}^2 \text{ s cmHg}$]. O GPU é a unidade mais utilizada no caso de membranas assimétricas, sendo também conhecida como permeabilidade por unidade de espessura ou permeância. A permeabilidade de membranas densas é geralmente expressa em Barrer.

Nos materiais poliméricos, o coeficiente de difusão das espécies químicas diminui com o aumento do tamanho molecular. Isto ocorre, pois moléculas maiores interagem com um número maior de cadeias poliméricas do que moléculas menores. Assim, a difusão de espécies menores é sempre favorecida, por exemplo, o CO_2 tem sua difusão favorecida em relação ao N_2 e ao CH_4 , como ilustrado na Figura 2.5 (Baker & Lokhandwala, 2008).

O coeficiente de sorção é uma medida da energia necessária para uma determinada entidade química sofrer sorção no polímero. A sorção aumenta com o aumento da condensabilidade da molécula. Assim, o gás com a maior condensabilidade é o gás que sofrerá a maior sorção, por exemplo, o CO_2 tem uma maior sorção do que o CH_4 que,

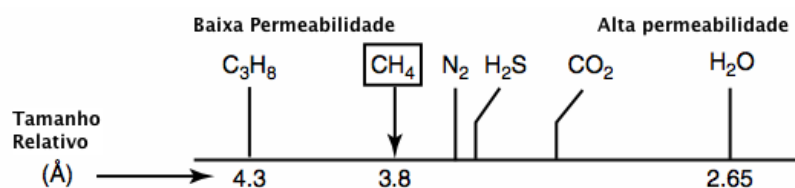


Figura 2.5: Tamanho relativo e permeabilidade dos principais componentes do gás natural em polímeros (Adaptado de Baker (2000))

por sua vez, tem uma maior sorção do que o N_2 , como verificado na Figura 2.6 (Baker & Lokhandwala, 2008).

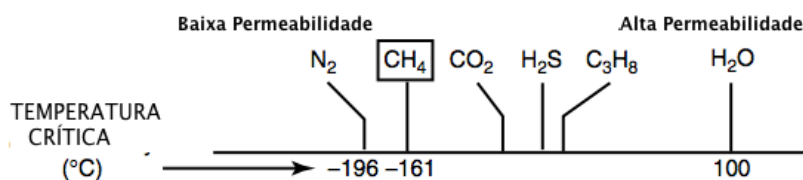


Figura 2.6: Condensabilidade e permeabilidade dos principais componentes do gás natural em polímeros (Adaptado de Baker (2000))

Dependendo da natureza do polímero, vítreo ou elastomérico, a sorção ou a difusão são o fator predominante para estabelecer a permeabilidade e a seletividade de diferentes gases. O polímero vítreo, por definição, aquele que está abaixo da sua temperatura de transição vítrea, possui as cadeias poliméricas em posições essencialmente fixas. O polímero é rígido e o efeito do tamanho da molécula de gás a ser permeada na sua difusão é elevada. A difusão é, portanto, o fator predominante para a definição da permeabilidade do gás. Por sua vez, o polímero elastomérico, por definição, aquele que está acima da sua temperatura de transição vítrea, possui as cadeias poliméricas mais flexíveis e com maior mobilidade. O polímero é elástico e o efeito do tamanho da molécula de gás a ser permeada na sua difusão é baixo. A sorção é, portanto, o fator predominante para a definição da permeabilidade do gás (Baker & Lokhandwala, 2008).

As principais vantagens de utilizar os procesos de separação por membranas são (Mulder, 2000; Habert et al., 2006):

- Baixo consumo energético;
- Possibilidade de combinação com outros processos de separação;
- Utilização de condições brandas de temperatura e pressão;

- Simplicidade de operação e escalonamento;
- Propriedades das membranas são variáveis e podem ser ajustadas;
- Operação em modo contínuo pode ser aplicada.

2.2 Separação dos gases CO_2 , CH_4 e N_2

O gás natural é uma fonte de energia não renovável composta majoritariamente por hidrocarbonetos, principalmente o metano. Sua composição é muito variável e depende da formação rochosa e do local do qual se origina. Os percentuais das espécies químicas presentes neste gás estão relacionados na Tabela 2.1. As principais impurezas presentes são o CO_2 , o H_2S , o N_2 e o vapor d'água. Este gás pode ser encontrado em depósitos naturais rochosos associado ou não com o petróleo e carvão. É considerado o combustível fóssil mais limpo, seguro e eficiente (Adewole et al., 2013).

Tabela 2.1: Composição típica do gás natural (Adaptado de Adewole e colaboradores (2013))

<i>Componente</i>	<i>Composição(%mol)</i>
Hélio	0,0 - 1,8
Nitrogênio	0,21 - 26,1
Dióxido de Carbono	0,06 - 42,66
Sulfeto de hidrogênio	0,0 - 3,3
Metano	29,98 - 90,12
Etano	0,55 - 14,22
Propano	0,23 - 12,54
Butano	0,14 - 8,12
Pentanos e hidrocarbonetos pesados	0,037 - 3,0

As reservas mundiais de gás natural somaram 186,9 trilhões de metros cúbicos em 2015, queda de 0,1% em comparação com 2014 e podem ser visualizadas na Figura 2.7. Irã, Rússia e Catar correspondem juntos a 48,6% das reservas globais. Dentro deste quadro, as Américas Central e do Sul possuem 7,6 trilhões de metros cúbicos, 4,1% do total. Por fim, o Brasil está na trigésima sexta colocação do *ranking* das maiores reservas provadas de gás natural no mundo (Agência Nacional do Petróleo, 2016) .

A produção mundial de gás natural foi de 3,5 trilhões de metros cúbicos em 2015, alta de 2,2% em relação ao ano anterior, Figura 2.8. Estados Unidos, China, Irã, Canadá e Emirados Árabes Unidos apresentaram aumentos significativos em sua produção. Assim, os Estado Unidos foram os maiores produtores mundiais de gás

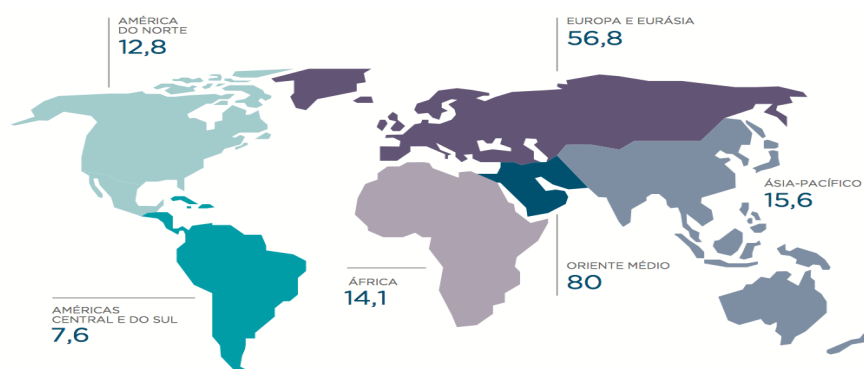


Figura 2.7: Reservas provadas de gás natural, segundo regiões geográficas (trilhões m^3) – 2015 (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2016))

natural em 2015, com 767,3 bilhões de metros cúbicos (21,7% do total), seguidos por Rússia (16,2% do total). Adicionalmente, as Américas Central e do Sul representam 5% da produção mundial e o Brasil está na trigésima posição como produtor, com 22,9 bilhões de metros cúbicos (0,6% do total) (Agência Nacional do Petróleo, 2016).

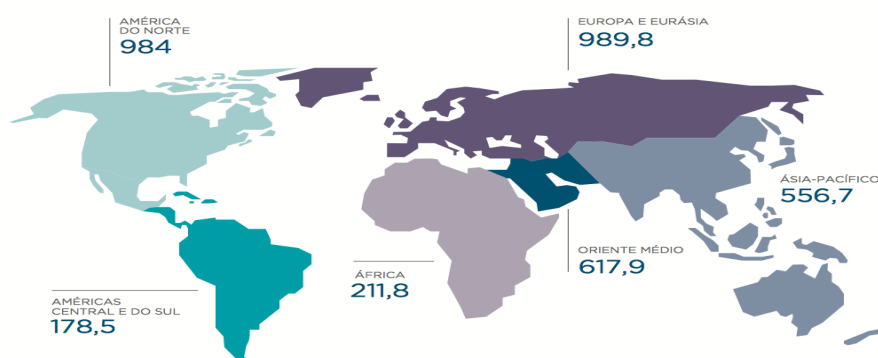


Figura 2.8: Produção de gás natural, segundo regiões geográficas (bilhões m^3) – 2015 (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2016))

Em 2015, o consumo global de gás natural apresentou aumento de 1,7%, abaixo da média de crescimento dos últimos 10 anos (2%), alcançando 3,5 trilhões de metros cúbicos. O crescimento do consumo ficou abaixo da média histórica em todas as regiões, com exceção do Oriente Médio, África e América Central e do Sul, de acordo com Figura 2.9. No *ranking* de maiores consumidores de gás natural, os Estados Unidos permaneceram na primeira posição, com 778 bilhões de metros cúbicos (22,4% do total mundial), seguidos da Rússia, com 11,3%. Nas Américas Central e do Sul, o aumento do consumo foi de 3,1%, atingindo 174,8 bilhões de metros cúbicos (5% do total mundial). Finalmente, o Brasil registrou alta de 3,8%, totalizando 40,9 bilhões de metros cúbicos (1,2% do total mundial), e ocupou a vigésima quarta posição na classificação de maiores

consumidores de gás natural (Agência Nacional do Petróleo, 2016).

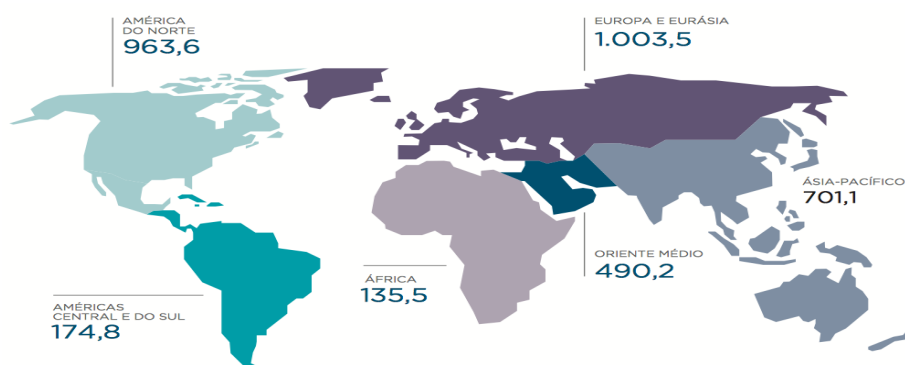


Figura 2.9: Consumo de gás natural, segundo regiões geográficas (bilhões de m^3) – 2015 (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2016))

O gás natural necessita ser purificado para atender às especificações padrões para a sua comercialização e uso, descritas na Tabela 2.2. A remoção do gás ácido mais abundante, CO_2 , traz inúmeros benefícios ao gás natural comercial: aumento do conteúdo de energia ou poder calorífico do gás, diminuição do volume do gás a ser transportado, prevenção da poluição atmosférica e redução da corrosão nas redes de distribuição e equipamentos (Adewole et al., 2013; Baker & Lokhandwala, 2008).

Tabela 2.2: Especificação para o gás natural comercializado no Brasil baseado em valores de referência de 293,15 K e 101,325 kPa (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo (2016)).

<i>Componente</i>	<i>Limite</i>
Poder calorífico superior ($KJ.m^{-3}$)	35000 a 43000
Metano, mín (%mol)	85
Etano (%mol)	12
Propano (%mol)	6
Butano e mais pesados (%mol)	3
Oxigênio (%mol)	0,5
Inertes (%mol)	6,0
Dióxido de carbono(%mol)	3,0
Enxofre Total ($mg.m^{-3}$)	70
Ponto de orvalho da água a 1 atm ($^{\circ}C$)	-45

A remoção do gás inerte, N_2 , deve ser realizada com o objetivo de diminuir sua porcentagem em mol para cerca de 3%, de forma a atender as especificações comerciais da Tabela 2.2. Esta remoção traz como benefício o aumento do poder calorífico do gás. Nos casos em que o processamento do gás natural inclui unidades de destilação criogênica, é necessário atingir concentrações máximas de 1% em mol de N_2 na alimentação

como um requisito de processo, para evitar a estratificação do N_2 líquido, diminuir a quantidade de energia utilizada, diminuir o teor de N_2 no gás rejeitado da unidade (que é utilizado como combustível ou então emitido para atmosfera) (Rufford et al., 2012).

O processo industrial clássico para a separação de CO_2 do gás natural é a absorção gás-líquido que pode ser uma absorção química, geralmente com aminas, uma absorção física, tipicamente com metanol em baixas temperaturas, ou uma absorção que combina os dois tipos de processos. Dentre estes, o mais utilizado na indústria é a absorção química com os solventes monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) ou metildietanolamina (MDEA) que possuem a capacidade de absorver de 0,2 a 1,0 mol de CO_2 por mol de solvente (Rufford et al., 2012).

No processo de absorção, primeiramente o CO_2 solubiliza na solução aquosa e depois reage com a amina, formando intermediários fracamente ligados. Após a absorção, ocorre a etapa de dessorção na qual, por meio de temperatura e pressão, o solvente é regenerado. Os custos elevados deste processo residem principalmente em dois fatores: a quantidade de solvente necessária para manter a taxa de circulação constante do líquido no sistema, que é determinada pela quantidade de CO_2 que deve ser removida da alimentação e pela capacidade de remoção de CO_2 do solvente; a energia necessária para regenerar o solvente (Rufford et al., 2012).

Quando o gás de alimentação está em pressões elevadas, maior do que 20 bar ou quando a pressão parcial do gás ácido é maior que 10 bar, o processo de absorção física é mais competitivo. As principais desvantagens deste tipo de processo são as menores capacidades de absorção de CO_2 pelo solvente e, conseqüentemente, a maior quantidade de solvente necessária para manter as maiores vazões, os maiores diâmetros da coluna de absorção e das linhas de escoamento. A vantagem é que este tipo de solvente não é altamente corrosivo como as aminas e os equipamentos podem ser fabricados com materiais mais baratos (Rufford et al., 2012).

Um processo que combina a absorção química e a física é mais adequado para pressões parciais do gás ácido menores (acima de 1 bar). As vantagens são um menor consumo de energia na recuperação do solvente, uma maior capacidade de absorção de CO_2 por mol de solvente e menor corrosão. A principal desvantagem é a maior perda de hidrocarbonetos para o solvente (Rufford et al., 2012).

Após a remoção do CO_2 , o processo convencional de purificação do gás natural é integrado com a etapa de remoção do N_2 que é feita tradicionalmente pela destilação criogênica. Nesta etapa, o gás alimentado é refrigerado com propano, segue para um trocador de calor que opera com um ou mais refrigerantes e depois entra na coluna de destilação de onde a maior parte do N_2 sai liquefeito. A remoção do N_2 não é necessária, se o gás natural contém baixas concentrações de N_2 (Rufford et al., 2012).

Deixando de lado as particularidades de cada aplicação, é possível afirmar que as tecnologias tradicionais descritas acima são geralmente empregadas quando a corrente de alimentação possui vazão elevada e/ou concentrações de CO_2 baixas. Por outro lado, se a corrente de alimentação possui elevadas concentrações de CO_2 e/ou vazões baixas a separação por membranas é mais utilizada. Existem casos nos quais a combinação das duas tecnologias pode ser a melhor alternativa em termos de custo e produtividade. Assim, o gás natural passa primeiro pelo tratamento com as membranas e depois pela absorção química com solventes de amina. A Figura 2.10 mostra de forma mais clara a relação existente entre a escolha da tecnologia e as concentrações de CO_2 e vazões da alimentação (Baker & Lokhandwala, 2008).

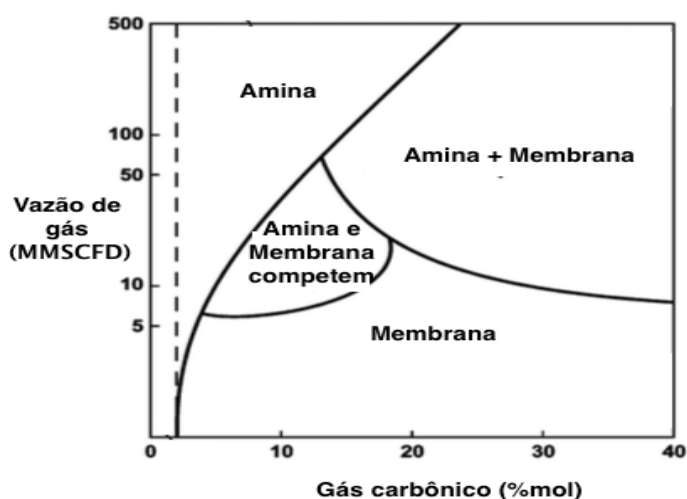


Figura 2.10: Efeito da vazão da alimentação e concentração de CO_2 na escolha da tecnologia de remoção do CO_2 do gás natural. MMSCFD (*Million standard cubic feet of gas per day*) = $1180 \text{ m}^3/\text{h}$ a 15°C . (Adaptado de Baker & Lokhandwala (2008))

A separação por membranas oferece grandes vantagens em relação ao processo tradicional de absorção com solventes de amina e a destilação criogênica. Isto ocorre, pois a separação é realizada sem mudança de fase das espécies envolvidas, com baixa necessidade de energia térmica, operação simples e com poucos equipamentos, partida e desligamento de planta em um menor número de etapas, processo ambientalmente correto. Essas vantagens são muito atraentes no caso de operações remotas, com pouco capital humano e com maior responsabilidade ambiental (Rufford et al., 2012; Baker, 2000).

Desta forma, os processos de separação por membranas vêm sendo utilizados desde a década de 1980 para a separação de CO_2 , N_2 , H_2S , H_2O e C_{3+} hidrocarbonetos do gás natural. Entretanto, este tipo de tecnologia representa menos de 5% de todo

o mercado de purificação do gás natural, sendo que a absorção química com solventes de amina representa 90%. Atualmente, a separação do CO_2 do gás natural é a única aplicação comercial para gases na qual as membranas conseguem competir com as tecnologias tradicionais. Neste sentido, em 2010, esta modalidade de negócio alcançou um rendimento anual de 150 milhões de dólares (Rufford et al., 2012; Baker, 2000).

A Figura 2.11 representa o processo de separação do CO_2 e do N_2 do gás natural através de membranas com apenas um estágio. O gás alimentado ao sistema passa por uma unidade de pré-tratamento e por um compressor e segue para o módulo de membranas. Duas correntes deixam os módulos, uma corrente de gás natural pobre em CO_2 , o concentrado, e outra de gás rico em CO_2 , o permeado. Em alguns casos, o gás da alimentação já é obtido em pressões adequadas e não é necessária a etapa de compressão. Na indústria, são geralmente utilizados de dois a três estágios para alcançar uma separação mais eficiente. Os custos operacionais advêm, em grande parte, dos estágios de compressão necessários (Rufford et al., 2012).

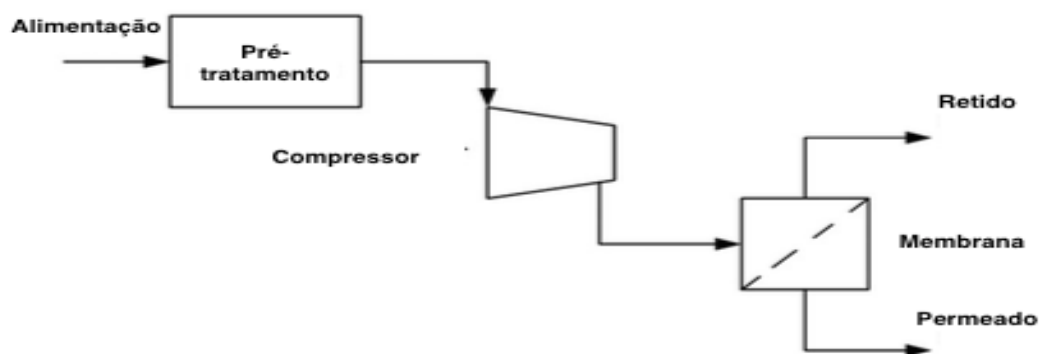


Figura 2.11: Diagrama de blocos para um processo de separação por membranas com um único estágio (Adaptado de Baker & Lokhandwala (2008))

O projeto de um sistema de membranas para a remoção de CO_2 e do N_2 do gás natural depende do volume de gás a ser processado, da pressão da alimentação, da concentração de CO_2 na alimentação e da pureza desejada do gás retido. O material que compõe a membrana determina os investimentos de capital necessários ao seu desempenho (seletividade), determina a área da membrana e o número de estágios (Rufford et al., 2012; Adewole et al., 2013).

O pré-tratamento da corrente de alimentação é sempre necessário para controlar a condensação de líquidos, a plastificação e incrustação de partículas nas membranas. Esta etapa pode envolver uma absorção com glicol para remover a água, resfriamento e condensação para remover hidrocarbonetos pesados (C_{4+}), separador de partículas e aquecedor (Baker & Lokhandwala, 2008).

As principais limitações existentes no uso das membranas poliméricas densas são a plastificação e a proporcionalidade inversa entre permeabilidade e seletividade. A plastificação induzida pelo CO_2 ocorre quando ele se dissolve na matriz polimérica, ocupa os espaços intersticiais livres entre as cadeias, dilata a estrutura e aumenta a mobilidade das cadeias, causando mudanças permanentes na estrutura do polímero. Como consequência, a permeabilidade da membrana aos gases aumenta em função da pressão e em detrimento da seletividade. Além disso, ocorre uma diminuição na temperatura de transição vítrea do polímero. Este efeito é intensificado em correntes com alta concentração de CO_2 e em pressões elevadas (Zhang et al., 2013; Baker & Lokhandwala, 2008).

A relação inversa existente entre a permeabilidade e a seletividade para membranas poliméricas foi reportada por Robeson (2008b), como pode ser visto na Figura 2.12. Assim, essas membranas estão sempre limitadas a baixas permeabilidades combinadas com altas seletividades ou a altas seletividades combinadas com baixas permeabilidades (Robeson et al., 2015; Lin & Yavari, 2015).

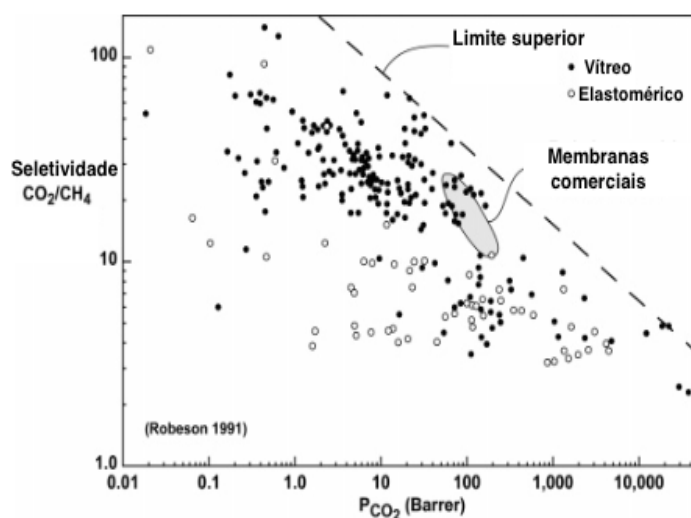


Figura 2.12: Limite superior de Robeson para CO_2/CH_4 : seletividade versus permeabilidade (Adaptado de Baker & Lokhandwala (2008))

O primeiro polímero a ser comercialmente utilizado para a separação de CO_2 do gás natural foi o acetato de celulose (CA), polímero vítreo (marcas comerciais: Grace Membrane Systems; Separex e Cynara). Ele apresenta seletividade de 40 e permeabilidade de 60 GPU em medidas com gases simples e na sua aplicação industrial alcança seletividades de 20 (mistura de gases). O seu uso é bastante difundido neste tipo de separação e, atualmente, os módulos industriais chegam a ter durabilidade de três anos e meio, mesmo com os efeitos de plastificação aos quais o acetato de celulose

está sujeito, quando em contato com o CO_2 , nas elevadas pressões das linhas industriais (30 a 60 bar) (Rufford et al., 2012; Zhang et al., 2013; Baker & Lokhandwala, 2008).

Outro polímero, bastante utilizado industrialmente, é a poliimida (PI) que é considerada polímero de resistência térmica superior, com elevada temperatura de transição vítrea, seletividades entre 30 (mistura de gases) e 60 (gases simples), porém bastante suscetíveis à plastificação. A marca comercial deste tipo de membrana é Medal da Air Liquide. Em menor escala, existem tecnologias com os seguintes polímeros: polissulfona (PSf), Permea da Air Products, com valores de permeabilidade entre 20 e 40 Barrer e seletividades entre 15 (mistura de gases) e 35 (gás simples); polímeros com grupos perfluorados juntamente com silicone, marca ABB/MTR, que possuem notável resistência à plastificação em comparação com os demais polímeros; a polieter-sulfona (PES); e o policarbonato (PC) (Rufford et al., 2012; Zhang et al., 2013; Baker & Lokhandwala, 2008).

Apesar de existirem tecnologias bem desenvolvidas com membranas para a separação do CO_2 , a separação do N_2 por membranas é um campo com pequenos avanços. O diâmetro cinético similar do N_2 e do CH_4 limita a capacidade de separação dos polímeros vítreos por difusão, e os valores de seletividade típicos encontradas para o par N_2/CH_4 são menores que 3. Mesmo o CH_4 apresentando uma maior sorção do que o N_2 , as seletividades típicas para o par CH_4/N_2 são menores que 5. As membranas compostas de sílica são atualmente as que atingem o maior valor de seletividade, maior que 10, e que melhor separam o par. Unidades industriais existentes são bastante limitadas, com processos multiestágios e concentrações de alimentação de N_2 menores do que 16%, alcançando uma diminuição da concentração de N_2 para cerca de 4% (Lokhandwala et al., 2010; Rufford et al., 2012).

Outros desafios à separação de gases por membranas são os baixos fluxos e a baixa seletividade associadas a este tipo de processo. Isto leva ao aumento dos custos operacionais (maiores áreas nos módulos e operações multiestágio) e muitas vezes a uma difícil competição com as tecnologias tradicionais (Adewole et al., 2013). Portanto, o desenvolvimento de novos materiais que permitam superar todas ou algumas destas barreiras é um campo de pesquisa fundamental para o avanço científico. Na verdade, este é o caminho mais promissor para a obtenção de uma nova geração de membranas, com maiores seletividades, permeabilidades, durabilidades e resistências físicas e químicas.

2.2.1 Separação dos gases CO_2 e N_2

Além de ter utilidade na purificação do gás natural, como discutido na Seção 2.2, a separação CO_2/N_2 tem especial importância no processo de captura de CO_2 , de forma a diminuir os efeitos das emissões deste gás para a atmosfera. Como é de amplo conhecimento, o aquecimento global é uma questão ambientalmente preocupante e que possui como causa principal a elevação da concentração do CO_2 na atmosfera (Mondal et al., 2012; Intergovernmental Panel On Climate Change, 2014; Yang et al., 2008).

O CO_2 é considerado responsável por 55% do impacto causado pelo aquecimento global e por 64% do efeito estufa. O efeito estufa ocorre quando o vapor d'água, o dióxido de carbono, o metano e outros gases absorvem a radiação infravermelha refletida pela superfície terrestre, causando o aumento das temperaturas globais. Este fenômeno acarreta mudanças bruscas de temperaturas, chuvas torrenciais, aumento do nível da água do mar, tempestades (Mondal et al., 2012; Intergovernmental Panel On Climate Change, 2014; Yang et al., 2008).

De acordo com previsões do instituto IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*, no ano de 2100, a atmosfera terrestre terá acumulado CO_2 suficiente para elevar a temperatura média do planeta em até 4,7 °C, comparado aos níveis pré-industriais, se nenhuma medida preventiva for tomada (Mondal et al., 2012; Intergovernmental Panel On Climate Change, 2014; Yang et al., 2008).

Cerca de 85% da energia utilizada no mundo é proveniente dos combustíveis fósseis, incluindo o metano. Neste quadro, a queima dos combustíveis fósseis é responsável por 40% das emissões totais de CO_2 . Logo, a captura do CO_2 através da sua separação do N_2 em processos de pós-combustão é uma área relevante de pesquisa para a diminuição dos efeitos do aquecimento global a longo prazo (Mondal et al., 2012; Intergovernmental Panel On Climate Change, 2014; Yang et al., 2008).

O processo de pós-combustão, como representada na Figura 2.13, consiste na separação do CO_2 e do N_2 do gás de combustão obtido após o processo de queima. Esse gás contém cerca de 3 a 15% de CO_2 e de 70 a 90 % de N_2 , com pequenas quantidades residuais de oxigênio e vapor d'água, cerca de 8 a 11%. O CO_2 pode ser separado por meio das tecnologias tradicionais, como a absorção química com amina já discutida na seção anterior, e também por meio de membranas como uma alternativa energeticamente e ambientalmente favorável (Kim & Lee, 2012; Powell & Qiao, 2006).

Na Tabela 2.3, constam os dados das membranas que apresentam a melhor relação entre permeabilidade e seletividade e que estão próximas ao limite superior de Robeson para o par CO_2/N_2 , Figura 2.14. O limite superior mostra onde a tecnologia atual se encontra em termos da relação inversamente proporcional entre seletividade e

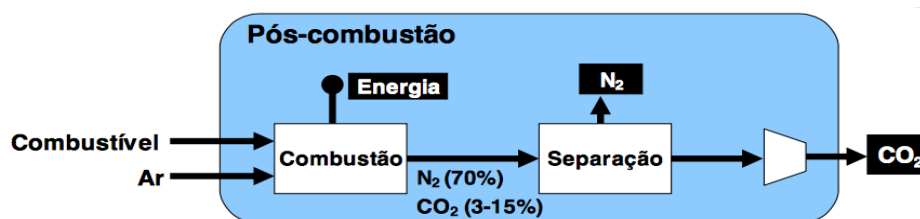


Figura 2.13: Separação do par CO_2/N_2 no processo de pós-combustão

permeabilidade revelada por Robeson (2008a).

Tabela 2.3: Membranas próximas ao limite superior de Robeson para o par CO_2/N_2 , representado na Figura 2.14 (Adaptado de Robeson (2008a))

Polímero	Permeabilidade CO_2 (Barrer)	Seletividade CO_2/N_2
Poli[bis(2-(2-metoxietoxi)etoxi)fosfazeno]	250	62,5
PIM-7	1100	26,2
Poli(dimetilsiloxano) modificado	2000	34,2
PIM-1	2300	25
Poli(trimetilgermilpropino)	14000	14
Poli(trimetilsililpropino)	29000	10,7

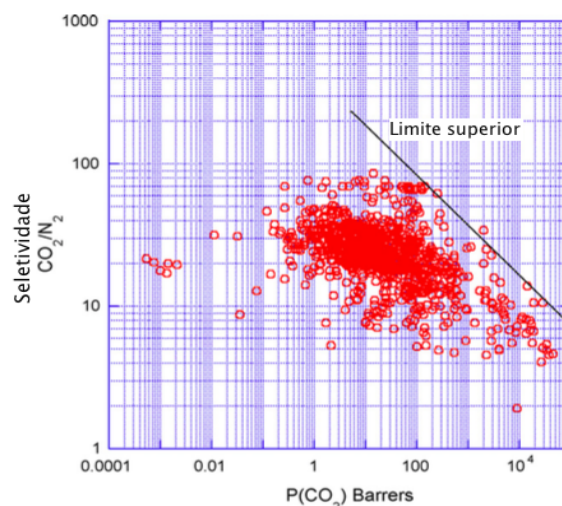


Figura 2.14: Limite superior de Robeson para o par CO_2/N_2 (Adaptado de Robeson (2008a))

Para uma membrana ser útil a esse tipo de processo, ela deve possuir as seguintes propriedades: elevada permeabilidade ao CO_2 ; elevada seletividade ao par CO_2/N_2 ; resistência química; resistência ao calor; resistência à plastificação; elevada durabilidade;

elevado custo-benefício; baixos custos de fabricação; fácil de fabricar em diferentes tipos de módulos de membrana (Powell & Qiao, 2006).

As membranas existentes para esse tipo de separação apresentam uma baixa eficiência de remoção do CO_2 e uma baixa pureza do produto obtido, tornando a aplicação final ineficiente. Na indústria, são necessários múltiplos estágios e ciclos de operação com as membranas disponíveis, além de um grande volume de gás a ser processado. Assim, é necessário investir no desenvolvimento de novos materiais ou na combinação de materiais já existentes, de forma a superar as barreiras e obter membranas com as características necessárias para a viabilidade do processo de separação (Mondal et al., 2012).

2.3 Materiais

2.3.1 Grafeno

O grafeno é um alótropo do carbono com estrutura bidimensional, onde cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos do mesmo elemento por hibridização sp^2 , em arranjos hexagonais. Adicionalmente, esse material está livremente suspenso ou aderido a um substrato. Suas dimensões laterais podem variar de vários nanômetros até a escala macroscópica. De forma geral, o grafeno pode ter de uma a dez camadas bem definidas (Bianco et al., 2013).

Uma monocamada de grafeno foi isolada pela primeira vez por Novoselov e colaboradores (2004). Sua estrutura foi considerada cristalina com dois átomos de carbono por célula unitária. A estrutura de banda eletrônica de energia é representada na Figura 2.15. Nela, os elétrons se movimentam entre diferentes orbitais (banda interna) do mesmo átomo com energia característica V_{intra} , entre duas subestruturas diferentes (banda externa) na extensão dos orbitais planares com energia $V\sigma$, e entre duas subestruturas diferentes com orbitais perpendiculares ao plano com energia $V_{pp\pi}$ (Neto, 2012).

Por conseguinte, os carbonos hibridizados sp^2 fornecem dois orbitais ortogonais, π e π^* , para formar a banda de valência e a banda condutora, respectivamente. Essas duas bandas se tocam em seis pontos diferentes, os pontos de Dirac, e não se sobrepõem, fazendo do grafeno um material com *gap* de energia igual a zero, geralmente classificado como um semimetal. Esta estrutura de bandas em forma de cone de Dirac obedece a uma relação de dispersão linear energia-momento próxima ao nível de Fermi e os elétrons se comportam como partículas relativísticas sem massa, resultando em efeitos

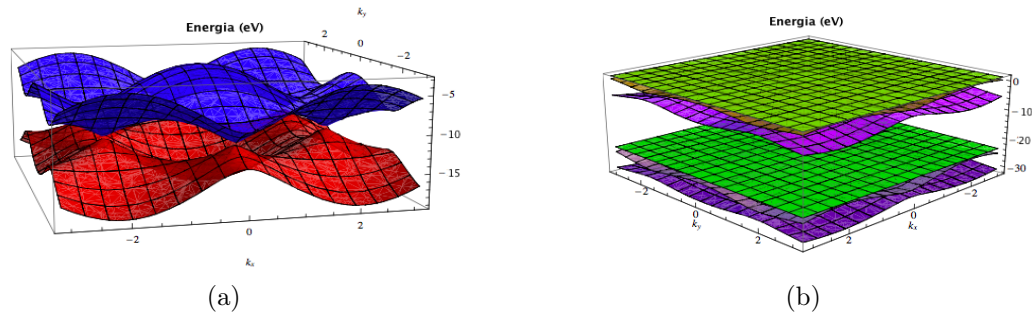


Figura 2.15: Estrutura de bandas do grafeno (energia em eV) – (a) banda π (b) banda σ (Adaptado de Neto (2012))

já descritos na literatura: *o efeito quântico de hall, o efeito ambipolar do campo elétrico e o transporte através dos Dirac fermions* (Loh et al., 2010; Liao et al., 2014).

De acordo com as características descritas, as propriedades do grafeno são extremamente peculiares e particularmente justificadas por sua constituição química e física: excelente transparência óptica (97,7%), alta mobilidade de cargas ($200\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), alta condutividade térmica ($5300\text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$) e elétrica ($64\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, elétrons da ligação π), alta estabilidade e rigidez mecânica (elétrons das ligações σ), elevado módulo de elasticidade (1 TPa), elevada área superficial ($2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), hidrofobicidade, é praticamente insolúvel em qualquer tipo de solvente, impermeável até mesmo para átomos de hélio e quimicamente inerte devido às ligações π deslocalizadas (Rodriguez-Perez et al., 2013; Liao et al., 2014; Brownson et al., 2011; Whitener & Sheehan, 2014).

Reações químicas no grafeno são mais prováveis de ocorrerem na superfície de elétrons π ou nas bordas. Além disso, a presença de defeitos na estrutura do grafeno aumenta sua reatividade. Os defeitos mais comuns são a ausência de um ou mais carbonos hibridizados sp^2 ou a presença de carbonos hibridizados sp^3 . Nos dois casos, existe um aumento da reatividade da estrutura ao redor dos defeitos. O número, tipo e extensão dos defeitos depende do método de crescimento utilizado (Rodriguez-Perez et al., 2013).

As propriedades do grafeno dependem do método através do qual ele é sintetizado, sendo esta escolha essencial também para a aplicação a qual ele se destina. Importante notar que nenhum dos métodos, em particular, é capaz de produzir grafeno com todas as características ótimas para todas as aplicações em potencial (Brownson et al., 2011). O grafeno pode ser fabricado a partir do grafite através da exfoliação mecânica e também, pode ser obtido a partir de outras fontes, como no crescimento epitaxial a partir do carbeto de silício (SiC) ou na deposição química a partir da fase vapor (CVD). Esses três métodos são os tradicionais porém, existem outras formas de obtenção menos

citadas na literatura (Whitener & Sheehan, 2014).

A exfoliação mecânica é um processo simples e pioneiro que consiste na obtenção de grafeno monocamada ou multicamada, através do contato entre cristais de grafite e fitas adesivas. A estrutura do cristal de grafite é composta de folhas de grafeno sobrepostas, as quais, ao aderirem à fita adesiva por exfoliação, são transferidas a substratos de silício ou dióxido de silício crescidos termicamente (Whitener & Sheehan, 2014).

Esta técnica foi demonstrada por Novoselov e colaboradores (2004) e utilizada em experimentos sobre as propriedades eletrônicas do grafeno produzido em pequena escala. Suas principais desvantagens são a não reprodutibilidade das camadas, o grande consumo de tempo e a inadequação a grandes escalas de produção ou ineficiência (Novoselov et al., 2004). Por outro lado, o método produz camadas de grafeno planas com baixa densidade de defeitos estruturais (Whitener & Sheehan, 2014).

O crescimento epitaxial a partir do carbetto de silício é uma técnica evaporativa e ocorre quando cristais de carbetto de silício de alta pureza, obtidos comercialmente, são aquecidos entre 1000 e 1600 °C e camadas de grafeno crescem em sua superfície. As novas camadas se formam através da sublimação de átomos de silício e a grafitização de átomos de carbono (Mattevi et al., 2011). Submetendo esses cristais a determinadas condições de temperatura e pressão, as camadas de grafeno se separam dos cristais e podem ser isoladas eletronicamente. As vantagens deste método são a alta pureza e qualidade dos cristais de grafeno e a criação de filmes contínuos e sem defeitos. As desvantagens são que o tamanho dos cristais de grafeno é limitado pela morfologia dos cristais de carbetto de silício, custos elevados e necessidade de equipamento e pessoal especializado (Whitener & Sheehan, 2014).

A técnica CVD é realizada em substrato metálico, geralmente cobre ou níquel, através de método térmico. Primeiramente, ocorre a etapa de pré-recozimento onde o substrato é aquecido a 1000 °C sob um fluxo contínuo de uma mistura de gases hidrogênio e argônio em uma razão volumétrica de 1:10. Segue a etapa de recozimento e crescimento entre 800 e 1100 °C, usando o gás metano como fonte de carbono juntamente com quantidades reduzidas de hidrogênio e, opcionalmente, argônio como um gás de transporte, permitindo um ajuste mais fino da pressão. Por último, vem a etapa de resfriamento. O mecanismo que rege este crescimento é a alquilação por alta temperatura em superfícies catalíticas: quando hidrocarbonetos são expostos a superfícies metálicas aquecidas no vácuo, o metal catalisa a perda de hidrogênio e solubiliza o carbono remanescente, formando camadas de intermediários (por exemplo, carbetto metálico); quanto o sistema resfria, essas camadas saturam e carbono na forma de grafite é precipitado (Whitener & Sheehan, 2014).

O cobre possui uma configuração eletrônica estável com a camada eletrônica 3d completa com 10 elétrons e um elétron na camada 4s. Essa distribuição simétrica, com mínimo de repulsão eletrônica, leva a uma baixa afinidade e reatividade do cobre com o carbono. Assim, de acordo com o diagrama de fases da Figura 2.16, cobre e carbono não formam fases de carbetos metálicos e o carbono possui baixa solubilidade no cobre (0,001 a 0,008 porcentagem em massa a 1084°C). Em consequência, o cobre forma apenas fracas ligações químicas com o carbono através de transferência eletrônica dos elétrons π dos carbonos hibridizados sp^2 para a camada 4s do cobre. Portanto, o cobre é um excelente catalisador para a formação do grafeno pois possui baixa afinidade com o carbono mas é capaz de estabilizá-lo na sua superfície por meio de interações fracas (Mattevi et al., 2011).

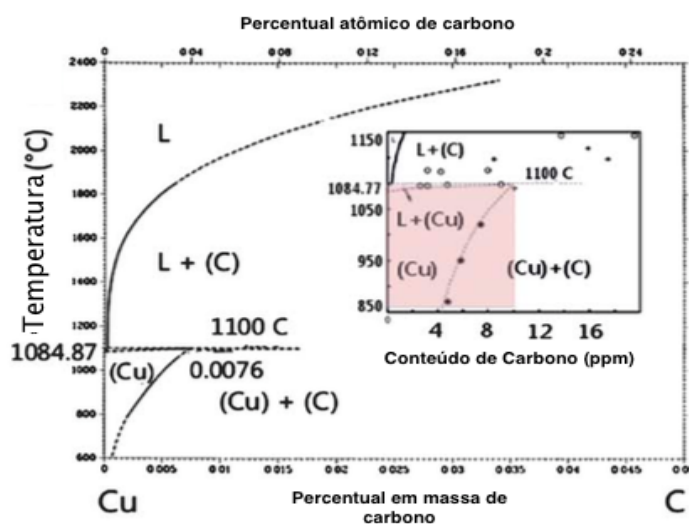


Figura 2.16: Diagrama de fase binário do cobre e carbono (Adaptado de Mattevi e colaboradores (2011))

O processo de crescimento do grafeno no cobre pode ser dividido em três estágios, como representado na Figura 2.17. Inicialmente, o cobre coberto por óxido (Cu_2O) é tratado no pré-recozimento de forma a remover o óxido, aumentar o tamanho de grão e rearranjar a morfologia da superfície. Isto elimina defeitos estruturais e facilita a nucleação e crescimento do grafeno. No recozimento, ocorre a nucleação uniforme de ilhas de grafeno que podem possuir diferentes orientações e formas, dependendo da orientação cristalográfica dos grãos de cobre sobre os quais elas crescem e das condições de pressão e temperatura (Cunha et al., 2014). Com o passar do tempo, as ilhas crescem em tamanho até coalescerem e formarem uma camada contínua de grafeno na superfície do cobre. É possível controlar a densidade de nucleação e o tamanho inicial das ilhas de grafeno através da pressão parcial de metano e da pressão total (Mattevi et al.,

2011).

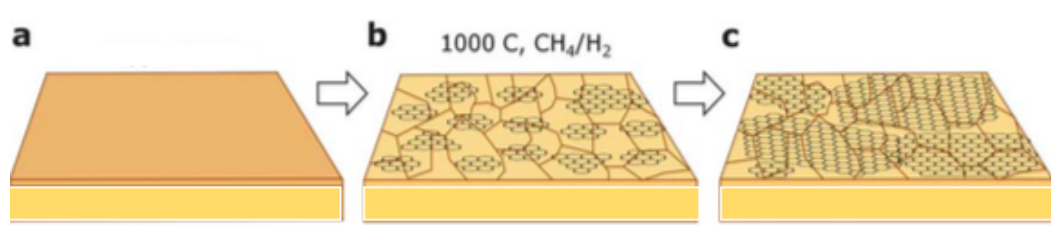


Figura 2.17: Os três estágios de crescimento do grafeno no cobre por CVD: a) Cobre com camada de óxido; b) Nucleação de ilhas de grafeno por exposição a atmosfera de CH_4/H_2 a 1000 °C; c) Crescimento e coalescência das ilhas com diferentes orientações (Adaptado de Mattevi e colaboradores (2011))

A monocamada de grafeno policristalino crescida por CVD costuma apresentar enrugamento na superfície devido à diferença nos coeficientes de expansão térmica do cobre e grafeno ($24 \times 10^{-6}/K$ para o cobre e menos $6 \times 10^{-6}/K$ para o grafeno). Assim, durante o resfriamento, o cobre sofre uma contração maior do que o grafeno, levando a um *stress* mecânico que é liberado por meio da formação de rugas na superfície. Além disso, rachaduras com até 100 nm de largura podem ser encontradas neste tipo de grafeno. De forma geral, mais de 93% da superfície do grafeno crescida em cobre é monocamada, com uma razão 2D/G de 2 a 4 na análise Raman. Uma explicação para esse fato, é que a deposição de uma camada contínua de grafeno leva à passivação do cobre e o crescimento de novas camadas é praticamente impossibilitado (Mattevi et al., 2011).

As principais vantagens da técnica de CVD são a possibilidade de crescer grandes cristais policristalinos de grafeno (até 1 cm de diâmetro) com uma única camada e em grandes áreas (75 cm de extensão lateral), a alta qualidade dos cristais (podem ser utilizados na microeletrônica), a possibilidade de crescer uma única camada de grafeno policristalino em áreas ainda maiores e os baixos custos. As desvantagens são a necessidade de transferir o grafeno do metal a um outro substrato para aplicações subsequentes. Essa transferência é desafiadora pois a força de adesão entre o grafeno e o metal é elevada e o processo pode danificar o grafeno (Whitener & Sheehan, 2014).

2.3.2 Polidimetilsiloxano (PDMS)

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um polímero da família dos silicones no qual os átomos de hidrogênio, carbono, oxigênio e silício formam a base química. Esses elementos se distribuem em um esqueleto linear inorgânico de silício e oxigênio com grupos laterais orgânicos metil ligados ao átomo de silício, como representado na Figura 2.18 (Seetha-

pathy & Górecki, 2012). Eventualmente, outros elementos podem contribuir para a formação de silicones, na forma de radicais orgânicos (etil, vinil, fenil, trifluorpropil) do grupo siloxano, presentes, por exemplo, em terminações e ramificações do polímero.

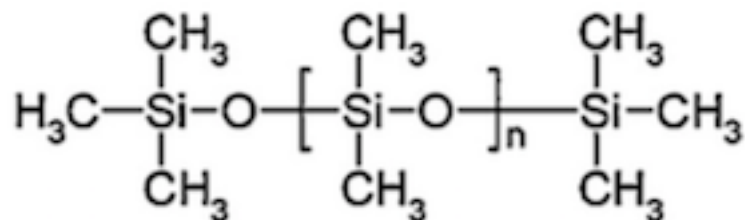


Figura 2.18: Fórmula estrutural do PDMS (Adaptado de Seethapathy & Górecki (2012))

Este polímero pode ser fabricado no tamanho e forma desejável por extrusão, recobrimento, moldagem, calandragem, entre outros. Outra alternativa é a utilização de kits comerciais com duas partes: um pré-polímero (geralmente um PDMS com terminações vinílicas) e um reticulante ou agente de cura (constituído por siloxano e metil-dimetila). Essas duas partes podem ser combinadas em diferentes proporções e curadas em diferentes condições, de forma a obter PDMS com propriedades variadas. O número de unidades de repetição ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$) define a massa molecular e consequentemente as propriedades viscoelásticas do material. Essas propriedades podem ser alteradas com diferentes condições e tipos de cura ou com aditivos (por exemplo, dióxido de silicone) (Seethapathy & Górecki, 2012).

O PDMS possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) de $-127\text{ }^\circ\text{C}$ e é um polímero elastomérico à temperatura ambiente. Esse polímero possui um módulo elástico de 250 kPa que varia a uma taxa pequena com a temperatura, 1,1 kPa para cada $1\text{ }^\circ\text{C}$ de aumento. Além disso, apresenta uma baixa constante dielétrica de cerca de 2,72 e sua gravidade específica está entre 0,91 e 1,00. Outras propriedades estão listadas abaixo (Seethapathy & Górecki, 2012; Owen, 2004):

- Hidrofóbico;
- Translúcido;
- Atóxico;
- Baixa inflamabilidade;
- Excelente resistência a intempéries (inicia a degradação térmica em temperaturas de $400\text{ }^\circ\text{C}$);

Berean e colaboradores (2014) encontram uma temperatura de cura ótima de 75 °C para o PDMS (Sylgard 184, Dow Corning Corporation) (Berean et al., 2014). Nestas condições, o PDMS apresenta uma permeabilidade de 3970 Barrer para o CO_2 e 1000 Barrer para o CH_4 . Mulder (2000) atribui uma permeabilidade do CO_2 no PDMS igual a 3200 Barrer e uma seletividade do par CO_2/CH_4 de 3,4.

2.4 Transferência

O grafeno crescido por CVD em substrato metálico precisa ser transferido para um substrato alvo, de forma a ser utilizado em diferentes aplicações. A qualidade do grafeno deve ser boa para que a transferência tenha mais chances de sucesso. Ele deve apresentar uma baixa densidade de defeitos na sua estrutura, o que pode ser analisado através da banda D do espectro Raman do grafeno crescido por CVD (Song et al., 2013). De forma geral, existem três métodos de transferência: a transferência a seco, sem o uso de solventes; a transferência por via úmida, com o uso de solventes; e a transferência com o uso de adesivos, na qual podem coexistir o uso de um ou dos dois métodos anteriores ou ainda de nenhum deles.

A transferência a seco pode ser realizada em duas etapas simples, a aplicação do polímero e a retirada manual do substrato metálico. O nível de cobertura da área polimérica pelo grafeno pode ser controlada através da temperatura e pressão (Fechine et al., 2015). Este método apresenta como principal desafio o contato conformacional perfeito que deve existir entre o grafeno e o substrato alvo, para obter uma energia de adesão maior do que a energia existente entre o grafeno e o substrato metálico. As vantagens são uma transferência rápida, limpa, com custos baixos, ambientalmente correta e a reutilização do substrato metálico (Jung et al., 2014). A principal desvantagem é que este método funciona apenas para alguns tipos de substratos.

Fechine e colaboradores (2015) transferiram grafeno crescido por CVD para diversos substratos poliméricos. A amostra de grafeno/cobre foi submetida a 120 °C por 10 minutos e a um fluxo de nitrogênio para eliminar moléculas de água da superfície. O filme polimérico com 50 a 100 μm , obtido através do derretimento dos pellets na prensa mecânica com temperatura acima da temperatura de fusão do polímero, foi lavado em álcool isopropílico e nitrogênio para limpar a superfície. O polímero e o grafeno/cobre foram colocados em contato na prensa mecânica por 5 minutos em temperatura 10 a 20°C acima da temperatura de fusão do polímero e em pressões moderadas. Após este tempo, o sistema foi resfriado e o conjunto polímero/grafeno/cobre foi retirado da prensa. Por último, o cobre foi removido manualmente. A transferência do grafeno

para o polímero foi completa e a área de cobertura pode ser controlada através da temperatura e pressão utilizadas (Fechine et al., 2015).

Kim e colaboradores (2012) utilizaram o método de transferência a seco para transferir grafeno multicamada crescido por CVD, em um substrato de cobalto, para o PDMS. O grafeno/cobalto foi depositado em um suporte de metal e o PDMS líquido foi colocado por cima, de modo a cobrir o grafeno. A amostra foi levada a uma câmara a vácuo por 10 minutos para retirar bolhas. Depois, o PDMS foi curado por 60 minutos a 60 °C, e o conjunto cobalto/grafeno/PDMS foi retirado manualmente do suporte de metal. Logo em seguida, o cobalto foi retirado manualmente do grafeno/PDMS. As vantagens do método são a reutilização do substrato metálico, a simplicidade e o pequeno gasto de tempo. Além disso, é possível controlar a força de adesão entre o grafeno e o PDMS através da razão entre o elastômero e o agente de cura utilizado, a maior força de adesão encontrado foi na razão 10:1. As desvantagens são a possibilidade de defeitos na camada de grafeno devido a *stress* mecânico e a possibilidade de parte do grafeno ficar aderida ao substrato metálico (Kim et al., 2012).

Ko e colaboradores (2013) cresceram grafeno por CVD em cobre utilizando acetileno e argônio e transferiram para um substrato de PDMS da *Dow Corning Co.*, elaborado na razão 10:1. O PDMS foi depositado na superfície do grafeno/cobre e a mistura foi colocada numa câmara a vácuo para retirar bolhas por 30 minutos. Após a cura do PDMS, ele foi retirado manualmente e algumas poucas camadas de grafeno foram efetivamente transferidas, sem a adição de defeitos. Isto ocorreu pois as forças de adesão entre o PDMS e o grafeno são maiores do que a força de adesão entre as camadas de grafeno (Ko et al., 2013).

Jung e colaboradores (2014) transferiram uma grande área de grafeno/cobre (7 cm^2) para PDMS pelo método a seco. O PDMS foi preparado em uma razão de 10:1 e submetido a uma câmara a vácuo para retirar as bolhas por 10 minutos, em seguida foi curado a 75 °C por 90 minutos e resfriado até abaixo da temperatura ambiente para remover energia térmica residual. O grafeno em substrato de cobre foi colocado sobre o PDMS e foi aplicada uma força mecânica (1 kgf/cm^2) sobre toda a área de contato. Juntamente com este tratamento, foram aplicados uma força eletrostática através de uma diferença de potencial (menor ou igual a 900 V) e um aquecimento térmico moderado (entre 130 e 185 °C) em um ambiente de baixo vácuo. Depois, a amostra foi resfriada até 90 °C e o substrato de cobre foi manualmente retirado. O grafeno transferido apresentou uma única camada e a transferência foi de alta qualidade sobre toda a área e sem adicionar defeitos ao grafeno (Jung et al., 2014).

O método de transferência por via úmida exige uma maior parcela de tempo do que o método a seco e muitas vezes leva a danos no substrato e no grafeno, de

forma que deve ser realizado com cuidado e precisão (Kim et al., 2012). Além disso, o metal é inutilizado durante o processo e existe um custo associado a utilização dos solventes. Entretanto, este é geralmente o método mais adotado pois as propriedades físicas do grafeno podem ser moderadamente preservadas e uma grande área de grafeno pode ser transferida. De forma geral, utiliza-se o polimetilmetacrilato (PMMA) como um intermediário de transferência e um solvente para a retirada do substrato metálico (Jung et al., 2014). O PMMA pode ser uma fonte de contaminação para a transferência pois deve ser removido em acetona ou por recozimento entre 350 e 500 °C com H_2/Ar ou alto vácuo.

Ko e colaboradores (2013) realizaram a transferência do grafeno para PDMS utilizando uma solução de $FeCl_3$. A face contendo cobre da amostra PDMS/grafeno/cobre foi exposta à solução por 24 horas, de forma a dissolver o cobre e transferir o grafeno. A caracterização Raman confirmou a transferência e mostrou um aumento na intensidade dos picos G e D após o processo, indicando que o grafeno foi danificado durante a transferência (Ko et al., 2013).

Kim e colaboradores (2015) misturaram PDMS e um agente de cura, na razão 10:1 e reticularam a mistura por duas horas a 70 °C. Logo após, colocaram o grafeno/cobre em contato com o PDMS. Então o PDMS/grafeno/cobre foi colocado em uma solução de persulfato de amônio (0,07 M). Após o cobre ter sido corroído, o PDMS/grafeno foi lavado com água deionizada e secado em um forno a vácuo por duas horas a 60 °C. A transferência foi feita com sucesso e sem mudanças significativas na estrutura do grafeno. Porém, os autores concluíram que em qualquer tipo de transferência são introduzidas impurezas no grafeno e que o método a seco é menos afetado por essas impurezas em comparação com o por via úmida (Kim et al., 2015).

A transferência do grafeno pode ser realizada com a ajuda de adesivos que assumem o papel de intermediários do processo. De forma geral, o adesivo é colocado em contato com o grafeno sustentado pelo metal, então o metal é eliminado através de técnicas de transferência a seco ou por via úmida. Por último, o grafeno é depositado no substrato alvo por meio de estampagem, em outras palavras, o conjunto adesivo/grafeno é colocado em contato com o substrato e o adesivo é retirado formando um novo conjunto, substrato alvo/grafeno. Para que isto ocorra, é necessário que a força de adesão do grafeno com o substrato alvo seja maior do que a força de adesão entre o grafeno e o adesivo. A aplicação prática deste método pode apresentar algumas variações, como a inclusão de uma camada polimérica juntamente com o adesivo (geralmente esta camada é o PMMA), e a adição de novas etapas de transferência a seco e/ou por via úmida. (Song et al., 2013). Finalmente, o adesivo e as camadas adicionais intermediárias da transferência podem deixar resíduos no grafeno e o uso delas requer

etapas adicionais de limpeza da superfície (Jung et al., 2014).

Hiranyawasit e colaboradores (2015), por exemplo, realizaram o pré-tratamento de um substrato de PDMS com plasma de oxigênio com 300 W por 10 minutos. Depois, o adesivo SU-8 2010 (MicroChem) foi adicionado ao PDMS através de técnica de alta rotação (*spin-coat*) com 5000 rpm. Neste caso, o pré-tratamento com plasma de oxigênio foi necessário para mudar a propriedade da superfície do PDMS de hidrofóbica para hidrofílica, de forma a existir afinidade com o SU-8 que é hidrofílico. O conjunto PDMS/SU-8 foi submetido a luz UV com intensidade de 20 mW/cm^2 por 5 minutos, a uma chapa quente a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos, para curar e endurecer o SU-8 e, depois, ao plasma de oxigênio para aumentar a propriedade hidrofílica. Ao mesmo tempo, PMMA A5 (MicroChem) foi depositado na camada de grafeno/cobre obtido por CVD através de *spin-coat* com 4000 rpm. A face contendo cobre foi colocada em uma solução de 0,1 M de persulfato de amônio por 12 horas para remover o cobre. O conjunto grafeno/PMMA foi removido da solução de persulfato pelo SU-8/PDMS. Finalmente, a amostra final (grafeno/PMMA/SU-8/PDMS) foi submetida a um banho em acetona por 30 minutos para remover completamente o PMMA. Neste caso, o SU-8 se comporta como uma camada que promove a maior adesão entre o grafeno e o PDMS, sendo a adesão final alta e comparável à adesão obtida em substratos rígidos (Hiranyawasit et al., 2015).

Song e colaboradores (2013) colocaram o conjunto cobre/grafeno bicamada em contato com uma fina camada de polímero (PMMA)/adesivo (PDMS). O cobre foi então removido com solventes (transferência úmida) e o conjunto PDMS/PMMA/grafeno foi colocado em contato com o substrato alvo, com a face com grafeno voltada para o substrato. O conjunto foi submetido à transferência a seco, com o tratamento térmico em $100\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura que dependerá da temperatura de transição vítrea do polímero) por 1 a 3 minutos para atingir um contato conformacional completo. Depois, o adesivo é retirado mecanicamente, ainda com o conjunto aquecido, e o polímero auxiliar (PMMA) é dissolvido em solvente apropriado (transferência por via úmida). No final, o grafeno obtido estava em ótimas condições apresentando poucos resíduos de PMMA com, no máximo, 2 \AA de espessura. É necessário observar que o solvente utilizado para remover o cobre não pode reagir com o polímero auxiliar pois isto deixará resíduos no grafeno, assim, no caso do PMMA, o solvente FeCl_3 não pode ser utilizado para remover o cobre, pois o PMMA reage com ele (Song et al., 2013).

Neste caso, o PMMA foi escolhido como auxiliar pois possui uma força de adesão com o adesivo (PDMS) que é menor do que a força de adesão existente entre o grafeno e o substrato alvo, o que permitirá o uso da técnica de transferência a seco do polímero (PMMA)/grafeno. Além disso, o PMMA previne que o grafeno seja contaminado por

resíduos de PDMS. Este polímero auxiliar pode ser selecionado baseado na energia interfacial, na afinidade com solventes e na afinidade com o grafeno. Para o adesivo de PDMS utilizado, outros candidatos possíveis seriam o poliestireno (PS), o poliisobutileno (PIB) e o poli(4,5-difluoro-2,2-bis(trifluorometil)-1,3-dioxole-co-tetrafluoroetileno) (Teflon AF) (Song et al., 2013).

2.5 Avanços na separação de gases através de grafeno/polímeros

Na área de simulações computacionais, diversos estudos foram realizados com o intuito de prever resultados práticos. Sun e colaboradores (2015) utilizam dinâmica molecular para avaliar a separação de componentes gasosos do gás natural (CO_2/CH_4 ; H_2S/CH_4 ; N_2/CH_4) através de membranas de grafeno com três diferentes configurações de nanoporos, funcionalizadas por átomos de N e/ou H. Dependendo da funcionalização existente nos poros, constituídos por 12 unidades de anéis aromáticos faltantes, ocorre uma maior ou menor permeabilidade das espécies. Isto está diretamente relacionado com a área permeável, átomos de H exercem um bloqueio à permeação, enquanto átomos de N quebram o bloqueio com áreas maiores disponíveis para a passagem das espécies (Sun et al., 2015).

Além disso, três outros parâmetros governam os mecanismos de transferência através da membrana, o diâmetro cinético, a massa molecular e a capacidade de adsorção ao grafeno. Primeiramente, as moléculas adentram a camada de adsorção e depois migram para a região dos poros antes de permear pela membrana, desta forma há um mecanismo competitivo de adsorção entre os componentes gasosos, na superfície do grafeno. Finalmente, Sun e colaboradores (2015) encontraram altas permeabilidades, da ordem de $10^5 - 10^6$ GPU para o CO_2 , H_2S e N_2 e altas seletividades, da ordem de 10^2 .

Utilizando a mesma técnica de dinâmica computacional, Liu e colaboradores (2015) simularam a passagem de vários gases através do grafeno, com poros funcionalizados do tipo 4H4N (Figura 2.20) e com tamanho de $3,0 \times 3,8$ Å. A membrana foi capaz de separar os gases de acordo com a sequência de fluxos $H_2 > CO_2 \gg N_2 > Ar > CH_4$, que se relaciona fortemente com o diâmetro cinético das moléculas (aumenta do H_2 para o CH_4) e com a barreira de energia (diminui do CH_4 para o H_2). Assim, H_2 e CO_2 têm facilidade para permear pelo poro, enquanto os demais gases têm uma grande dificuldade (Liu et al., 2015). Com efeito, a seletividade para o par CO_2/CH_4 é da ordem de 10^7 . Adicionalmente, Liu e colaboradores (2015) compreenderam que a fun-

cionalização do poro com átomos de N resulta em um fluxo dobrado de CO_2 através da membrana e que o mecanismo que rege a permeação é o de efusão em detrimento de efeitos competitivos de adsorção.

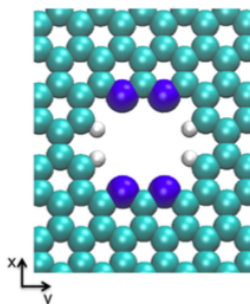


Figura 2.20: Poro funcionalizado do tipo 4H4N: carbono em ciano, hidrogênio em cinza e nitrogênio em azul (Adaptado de Liu e colaboradores (2015))

Qin e colaboradores (2013) demonstraram que uma membrana de grafeno com defeito, constituído por dois pares de pentágonos conectados a um octógono, apresenta propriedades (elevada densidade eletrônica causada pelas ligações π) muito próximas ao grafeno sem defeitos e, portanto, é praticamente impermeável aos gases. No entanto, se os átomos de C que delimitam o octógono forem substituídos por átomos de H passivados, o sistema de ligações π têm sua densidade consideravelmente diminuída e as barreiras de difusão para os gases decrescem (Qin et al., 2013). Com um tamanho de poro de 3,6 Å, a passivação com átomos de H cria um poro de alta seletividade para as espécies gasosas (H_2 , He, CO_2 , CO, O_2 , N_2 e CH_4). Para o par CO_2/CH_4 , a seletividade é de 10^{13} .

A separação de H_2/N_2 simulada por Du e colaboradores (2011), com nove diferentes tamanhos de poro, desde 3,725 até 8,645 Å, leva a crer que a permeabilidade e seletividade podem ser controladas através da mudança no tamanho e formato dos poros. Mais além, o diâmetro cinético, a orientação e conformação espaciais e a capacidade de adsorção no grafeno são parâmetros a serem considerados para atingir a separação desejada (Du et al., 2011).

Tao e colaboradores (2014) estudaram a separação de H_2 dos gases CO, N_2 e CH_4 por meio de grafeno com diferentes tamanhos de poro (1,3545, 3,2775 e 3,8156 Å). Desta forma, os autores avaliaram a relação entre o tamanho do poro e o diâmetro cinético dos gases. O poro de tamanho intermediário apresenta uma excelente capacidade de separar os gases, com seu tamanho de poro maior que o diâmetro cinético do H_2 porém menor que o diâmetro cinético das demais espécies. Esta membrana é capaz de separar 75% do hidrogênio da alimentação com um fluxo de 1300 mol/ m^2 .s. Adicionalmente, Tao e colaboradores (2014) compreenderam que a barreira de energia, que impede a

passagem dos gases, é resultante da superposição dos elétrons da molécula gasosa e do poro e da própria densidade de elétrons nos poros. Finalmente, eles concluíram que as barreiras de energia dependem do tamanho do poro e do diâmetro cinético dos gases assim, pequenos poros e grandes diâmetros cinéticos resultam em elevadas interações repulsivas que criam grandes barreiras energéticas (Tao et al., 2014).

A separação do par H_2/CH_4 em grafeno funcionalizado 4N4H (3,0 x 3,8 Å) foi analisada por Jiang e colaboradores (2009). A difusividade das espécies através dos poros é que determinou a seletividade encontrada de 10^8 . Além disso, a razão entre as barreiras de difusão para as espécies influenciou na seletividade. Devido a espessura atômica, a permeabilidade também foi elevada, $1 \text{ mol } m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$. Em outra tentativa, a mesma configuração de poro foi completamente passivada com átomos de H (são adicionados 8 átomos de hidrogênio ao poro de forma a protegê-lo da oxidação) e a seletividade aumentou para 10^{23} , pois a largura do poro diminuiu de 3,0 para 2,5 Å. Em conclusão, para atingir uma alta seletividade é importante ter um controle preciso do tamanho do poro e do tipo de passivação ou funcionalização utilizada (Jiang et al., 2009).

Ambrosetti & Silvestrelli (2014) simularam dois tipos de poros passivados por hidrogênio - o primeiro obtido pela remoção de um anel benzênico (6 átomos de carbono) e o outro pela remoção de dois anéis (10 átomos de carbono) - e analisaram as barreiras de energia à permeação de diferentes espécies. Os cálculos estabeleceram que esta barreira aumentou na seguinte ordem $H_2, O_2 \ll H_2O, CO_2, CO, CH_4$ e Ar para os dois tipos de poro e que as barreiras são significativamente maiores no menor tamanho de poro.

Lei e colaboradores (2014) investigaram a separação de H_2S/CH_4 por meio de dois tipos de poro de tamanho 4,05 Å (remoção de 12 átomos de carbono), um funcionalizado com nitrogênio e o outro sem funcionalização. O processo de separação pode ser dividido em três etapas - adsorção e difusão na superfície e permeação através do poro. Os autores afirmaram que a interação eletrostática entre as espécie e o poro é de extrema importância para a separação (Lei et al., 2014). O H_2S interagiu mais fortemente com o grafeno e sua energia potencial foi menor no caso do poro funcionalizado. Assim a densidade do H_2S ao redor deste tipo de poro foi 9,53 vezes maior do que a do CH_4 . Isto aumentou a seletividade em relação ao poro sem funcionalização (de 2,44 para 8,01) porém reduziu a taxa de permeação do H_2S (de 89,05% para 79,94%). Por último, a presença de cargas negativas ao redor do poro (devido à funcionalização com nitrogênio) pode melhorar de forma eficiente o fluxo permeado do componente polar da mistura, isto é resultante do acúmulo do componente polar nas proximidades do poro (maior densidade do componente na superfície do poro).

Funcionalizações com diversos tipos de grupos químicos foram simuladas por Dasgupta e colaboradores (2015) para a separação de CO_2/N_2 . Entre os grupos estudados (OH, NH_2 , NO_2 , CH_3 e COOH), apenas a funcionalização com o COOH resultou em um aumento significativo de seletividade (28%) em relação a poros passivados com hidrogênio (Dasgupta et al., 2015). Isto pode ser explicado pelas interações mais fortes existentes entre o momento quadrupolar do CO_2 e o momento dipolar do grupo carbonila que resultam em uma adsorção mais forte, com elevada densidade do CO_2 na superfície do material e elevado calor de adsorção.

Wood e colaboradores (2012) estudaram a adsorção de CO_2 e CH_4 no grafeno e afirmaram que o CO_2 possui uma energia de adsorção na superfície do grafeno 108% maior do que a do CH_4 . Adicionalmente, a posição na qual o CO_2 apresenta a maior energia de adsorção é a de 3,14 Å acima da superfície do grafeno, para o CH_4 este valor é de 3,33 Å (Wood et al., 2012).

As simulações acima citadas serviram de base para diversos estudiosos compreenderem de forma mais completa as variáveis envolvidas na separação de gases através do grafeno e muitos deles realizaram experiências práticas em laboratório, na tentativa de estender os conceitos teóricos ao campo da realidade.

Koenig e colaboradores (2012) foram um dos pioneiros na área experimental ao testar a separação de gases através de uma membrana de grafeno com duas camadas e pequena densidade de poros, fabricada por exfoliação mecânica. Os poros foram feitos através da técnica de gravação oxidativa induzida por luz ultravioleta e foram categorizados como de tamanho sub-nanométrico (Koenig et al., 2012). A membrana foi depositada em um substrato de dióxido de silício - com cavidades de diâmetro 5 μm - e ficou aderida apenas por forças de superfície. A taxa de vazamento de gás através dos poros foi medida para uma membrana sem poros (branco) e para dois outros tipos de membrana com poros. No primeiro tipo de membrana com poro, em comparação com o branco, a taxa de vazamento de CO_2 e H_2 aumentou em até duas ordens de magnitude enquanto as taxas para CH_4 e Ar ficaram praticamente inalteradas. Assim essa membrana foi nomeada Bi-3,4 Å, em referência à capacidade de separar seletivamente gases de diâmetro cinético menor do que 3,4 Å (diâmetro cinético do Argônio). A taxa de vazamento encontrada para o H_2 foi de $4,5 \times 10^{23} \text{ mol s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, para o CO_2 de $2,7 \times 10^{23} \text{ mol s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e a seletividade para o par H_2/CO_2 foi de 2. No segundo tipo de membrana porosa, em comparação com o branco, a taxa de vazamento de CO_2 , H_2 , CH_4 e N_2 aumentou enquanto a taxa para SF_6 ficou praticamente inalterada. Assim, essa membrana foi nomeada Bi-4,9 Å, em referência à capacidade de separar seletivamente gases de diâmetro cinético menor do que 4,9 Å (diâmetro cinético do SF_6). A taxa de vazamento encontrada para o H_2 foi de 75 mol

$s^{-1}Pa^{-1}$, para o CO_2 de $25 \text{ mol } s^{-1}Pa^{-1}$.

Grafeno obtido por CVD e transferido para poli(1-metilsilil-1-propino)(PTMSP) foi estudado por Kim e colaboradores (2013). Cinco tipos de membranas foram analisadas com um número crescente de camadas de grafeno (entre uma e cinco camadas). A permeabilidade de espécies gasosas diminuiu à medida que o número de camadas aumentou (Kim et al., 2013). Entretanto, a membrana com apenas uma camada de grafeno não apresentou uma redução significativa na permeabilidade dos gases em comparação com o branco de PTMSP. Isto foi atribuído à presença de defeitos no grafeno que surgiram durante o crescimento CVD e durante o processo de transferência para o polímero. Outra consideração é que mesmo a membrana com cinco camadas de grafeno não pôde ser considerada uma excelente barreira para gases. Adicionalmente, a seletividade O_2/N_2 aumentou de 1,5 (PTMSP) para 6,0 (PTMSP + 5 camadas de grafeno), enquanto a permeabilidade de O_2 diminuiu de 730 para 29 Barrer. Neste caso, o grafeno obtido por CVD possui uma estrutura policristalina com contornos de grão ligados na forma de pentágonos e heptágonos, a oxidação e o contato mecânico levam à criação de mais defeitos além dos existentes na estrutura policristalina. As espécies gasosas difundem não apenas através destes defeitos, mas também entre as camadas de grafeno, que possuem uma distância entre elas maior que 0,335 nm, levando a uma maior seletividade.

Celebi e colaboradores (2014) cresceram grafeno por CVD e obtiveram um material com defeitos mínimos e com contornos de grão bem definidos. Duas camadas deste grafeno (cada uma com espessura menor que 1 nm) foram transferidas para um *wafer* de SiN_x cuja estrutura continha 49 poros de 4 μm de diâmetro cada (Celebi et al., 2014). A membrana formada apresentou um grafeno sem nenhum tipo de rachadura, este tipo de defeito foi evitado através do crescimento CVD otimizado nos contornos de grão e do processo de transferência limpo e de qualidade, com ausência de resíduos do polímero ou partículas de poeira. Assim, iniciou-se o processo de criação de poros na bicamada de grafeno através da técnica de feixe de íons focalizado (FIB). Poros de diferentes tamanhos foram obtidos, desde 1 μm até valores menores do que 10 nm. Também foi obtido um elevado número de poros, 10^3 a 10^6 poros por membrana. Mais além, os testes de permeação foram realizados a uma pressão de 2 bar e o fluxo dos gases revelou uma dependência com o tamanho dos poros caracterizada por duas teorias, o livre transporte molecular (efusão) para os poros menores e o modelo modificado de Sampson para poros maiores. Os autores concluíram que os menores poros do modelo foram os que apresentaram uma maior seletividade ao par H_2/CO_2 , próxima do máximo teórico de 4,69 predito pela teoria da efusão.

A técnica de CVD foi aplicada para crescer grafeno em um substrato de cobre

por Boutilier e colaboradores (2014). Após o crescimento, o grafeno foi transferido para um suporte poroso de policarbonato que passou por um tratamento de gravação (PCTEM), adquirindo uma elevada densidade de poros bem definidos (com tamanhos de 10 nm a 10 μm) (Boutilier et al., 2014). O suporte foi utilizado com o intuito de isolar pequenas áreas do grafeno, evitar vazamentos e restringir o fluxo de gases através de possíveis defeitos no material. Nos testes de permeação, a membrana, composta por uma camada de grafeno, apresentou o fluxo de hélio reduzido em 60% em comparação ao suporte de PCTEM. À medida que novas camadas de grafeno foram acrescentadas à membrana, observou-se uma redução exponencial no fluxo de hélio. Na membrana com cinco camadas de grafeno, obteve-se uma barreira quase perfeita com uma redução de 99% do fluxo.

Boutilier e colaboradores (2014) desenvolveram um modelo para compreender os efeitos dos defeitos na estrutura do grafeno e da superposição das camadas de grafeno na permeação de gases. O modelo foi validado pelos resultados experimentais e revelou que a superposição das camadas de grafeno leva a uma maior seletividade devido, principalmente, aos defeitos intrínsecos do grafeno, com baixa contribuição do transporte entre as camadas, em oposição à conclusão anterior de Kim e colaboradores (2013).

Até o presente momento, os estudos mais relevantes sobre a separação de gases através de membranas compostas por grafeno/polímeros estão citados acima. Adicionalmente, no Anexo A, estão descritos os trabalhos atuais sobre barreiras. Nenhum deles utiliza grafeno crescido por CVD, e as camadas construídas não apresentam a deposição de grafeno sobre grafeno (camadas simples) e sim de grafeno/polímero sobre grafeno/polímero (camadas duplas). Além disso, todas as técnicas utilizadas partem de soluções poliméricas onde o pó de óxido de grafeno foi disperso (no caso das membranas de matriz mista) ou concentrado (no caso de membranas compostas). Neste sentido, este trabalho é o primeiro estudo prático que encontra resultados sobre a redução da permeabilidade a gases em membranas compostas de polidimetilsiloxano e grafeno 1 a 2 camadas simples, sendo o grafeno proveniente de um crescimento CVD.

Capítulo 3

Objetivos

Considerando os seguintes aspectos observados na revisão da literatura:

- Substituição de tecnologias tradicionais por processos de separação por membranas (Mulder, 2000; Habert et al., 2006);
- Desenvolvimento de novos materiais que permitam ultrapassar a relação inversamente proporcional existente entre seletividade e permeabilidade (Robeson, 2008a);
- Não há consenso sobre as propriedades de barreira e mecanismos que aumentam a seletividade (Kim et al., 2013; Boutilier et al., 2014; Berry, 2013);
- Existem poucos estudos práticos sobre o tema (Kim et al., 2013; Boutilier et al., 2014; Celebi et al., 2014; Koenig et al., 2012),

o objetivo geral deste trabalho foi o preparo e caracterização de membranas compostas por grafeno e PDMS visando a separação de gases (CO_2 , N_2 e CH_4).

Os objetivos específicos foram:

- Crescer filmes de grafeno monocamada através da técnica de deposição química a vapor (CVD);
- Transferir o grafeno monocamada para o polímero PDMS;
- Avaliar as propriedades do grafeno monocamada através da caracterização por permeação;
- Transferir uma bicamada de grafeno para o polímero PDMS;

- Avaliar as propriedades do grafeno bicamada através da caracterização por permeação;
- Caracterizar através da espectroscopia Raman, da microscopia óptica e de força atômica a morfologia das membranas compostas por grafeno e PDMS.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os gases utilizados nos experimentos de permeação foram o dióxido de carbono e o nitrogênio. Os gases foram obtidos da *White Martins* com purezas registradas de 99,0% para o CO_2 e N_2 . O gás CH_4 não foi utilizado nos experimentos de permeação devido as considerações de segurança operacional.

Os reagentes utilizados foram obtidos como padrões analíticos da empresa *Cromoline Química Fina* e estão descritos nos próximos parágrafos. O polidimetilsiloxano, o grafeno e o polimetilmetacrilato, materiais de maior relevância para este estudo, estão descritos nas seções 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3.

O persulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, foi utilizado no preparo de uma solução 0,1M com a finalidade de corroer o cobre.

A acetona, C_3H_6O , foi utilizada durante a transferência por via úmida para auxiliar na degradação do PMMA.

O álcool isopropílico, C_3H_7OH , possui aspecto de líquido incolor, com odor forte característico e foi utilizado durante a transferência por via úmida para auxiliar na limpeza das amostras.

O ácido nítrico, HNO_3 , foi utilizado durante a transferência por via úmida para auxiliar na remoção da camada de grafeno de baixa qualidade que cresce na face inferior do cobre. Algumas amostras foram colocadas em contato com uma solução 1:10 de HNO_3 , por 60 segundos, antes de serem colocadas em contato com o persulfato de amônio. Apenas a face do cobre contendo o grafeno de baixa qualidade entrou em contato com esta solução que promoveu a degradação do grafeno de qualidade inferior. Este tipo de tratamento é opcional e foi indicado no texto e nas legendas das figuras quando empregado.

4.1.1 Polidimetilsiloxano

O polidimetilsiloxano (PDMS) utilizado neste estudo foi obtido da *Dow Corning Corporation*, com nome comercial de *SYLGARD® 184 SILICONE ELASTOMER KIT*. O produto é composto por duas partes líquidas: um agente de cura e um elastômero. As propriedades do PDMS fornecidas pelo fabricante e por Schneider e colaboradores (2008) estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Propriedades do PDMS *SYLGARD® 184* de acordo com *Dow Corning Corporation* (Schneider et al., 2008)

<i>Propriedade</i>	<i>PDMS</i>
Cor	Transparente
Viscosidade (mPa.s)	3500 - 3900
Módulo de Elasticidade (MPa)	1,8
Condutividade Térmica ($W m^{-1}K^{-1}$)	0,18 - 0,27
Coefficiente Térmico de Expansão ($\mu m m^{-1}K^{-1}$)	310
Resistência dielétrica ($kV mm^{-1}$)	21,2
Constante dielétrica a 100 kHz	2,68
Resistividade (Ohm.cm)	$1,2 \times 10^{14}$ - $2,9 \times 10^{14}$
Gravidade específica	1,03
Resistência à tração (MPa)	6,7

4.1.2 Polimetilmetacrilato

O polimetilmetacrilato (PMMA) utilizado neste estudo foi obtido da *Micro Chem*, com nome comercial de *PMMA C3 495*. Sua massa molecular é de 495 000 Daltons (Da), a composição da solução comercial é de 97% de clorobenzeno e 3% de PMMA em massa, e sua gravidade específica é de 1,109. A solução comercial de PMMA foi misturada com clorobenzeno numa proporção de 1:1 em volume para obter a solução final de PMMA utilizada como intermediária da transferência.

4.1.3 Grafeno

Para a síntese do grafeno, foram utilizadas folhas de cobre de alta pureza, 99,8% e espessura 25 μm da empresa *Alfa Aesa*. Além disso, os gases de síntese H_2 e CH_4 foram obtidos da *White Martins* com purezas de 99,995 e 99,5%, respectivamente.

4.2 Preparo da membrana composta

4.2.1 Síntese do grafeno

Grafeno monocamada foi sintetizado em um substrato de cobre que não foi submetido a nenhum tipo de pré-tratamento. O método de deposição química a partir da fase vapor foi realizado em um forno térmico tubular da marca *Thermo Scientific Lindberg/Blue M* em altas temperaturas (1000 °C) e baixas pressões (10^{-5} Torr).

Na primeira etapa, o recozimento (do inglês *annealing*), H_2 alimentou o forno numa vazão de 66 [cm^3/min] durante 40 minutos, enquanto o forno foi aquecido da temperatura ambiente a 1000 °C. Na segunda etapa, a vazão de H_2 foi diminuída para 33 [cm^3/min] e metano foi adicionado ao processo a uma vazão de 16 [cm^3/min]. O crescimento ocorreu durante duas horas e trinta minutos na temperatura constante de 1000 °C.

A última etapa consistiu no resfriamento, onde as alimentações de hidrogênio e metano foram mantidas, para evitar a oxidação do grafeno, e o aquecimento foi desligado. O forno permaneceu fechado até atingir a temperatura ambiente. Finalmente, o forno foi aberto e a folha de cobre com grafeno monocamada depositado em sua superfície foi retirada e conservada em câmara a vácuo até a sua posterior utilização. Esta conservação foi necessária para retardar a oxidação do cobre.

4.2.2 Preparo do branco de PDMS e da membrana composta por uma monocamada de grafeno e PDMS

A solução polimérica de PDMS foi preparada a partir de uma mistura do agente de cura e do elastômero na proporção 1:10 em massa. Esta razão foi adotado de forma a obter a maior força de adesão entre o grafeno e o PDMS e facilitar a transferência (Kim et al., 2012). A mistura foi homogeneizada em um béquer de plástico com agitação magnética na temperatura ambiente (30 °C) por um período de 10 minutos.

Para a confecção dos brancos de PDMS, a solução foi vertida nos furos circulares, diâmetro de 2 cm e espessura de 1 mm, de uma placa de Teflon pré-moldada. No caso das amostras compostas por cobre, grafeno e PDMS, uma seção circular com um pouco mais de 2 cm de diâmetro de grafeno, crescido por CVD em cobre, foi colocada sobre os furos circulares da placa de Teflon com uma leve pressão manual. Foi tomado devido cuidado para que a face com grafeno de alta qualidade estivesse posicionada para cima, de forma a entrar em contato com a solução polimérica de PDMS a ser vertida no molde circular. Em seguida, cerca de 1 mL da solução de PDMS foi vertida

sobre o grafeno. Para a retirada de bolhas, a placa de Teflon foi colocada em uma câmara a vácuo por 30 minutos, antes da etapa de cura.

A cura foi realizada em uma estufa com circulação forçada de ar, preaquecida por uma hora, na temperatura de 75 ± 1 °C. Esta temperatura foi adotada de forma a obter a maior permeabilidade ao CO_2 para este tipo de PDMS (Berean et al., 2014). O tempo de cura foi de 1 hora e 30 minutos. Após a cura, as amostras foram retiradas da estufa e da placa de Teflon com a ajuda de uma espátula metálica. Neste ponto, o PDMS estava reticulado e em estado sólido e os brancos estavam prontos, conforme ilustra a Figura 4.1.

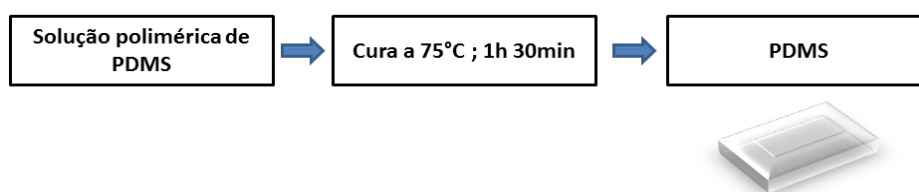


Figura 4.1: Esquema de elaboração do branco de PDMS: a solução líquida de PDMS foi vertida sobre o molde de Teflon; o conjunto foi submetido a cura na estufa a 75 °C; o PDMS sólido e reticulado foi retirado do molde

Todas as amostras foram elaboradas em duplicata ou triplicata e após a cura e retirada do molde, as amostras de cobre/grafeno/PDMS apresentavam uma boa aderência entre o cobre/grafeno e o PDMS.

A técnica de transferência por via úmida foi adotada. Com este intuito, a face que continha cobre da membrana composta foi colocada em contato com uma solução de persulfato de amônio 0,1M. Desta forma, a membrana ficou suspensa na solução e o cobre em contato com o persulfato de amônio por vinte e quatro horas. Após este período, o cobre foi completamente corroído e a solução incolor assumiu coloração azul, indicativa da presença de íons Cu^{2+} . A membrana composta por PDMS e grafeno foi retirada da solução e lavada com água destilada para remover resíduos do solvente. Finalmente, o conjunto (grafeno/PDMS) foi deixado em repouso na temperatura ambiente (30 °C) até a completa secagem, por cerca de doze horas. Um esquema do processo de transferência pode ser visto na Figura 4.2.

Para o preparo da solução de persulfato de amônio $(NH_4)_2S_2O_8$, 6,84 gramas do reagente foram dissolvidos em 300 ml de água destilada. A solução foi homogeneizada durante 30 minutos em uma chapa com agitador magnético e em temperatura ambiente (30°C). Deste modo, obteve-se uma solução de persulfato de amônio 0,1M.

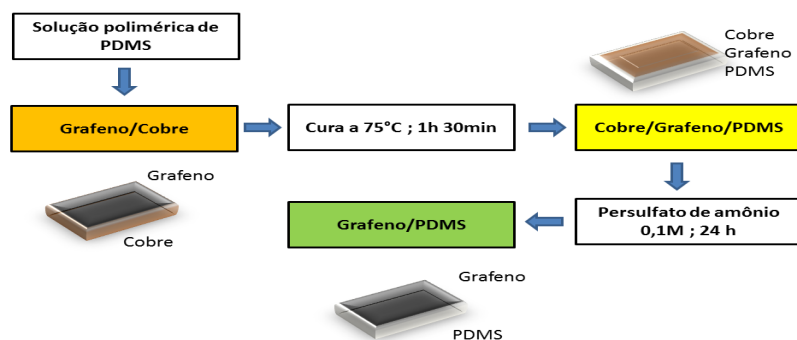


Figura 4.2: Esquema do método viscoso: a solução líquida de PDMS foi vertida sobre o grafeno/cobre, representado em laranja; o conjunto foi submetido a cura na estufa a 75 °C; a face de cobre do conjunto cobre/grafeno/PDMS, representado em amarelo, foi colocada em contato com a solução de persulfato de amônio 0,1M; obteve-se a membrana composta de grafeno/PDMS, representada em verde

4.2.3 Preparo da membrana composta por uma bicamada de grafeno e PDMS

A adição de uma nova camada de grafeno à membrana composta de uma monocamada de grafeno e PDMS foi realizada por via úmida com auxílio de um polímero de sacrifício, o PMMA. Primeiramente, uma seção circular com um pouco mais de 2 cm de diâmetro de grafeno crescido por CVD em cobre foi colocada no aparelho de *spin coat* em atmosfera inerte de argônio. A solução de PMMA foi depositada na superfície da seção circular de grafeno/cobre, tendo o cuidado de cobrir toda a área do lado que continha o grafeno de qualidade superior.

Em seguida, fez-se um *spin coat* com uma rotação de 500 rpm durante 5 segundos, seguido de uma rotação de 1000 rpm por 45 segundos, o que levou à formação de uma camada de cerca de 300 nm de PMMA sobre o grafeno/cobre. Então, procedeu-se a etapa de *pre bake*, conforme manual do fabricante da solução de PMMA C3 495, onde a face de cobre da amostra PMMA/grafeno/cobre foi colocada em contato com um agitador magnético com aquecimento, previamente aquecido a 180 °C, por 60 segundos.

Após o *pre bake*, a amostra PMMA/grafeno/cobre foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, a face de cobre da amostra foi colocada em contato com uma solução de persulfato de amônio 0,1M, durante 24 horas, de forma a corroer completamente o cobre. Depois, a amostra PMMA/grafeno foi removida com o auxílio de um *wafers* de silício previamente limpo em acetona e álcool isopropílico, com auxílio de um banho de ultrassom e de secagem rápida com argônio pressurizado.

Em seguida, a amostra PMMA/grafeno foi imersa em três banhos consecutivos com água deionizada e foi removida pela membrana composta de grafeno/PDMS, cuja elaboração foi detalhada na Seção 4.2.2, de forma que as faixas contendo o grafeno entrassem em contato e formassem a membrana composta PMMA/grafeno/grafeno/PDMS. Depois, a membrana foi colocada em repouso por doze horas, em temperatura ambiente, com o objetivo de evaporar a água.

Com o intuito de evaporar a água residual e melhorar o contato entre o grafeno e o substrato, a amostra foi colocada na estufa a 150 °C por 15 minutos. Esta etapa reduziu a rugosidade superficial da camada de grafeno transferida do PMMA/grafeno para o grafeno/PDMS, fixando esta camada ao substrato (PDMS) e reduzindo o número de defeitos mecânicos que poderiam surgir, após a retirada do PMMA com acetona, se esta etapa não fosse realizada (Liang et al., 2011).

A remoção do PMMA da amostra PMMA/grafeno/grafeno/PDMS ocorreu com a imersão da amostra em acetona durante 30 minutos. Este método remove a maior parte do PMMA, mas pode deixar resíduos do polímero na amostra (Suk et al., 2013; Choi et al., 2015; Koo & Ju, 2015). Por último, a amostra foi imediatamente imersa em álcool isopropílico, sem deixar que a acetona evaporasse completamente da sua superfície, por 10 minutos, para realizar a limpeza final dos resíduos. Logo em seguida, a amostra foi seca com um jato de argônio comprimido. Um esquema da transferência da segunda camada de grafeno para a amostra grafeno/PDMS pode ser analisado na Figura 4.3.

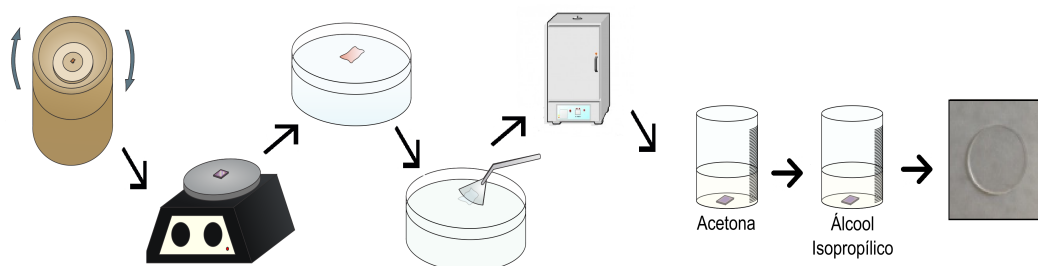


Figura 4.3: Esquema do método PMMA: Grafeno crescido por CVD no cobre foi submetido ao *spincoat* com solução de PMMA; PMMA/grafeno/cobre foi submetida ao *pre-bake* no *hotplate*; PMMA/grafeno/cobre ficou em contato com o persulfato de amônio durante 24 horas; PMMA/grafeno foi banhada em água deionizada e pescada com a amostra grafeno/PDMS; PMMA/grafeno/grafeno/PDMS foi secada por 12 horas na temperatura ambiente e por 15 minutos em estufa a 150 °C; PMMA/grafeno/grafeno/PDMS foi submersa em acetona por 30 minutos; grafeno/grafeno/PDMS foi submersa em álcool isopropílico

4.2.4 Tipos de amostras

O método utilizado na Seção 4.2.2 para obter os brancos de PDMS e as amostras de monocamada grafeno/PDMS foi referenciado como "método viscoso", pelo fato de utilizar a solução viscosa de PDMS em contato direto com o grafeno.

Neste caso, a adição da segunda camada de grafeno na membrana foi realizada de forma simples e contínua, através da combinação com o "método direto". O conjunto grafeno/PDMS foi colocado em contato com uma nova seção circular de grafeno crescido por CVD em cobre. Esta seção é um pouco maior do que a membrana e elas foram unidas de forma a ocorrer o contato grafeno/grafeno. O novo conjunto formado (cobre/grafeno/grafeno/PDMS) foi colocado novamente em contato com a solução de persulfato de amônio. Assim, a amostra ficou suspensa na solução apenas com a face contendo o cobre em contato com o solvente. Todos os demais procedimentos foram descritos durante a transferência da primeira camada. No final, obteve-se a amostra da bicamada de grafeno/PDMS utilizando o método viscoso combinado com o método direto, conforme Figura 4.4.

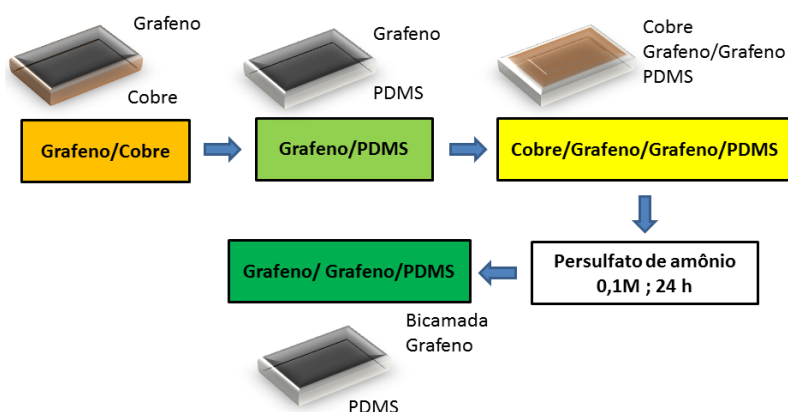


Figura 4.4: Esquema do método viscoso combinado com o direto: o grafeno/cobre foi colocado em contato com a membrana de grafeno/PDMS, de forma a ocorrer o contato grafeno/grafeno; o novo conjunto cobre/grafeno/grafeno/PDMS, representado em amarelo, foi colocado em contato com a solução de persulfato de amônio; obteve-se a amostra da bicamada de grafeno/PDMS, representada em verde escuro

O método utilizado na Seção 4.2.3 para obter a amostra de bicamada de grafeno/PDMS foi referenciado como "método PMMA", pelo fato de utilizar o PMMA como camada intermediadora da transferência. Utilizando esta técnica foi possível fazer amostras de monocamada e bicamada de grafeno sobre o PDMS.

No caso da monocamada por este último método, primeiro confeccionaram-se os brancos de PDMS como descrito na Seção 4.2.2 e depois utilizaram-se os brancos no

momento da remoção das amostra PMMA/grafeno, descrito na Seção 4.2.3. Obteve-se, assim, a amostra monocamada de grafeno/PDMS. Para a adição da segunda camada, seguiu-se novamente o método PMMA, obtendo a bicamada grafeno/PDMS.

Deste modo, foram confeccionadas seis tipos de amostras através da utilização do método viscoso, do método PMMA e do método direto:

1. Branco de PDMS;
2. Monocamada grafeno/PDMS (Método viscoso);
3. Bicamada grafeno/PDMS (Método viscoso + Método direto);
4. Monocamada grafeno/PDMS (Método PMMA);
5. Bicamada grafeno/PDMS (Método PMMA);
6. Bicamada grafeno/PDMS (Método viscoso + Método PMMA)

4.3 Caracterização da membrana

4.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no grafeno crescido por CVD no cobre e na membrana composta de uma monocamada e de uma bicamada de grafeno e PDMS. Para estas análises não foi realizado nenhum tipo de pré-tratamento nas amostras e foi utilizado um equipamento *Dilor XY triple monochromator*. O comprimento de onda foi de 514 nm e a energia de 2,41 eV, em uma atmosfera de Ar/Kr. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 3000 cm^{-1} , com objetivo de caracterizar o material e algumas de suas propriedades e também avaliar o processo de transferência do grafeno do cobre para o PDMS.

O mapa Raman foi utilizado em amostras de uma e duas camadas de grafeno e PDMS. Para esta caracterização não foi realizado nenhum tipo de pré-tratamento nas amostras e foi utilizado um equipamento *witec 300 alpha*. O comprimento de onda do laser foi de 457 nm e a potência de 2,3 mW. O mapa possui dimensão de 50 x 50 μm e tem o intuito de facilitar a compreensão da distribuição superficial das camadas de grafeno e de suas características nas membranas compostas.

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização que permite identificar espécies químicas que sejam alótropos do carbono ou carbono amorfo cujos carbonos apresentem hibridizações sp^2 e/ou sp^3 . Esta análise é extensivamente utilizada pela comunidade científica pois oferece alta resolução, é não destrutiva, rápida e fornece

importantes informações da estrutura atômica e propriedades eletrônicas dos materiais que contêm carbono (Ferrari & Basko, 2013).

A presença de grafeno, em uma superfície a ser analisada, gera um espectro Raman característico. Além disso, é possível obter informações sobre a orientação, o número de camadas de grafeno e a qualidade da amostra. Defeitos estruturais e mecânicos, bem como a adição de grupos funcionais na estrutura do grafeno e processos de dopagem, causam perturbações que afetam as posições, intensidades e larguras de picos no espectro (Ferrari & Basko, 2013).

O principal fenômeno que origina o Raman é o espalhamento inelástico dos fótons de luz pelos fônons ópticos, representado na Figura 4.5.

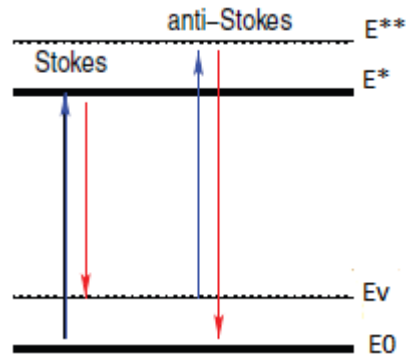


Figura 4.5: Níveis de energia envolvidos nos processos Stokes e anti-Stokes. As setas em azul representam a energia do fóton incidente (E_i) e as setas em vermelho a energia do fóton emitido (E_e) (Adaptado de Ferrari & Basko (2013))

Quando um fóton, de energia igual a E_i , atinge um material, ele cria uma perturbação linear e dependente do tempo que afeta as nuvens eletrônicas dos átomos. Isto faz com que os elétrons sejam excitados pelos fótons incidentes, saindo do nível de energia fundamental (E_0) que é estacionário - sem vibração - para um nível de energia virtual (E^*), onde eles vibram ou oscilam, de tal forma que E^* é descrito pela Equação 4.1:

$$E^* = E_0 + E_i \quad (4.1)$$

Como este estado é instável, ocorre o decaimento da energia para um modo vibracional natural mais baixo (E_v), com a emissão de um fóton cuja energia é inferior ao incidente (E_e), de acordo com a equação 4.2:

$$E_e = E_i - E_v \quad (4.2)$$

A diferença de energia entre o fóton incidente e o emitido corresponde a energia do fônon óptico criado no processo Stokes de espalhamento da luz (E_f), de acordo com a Equação 4.3:

$$E_f = E_i - E_e \quad (4.3)$$

O fóton emitido possui uma frequência Stokes e a distribuição dessas frequências na amostra gera o espectro Raman (Ferrari & Basko, 2013).

Existe um fenômeno secundário que também contribui para a formação do espectro, é o processo anti-Stokes. Neste caso, o fóton incidente atinge átomos que já se encontram em modo vibracional natural e elevam sua energia para um nível maior do que o da energia virtual (E^{**}). Este elevado nível de energia é instável e logo ocorre o decaimento para o nível de energia fundamental (E_0), com a emissão de um fóton cuja energia é maior do que o fóton incidente, de acordo com a Equação 4.4:

$$E_e = E_i + E_v \quad (4.4)$$

Assim, esta técnica pode emitir fótons de menor ou maior energia se comparados ao fóton incidente. É exatamente esta diferença de energia que é plotada em função da energia da luz espalhada para gerar o espectro Raman. No espectro, é convencional utilizar unidades de cm^{-1} que podem ser convertidas para energia utilizando a relação de $8,0655447 \text{ cm}^{-1}$ para cada 1 meV (Ferrari & Basko, 2013).

Em um espectro Raman do grafeno, como representado na Figura 4.6, existem três bandas principais a serem analisadas, a banda D, G e 2D. A banda D está situada na região de 1350 cm^{-1} e está associada às vibrações dos seis átomos de carbono sp^2 que compõem o anel e que ocorrem no plano do cristal. Estas vibrações são ativadas pela presença de defeitos na estrutura dos materiais. Estes defeitos podem ser criados pela adição de heteroátomos, processos de dopagem, ou rasgos e buracos gerados nos processos de crescimento e transferência do grafeno. Esta banda sofre deslocamento linear no espectro em função da energia de excitação utilizada, podendo estar situada a uma distância de até 100 cm^{-1} do seu valor nominal (Ferrari & Basko, 2013). Além disso, ela pode estar ausente no caso de grafeno sem defeitos, como representado no espectro superior da Figura 4.6.

A banda G ocorre em 1580 cm^{-1} , e tem como causa o alongamento das ligações entre átomos de carbono sp^2 em cadeias e anéis. Esta banda está presente em materiais que possuem carbono sp^2 , desde cadeias carbônicas organizadas até materiais formados por carbono amorfo. A banda 2D está presente na região de 2700 cm^{-1} e está associada ao aspecto bidimensional do grafeno. Esta banda se origina na rede cristalina do grafeno

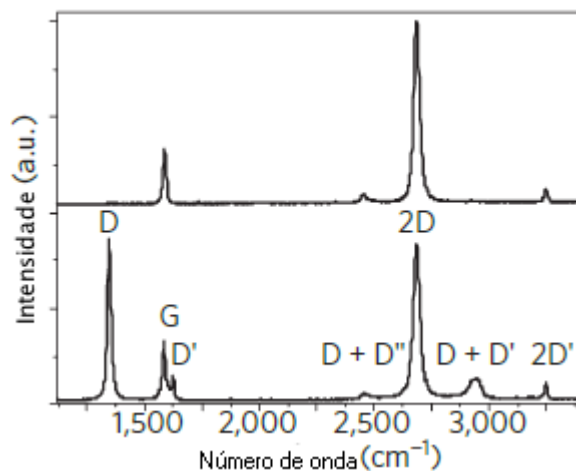


Figura 4.6: Espectro Raman de grafeno monocamada sem defeitos, topo da figura; e com defeitos, base da figura (Adaptado de Ferrari & Basko (2013))

através de um processo ressonante entre fônons de momentos opostos e é a banda mais intensa no espectro (Ferrari & Basko, 2013). A razão entre as intensidades das bandas D e G, $I(D)/I(G)$, é diretamente proporcional à quantidade de defeitos estruturais na amostra e inversamente proporcional ao tamanho de grão do material e à energia do laser utilizada (Wang et al., 2013; Pimenta et al., 2007; Cançado et al., 2011).

A identificação do número de camadas de grafeno em uma amostra ocorre através da análise da forma e intensidade do pico 2D, traduzida na razão de intensidade das bandas 2D e G ($I(2D)/I(G)$) e na largura máxima em média intensidade da banda 2D ($FWHM(2D)$). Na Figura 4.7, estão representados os picos 2D em amostras com diferentes números de camadas de grafeno e no grafite. No grafeno monocamada, Figura 4.7(a), a razão $I(2D)/I(G)$ é próxima a quatro e diminui à medida que o número de camadas aumenta. Neste caso, a banda 2D está próxima à posição de 2680 cm^{-1} e sua $FWHM(2D)$ está entre 24 e 30 cm^{-1} (Ferrari, 2007; Malard et al., 2009).

No grafeno com duas camadas, Figura 4.7(b), a banda 2D passa a ser mais larga, apresentando um aumento do $FWHM(2D)$. O valor $I(2D)/I(G)$ diminui e a posição da banda 2D sofre um deslocamento para valores maiores no espectro. As Figuras 4.7(c) e (d) mostram o comportamento do pico 2D em amostras de 3 e 4 camadas de grafeno, respectivamente. Quando a amostra possui de cinco a dez camadas, a $I(2D)/I(G)$ é muito próxima do valor 0,5, encontrado em amostras de grafite, Figura 4.7(e). Além disso, a banda 2D passa a ter dois componentes, $2D_1$ e $2D_2$, sendo que o pico $2D_1$ apresenta uma razão $I(2D)/I(G)$ igual a 0,25. Neste caso, o $FWHM(2D)$ é próximo do dobro do valor do grafeno monocamada e a posição da banda 2D pode estar deslocada positivamente em até 50 cm^{-1} (Ferrari, 2007; Malard et al., 2009). Assim, à medida que

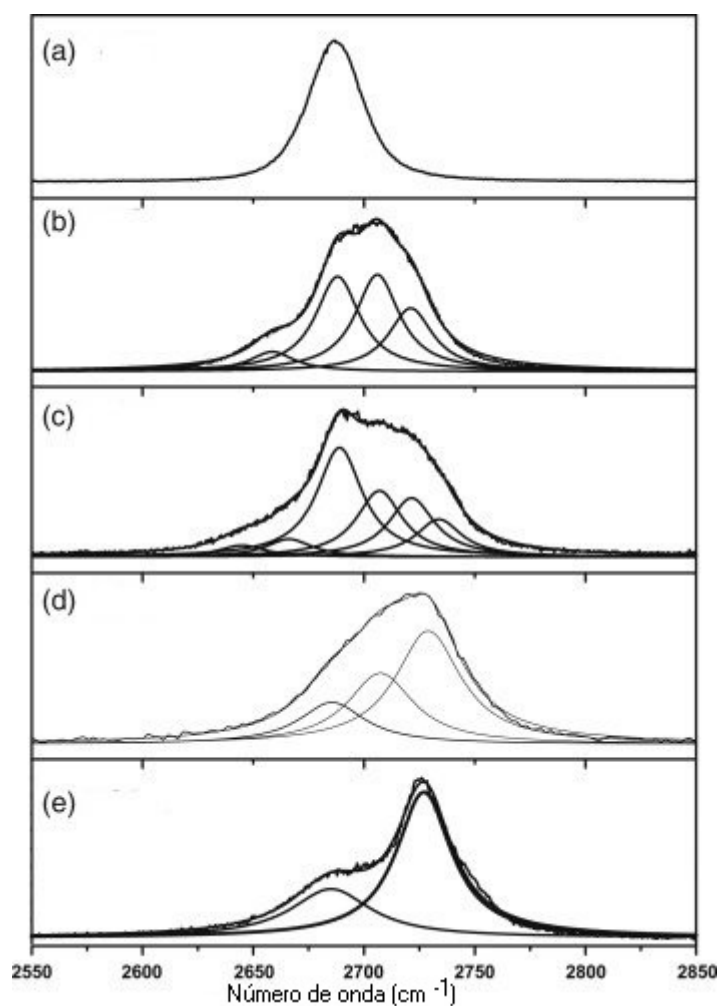


Figura 4.7: Deconvolução da banda 2D do espectro Raman de amostras de grafeno contendo (a) 1 camada, (b) 2 camadas, (c) 3 camadas, (d) 4 camadas, (e) Grafite (Adaptado de Malard e colaboradores (2009))

o número de camadas de grafeno aumenta, o comportamento do pico 2D aproxima-se da amostra de grafite.

4.3.2 Microscopia óptica

A superfície das amostras de grafeno crescido por CVD em substrato de cobre, grafeno monocamada e bicamada em PDMS foram analisadas utilizando o equipamento microscópio óptico estereoscópico (lupa) da marca *Leitz/Leica* modelo MZ6 com câmera digital *Canon Power shot 580*. As análises foram realizadas no Departamento de Física da UFMG. As amostras foram colocadas na base do equipamento e as imagens foram capturadas em diferentes escalas na faixa de 0 a 200 μm .

Esta técnica foi adotada com objetivo de obter imagens das amostras com uma

resolução máxima de $0,2 \mu\text{m}$, maior do que a do olho humano. Um feixe de luz branca incide sobre o objeto em estudo e atravessa lentes objetivas e oculares para aumentar e formar as imagens. A amostra deve apresentar colorações ou índices de refração diferentes do meio que a circunda de forma a permitir a formação da imagem (Haynes, 2013).

4.3.3 Microscopia de Força Atômica

A análise foi realizada na superfície das amostras de monocamada e bicamada de grafeno e PDMS e no branco de PDMS. As amostras não passaram por nenhum tipo de pré-tratamento e a análise foi realizada no Centro de Microscopia da UFMG, no equipamento *MFP-3D-SA ASYLUM RESEARCH* com a sonda *AC-240TS-R3 Olympus* e no modo contato intermitente em ar, com Scan (x e y) de até $90 \mu\text{m}$, com isolamento de vibrações e ruídos externos. O objetivo foi obter informações sobre a topografia e a morfologia da superfície das amostras.

No microscópio de força atômica, uma ponteira varre a superfície da amostra enquanto uma imagem tridimensional da topografia é gerada. Este mapa surge da interpretação das deflexões do cantilever, onde está a ponteira, que são causadas pelas forças de atração ou repulsão que agem entre a sonda e a superfície. As forças envolvidas são pequenas, da ordem de 10^{-9} N, e permitem que a superfície da amostra não seja destruída. Esta análise pode ser operada em três modos distintos: contato, distância entre a ponta e a amostra menor que $0,5$ nm, força de Van der Waals repulsiva; não-contato, distância entre a ponta e a amostra está entre $0,5$ e 2 nm, força de Van der Waals atrativa; e contato intermitente, distância entre a ponta e a amostra está entre $0,1$ e 10 nm, a ponta toca a superfície da amostra a cada ciclo de oscilação (Eaton & West, 2010; Meyer, 1992).

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio utilizado foi o do Centro de Microscopia da UFMG, *MEV FEG Quanta 200 FEI*. No grafeno crescido por CVD em um substrato de cobre, a análise foi realizada sem nenhum tipo de pré-tratamento da amostra. Na escala de $5,0 \mu\text{m}$, os parâmetros utilizados foram "Spot" igual a 3,0; alta voltagem (HV) igual a $5,0$ kV, distância de trabalho (WD) de $9,6$ mm e largura do campo horizontal (HFW) de $13,52 \mu\text{m}$. Na escala de $100,0 \mu\text{m}$, os parâmetros utilizados foram "Spot" igual a 3,0; alta voltagem (HV) igual a $5,0$ kV, distância de trabalho (WD) de $9,8$ mm e largura do campo horizontal (HFW) de $0,27 \mu\text{m}$.

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza feixe de elétrons para fornecer imagens em alta resolução de materiais sólidos orgânicos e inorgânicos. As resoluções encontram-se na faixa de micrômetros até menores que 1 nm. A análise das imagens permite obter informações sobre a microestrutura dos objetos, a morfologia e características da sua superfície, como rugosidade e presença de elementos químicos. É extensamente utilizado na pesquisa científica para imagens com pequenos aumentos e grandes profundidades de foco e também para a obtenção de imagens tridimensionais com uma grande profundidade de campo. Em suma, esta técnica de caracterização serve de complemento para as imagens ópticas de menor resolução (Goldstein et al., 2012; Dedavid et al., 2007).

4.3.5 Ângulo de contato

A caracterização foi realizada na superfície das amostras de monocamada e bicamada de grafeno e PDMS e no branco de PDMS. As amostras foram previamente limpas com álcool isopropílico e a análise foi realizada no equipamento pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

A medida da molhabilidade de uma superfície está intimamente relacionada com o equilíbrio termodinâmico das fases líquido, sólido e vapor. Este equilíbrio é regido pela equação de Young-Dupré. Quando uma gota repousa sobre uma superfície, o ângulo de contato a ser medido é o ângulo entre o plano contendo a superfície onde a gota é depositada e o plano tangente à gota. Assim, as forças adesivas e coesivas e a própria tensão superficial do líquido, água, determinam se o ângulo de contato será: igual a 0° , líquido perfeitamente hidrofílico; menor que 90° , hidrofílico; maior que 90° , hidrofóbico; igual a 180° , perfeitamente hidrofóbico (Adamson et al., 1967; Karmakov, 2000; Shaw, 1975). Deste modo, esta caracterização é uma forma de classificar a superfície dos materiais quanto a seu grau de molhabilidade em frente a determinado líquido, geralmente a água.

4.3.6 Análise térmica

A análise térmica foi feita no branco de PDMS submetido apenas à cura a 75°C durante uma hora e trinta minutos; no branco de PDMS submetido à cura e a vinte quatro horas no persulfato de amônio; e no branco de PDMS submetido à cura, à secagem em 150°C por quinze minutos, a trinta minutos na acetona e a dez minutos no álcool isopropílico. O objetivo foi avaliar se os tratamentos térmicos e químicos realizados nas amostras

afetaram a decomposição térmica e a Tg (temperatura de transição vítrea) dos brancos de PDMS e portanto alteraram indiretamente a permeabilidade dos mesmos.

Para a análise termogravimétrica (TGA) e a análise de termogravimetria derivada (DTG), utilizou-se o equipamento *TGA Q5000 V3.15 Build 263* com uma razão de aquecimento de 10 °C por minuto, da temperatura ambiente até 800 °C em atmosfera de nitrogênio (25 mL/minuto). Na calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizou-se o equipamento *DSC Q2000 V24.10 Build 122* com a seguinte programação:

- Ciclo 1: razão de resfriamento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até -150 °C;
- Ciclo 2: razão de aquecimento de 10 °C/min, de -150 °C até 120 °C;
- Ciclo 3: razão de resfriamento de 10 °C/min, de 120 °C até -150 °C;
- Ciclo 4: razão de aquecimento de 10 °C/min, de -150 °C até 120 °C;

A TGA permite acompanhar a variação da massa da amostra em função da temperatura e ou do tempo, em uma programação de temperatura controlada. A DTG é a derivada primeira da curva TGA e representa a variação da massa com a temperatura ou com o tempo. A partir dessas técnicas é possível acompanhar reações de decomposição, desidratação, oxidação e combustão das amostras (Skoog et al., 2007; Haines, 2012).

A DSC mede o fluxo de calor em função da temperatura em relação a um material inerte e termicamente estável, através de um programa de temperatura controlada. Com este tipo de caracterização, obtém-se informações sobre mudanças de fase, reações de transição sólido-sólido, polimerização, fusão, cristalização, reações catalíticas, capacidade calorífica e calorimetria (Skoog et al., 2007; Haines, 2012).

4.4 Permeação

Os testes de permeação tiveram o intuito de avaliar a capacidade das membranas compostas (monocamada e bicamada de Grafeno/PDMS) e do branco de PDMS em permear e separar os gases. Testes de permeação com uma única espécie gasosa (CO_2 ou N_2) foram realizados na temperatura ambiente. Membranas com diâmetro de 2 cm passaram pelo teste de espessura e foram posicionadas em uma cela de aço inox constituinte de um sistema de permeação ilustrado na Figura 4.8.

O sistema de permeação foi uma demanda que surgiu com este estudo e foi elaborado como parte integrante desta dissertação. A tubulação, conexões e peças do

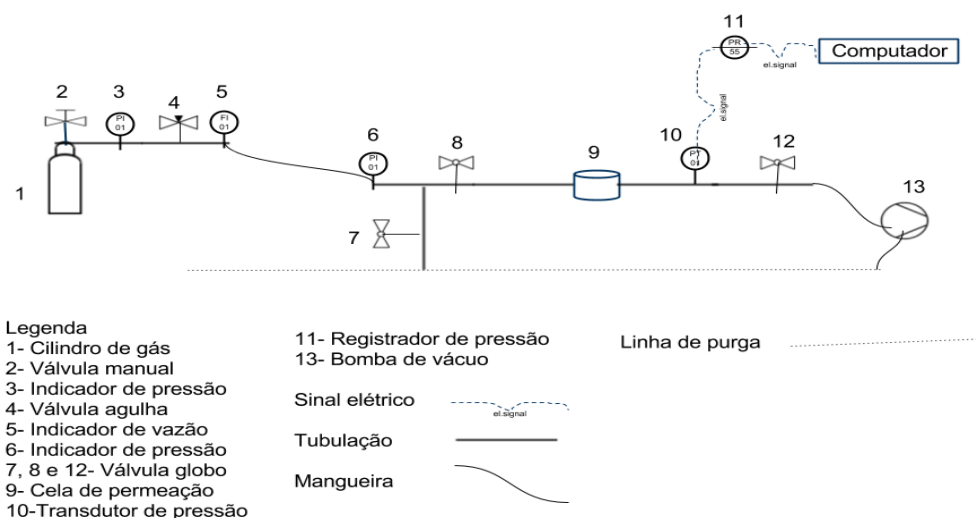


Figura 4.8: Esquema do sistema de permeação de gases

sistema são todas em aço inox importadas da empresa *Parker*. Com exceção da cela de permeação, que foi elaborada a partir de um tarugo de aço inox em parceria com o Departamento de Física e Laboratório de Nanomateriais da UFMG. Outra exceção é a bomba a vácuo que é importada da empresa *Edwards* e o transdutor e registrador de pressão da série 2200, importados da empresa *GEMS&Controls*. Todos os componentes do sistema estão representados na Figura 4.8.

O sistema passou por calibrações que estão registradas no Anexo B. A primeira foi a calibração do volume a ser permeado pelo gás após a cela de permeação. Para isso, foram feitas seis medidas utilizando um béquer e álcool etílico. Em cada uma das medidas, manteve-se a válvula de número doze fechada e preencheu-se a linha de gás com álcool etílico a partir da cela de permeação de número nove. As massas iniciais e finais foram anotadas e o volume a ser permeado foi calculado como sendo $8,94 \pm 0,09 \text{ cm}^3$. Este método foi denominado "Método 2". Este mesmo volume foi também calculado através dos comprimentos e diâmetros nominais das peças que compõem a linha de gás, fornecidas pela empresa fabricante, através de método denominado "Método 1". Neste caso, o volume obtido foi de $9,0 \text{ cm}^3$. Foi adotado o volume encontrado pelo "Método 2". Os cálculos estão registrados no Anexo B.1.

A segunda foi a calibração da área a ser permeada pelo gás. O procedimento consistiu da medição da área diretamente na cela de permeação com o auxílio de um paquímetro. Foram realizadas seis medidas e a área encontrada foi de $1,63 \pm 0,02 \text{ cm}^2$. As medidas estão registradas no Anexo B.2.

A terceira calibração foi da leitura do transdutor e registrador de pressão, feita com o auxílio do manual do equipamento e do software *Log Chart II*, fornecido pelo

fabricante. Esta etapa teve o intuito de gerar uma equação que correlaciona o sinal elétrico do transdutor com a pressão em bar e encontra-se registrada no anexo B.3.

As medidas da espessura do branco de PDMS e das membranas compostas foram realizadas por meio de um micrômetro digital da marca *Mitutoyo*, após a realização dos testes de permeabilidade. Para obter a espessura média e seu respectivo desvio padrão, foram realizadas seis medidas em diferentes pontos da superfície das membranas.

A diferença de pressão através da membrana foi medida com um manômetro e um transdutor de pressão. O vácuo foi feito no sistema e logo após foi aplicada uma pressão de entrada de 2 bar. As informações de tempo e pressão foram armazenadas em um sistema de aquisição de dados e analisadas em um programa *Excel*. O sistema foi purgado antes da realização de cada teste. Um modelo da planilha utilizada na análise dos dados encontra-se no anexo B.4.

Tempo em segundos e pressão de saída do gás em bar foram gravadas em intervalos de trinta segundos até a estabilização da pressão. Os dados foram plotados em um gráfico e foi feita uma regressão linear para obter a inclinação da reta que representa a derivada primeira da pressão no tempo (dP_2/dt). O coeficiente de determinação foi de 0,999 para todas as amostras. Por último, a permeabilidade da membrana foi calculada pela Equação 4.5:

$$P = \left[\frac{dP_2}{dt} \right] \cdot \left[\frac{V_s}{(A \cdot P_1)} \right] \cdot \left[\frac{T_{CNTP}}{T_{Ambiente}} \right] \cdot \left[\frac{1}{P_{CNTP}} \right] \cdot L \quad (4.5)$$

onde P_1 e P_2 são as pressões da alimentação e do permeado em bar, t é o tempo em segundos, V_s é o volume do sistema em cm^3 , A é a área permeada em cm^2 , T_{CNTP} é a temperatura padrão na CNTP (273,15K), $T_{Ambiente}$ é a temperatura ambiente em Kelvin (298 K), P_{CNTP} é a pressão padrão em cmHg (76,00021 cmHg) e L é a espessura da membrana, em cm.

A temperatura ambiente foi medida através de um termômetro posicionado embaixo da cela de permeação. Nos testes dos brancos de PDMS e das membranas compostas, o sistema foi programado para coletar os dados com intervalos de trinta segundos, totalizando trinta e cinco minutos de coleta. O procedimento detalhado do teste de permeação encontra-se no anexo B.5.

A quarta e última etapa de calibração, consistiu na medição da permeabilidade de dois polímeros citados na literatura e verificação dos valores obtidos pelo sistema com os valores de referência, Tabela 4.2. Os valores de permeabilidade obtidos foram próximos aos de referência, com um desvio de 4% para o polipropileno e de 6% para o poliestireno.

Tabela 4.2: Permeabilidade média, com os respectivos desvios padrão, do polipropileno e do poliestireno e comparativo com valores de referência

Amostra	Permeabilidade (Barrer)	Valor de referência (Barrer)	Desvio (%)
Polipropileno	8 ± 1	7,2*	4
Poliestireno	11 ± 2	10,2*	6

*Callister & Rethwisch (2012).

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Caracterização

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi feita na amostra de grafeno crescida por CVD em substrato de cobre e as imagens podem ser analisadas na Figura 5.1. Na Figura 5.1a é possível observar a superfície do grafeno monocamada numa escala de $5\ \mu\text{m}$. Os contornos de grãos, os vales, os picos e as linhas suaves são identificáveis na imagem. A Figura 5.1b representa o grafeno monocamada numa escala de $100\ \mu\text{m}$ onde é possível perceber as linhas suaves na superfície, as mesmas que aparecem na Figura 5.15.

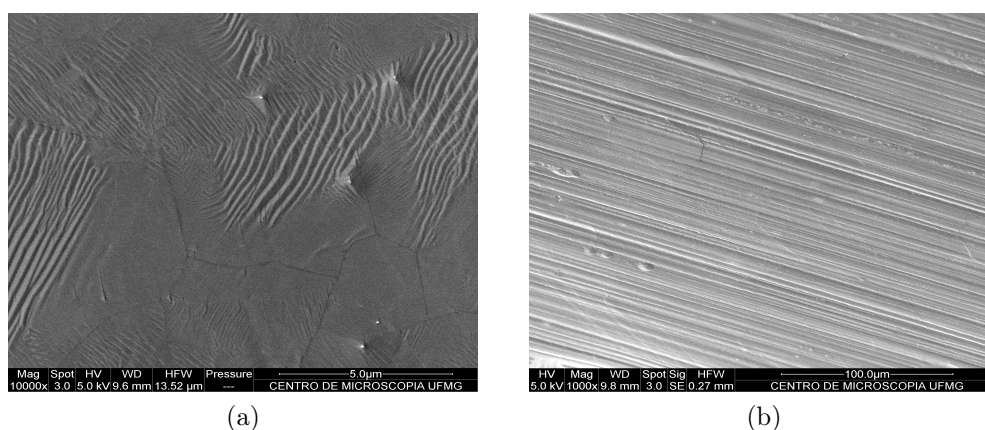


Figura 5.1: Microscopia eletrônica de varredura do grafeno crescida por CVD em substrato de cobre. Imagem (a): Grafeno monocamada sobre dióxido de silício, resolução de $5\ \mu\text{m}$. Imagem (b): Grafeno monocamada sobre cobre, resolução de $100\ \mu\text{m}$

5.1.2 Análise térmica: TGA e DSC

A análise termogravimétrica da amostra de PDMS, Figura 5.2, estabelece a temperatura de início da degradação térmica em 196 °C, curva de coloração verde. A partir desta temperatura, ocorre perda de massa da amostra até a temperatura de 650°C, na qual 65,57% da massa inicial é perdida. Após esta temperatura, ocorre uma segunda perda de massa em 665 °C, onde se perde apenas 3,25% da massa inicial e resta um resíduo de 31%. Na curva de coloração azul, tem-se que a temperatura na qual ocorre a maior taxa de perda de massa devido ao aquecimento (%/°C) é em 530,25 °C. As perdas de massa acima de 150 °C representam a degradação de componentes não voláteis do elastômero (Andriot et al., 2009).

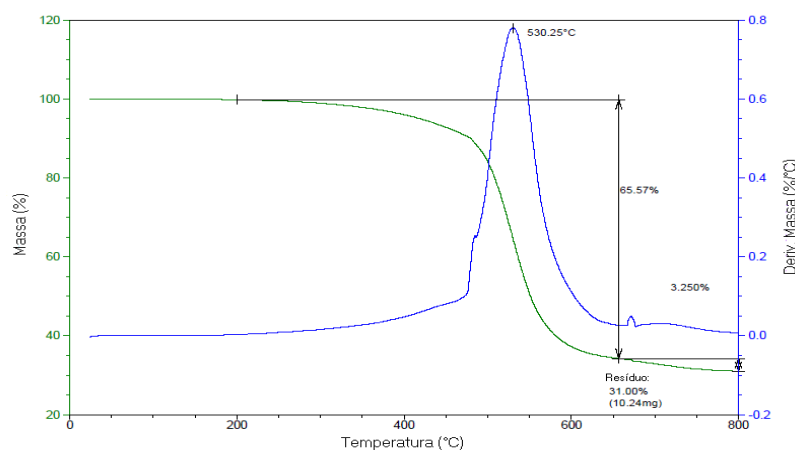


Figura 5.2: Análise termogravimétrica de uma amostra de PDMS

Até a temperatura de aproximadamente 460 °C, o PDMS perde cerca de 10% da sua massa, evento associado à perda de umidade e à degradação de cadeias poliméricas de baixa massa molar. A partir de 460 °C, inicia-se a perda de cerca de 55 % da massa inicial, ocorrência relacionada com a degradação de cadeias poliméricas de alta massa molar, onde ocorre a liberação das cadeias laterais e dos grupos metila e a degradação da cadeia de siloxano, representada pelo evento de maior taxa de perda de massa a 530,25 °C (Tiwari et al., 2004; El-Hag et al., 2006).

Quando a amostra de PDMS é imersa, durante vinte quatro horas, em persulfato de amônio, ela apresenta uma nova curva termogravimétrica, Figura 5.3. A temperatura de início da degradação térmica é de 202 °C, curva de coloração verde. A partir desta temperatura, ocorre perda de massa da amostra até a temperatura de 661 °C, na qual 67,54% da massa inicial é perdida. Após esta temperatura, ocorre uma segunda perda de massa em 684 °C, onde se perde apenas 2,867% da massa inicial e resta um

resíduo de 29,35%. Na curva de coloração azul, tem-se que a temperatura na qual ocorre a maior taxa de perda de massa devido ao aquecimento ($\%/^{\circ}\text{C}$) é em 524,81 °C.

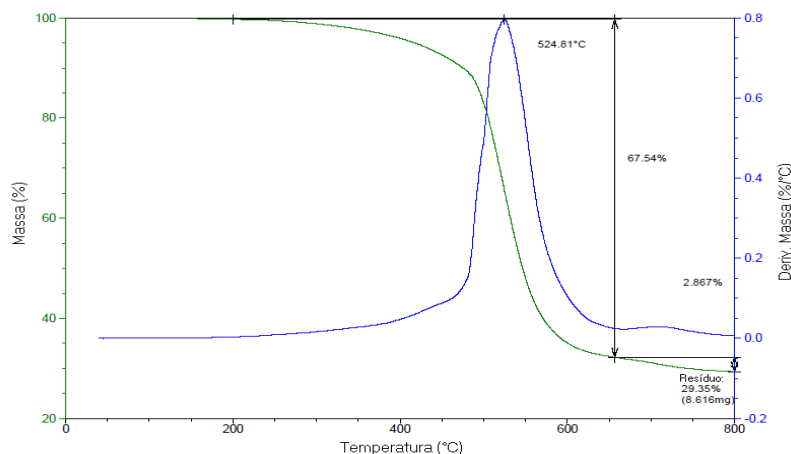


Figura 5.3: Análise termogravimétrica de uma amostra de PDMS imersa em persulfato de amônio durante vinte e quatro horas

Quando a amostra de PDMS é imersa, durante vinte quatro horas, em persulfato de amônio, tratada na estufa a 150 °C por 15 minutos, em seguida, imersa em acetona por 30 minutos e logo após em álcool isopropílico por 10 minutos, ela apresenta uma nova curva termogravimétrica, Figura 5.4.

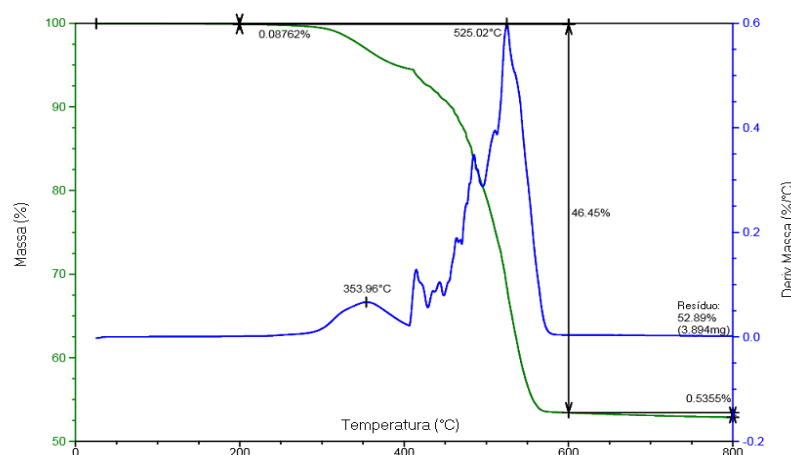


Figura 5.4: Análise termogravimétrica de uma amostra de PDMS imersa em persulfato de amônio durante vinte e quatro horas, tratada na estufa a 150 °C por 15 minutos, em seguida imersa em acetona por 30 minutos e logo após em álcool isopropílico por 10 minutos

A temperatura de início da degradação térmica é de 200 °C, curva de coloração verde. A partir desta temperatura, ocorre perda de massa da amostra até a temperatura de 600 °C, na qual 46,45% da massa inicial é perdida. Após esta temperatura, ocorre

uma perda de massa pequena até 800 °C, onde se perde apenas 0,54% da massa inicial e resta um resíduo de 52,89%. Na curva de coloração azul, tem-se duas temperaturas nas quais ocorrem as maiores taxas de perda de massa devido ao aquecimento (%/°C), a primeira em 353,96 °C e a segunda em 525,81 °C. É possível observar diversos picos intermediários entre os dois picos citados acima, cada pico deste pode ser interpretado como uma diferente reação de degradação que ocorre no polímero.

As curvas TGA das amostras de PDMS e PDMS imerso em persulfato são similares e apresentam diferenças pequenas nas temperaturas de início e final de degradações térmicas e nos picos de degradação que podem ser devidas a diversos fatores como, temperatura, umidade e pressão durante a cura, pequenos desvios da quantidade de agente de cura e pré-polímero misturadas antes da cura. Logo, não é possível afirmar que o tratamento com o persulfato de amônio altera a cura do polímero de forma significativa.

As curvas TGA das amostras de PDMS e PDMS imerso em persulfato, tratado na estufa e imerso em acetona e álcool isopropílico são similares nas temperaturas de início e final de degradações térmicas e possuem o pico de degradação próximo a 530 °C em comum. Entretanto, apresentam diferenças no que diz respeito às reações químicas que ocorrem durante a degradação. No caso da segunda amostra, identificam-se sete picos de degradação a mais, significando que passam a existir sete reações químicas a mais e, portanto, sete grupos químicos que passam a ser degradados em temperaturas diferentes. Além disso, a segunda amostra deixa uma maior porcentagem de resíduo que não foi degradado, cerca de 50 %, em comparação com a primeira, cerca de 30 %. Logo, é possível afirmar que o segundo tipo de tratamento altera a cura do polímero e forma um PDMS com novas terminações e novos grupos químicos. Assim, de forma a certificar o resultado, procedeu-se a análise DSC dos materiais.

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada com o objetivo de encontrar a temperatura de transição vítrea das amostras de PDMS, de PDMS imersa por vinte quatro horas em persulfato de amônio e de PDMS tratada no persulfato de amônio, na estufa, na acetona e no álcool isopropílico. O PDMS apresenta cadeias desordenadas em baixas temperaturas, com pouca mobilidade e se apresenta rígido. Quando é aquecido e passa da sua temperatura de transição vítrea (T_g), em torno de -120 °C, sofre o processo no qual suas cadeias adquirem um maior grau de liberdade de movimento, o que resulta em uma mudança da sua capacidade calorífica e a mudança na linha de base da DSC verificada nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 (Hatakeyama & Quinn, 1999; Haines, 2012).

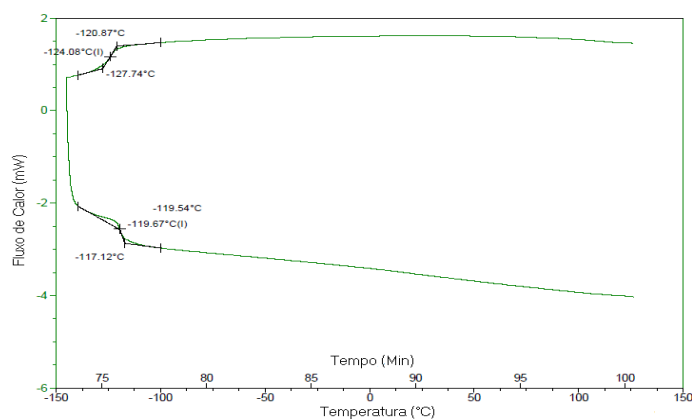


Figura 5.5: Calorimetria exploratória diferencial de uma amostra de PDMS

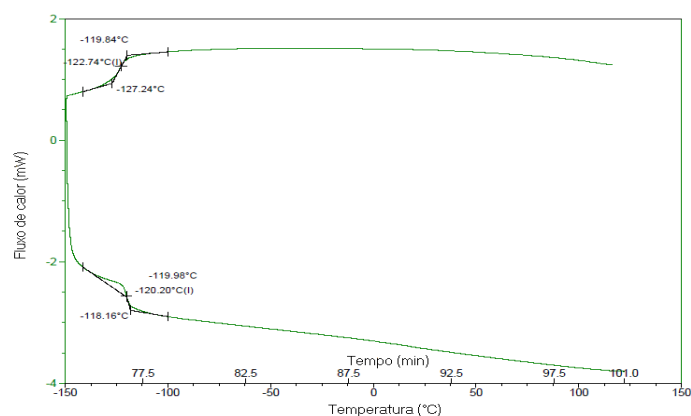


Figura 5.6: Calorimetria exploratória diferencial de uma amostra de PDMS imersa em persulfato de amônio durante vinte e quatro horas

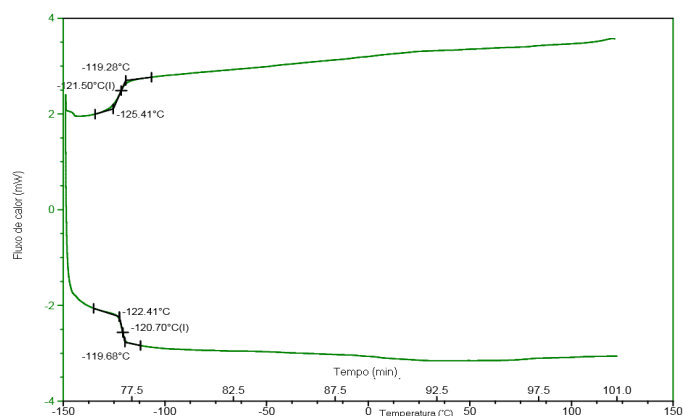


Figura 5.7: Calorimetria exploratória diferencial de uma amostra de PDMS imersa em persulfato de amônio durante vinte e quatro horas, tratada na estufa a 150 °C por 15 minutos, em seguida imersa em acetona por 30 minutos e logo após em álcool isopropílico por 10 minutos

Nas curvas DSC das Figuras 5.5, 5.6 e 5.7, a linha superior que inicia em 120 e vai até $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ é a primeira corrida. A segunda corrida é representada pela linha inferior que vai de -150 a 120°C . É possível notar que não ocorreram eventos térmicos associados com a cristalização e a fusão do polímero em nenhuma das curvas.

A amostra de PDMS apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) próxima a $-119,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, Figura 5.5, enquanto a amostra de PDMS tratada em persulfato de amônio apresenta uma T_g próxima a $-120,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Figura 5.6, enquanto a terceira amostra apresenta uma T_g próxima a $-120,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5.7. Desta forma, é possível afirmar que as amostras apresentam uma T_g similar indicando que os tratamentos aos quais elas foram submetidas não influenciaram de forma significativa no processo de cura do polímero. Os tratamentos originaram apenas diferentes perfis de degradação térmica e não é esperado que existam diferenças significativas na permeabilidade destes materiais.

5.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada no grafeno crescido por CVD em cobre, como representado na Figura 5.8. No espectro, é possível identificar a banda 2D e a banda G que devem estar presentes na análise Raman do grafeno, enquanto a banda D indica a presença de defeitos na estrutura. As respectivas posições das bandas no espectro são: banda G em $1592\text{ }cm^{-1}$; banda 2D em $2706\text{ }cm^{-1}$; e banda D em $1351\text{ }cm^{-1}$.

A forma do pico 2D indica que o grafeno é monocamada, pico intenso, pontiagudo e estreito. Os dados da largura do pico, $FWHM(2D)$ igual a $24\text{ }cm^{-1}$, e da sua intensidade relativa, $I(2D)/I(G)$ igual 3,5, confirmam a presença de uma camada de grafeno sobre o cobre. A amostra apresenta uma baixa densidade de defeitos e é de alta qualidade, com uma intensidade relativa $I(D)/I(G)$ igual a 0,26.

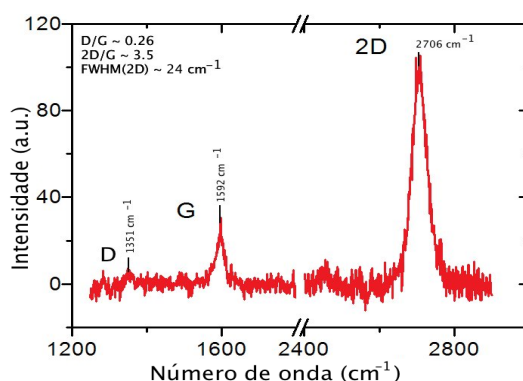


Figura 5.8: Espectro Raman de uma amostra típica de grafeno/cobre com o *background* de fluorescência do cobre removido

A membrana composta de grafeno/PDMS apresenta um espectro Raman similar ao do grafeno/cobre, de acordo com a Figura 5.9. No espectro representado na Figura 5.9a, além de identificar a banda G e a banda 2D características do grafeno, observa-se a presença de oito picos provenientes do PDMS. A identificação destes picos torna-se clara se associada a espectroscopia de infravermelho da família dos silicones realizada por Cai e colaboradores (2010).

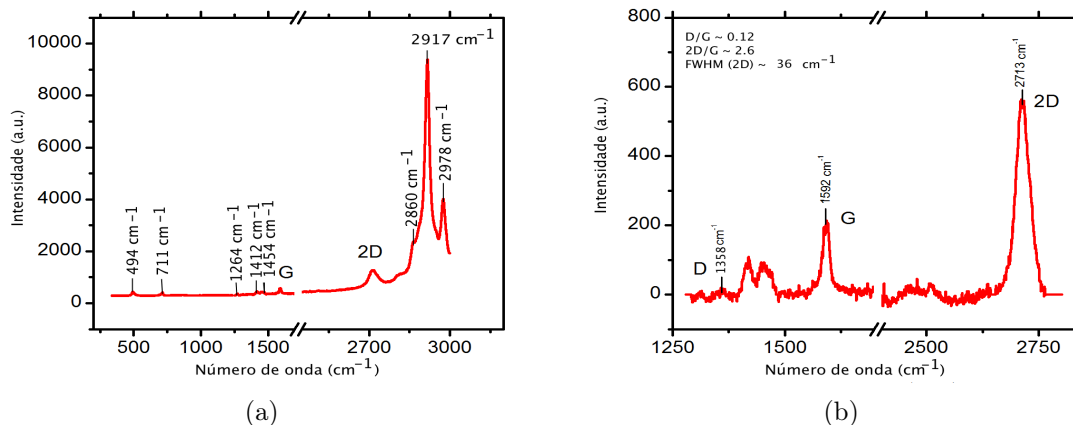


Figura 5.9: Espectro Raman de uma amostra típica da membrana composta de grafeno/PDMS pelo método viscoso, imagem (a); Membrana composta grafeno/PDMS com *zoom* aplicado, imagem (b)

Os modos vibracionais do grafeno e do PDMS não se sobrepõem, assim, se as bandas D, G e 2D forem visualmente excluídas do espectro na Figura 5.9a, tem-se as bandas correspondentes ao PDMS: pico em 494 cm^{-1} , estiramento dos grupos siloxano (Si-O-Si); pico em 711 cm^{-1} , estiramento simétrico dos grupos Si-C; pico em 1264 cm^{-1} , torção simétrica dos grupos metil ($-CH_3$); pico em 1412 cm^{-1} , torção assimétrica dos grupos metil ($-CH_3$); pico em 1454 cm^{-1} , torção no plano dos grupos C-H aromáticos; pico em 2860 cm^{-1} , estiramento simétrico dos grupos metil ($-CH_3$); pico em 2917 cm^{-1} , estiramento assimétrico dos grupos metil ($-CH_3$); e pico em 2978 cm^{-1} , estiramento dos grupos C-H aromáticos (Cai et al., 2010).

Na Figura 5.9b, está representado o mesmo espectro da Figura 5.9a, amostra típica de grafeno/PDMS, com um *zoom* nas bandas representativas do grafeno, banda D, G e 2D. As localizações das bandas no espectro são muito similares às da amostra de grafeno/cobre da Figura 5.8: a banda G em 1592 cm^{-1} ; banda 2D em 2713 cm^{-1} ; e banda D em 1358 cm^{-1} .

A forma do pico 2D, intenso, pontiagudo e estreito indica a presença da monocamada de grafeno no PDMS. Os dados da largura do pico, FWHM(2D) igual a 36 cm^{-1} , e da sua intensidade relativa, $I(2D)/I(G)$ igual 2,6, confirmam a presença de

uma camada de grafeno. A amostra apresenta uma baixa densidade de defeitos e é de alta qualidade, com uma intensidade relativa $I(D)/I(G)$ igual a 0,12. Em particular, as intensidade das bandas D, G e 2D do grafeno são similares no cobre e no PDMS (Figuras 5.8 e 5.9b), mostrando que o processo de transferência não afetou de forma significativa a estrutura do grafeno. Entretanto, a presença de defeitos como rasgos ou furos só podem ser detectados a partir da análise da variação espacial dos espectros, ou seja, através da realização de mapas Raman.

Nota-se que o grafeno analisado sobre o PDMS apresenta uma menor intensidade $I(2D)/I(G)$ e maior $FWHM(2D)$, indicando uma monocamada mais espessa e mais próxima de uma bicamada, ou até mesmo a presença de algum tipo de desordem. Uma das possíveis explicações é que durante o processo de transferência, o grafeno pode ter colapsado sobre si mesmo, bem como o grafeno da camada superior do cobre pode ter tido contato com o grafeno da camada inferior, resultando numa monocamada mais espessa. Todavia, um estudo mais detalhado, com espectros com melhor relação entre sinal e ruído, em vários pontos da amostra, seria necessário para confirmar a hipótese.

Em uma amostra típica de uma bicamada de grafeno sobre PDMS foi realizada a análise Raman e o espectro encontra-se na Figura 5.10. Na Figura 5.10a, os picos G e 2D estão destacados e comprovam a presença de grafeno sobre o PDMS. Além destes picos, é possível identificar todos os outros oito picos destacados na Figura 5.9a. Na Figura 5.10b, está representado o mesmo espectro da Figura 5.10a, amostra típica de uma bicamada de grafeno sobre PDMS, com um *zoom* nas bandas representativas do grafeno, banda D, G e 2D. As localizações das bandas no espectro são similares às da amostra de grafeno/cobre da Figura 5.8 e da amostra de grafeno/PDMS da Figura 5.9: a banda G em 1569 cm^{-1} ; banda 2D em 2682 cm^{-1} ; e banda D em 1353 cm^{-1} .

No caso da bicamada de grafeno, o pico 2D é mais largo e achatado e a intensidade do pico 2D é bem menor do que a do pico G, se comparado aos espectros de monocamada anteriores. Os dados da largura do pico, $FWHM(2D)$ igual a 56 cm^{-1} , e da sua intensidade relativa, $I(2D)/I(G)$ igual 0,61, confirmam a presença da bicamada de grafeno. A amostra apresenta uma baixa densidade de defeitos e é de alta qualidade, com uma intensidade relativa $I(D)/I(G)$ igual a 0,11, muito similar à da amostra de monocamada de grafeno/PDMS. Em particular, isto evidencia que o processo de transferência não afetou de forma significativa a estrutura do grafeno, mantendo uma baixa densidade de defeitos na bicamada.

Vale ressaltar que as amostras podem conter resíduo de PMMA. O PMMA possui bandas na espectroscopia Raman tipicamente próximas a 1450 e 1530 cm^{-1} (Lin et al., 2011), o que impede a sua clara identificação no caso do grafeno transferido para o PDMS, pois o PDMS também apresenta bandas próximas a estes números de onda.

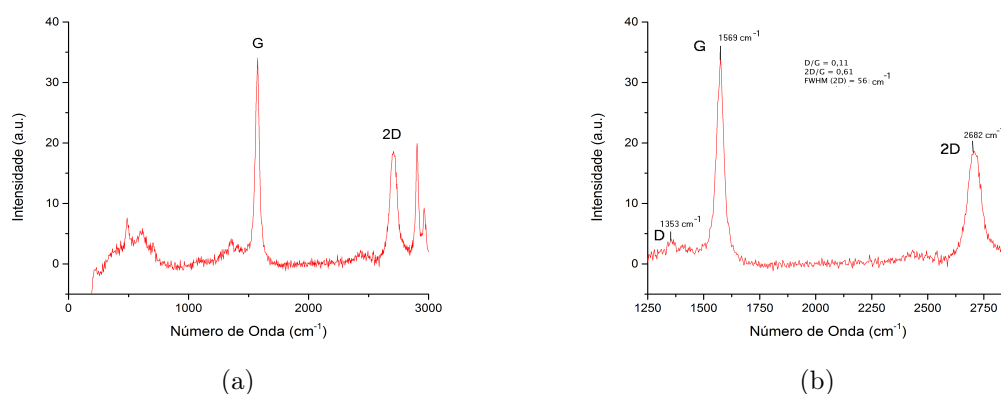


Figura 5.10: Espectro Raman de uma amostra típica da membrana composta de duas camadas de grafeno sobre PDMS pelo método PMMA, em (a); Membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS com *zoom* aplicado, imagem (b)

Além disso, o resíduo de PMMA causa uma dopagem do tipo p no grafeno, diminuindo a sua razão $I(2D)/I(G)$ e deslocando para baixo os picos G e 2D (Suk et al., 2013).

Neste sentido, comparando os espectros Raman das amostras de monocamada e bicamada de grafeno sobre PDMS, pode-se interpretar que a amostra de bicamada possui um resíduo de PMMA maior do que a amostra de monocamada. A amostra de bicamada apresenta os picos G e 2D deslocados para baixo se comparado com a amostra de monocamada: pico G vai de 1592 cm^{-1} na monocamada para 1569 cm^{-1} na bicamada; e o pico 2D vai de 2713 cm^{-1} na monocamada para 2682 cm^{-1} na bicamada. Além disso, o valor esperado para a intensidade $I(2D)/I(G)$ de uma bicamada é próximo a um, e a amostra de bicamada apresenta este valor em 0,61 apesar de todos os outros dados indicarem uma bicamada (FWHM (2D) próximo a 54 cm^{-1} e formato do pico 2D (Chen et al., 2011)). Logo, há novamente indício de que o resíduo de PMMA possa estar mascarando esta intensidade e tornando-a menor do que o valor esperado.

Na amostra de uma monocamada de grafeno/PDMS, foi realizado um mapa Raman, $50 \times 50\ \mu\text{m}$, conforme a Figura 5.11. As cores na figura representam a intensidade relativa do sinal da banda analisada, amarelo é o mais intenso e vermelho o menos intenso. A cor preta representa a ausência do sinal da banda analisada. A análise dos mapas da banda D, G e 2D em conjunto indica que a monocamada de grafeno sobre o PDMS não apresenta uma homogeneidade em sua estrutura em toda a superfície, pois existem diferentes intensidades de sinais das bandas analisadas.

Na análise do espectro da banda 2D, Figura 5.11c, as regiões em amarelo e vermelho indicam a presença da monocamada de grafeno. As regiões em preto indicam a ausência do sinal da banda 2D que pode ser causado por dois fatores: ausência da

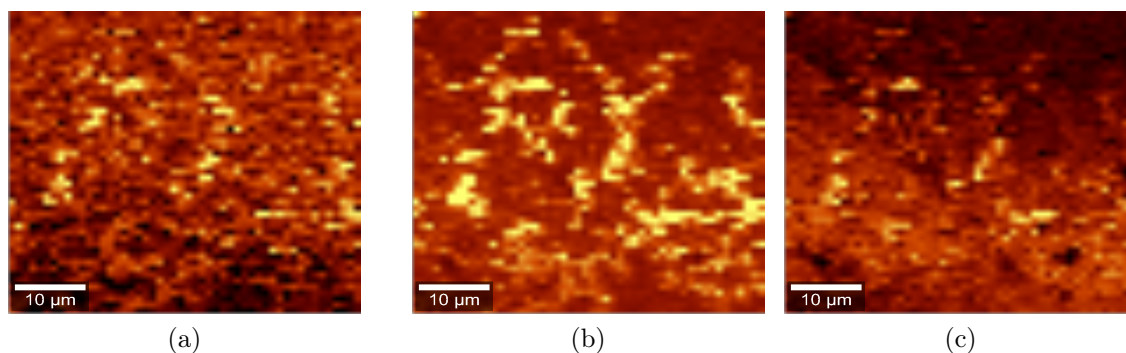


Figura 5.11: Mapa Raman da membrana composta de grafeno/PDMS elaborada pelo método PMMA: banda D, imagem (a); banda G, imagem (b); banda 2D, imagem (c)

monocamada de grafeno, neste caso, deve existir uma correspondência dos sinais em preto na banda 2D e G; ou não identificação do sinal devido à topografia irregular do substrato de PDMS, propriedade que será discutida na Seção 5.1.5.

No último caso, como a topografia da superfície do PDMS é muito irregular, ela pode interferir na intensidade do sinal das bandas que é captado pelo aparelho que executa o mapa Raman, e algumas regiões em preto podem na verdade conter grafeno que não foi identificado na análise. Isto está evidenciado pelo mapa da banda G, Figura 5.11b, que apresenta toda sua área recoberta pelo sinal da banda G, o que está em oposição aos sinais da banda 2D que possuem maior área em preto.

Assim, como os sinais da banda G complementam os sinais da banda 2D, ou seja, as regiões em preto da banda 2D apresentam-se em vermelho ou amarelo na banda G, conclui-se que a transferência do grafeno ocorreu em toda a extensão da amostra. Além disso, entende-se que a variação de coloração nos mapas é devida à topografia irregular da superfície.

Na amostra da bicamada de grafeno/PDMS foi realizado um mapa Raman, 50 x 50 μm , conforme a Figura 5.12. As cores na figura correspondem as do mapa para a monocamada de grafeno/PDMS da Figura 5.11.

Na análise do espectro da banda 2D, Figura 5.12c, e da banda G, Figura 5.12b, as regiões em amarelo e vermelho indicam a presença de grafeno. Como não estão visíveis regiões de cor preta nestes mapas, conclui-se que a transferência do grafeno para o PDMS ocorreu em toda a extensão da amostra.

Existe uma variação de coloração nos mapas que sofre influência da topografia irregular da superfície. Além disso, os mapas da banda D, G e 2D não apresentam regiões que se sobrepõem na cor preta e apresentam uma coloração vívida, indicando um sinal intenso. Assim, é possível concluir que não existem evidências de defeitos.

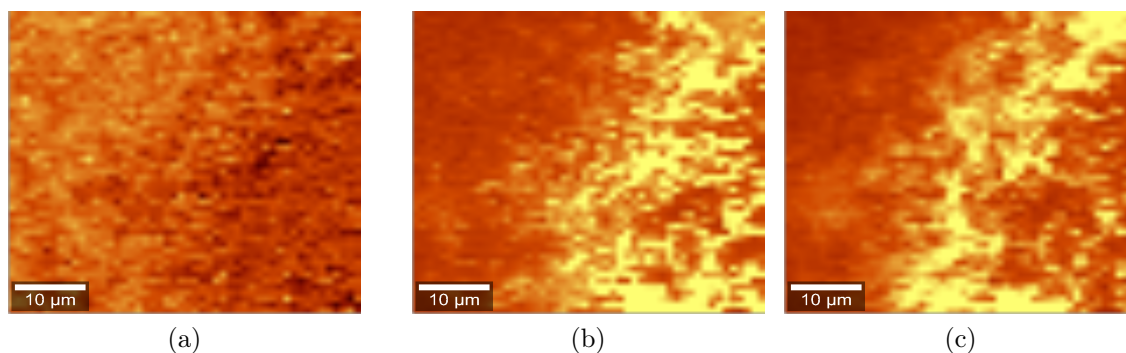


Figura 5.12: Mapa Raman da membrana composta de uma bicamada de grafeno e PDMS elaborada pelo método PMMA: banda D, imagem (a); banda G, imagem (b); banda 2D, imagem (c)

Na figura 5.13 tem-se uma imagem óptica de uma região onde não houve transferência completa de uma monocamada de grafeno para o PDMS. A área em azul foi selecionada para a realização de um mapa Raman que está representado na Figura 5.14. Correlacionando as figuras, observa-se que a região onde não houve transferência efetiva do grafeno e cuja superfície é o PDMS, aparece na coloração preta nos mapas Raman. Conclui-se que o PDMS não apresenta sinal na banda D, G e 2D. Na imagem óptica, essa região é representada pela área cinza escura nas bordas laterais do retângulo azul. A região mais central do retângulo azul, onde está posicionada a cruz vermelha, é a monocamada de grafeno. Nos mapas Raman, a monocamada de grafeno possui sinal na banda D, G e 2D. Nota-se que a monocamada de grafeno ocupa a mesma área e assume o mesmo contorno nos mapas Raman e na imagem óptica, evidenciando a correspondência entre os sinais das bandas D, G e 2D e a cobertura real da amostra pelo grafeno.

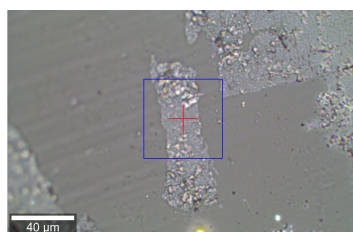


Figura 5.13: Microscopia óptica de uma região heterogênea de uma amostra grafeno/PDMS. A área delineada em azul foi posteriormente submetida a espectroscopia Raman

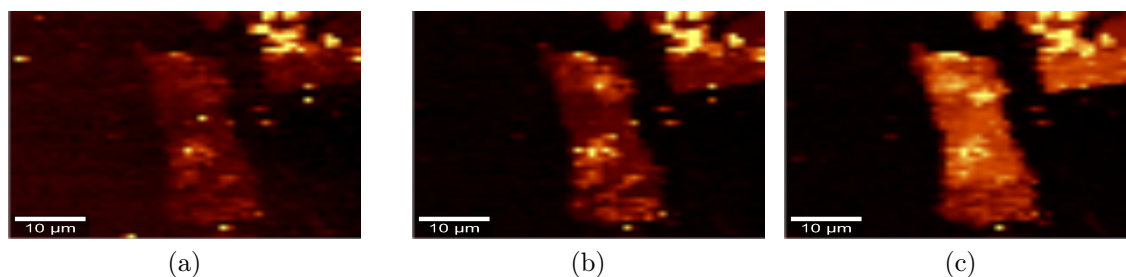


Figura 5.14: Mapa Raman de uma região heterogênea da membrana composta de grafeno/PDMS: banda D, imagem (a); banda G, imagem (b); banda 2D, imagem (c)

5.1.4 Microscopia óptica

A membrana composta de uma monocamada de grafeno/PDMS foi analisada no microscópio óptico e três imagens foram obtidas, conforme Figura 5.15. Esta amostra foi obtida por meio da transferência utilizando persulfato de amônio e ácido nítrico, sem o auxílio do PMMA. Obtiveram-se imagens nítidas e limpas, sem resíduo de polímero e sem o grafeno do lado inferior do cobre colapsado por baixo do grafeno do lado superior do cobre.

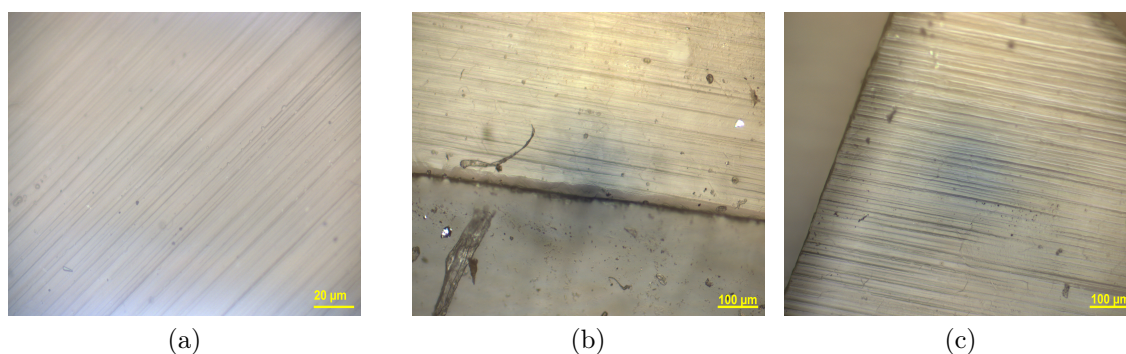


Figura 5.15: Microscopia óptica de uma amostra típica de membrana composta grafeno/PDMS. Imagem (a): grafeno monocamada. Imagem (b): substrato de PDMS na parte inferior da imagem, grafeno monocamada na parte superior. Imagem (c): substrato de PDMS na parte superior esquerda da imagem, grafeno monocamada nas demais áreas

Na Figura 5.15a é possível observar o grafeno monocamada com linhas suaves em sua superfície. Essas linhas foram transmitidas do substrato de cobre para o grafeno e criadas no cobre durante a etapa de calandragem. Nas Figuras 5.15b e 5.15c é possível distinguir duas áreas separadas por uma linha escura: a área com as linhas suaves é o grafeno, a outra área é o substrato de PDMS. Em outras palavras, a linha escura delimita a fronteira entre o grafeno monocamada e o PDMS.

Quando a transferência é realizada sem o uso do ácido nítrico, o grafeno que cresce no lado inferior do cobre não sofre decomposição, colapsa sobre si mesmo e adere sobre o grafeno que cresceu no lado superior do cobre. Na microscopia óptica, esse grafeno colapsado aparece com um aspecto de pequenos aglomerados de fios translúcidos, como pode ser observado em toda a extensão da Figura 5.16a. Na Figura 5.16b, tem-se a bicamada de grafeno sobre o PDMS com a presença do grafeno colapsado representado pelos fios emaranhados e escuros.

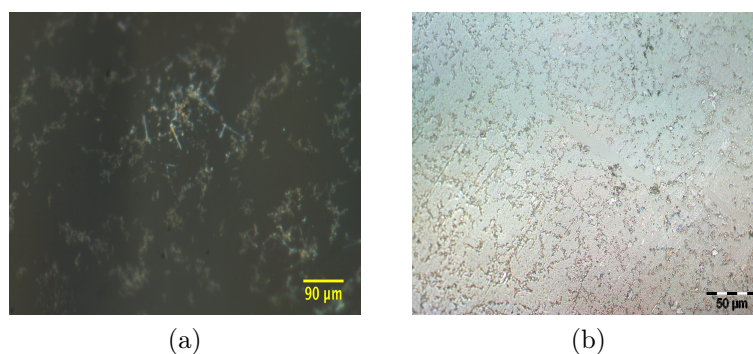


Figura 5.16: Microscopia óptica com aumento de 50x de uma amostra típica de monocamada de grafeno/PDMS transferida sem o uso de ácido nítrico. Os pequenos aglomerados de fios translúcidos são o grafeno do lado inferior do cobre colapsado sobre o grafeno do lado superior, imagem (a); Escala de 50 μm , fios emaranhados e escuros representam o grafeno colapsado, imagem (b)

Na Figura 5.17, tem-se a imagem óptica de uma amostra típica de uma membrana composta de uma monocamada de grafeno/PDMS. Esta amostra foi obtida por meio da transferência utilizando persulfato de amônio, sem o tratamento com o ácido nítrico e com o auxílio do PMMA. Obtiveram-se imagens nítidas, sem resíduo de polímero mas com presença do grafeno colapsado, representado pelos pequenos aglomerados translúcidos em toda a extensão da imagem.

As áreas mais escuras na imagem, como pontos e linhas, são regiões onde o grafeno não foi transferido e também podem representar defeitos, rasgos ou regiões de contorno de grão. Nesta imagem, não foi possível observar as linhas herdadas do substrato de cobre, pois a solução polimérica de PDMS não foi vertida sobre o cobre/grafeno de forma a registrar as linhas suaves do contorno do cobre. Neste caso, foi feito um *spincoat* do grafeno/cobre com PMMA e as linhas do substrato de cobre não ficaram impressas na membrana composta.

Na Figura 5.18, estão representadas as imagens ópticas de uma amostra típica de uma membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS. Esta amostra foi obtida por meio da transferência utilizando persulfato de amônio, sem o tratamento

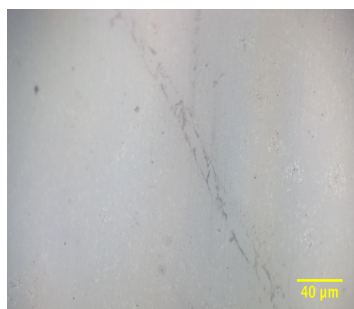


Figura 5.17: Microscopia óptica com aumento de 20x de uma amostra típica de monocamada de grafeno/PDMS transferida sem o uso de ácido nítrico e com auxílio de PMMA

com o ácido nítrico e, no caso da primeira camada, sem o auxílio do PMMA, já na segunda camada, com o auxílio do PMMA. Obtiveram-se imagens nítidas, sem resíduo de polímero mas com presença do grafeno colapsado, representado pelos pequenos aglomerados ramificados de coloração mais escura em toda a extensão da imagem.

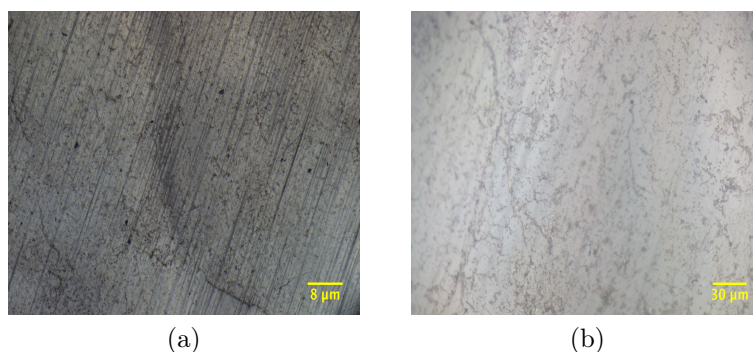


Figura 5.18: Microscopia óptica com aumento de 5x de uma amostra típica de bicamada de grafeno/PDMS, as duas camadas foram transferidas sem o tratamento com o ácido nítrico, a primeira camada foi transferida sem o auxílio do PMMA e a segunda camada com o auxílio do PMMA, imagem (a); 20x, imagem (b)

As áreas mais escuras na imagem, como pontos e linhas, são regiões onde o grafeno não foi transferido e também podem representar defeitos, rasgos ou regiões de contorno de grãos. Na Figura 5.18a é possível observar as linhas herdadas do substrato de cobre, pois a solução polimérica de PDMS foi vertida sobre o cobre/grafeno de forma a registrar as linhas suaves do contorno do cobre, no momento da transferência da primeira camada.

Na Figura 5.19, estão representadas as imagens ópticas de uma amostra típica de uma membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS. Esta amostra foi obtida por meio da transferência utilizando persulfato de amônio, sem o tratamento com o

ácido nítrico e com o auxílio do PMMA. Obtiveram-se imagens nítidas, sem resíduo de polímero mas com presença do grafeno colapsado, representado pelos pequenos aglomerados ramificados de coloração mais escura em toda a extensão da imagem.

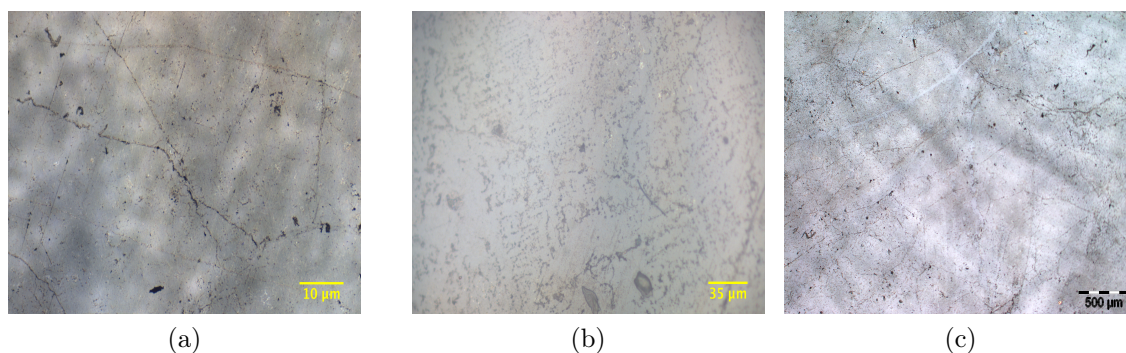


Figura 5.19: Microscopia óptica com aumento de 5x de uma amostra típica de bicamada de grafeno/PDMS, as duas camadas foram transferidas sem o tratamento com o ácido nítrico e com o auxílio do PMMA, imagem (a); 20x, imagem (b); Escala de 500 μm , amostra previamente manipulada, imagem (c)

As áreas mais escuras na imagem, como pontos e linhas escuras, são regiões onde o grafeno não foi transferido e também podem representar defeitos, rasgos ou regiões de contorno de grãos. Nestas imagens, não foi possível observar as linhas herdadas do substrato de cobre pois a solução polimérica de PDMS não foi vertida sobre o cobre/grafeno de forma a registrar as linhas suaves do contorno do cobre. Neste caso, foi feito um *spincoat* do grafeno/cobre com PMMA e as linhas do substrato de cobre não ficaram impressas na membrana composta.

Na Figura 5.20, estão representadas amostras de bicamada de grafeno sobre PDMS, onde é possível observar diferentes tipos de imperfeições decorrentes da manipulação das amostras e/ou de falhas na transferência. Na Figura 5.20a é possível observar um rasgo na parte superior direita da imagem. Nesta região da amostra, o grafeno não se encontra depositado sobre o PDMS. Na Figura 5.20b, estão representadas regiões mais claras onde o grafeno não foi transferido para o substrato. Na Figura 5.20c, a região em branco aparenta ser um resíduo de PMMA e, no lado esquerdo da mancha branca, inicia-se um rasgo que percorre a amostra até a parte inferior esquerda da imagem.

Na Figura 5.21, encontram-se imagens ópticas de amostras típicas de grafeno sobre *wafers* de silício. Na Figura 5.21a, tem-se uma amostra típica de monocamada de grafeno submetida ao tratamento com ácido nítrico e transferida com auxílio do PMMA. Na imagem, é possível observar rasgos no grafeno que estão em rosa, resíduo de polímero em verde, e a monocamada de grafeno em azul.

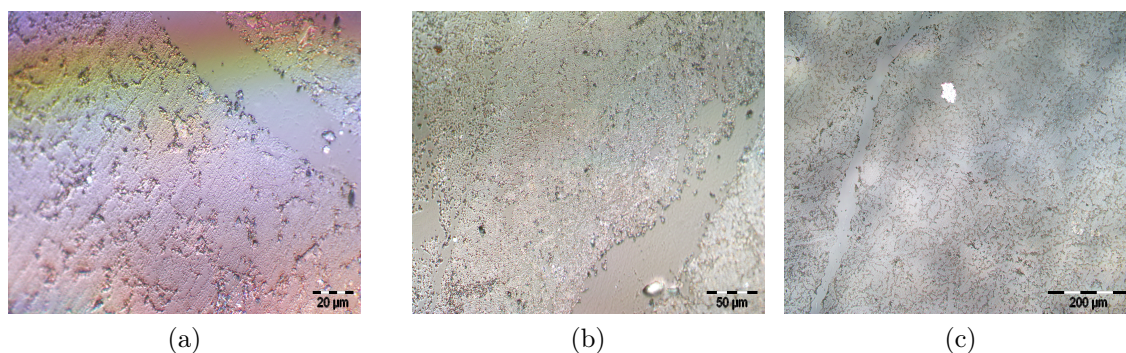


Figura 5.20: Microscopia óptica de amostras de bicamada de grafeno/PDMS, previamente manipuladas, com imperfeições: rasgo na região clara, imagem (a); grafeno não transferido na região clara, imagem (b); possível resíduo de PMMA em branco e rasgo na região clara, imagem (c)

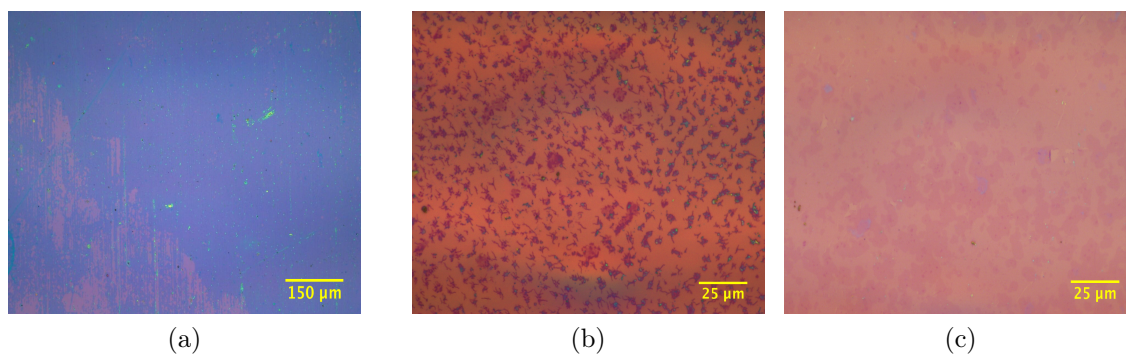


Figura 5.21: Microscopia óptica de uma amostra típica de monocamada de grafeno sobre *wafer* de silício com tratamento com ácido nítrico, rasgos estão em rosa, resíduo de polímero em verde, e a monocamada de grafeno em azul, imagem (a); amostra típica de monocamada de grafeno sobre *wafer* de silício sem o tratamento com ácido nítrico, os pequenos aglomerados ramificados de coloração mais escura em toda a extensão da imagem são o grafeno colapsado, imagem (b); amostra típica de multicamada de grafeno sobre *wafer* de silício com o tratamento com ácido nítrico, monocamada em rosa claro e multicamada em rosa escuro, imagem (c)

Na Figura 5.21b, está representada uma amostra típica de monocamada de grafeno sobre *wafer* de silício sem o tratamento com ácido nítrico e transferida com auxílio do PMMA. Os pequenos aglomerados ramificados de coloração mais escura em toda a extensão da imagem são o grafeno colapsado. Na Figura 5.21c, observa-se uma amostra típica de multicamada de grafeno sobre *wafer* de silício com o tratamento com ácido nítrico e transferida com auxílio do PMMA. É possível distinguir a monocamada em rosa da multicamada em azul.

A microscopia óptica, quando associada aos resultados da espectroscopia Raman,

permite concluir que o método PMMA sem o uso de ácido nítrico para o preparo da bicamada de grafeno sobre PDMS foi o que mostrou o melhor resultado, originando amostras sem resíduo visível de PMMA, nítidas e com uma maior extensão de cobertura de grafeno.

5.1.5 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica foi realizada na amostra típica de PDMS e as imagens de topografia, de fase e 3D obtidas estão na Figura 5.22. É possível notar que a superfície da membrana polimérica é irregular, apresentando vales e cristas com variações de cerca de 400 nm de profundidade. Os vales e cristas estão distribuídos de forma heterogênea na plano xy e não seguem nenhum padrão em termos de profundidade, no eixo z. Além disso, nota-se um padrão em formato de grânulos distribuídos nos vales e cristas do relevo atômico.

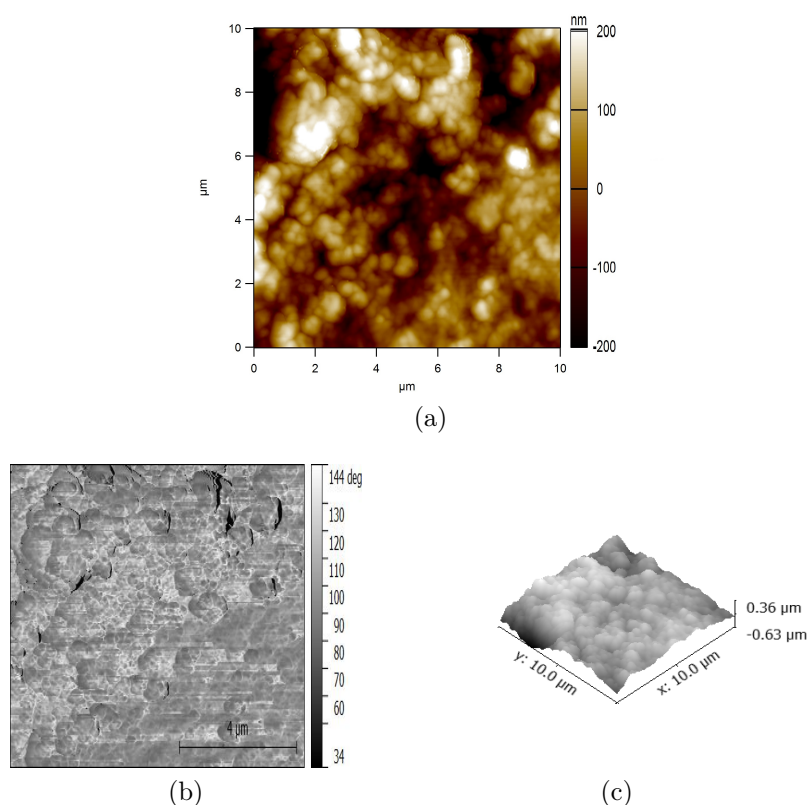


Figura 5.22: Microscopia de força atômica de uma amostra típica de PDMS, imagem da topografia 10x10 μm (a); imagem de fase (b); imagem em 3D (c)

Na amostra de monocamada de grafeno/PDMS, as imagens da topografia e de fase, Figura 5.23, revelam uma membrana com superfície distinta do PDMS. Os vales e cristas são menos profundos do que no branco de PDMS, variando sua profundidade em

cerca de 8 nm. Na Figura 5.23, as regiões em branco da imagem topográfica que não apresentam outra região correspondente na imagem de fase, representam algum tipo de sujeira na superfície. Por sua vez, as regiões em branco que apresentam correspondência são devidas ao próprio relevo da amostra. Adicionalmente, as regiões em marrom são interpretadas como sendo o grafeno.

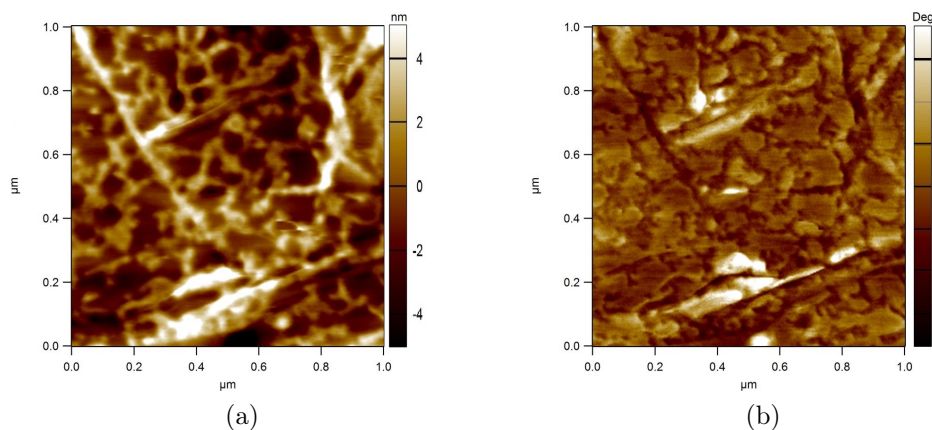


Figura 5.23: Microscopia de força atômica de uma amostra típica de monocamada de grafeno/PDMS, transferida sem o tratamento com o ácido nítrico e pelo método viscoso, imagem da topografia $1 \times 1 \mu\text{m}$, (a); imagem de fase (b)

Observa-se uma ondulação na superfície que é mais homogênea do que no branco. Essa ondulação traduz-se nas imagens de topografia e de fase como pequenos platôs circundados por linhas que lembram contornos de grão do grafeno policristalino crescido por CVD. Meyer e colaboradores (2007) concluíram que a monocamada de grafeno depositada em um substrato não é plana e apresenta ondulações, o que condiz com as observações feitas acima (Meyer et al., 2007).

Este padrão ondulatório do grafeno depositado em superfícies irregulares fica mais claro em imagens 3D da superfície, como na bicamada de grafeno/PDMS, Figura 5.24c. As cristas e vales estão distribuídos em toda a superfície da imagem 3D e, as cristas são pontiagudas se comparadas as cristas arredondados da membrana de PDMS. Padrões similares com os descritos acima, foram encontrados em amostras de grafeno monocamada depositadas em substrato de dióxido de silício por Geringer e colaboradores (2009). Verifica-se, portanto, que estes padrões ondulatórios de monocamadas de grafeno sobre superfícies irregulares também ocorrem para bicamadas de grafeno (Geringer et al., 2009).

Nas imagens de fase e de topografia da bicamada de grafeno sobre PDMS, Figuras 5.24a e 5.24b, nota-se que a superfície é irregular, apresentando maior variação na profundidade, de até 40 nm, do que na amostra de monocamada de grafeno/PDMS.

Tanto a monocamada quando a bicamada de grafeno sobre PDMS apresentam uma menor profundidade do que o branco, e é como se a deposição do grafeno tivesse tornado a superfície da membrana mais plana, porém com ondulações advindas das cristas e vales.

As regiões brancas da Figura 5.24a são interpretadas como estando no ponto mais elevado da superfície, de acordo com a escala de cores. Elas são as cristas de mais elevada altitude e são representadas na Figura 5.24b pelas regiões em preto. Como as regiões em branco da imagem topográfica se sobrepõem às regiões em preto da imagem de fase, há evidência que corrobora para a interpretação acima, não havendo indício de resíduo de PMMA nesta imagem.

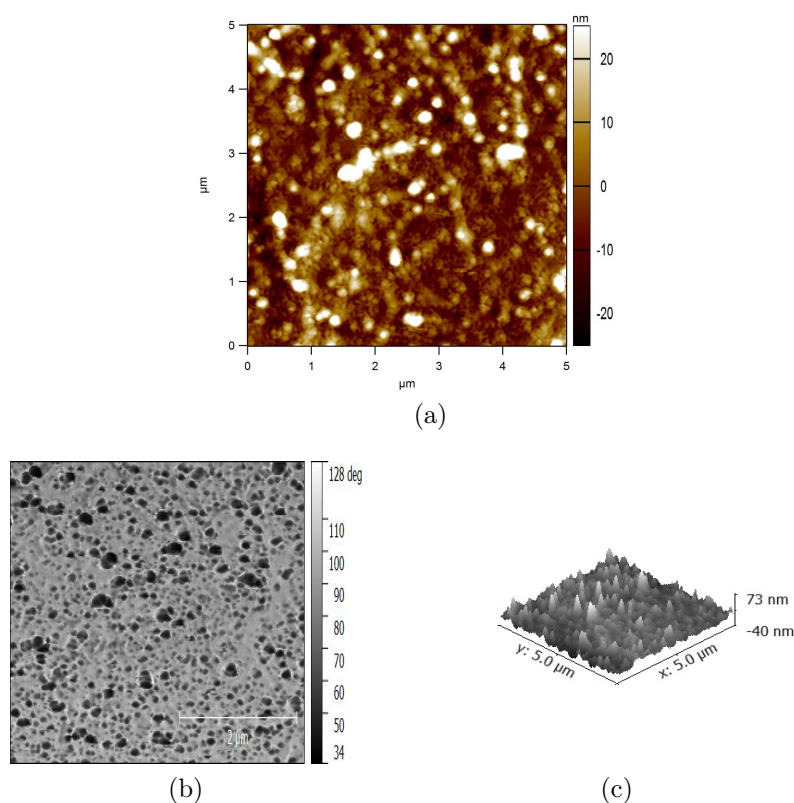


Figura 5.24: Microscopia de força atômica de uma amostra típica de bicamada de grafeno/PDMS, transferida sem o tratamento com o ácido nítrico e com o auxílio do PMMA, imagem da topografia $5 \times 5 \mu\text{m}$ (a); imagem de fase (b); imagem em 3D (c)

Na Figura 5.25, está representada uma região da amostra de monocamada de grafeno/PDMS onde existia um resíduo de cobre. As imagens topográficas, Figura 5.25a, e de fase, Figura 5.25b, se correlacionam e são similares, de forma a possibilitar a identificação clara da região onde está o cobre e onde está o grafeno. O cobre é representado pela área lisa que corta a figura como se fosse um rasgo, indo do lado esquerdo ao direito e ocupando parte da borda direita das figuras. O grafeno está no

restante da imagem e apresenta o mesmo aspecto da Figura 5.23, sendo cabíveis as mesmas interpretações feitas anteriormente em relação as cristas, vales, ondulações e contornos de grão.

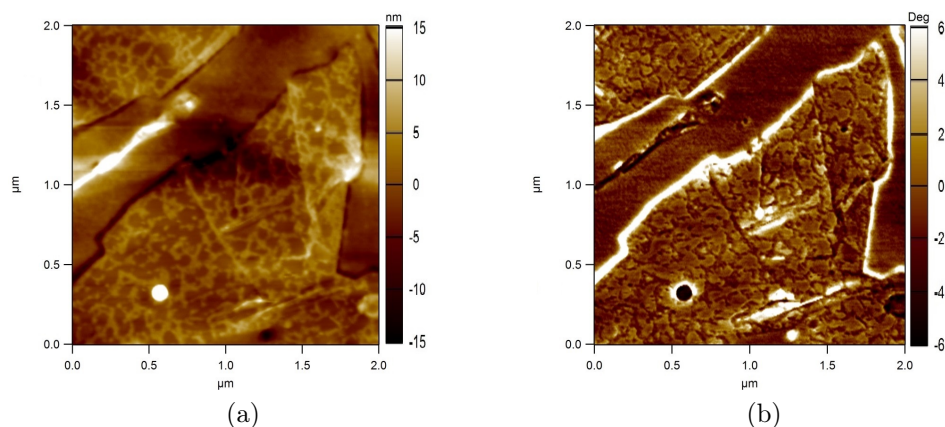


Figura 5.25: Microscopia de força atômica de uma amostra típica de monocamada de grafeno/PDMS, transferida sem o tratamento com o ácido nítrico e pelo método viscoso, imagem da topografia $2 \times 2 \mu\text{m}$, (a); imagem de fase (b)

Considerando principalmente as análises Raman e AFM, conclui-se que a transferência do grafeno pelo método viscoso e pelo método PMMA foi realizada de forma eficiente e não foi possível identificar defeitos estendidos nas amostras em escala microscópica.

5.1.6 Ângulo de contato

A caracterização das superfícies de PDMS, monocamada de grafeno sobre PDMS e bicamada de grafeno sobre PDMS foi realizada por meio da medição do ângulo de contato entre uma gota de água e as respectivas superfícies, como ilustrado na Figura 5.26. Para cada amostra foram realizadas seis medidas em três regiões diferentes e as médias e desvios padrões das medidas estão na Tabela 5.1. Os dados completos desta caracterização encontram-se no Anexo C.

Tabela 5.1: Ângulo de contato das amostras de PDMS, monocamada e bicamada de grafeno sobre PDMS: média com os respectivos desvios padrão

Amostra	Ângulo de contato($^{\circ}$)
PDMS	110 ± 3
Monocamada Grafeno/PDMS	110 ± 2
Bicamada Grafeno/PDMS	106 ± 6

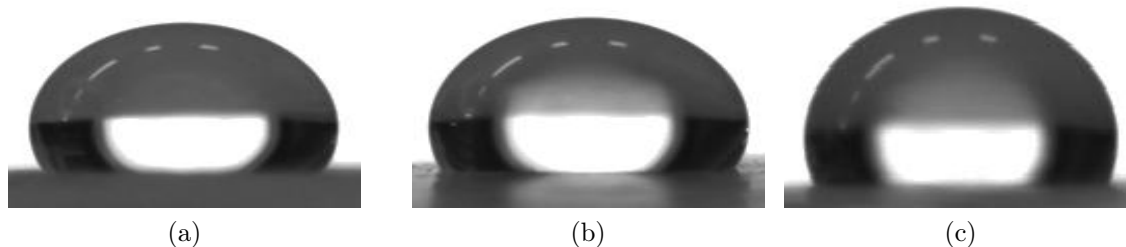


Figura 5.26: Ângulo de contato entre uma gota de água, $10 \mu\text{L}$, e PDMS, imagem (a); amostra típica de monocamada de grafeno sobre PDMS, imagem (b); amostra típica de bicamada de grafeno sobre PDMS, imagem (c)

O ângulo de contato encontrado para o PDMS Sylgard 184, no valor de $109,5^\circ$, é muito próximo do reportado por Zhang & Lee (2015), $109,3^\circ$, e por Kanungo e colaboradores (2014), 110° . O PDMS apresenta portanto propriedades hidrofóbicas e a água em sua superfície se acomoda como na Figura 5.26a (Kanungo et al., 2014).

A monocamada e a bicamada de grafeno sobre o PDMS apresentam ângulos de contato similares ao do PDMS, respectivamente $109,8^\circ$ e $106,1^\circ$. Assim, o grafeno sobre PDMS apresenta uma natureza hidrofóbica e água em sua superfície se acomoda de forma semelhante à água na superfície do PDMS, como nas Figuras 5.26b e 5.26c. Este resultado é próximo ao encontrado por Lee e colaboradores (2011), 110° para a monocamada, e por Zang e colaboradores (2013), 103° para uma a três camadas de grafeno (Zang et al., 2013; Lee et al., 2011).

Os resultados encontrados neste estudo mostram que a monocamada e bicamada de grafeno sobre o PDMS não afetam de forma significativa as interações entre o PDMS e a água e, o grafeno sobre o PDMS se comporta como um filme transparente a água. O exposto acima está de acordo e complementa os resultados encontrados por Rafiee e colaboradores (2012).

Rafiee e colaboradores (2012) concluíram que o grafeno ao recobrir as superfícies do ouro, cobre e silício não afeta significativamente as interações existentes entre a superfície do substrato e a água. Assim, eles afirmam que o grafeno atua como uma camada transparente a esses tipos de interações, desde que o substrato e a água interajam predominantemente por forças de van der Waals (Rafiee et al., 2012).

De acordo com Rafiee e colaboradores (2012) este tipo de transparência do grafeno está intimamente ligada à espessura atômica do filme de grafeno. Além disso, demonstram que um número crescente de camadas de grafeno (uma a seis camadas) depositadas sobre um substrato, faz com que o valor do ângulo de contato gradual-

mente mude do valor do ângulo do substrato puro em contato com a água para o ângulo do grafite em contato com a água ($90,6^\circ$). Isto explica a pequena queda no ângulo de contato, observado neste estudo, entre a monocamada de grafeno sobre PDMS (110°) e a bicamada (106°).

5.2 Permeação

Seis amostras do branco de PDMS foram elaboradas em uma mesma batelada e submetidas ao teste de permeação com o gás CO_2 . Os resultados do teste se encontram na Figura 5.27. A permeabilidade média das seis amostras foi de $(213 \pm 7) \times 10$ Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{CNTP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{scmHg}$). Assim, a variabilidade do método adotado é cerca de 3% e está representada pelo desvio padrão deste experimento.

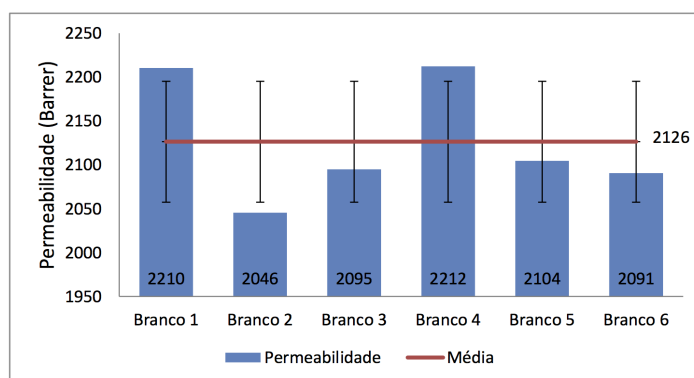


Figura 5.27: Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para seis amostras do branco de PDMS

A maior permeabilidade ao CO_2 conhecida para o PDMS é de 3800 Barrer para um PDMS curado a 100°C e a análise feita a 35°C numa pressão de 5 atm (Merkel et al., 2000). Mulder (2000) cita uma permeabilidade de 3200 Barrer, a 40°C . Berean e colaboradores (2014) reportaram valores que vão desde 3190 a 1150 Barrer para a membrana de PDMS (Sylgard 184) reticuladas a 100 e a 150°C por 45 minutos, respectivamente. Assim, as amostras do branco de PDMS apresentaram permeabilidades elevadas e similares às da literatura (Berean et al., 2014). Inclusive, um trabalho anterior, advindo deste estudo de permeabilidade do PDMS, foi publicado em congresso nacional e pode ser consultado no Anexo E.

Uma das amostras foi selecionada aleatoriamente para a realização de medidas de permeabilidade em triplicata. A análise está ilustrada na Figura 5.28. A permeabilidade média da amostra foi de $(225 \pm 3) \times 10$ Barrer. Logo, a variabilidade da medida é aproximadamente 1% e está representada pelo desvio padrão deste experimento.

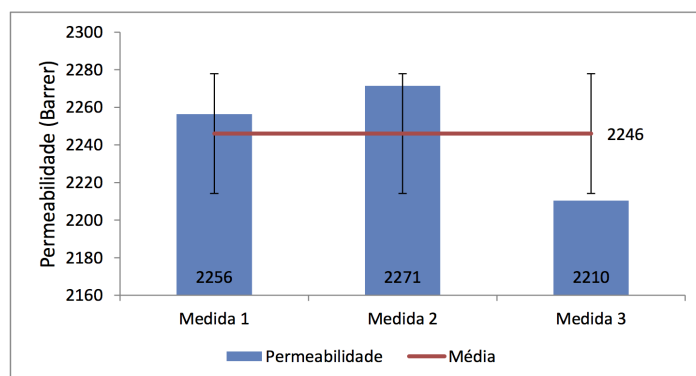


Figura 5.28: Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para uma triplicata de uma amostra do branco de PDMS

Três membranas compostas de uma monocamada de grafeno/PDMS, elaboradas pelo método viscoso, foram permeadas com o CO_2 . As permeabilidades médias dos brancos de PDMS e das membranas compostas estão registradas na Figura 5.29. A permeabilidade média do branco de PDMS foi de $(197 \pm 5) \times 10$ Barrer, enquanto a permeabilidade média da membrana composta de uma monocamada de grafeno/PDMS foi de $(186 \pm 2) \times 10$ Barrer. A membrana composta possui uma permeabilidade ao CO_2 5% menor do que a do branco de PDMS.

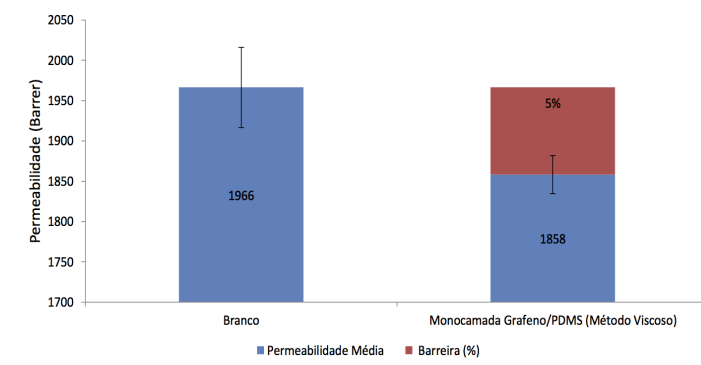


Figura 5.29: Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma monocamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método viscoso

Três amostras da membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaboradas pelo método viscoso combinado com o método direto, foram submetidas aos testes de permeação com o CO_2 . Na Figura 5.30, é possível observar que a permeabilidade média do branco de PDMS foi de $(197 \pm 5) \times 10$ Barrer, enquanto a permeabilidade média da membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS foi de $(194 \pm 5) \times 10$ Barrer. A membrana composta possui uma permeabilidade ao CO_2 1% menor do que a do branco de PDMS.

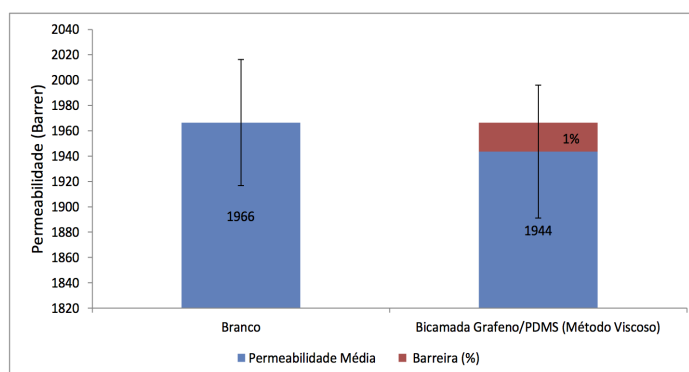


Figura 5.30: Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método viscoso combinado com o método direto

Estatisticamente, o valor de 1% não é considerado significativo, visto que a membrana composta e o branco podem ser consideradas com a mesma permeabilidade, tendo em conta os respectivos desvios padrão. Ou seja, a faixa de valores das suas permeabilidades se sobrepõem. Logo, a transferência da segunda camada de grafeno pelo método viscoso combinado com o direto não teve sucesso e tornou a amostra da membrana composta igual ao branco em termos de permeabilidade.

Uma hipótese é de que a segunda camada de grafeno apresentou uma aderência à primeira camada mais forte do que ao branco de PDMS e, desta forma, a bicamada de grafeno se desprende do branco de PDMS e colapsou sobre si mesma, durante sua elaboração. Apenas o contato físico e a pressão mecânica entre as duas camadas de grafeno não foi suficiente para promover a aderência ao PDMS. Assim, o método viscoso combinado com o direto para a elaboração da segunda camada foi descartado e foi adotado o método PMMA.

Duas amostras da membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, a primeira camada transferida pelo método viscoso e a segunda pelo método PMMA, foram submetidas aos testes de permeação com o CO_2 . Na Figura 5.31, é possível observar que a permeabilidade média do branco de PDMS foi de $(225 \pm 5) \times 10$ Barrer, enquanto a permeabilidade média da membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS foi de $(168 \pm 3) \times 10$ Barrer. A membrana composta possui uma permeabilidade ao CO_2 25% menor do que a do branco de PDMS.

Assim, o método PMMA para a elaboração da segunda camada atingiu o objetivo de aumentar a propriedade de barreira, como pode ser verificado visualmente na Figura 5.32. Em consequência, seu efeito na elaboração da primeira camada, em substituição ao método viscoso até então adotado, foi alvo de estudo. Duas amostras da membrana composta de uma monocamada de grafeno/PDMS, transferida pelo método PMMA,

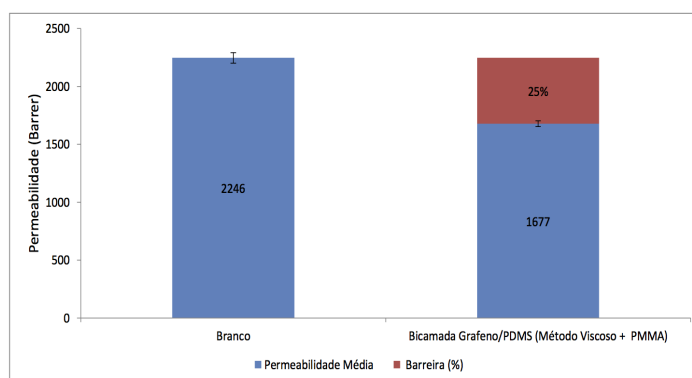


Figura 5.31: Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método viscoso combinado com o método PMMA

foram submetidas aos testes de permeação com o CO_2 .

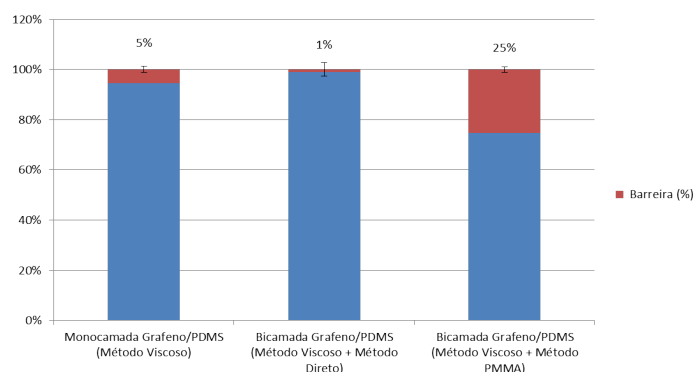


Figura 5.32: Comparativo de permeabilidade média ao CO_2 em escala absoluta para membranas de monocamada e bicamada de grafeno/PDMS, elaboradas pelo método viscoso, direto e PMMA

Na Figura 5.33, é possível observar que a permeabilidade média do branco de PDMS foi de $(225 \pm 5) \times 10$ Barrer, enquanto a permeabilidade média da membrana composta de uma monocamada de grafeno/PDMS foi de $(207 \pm 2) \times 10$ Barrer. A membrana composta possui uma permeabilidade ao CO_2 8% menor do que a do branco de PDMS.

A transferência do grafeno monocamada pelo método PMMA, originou uma membrana composta com a propriedade de barreira maior do que utilizando o método viscoso. Logo, o método PMMA mostrou-se mais efetivo do que o método viscoso na transferência da camada de grafeno. Uma hipótese é de que isto é devido à maior aderência entre o grafeno e o PDMS promovida pela sustentação do grafeno no polímero PMMA. Seguiu-se com a elaboração da bicamada de grafeno/PDMS pelo método PMMA.

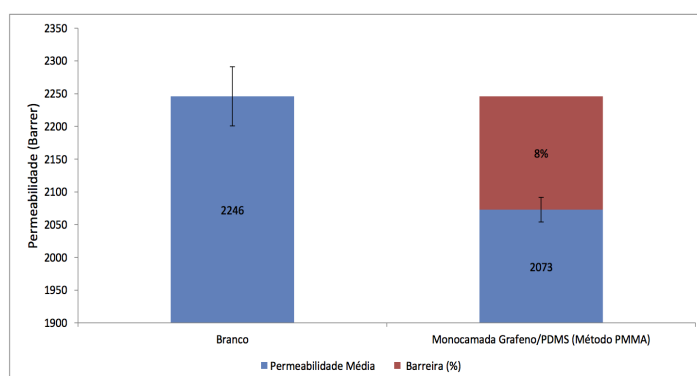


Figura 5.33: Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma monocamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método PMMA

Duas amostras da membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, as duas camadas transferidas pelo método PMMA, foram submetidas aos testes de permeação com o CO_2 . Na Figura 5.34, é possível observar que a permeabilidade média do branco de PDMS foi de $(22 \pm 2) \times 10^2$ Barrer, enquanto a permeabilidade média da membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS foi de $(15 \pm 1) \times 10^2$ Barrer. A membrana composta possui uma permeabilidade ao CO_2 32% menor do que a do branco de PDMS.

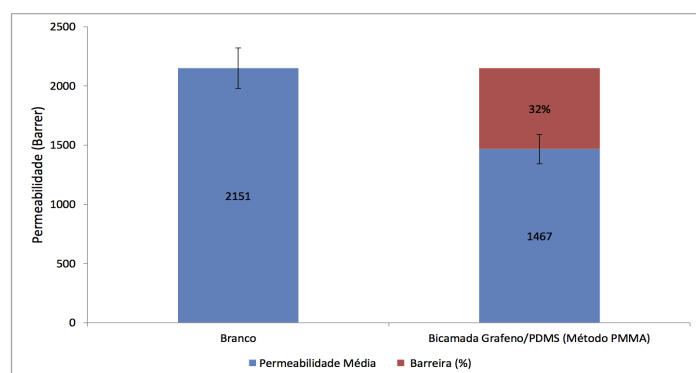


Figura 5.34: Permeabilidade média ao CO_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método PMMA

O método PMMA mostrou-se mais efetivo para a elaboração de barreiras ao CO_2 do que o método viscoso, chegando a uma barreira de 8% com uma monocamada e de 32% com uma bicamada, contra 5% e 25% do outro método. Desta forma, testou-se o desempenho da bicamada de grafeno/PDMS na permeação do gás N_2 .

Duas amostras da membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, as duas camadas transferidas pelo método PMMA, foram submetidas aos testes de permeação com o N_2 . Na Figura 5.35, é possível observar que a permeabilidade média

do branco de PDMS foi de $(33 \pm 1) \times 10$ Barrer, enquanto a permeabilidade média da membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS foi de $(22 \pm 2) \times 10$ Barrer. A membrana composta possui uma permeabilidade ao N_2 32% menor do que a do branco de PDMS. Este resultado confirma o anterior, obtido para o CO_2 .

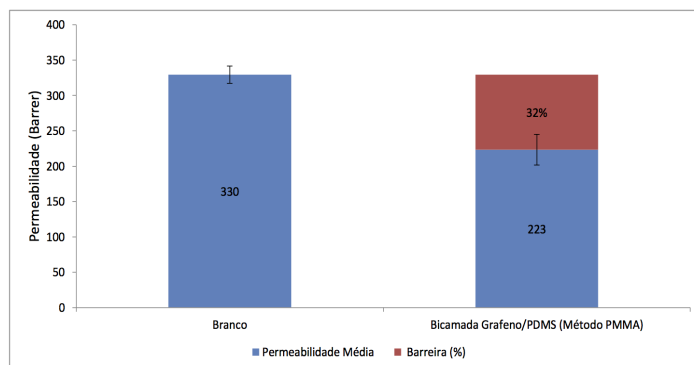


Figura 5.35: Permeabilidade média ao N_2 e desvio padrão para a membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método PMMA

A maior permeabilidade ao N_2 conhecida para o PDMS é de 400 Barrer para um PDMS curado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e a análise feita a $35\text{ }^\circ\text{C}$ numa pressão de 5 atm (Merkel et al., 2000). Mulder (2000) cita uma permeabilidade de 280 Barrer, a $40\text{ }^\circ\text{C}$. Berean e colaboradores (2014) reportou valores que vão desde 360 a 280 Barrer para a membrana de PDMS (Sylgard 184) reticuladas a 25 e a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 45 minutos, respectivamente. Assim, as amostras do branco de PDMS apresentaram permeabilidades elevadas e similares às da literatura.

Informações adicionais relevantes para os testes de permeabilidade como pressão de alimentação, temperatura, espessura média das membranas, variação da pressão no tempo durante o teste, número de aquisições, intervalo entre as aquisições e duração dos teste estão registradas no Anexo D.

A membrana composta por uma bicamada de grafeno e PDMS elaborada pelo método PMMA, apresentou a propriedade de reduzir a permeabilidade aos gases N_2 e CO_2 em 32%, como pode ser observado na Figura 5.36. Conclui-se que os defeitos e/ou poros presentes na bicamada de grafeno da membrana composta não são seletivos a estas duas espécies gasosas e, portanto, o tamanho deles deve ser maior que o maior diâmetro cinético entre as duas espécies, no caso o N_2 com $3,64\text{ \AA}$.

Assim, as camadas de grafeno adicionadas ao PDMS comportam-se como barreiras aos gases e não como camadas seletivas à sua separação, o que justifica o fato de que a seletividade do PDMS ao par CO_2/N_2 não se altera significativamente com a adição da bicamada de grafeno, como representa na Tabela 5.2.

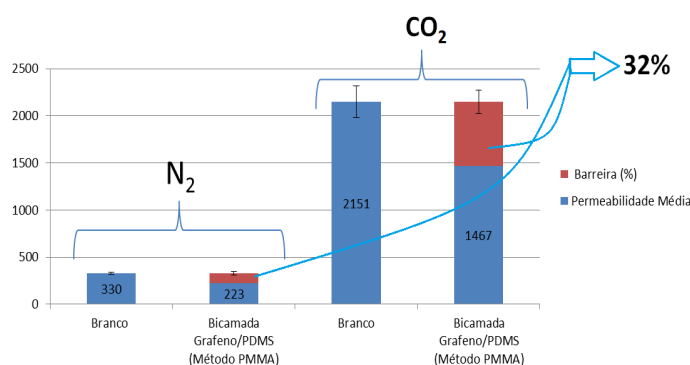


Figura 5.36: Comparativo de permeabilidade média ao N_2 e ao CO_2 para membrana composta de uma bicamada de grafeno/PDMS, elaborada pelo método PMMA

Tabela 5.2: Seletividade do par CO_2/N_2 das amostras de PDMS e bicamada de grafeno sobre PDMS

Amostra	Seletividade(CO_2/N_2)
PDMS	6,5
Bicamada Grafeno/PDMS	6,6

Considerando o campo de estudo sobre separação de gases através de membranas, a membrana composta de uma bicamada de grafeno e PDMS está distante do limite superior de Robeson para o par CO_2/N_2 e se localiza no canto inferior direito da Figura 5.37, representada pelo ponto em preto sinalizado por uma seta.

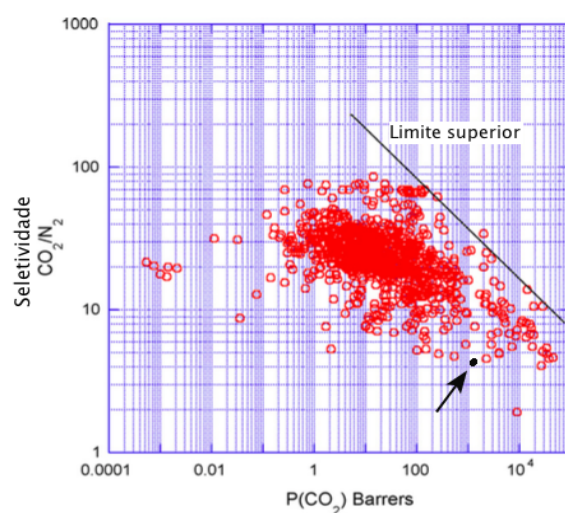


Figura 5.37: Localização da membrana composta de uma bicamada de grafeno e PDMS (ponto preto indicado pela seta) no limite superior de Robeson para o par CO_2/N_2 (Adaptado de Robeson (2008a))

De uma forma mais específica, este trabalho é pioneiro em aplicar camadas sim-

ples de grafeno feitas pela técnica de CVD como barreira para gases e, neste sentido, os resultados aqui encontrados indicam que a adição de mais camadas de grafeno ao polímero poderá convergir para a formação de uma barreira total aos gases, com redução de 100% da permeabilidade. Inclusive, é interessante notar que os trabalhos existentes citados no parágrafo anterior só alcançaram barreiras completas com no mínimo 5 camadas de grafeno. Assim, este estudo deve ser continuado de forma a concluir sobre o efeito da adição de três, quatro e cinco camadas de grafeno ao polímero, pois há indícios de que a redução da permeabilidade apresenta um comportamento exponencial associado ao aumento do número de camadas de grafeno.

Este trabalho pode ser comparado com os de Kim e colaboradores (2013) e Boutilier e colaboradores (2014), os mais próximos em circunstâncias experimentais. Na Tabela 5.3, é possível observar que esta pesquisa é original em quatro aspectos: nos materiais que compõem a membrana, nos gases escolhidos, nas propriedades de barreira alcançadas e na área de permeação. As dimensões das membranas estudadas representam um avanço em termos experimentais, pois suas áreas são medidas em cm^2 enquanto trabalhos anteriores testaram membranas com área máxima em mm^2 .

Tabela 5.3: Comparativo deste trabalho com as pesquisas de Kim e colaboradores (2013) e Boutilier e colaboradores (2014)

Autor	Membrana	Gás	Barreira	Área
Kim et al. (2013)	Grafeno/PTMSP	O_2, N_2	60%(5 camadas)	500x500 nm^2
Boutilier et al. (2014)	Grafeno/PCTEM	He, N_2 , SF_6	99%(5 camadas)	5x5 mm^2
Este trabalho	Grafeno/PDMS	CO_2, N_2	32%(2 camadas)	1,63 cm^2

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

6.1 Conclusões

Este estudo teve como objetivo geral preparar membranas compostas de uma monocamada e uma bicamada de grafeno sobre PDMS e caracterizá-las. Mais especificamente, pretendeu-se alcançar melhores desempenhos no processo de separação do par CO_2/N_2 e caracterizar de forma mais ampla a transferência e a aplicação de grafeno crescido por CVD sobre PDMS. A partir deste trabalho, as seguintes conclusões podem ser obtidas:

- O grafeno monocamada foi crescido no cobre através da técnica CVD. O espectro Raman revelou as bandas D, G e 2D características do material. O grafeno é de alta qualidade e com uma baixa densidade de defeitos. As membranas compostas de uma monocamada de grafeno/PDMS e de uma bicamada de grafeno/PDMS apresentaram um espectro Raman similar ao do grafeno/cobre, indicando que o processo de transferência não afetou de forma significativa a estrutura do grafeno.
- A transferência das camadas de grafeno para o PDMS ocorreu em toda a extensão da amostra e existe uma variação de coloração nos mapas Raman que pode ser devida a topografia irregular do substrato. Vale ressaltar, que a transferência não ocorreu de forma homogênea em toda a superfície das amostras. Existe uma variação na qualidade, espessura e estrutura da monocamada e da bicamada de grafeno.
- Na microscopia óptica, no caso de amostras transferidas utilizando o método viscoso com o uso de ácido nítrico, obtiveram-se imagens nítidas e limpas. Linhas suaves herdadas da etapa de crescimento no cobre são visíveis. No caso de amostras transferidas utilizando o método PMMA sem o uso de ácido nítrico,

obtiveram-se imagens nítidas, sem resíduo de polímero visível e com o grafeno do lado inferior do cobre colapsado por baixo do grafeno do lado superior do cobre. Este último método foi o que originou as membranas de bicamada de grafeno/PDMS com maior propriedade de barreira a gases.

- Na microscopia de força atômica, foi possível notar que a superfície da membrana de PDMS é irregular, apresentando vales e cristas com variações de altitude e distribuídos de forma heterogênea na amostra. Além disso, a monocamada e bicamada de grafeno sobre PDMS não é plana e apresenta ondulações. Este padrão ondulatorio do grafeno sustentado por superfícies irregulares fica mais claro em imagens 3D da superfície onde as cristas e vales se distribuem por toda a imagem e são pontiagudos se comparados com as cristas arredondadas da membrana de PDMS.
- A microscopia eletrônica de varredura foi feita na amostra de grafeno crescida por CVD em substrato de cobre e as imagens revelaram a superfície do grafeno monocamada, onde foi possível identificar os contornos de grão, os vales, os picos e as linhas suaves herdadas do substrato.
- A caracterização do ângulo de contato confirmou que o PDMS apresenta propriedades hidrofóbicas. A monocamada e a bicamada de grafeno sobre o PDMS não afetaram de forma significativa as interações entre o PDMS e a água e, também se comportaram como materiais hidrofóbicos.
- A análise térmica dos brancos de PDMS submetidos aos diferentes métodos de transferência, mostrou que as amostras apresentam uma T_g similar, indicando que os tratamentos aos quais elas foram submetidas não influenciaram de forma significativa no processo de cura do polímero. Os tratamentos originaram apenas diferentes perfis de degradação térmica, e não conduziram a diferenças significativas na permeabilidade destes materiais. A temperatura de início da degradação térmica para o PDMS foi próxima a 200 °C e a de final próxima a 600 °C.
- Os testes de permeação mostraram que amostras do branco de PDMS apresentam permeabilidades similares a da literatura, entre 1900 e 2280 Barrer.

O método viscoso produziu uma monocamada de grafeno sobre PDMS que apresentou uma permeabilidade ao CO_2 5% menor do que a do branco de PDMS.

No caso da bicamada de grafeno sobre PDMS, elaborada pelo método viscoso combinado com o método direto, não foram identificadas alterações significativas

na permeabilidade em relação ao branco. O método direto não foi capaz de produzir uma transferência efetiva do grafeno para o PDMS.

No caso da amostra de bicamada de grafeno sobre o PDMS, elaborada pelo método viscoso em combinação com o método PMMA, a permeabilidade ao CO_2 foi 25% menor do que a do branco de PDMS.

O método PMMA produziu uma monocamada de grafeno sobre PDMS que apresentou uma permeabilidade ao CO_2 8% menor do que a do branco de PDMS.

No caso da bicamada de grafeno sobre PDMS, elaborada pelo método PMMA, a permeabilidade ao CO_2 e ao N_2 foi 32% menor do que a do branco de PDMS. Assim, o método PMMA mostrou-se mais efetivo para a elaboração de barreiras ao CO_2 e ao N_2 .

Conclui-se que os defeitos e/ou poros presentes na bicamada de grafeno da membrana composta não são seletivos ao CO_2 e ao N_2 e, portanto, o tamanho deles deve ser maior que o maior diâmetro cinético entre as duas espécies, no caso o N_2 com 3,64 Å.

- As camadas de grafeno adicionadas ao PDMS comportaram-se como barreiras aos gases e não como camadas seletivas à sua separação, o que justificou o fato de que a seletividade do PDMS ao par CO_2/N_2 não se alterou significativamente com a adição da bicamada de grafeno, e se manteve próxima a 6,5.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

- De forma a ultrapassar o limite superior de Robeson na separação de gases, com o tipo de membrana elaborada neste estudo, um caminho possível seria a criação de uma barreira total aos gases e depois a elaboração de poros com diâmetros intermediários ao diâmetro cinético das espécies gasosas consideradas, no caso do CO_2 e N_2 estes poros devem ter diâmetros entre 3,3 e 3,64 Å.
- Quantificar o resíduo de PMMA nas membranas compostas e avaliar a relação entre este resíduo e o tempo de exposição a acetona.
- Caracterizar as amostras compostas e o branco de PDMS em termos de propriedades ópticas, elétricas e mecânicas e caracterizar de forma mais ampla as propriedades térmicas e a composição química.
- Avaliar o impacto de novos métodos de transferência, do grafeno crescido por CVD para polímeros, nas propriedades de barreira da membrana composta.

- Expandir o sistema de permeação de gases para possibilitar o uso do CH_4 e outros gases de interesse. Se possível, tornar o sistema mais moderno, com a adição de controladores automatizados de fluxo, pressão e temperatura.

Referências Bibliográficas

- Adamson, A. W.; Gast, A. P. et al. (1967). *Physical chemistry of surfaces*. Interscience New York.
- Adewole, J.; Ahmad, A.; Ismail, S. & Leo, C. (2013). Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17:46 – 65.
- Agência Nacional do Petróleo (2016). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2016.
- Albouy, P.-A. (2000). The conformation of poly(dimethylsiloxane) in the crystalline state. *Polymer*, 41(8):3083 – 3086.
- Ambrosetti, A. & Silvestrelli, P. L. (2014). Gas separation in nanoporous graphene from first principle calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, 118(33):19172–19179.
- Andriot, M.; Chao, S.; Colas, A.; Cray, S.; DeBuyl, F.; DeGroot, J.; Dupont, A.; Easton, T.; Garaud, J.; Gerlach, E. et al. (2009). Silicones in industrial applications. *Silicon-Based Inorganic Polymers*, 84.
- Baker, R. W. (2000). *Membrane technology*. England:Wiley Online Library.
- Baker, R. W. & Lokhandwala, K. (2008). Natural gas processing with membranes: An overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(7):2109–2121.
- Berean, K.; Ou, J. Z.; Nour, M.; Latham, K.; McSweeney, C.; Paull, D.; Halim, A.; Kentish, S.; Doherty, C. M. & Hill, A. J. (2014). The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation. *Separation and Purification Technology*, 122:96–104.
- Berry, V. (2013). Impermeability of graphene and its applications. *Carbon*, 62:1 – 10.

- Bianco, A.; Cheng, H.-M.; Enoki, T.; Gogotsi, Y.; Hurt, R. H.; Koratkar, N.; Kyotani, T.; Monthieux, M.; Park, C. R.; Tascon, J. M. & Zhang, J. (2013). All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65:1 – 6.
- Blankenburg, S.; Bieri, M.; Fasel, R.; Müllen, K.; Pignedoli, C. A. & Passerone, D. (2010). Porous graphene as an atmospheric nanofilter. *Small*, 6(20):2266--2271.
- Boutillier, M. S. H.; Sun, C.; O'Hern, S. C.; Au, H.; Hadjiconstantinou, N. G. & Karnik, R. (2014). Implications of permeation through intrinsic defects in graphene on the design of defect-tolerant membranes for gas separation. *ACS Nano*, 8(1):841–849.
- Brito, E. A. d. S. (2015). Preparo e caracterização de membranas isotrópicas de matriz mista contendo nanotubo de carbono de parede múltipla dispersos em polidimetilsiloxano para utilização em separação de gases. p. 84. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte,2015.
- Brownson, D. A.; Kampouris, D. K. & Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. *Journal of Power Sources*, 196(11):4873 – 4885.
- Cai, D.; Neyer, A.; Kuckuk, R. & Heise, H. M. (2010). Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of pdms silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. *Journal of Molecular Structure*, 976(1–3):274 – 281. ISSN 0022-2860. A Collection of Invited Papers in Honour of Professor Austin Barnes on the Occasion of His 65th Birthday and His Retirement as Editor of Journal of Molecular Structure.
- Callister, W. D. & Rethwisch, D. G. (2012). *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. John Wiley & Sons.
- Cançado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. M.; Stavale, F.; Achete, C.; Capaz, R.; Moutinho, M.; Lombardo, A.; Kulmala, T. & Ferrari, A. (2011). Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano letters*, 11(8):3190--3196.
- Celebi, K.; Buchheim, J.; Wyss, R. M.; Droudian, A.; Gasser, P.; Shorubalko, I.; Kye, J.-I.; Lee, C. & Park, H. G. (2014). Ultimate permeation across atomically thin porous graphene. *Science*, 344(6181):289--292.

- Chang, C.-H.; Huang, T.-C.; Peng, C.-W.; Yeh, T.-C.; Lu, H.-I.; Hung, W.-I.; Weng, C.-J.; Yang, T.-I. & Yeh, J.-M. (2012). Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites. *Carbon*, 50(14):5044--5051.
- Chang, K.-C.; Ji, W.-F.; Lai, M.-C.; Hsiao, Y.-R.; Hsu, C.-H.; Chuang, T.-L.; Wei, Y.; Yeh, J.-M. & Liu, W.-R. (2013). Synergistic effects of hydrophobicity and gas barrier properties on the anticorrosion property of pmma nanocomposite coatings embedded with graphene nanosheets. *Polymer Chemistry*, 5(3):1049--1056.
- Chen, J.-T.; Fu, Y.-J.; An, Q.-F.; Lo, S.-C.; Huang, S.-H.; Hung, W.-S.; Hu, C.-C.; Lee, K.-R. & Lai, J.-Y. (2013). Tuning nanostructure of graphene oxide/polyelectrolyte lbl assemblies by controlling ph of go suspension to fabricate transparent and super gas barrier films. *Nanoscale*, 5(19):9081--9088.
- Chen, S.; Cai, W.; Piner, R. D.; Suk, J. W.; Wu, Y.; Ren, Y.; Kang, J. & Ruoff, R. S. (2011). Synthesis and characterization of large-area graphene and graphite films on commercial cu-ni alloy foils. *Nano letters*, 11(9):3519--3525.
- Choi, W.; Seo, Y.-S.; Park, J.-Y.; Kim, K.; Jung, J.; Lee, N.; Seo, Y. & Hong, S. (2015). Effect of annealing in ar/h₂ environment on chemical vapor deposition-grown graphene transferred with poly (methyl methacrylate). *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 14(1):70--74.
- Compton, O. C.; Kim, S.; Pierre, C.; Torkelson, J. M. & Nguyen, S. T. (2010). Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers. *Advanced materials*, 22(42):4759--4763.
- Cui, Y.; Kundalwal, S. & Kumar, S. (2016). Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*, 98:313--333.
- Cunha, T. H. R.; Ek-Weis, J.; Lacerda, R. G. & Ferlauto, A. S. (2014). Graphene chemical vapor deposition at very low pressure: The impact of substrate surface self-diffusion in domain shape. *Applied Physics Letters*, 105(7).
- Dasgupta, T.; Punnathanam, S. N. & Ayappa, K. (2015). Effect of functional groups on separating carbon dioxide from co₂/n₂ gas mixtures using edge functionalized graphene nanoribbons. *Chemical Engineering Science*, 121:279 – 291.
- Dedavid, B. A.; Gomes, C. I. & Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdUPUCRS.

- Du, H.; Li, J.; Zhang, J.; Su, G.; Li, X. & Zhao, Y. (2011). Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane. *The Journal of Physical Chemistry*, 115(47):23261--23266.
- Eaton, P. & West, P. (2010). *Atomic force microscopy*. Oxford University Press.
- El-Hag, A.; Simon, L.; Jayaram, S. & Cherney, E. (2006). Erosion resistance of nano-filled silicone rubber. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13(1):122--128.
- Fechine, G. J.; Martin-Fernandez, I.; Yiapanis, G.; Bentini, R.; Kulkarni, E. S.; de Oliveira, R. V. B.; Hu, X.; Yarovsky, I.; Neto, A. H. C. & Özyilmaz, B. (2015). Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates. *Carbon*, 83:224 – 231.
- Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2):47 – 57. ISSN 0038-1098. Exploring grapheneRecent research advances.
- Ferrari, A. C. & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4):235--246.
- Geim, A. K. (2009). Graphene: Status and prospects. *Science*, 324(5934):1530--1534.
- Geringer, V.; Liebmann, M.; Echtermeyer, T.; Runte, S.; Schmidt, M.; Rückamp, R.; Lemme, M. C. & Morgenstern, M. (2009). Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on sio 2. *Physical review letters*, 102(7):076102.
- Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig Jr, A. D.; Lyman, C. E.; Fiori, C. & Lifshin, E. (2012). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. Springer Science & Business Media.
- Habert, A. C.; Borges, C. P. & Nobrega, R. (2006). *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: Editora E-papers.
- Haines, P. J. (2012). *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. Springer Science & Business Media.
- Hatakeyama, T. & Quinn, F. (1999). *Thermal Analysis. Fundamentals and applications to polymer science*. England, Wiley.

- Haynes, R. (2013). *Optical microscopy of materials*. Springer Science & Business Media.
- Hiranyawasit, W.; Punpattanakul, K.; Pimpin, A.; Kim, H.; Jeon, S. & Srituravanich, W. (2015). A novel method for transferring graphene onto pdms. *Applied Surface Science*, 358, Part A:70 – 74.
- Intergovernmental Panel On Climate Change (2014). Climate change 2014 synthesis report.
- Jiang, D.-e.; Cooper, V. R. & Dai, S. (2009). Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation. *Nano Letters*, 9(12):4019–4024. PMID: 19995080.
- Jung, W.; Kim, D.; Lee, M.; Kim, S.; Kim, J.-H. & Han, C.-S. (2014). Ultraconformal contact transfer of monolayer graphene on metal to various substrates. *Advanced Materials*, 26(37):6394–6400.
- Kanungo, M.; Mettu, S.; Law, K.-Y. & Daniel, S. (2014). Effect of roughness geometry on wetting and dewetting of rough pdms surfaces. *Langmuir*, 30(25):7358–7368.
- Karmakov, I. (2000). Wetting or non-wetting liquid? *Physics Education*, 35(6):435.
- Kim, C.; Woo, J. Y.; Choi, J.; Park, J. & Han, C.-S. (2012). Direct transfer of graphene without the removal of a metal substrate using a liquid polymer. *Scripta Materialia*, 66(8):535 – 537.
- Kim, H. W.; Yoon, H. W.; Yoon, S.-M.; Yoo, B. M.; Ahn, B. K.; Cho, Y. H.; Shin, H. J.; Yang, H.; Paik, U.; Kwon, S.; Choi, J.-Y. & Park, H. B. (2013). Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes. *Science*, 342(6154):91–95.
- Kim, S. & Lee, Y. M. (2012). Thermally rearranged (tr) polymer membranes with nanoengineered cavities tuned for co2 separation. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(7):949.
- Kim, Y.; Kim, H.; Kim, T. Y.; Rhyu, S. H.; Choi, D. S.; Park, W. K.; Yang, C.-M.; Yoon, D. H. & Yang, W. S. (2015). Influence of the transfer and chemical treatment of monolayer graphene grown for flexible transparent electrodes. *Carbon*, 81:458 – 464.
- Ko, P. J.; Takahashi, H.; Koide, S.; Sakai, H.; Thu, T. V.; Okada, H. & Sandhu, A. (2013). Simple method to transfer graphene from metallic catalytic substrates to

- flexible surfaces without chemical etching. *Journal of Physics: Conference Series*, 433(1):012002.
- Koenig, S.; Wang, L.; Pellegrino, J. & Bunch, J. (2012). Selective molecular sieving through porous graphene. *Nat Nanotechnol*, 7(11):728–32.
- Koo, E. & Ju, S.-Y. (2015). Role of residual polymer on chemical vapor grown graphene by raman spectroscopy. *Carbon*, 86:318–324.
- Lee, J. & Aluru, N. (2013). Water-solubility-driven separation of gases using graphene membrane. *Journal of Membrane Science*, 428:546–553.
- Lee, W. C.; Lim, C. H. Y.; Shi, H.; Tang, L. A.; Wang, Y.; Lim, C. T. & Loh, K. P. (2011). Origin of enhanced stem cell growth and differentiation on graphene and graphene oxide. *ACS nano*, 5(9):7334–7341.
- Lei, G.; Liu, C.; Xie, H. & Song, F. (2014). Separation of the hydrogen sulfide and methane mixture by the porous graphene membrane: Effect of the charges. *Chemical Physics Letters*, 599:127 – 132.
- Liang, X.; Sperling, B. A.; Calizo, I.; Cheng, G.; Hacker, C. A.; Zhang, Q.; Obeng, Y.; Yan, K.; Peng, H.; Li, Q. et al. (2011). Toward clean and crackless transfer of graphene. *ACS nano*, 5(11):9144–9153.
- Liao, L.; Peng, H. & Liu, Z. (2014). Chemistry makes graphene beyond graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 136(35):12194–12200. PMID: 25126670.
- Lin, H. & Yavari, M. (2015). Upper bound of polymeric membranes for mixed-gas co₂/ch₄ separations. *Journal of Membrane Science*, 475:101 – 109.
- Lin, Y.-C.; Lu, C.-C.; Yeh, C.-H.; Jin, C.; Suenaga, K. & Chiu, P.-W. (2011). Graphene annealing: how clean can it be? *Nano letters*, 12(1):414–419.
- Liu, H.; Chen, Z.; Dai, S. & en Jiang, D. (2015). Selectivity trend of gas separation through nanoporous graphene. *Journal of Solid State Chemistry*, 224:2 – 6.
- Loh, K. P.; Bao, Q.; Ang, P. K. & Yang, J. (2010). The chemistry of graphene. *J. Mater. Chem.*, 20:2277–2289.
- Lokhandwala, K. A.; Pinnau, I.; He, Z.; Amo, K. D.; DaCosta, A. R.; Wijmans, J. G. & Baker, R. W. (2010). Membrane separation of nitrogen from natural gas: a case study from membrane synthesis to commercial deployment. *Journal of Membrane Science*, 346(2):270–279.

- Malard, L.; Pimenta, M.; Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5–6):51 – 87. ISSN 0370-1573.
- Mattevi, C.; Kim, H. & Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.*, 21:3324–3334.
- Merkel, T.; Bondar, V.; Nagai, K.; Freeman, B. & Pinnau, I. (2000). Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(3):415–434.
- Meyer, E. (1992). Atomic force microscopy. *Progress in surface science*, 41(1):3–49.
- Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J. & Roth, S. (2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131):60–63.
- Mondal, M. K.; Balsora, H. K. & Varshney, P. (2012). Progress and trends in co 2 capture/separation technologies: a review. *Energy*, 46(1):431–441.
- Mulder, M. (2000). *Basic Principles of Membrane Technology*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- Neto, A. H. C. (2012). Selected topics in graphene physics. Em *Modern Theories of Many-Particle Systems in Condensed Matter Physics*, pp. 117–144. Springer.
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669. ISSN 0036-8075.
- Owen, M. (2004). Why silicones behave funny. *Chimie nouvelle*, (85):27–33.
- Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cancado, L. G.; Jorio, A. & Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:1276–1290.
- Powell, C. E. & Qiao, G. G. (2006). Polymeric co 2/n 2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of Membrane Science*, 279(1):1–49.
- Qin, X.; Meng, Q.; Feng, Y. & Gao, Y. (2013). Graphene with line defect as a membrane for gas separation: Design via a first-principles modeling. *Surface Science*, 607:153 – 158.

- Rafiee, J.; Mi, X.; Gullapalli, H.; Thomas, A. V.; Yavari, F.; Shi, Y.; Ajayan, P. M. & Koratkar, N. A. (2012). Wetting transparency of graphene. *Nature Materials*, 11(3):217--222.
- Rajasekar, R.; Kim, N. H.; Jung, D.; Kuila, T.; Lim, J. K.; Park, M. J. & Lee, J. H. (2013). Electrostatically assembled layer-by-layer composites containing graphene oxide for enhanced hydrogen gas barrier application. *Composites Science and Technology*, 89:167--174.
- Robeson, L. M. (2008a). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1):390--400.
- Robeson, L. M. (2008b). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2):390 - 400.
- Robeson, L. M.; Liu, Q.; Freeman, B. D. & Paul, D. R. (2015). Comparison of transport properties of rubbery and glassy polymers and the relevance to the upper bound relationship. *Journal of Membrane Science*, 476:421 - 431.
- Rodriguez-Perez, L.; Herranz, M. a. A. & Martin, N. (2013). The chemistry of pristine graphene. *Chem. Commun.*, 49:3721--3735.
- Rufford, T.; Smart, S.; Watson, G.; Graham, B.; Boxall, J.; da Costa, J. D. & May, E. (2012). The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94-95:123 - 154.
- Russo, P.; Hu, A. & Compagnini, G. (2013). Synthesis, properties and potential applications of porous graphene: a review. *Nano-micro letters*, 5(4):260--273.
- Schneider, F.; Fellner, T.; Wilde, J. & Wallrabe, U. (2008). Mechanical properties of silicones for MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(6):065008.
- Schrier, J. (2010). Helium separation using porous graphene membranes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(15):2284--2287.
- Seethapathy, S. & Górecki, T. (2012). Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta*, 750:48 - 62.
- Shaw, D. J. (1975). *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. E. Blücher.

- Sint, K.; Wang, B. & Král, P. (2008). Selective ion passage through functionalized graphene nanopores. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49):16448--16449.
- Skoog, D. A.; Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2007). *Principles of instrumental analysis*. Thomson Brooks/Cole.
- Song, J.; Kam, F.-Y.; Png, R.-Q.; Sea, W.-L.; Zhuo, J.-M.; Lim, G.-K.; Ho, P. K. H. & Chua, L.-L. (2013). A general method for transferring graphene onto soft surfaces. *Nat Nano*, 8(5):356 – 362.
- Suk, J. W.; Lee, W. H.; Lee, J.; Chou, H.; Piner, R. D.; Hao, Y.; Akinwande, D. & Ruoff, R. S. (2013). Enhancement of the electrical properties of graphene grown by chemical vapor deposition via controlling the effects of polymer residue. *Nano letters*, 13(4):1462--1467.
- Sun, C.; Wen, B. & Bai, B. (2015). Application of nanoporous graphene membranes in natural gas processing: Molecular simulations of ch₄/co₂, ch₄/h₂s and ch₄/n₂ separation. *Chemical Engineering Science*, 138:616 – 621.
- Tao, Y.; Xue, Q.; Liu, Z.; Shan, M.; Ling, C.; Wu, T. & Li, X. (2014). Tunable hydrogen separation in porous graphene membrane: First-principle and molecular dynamic simulation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(11):8048–8058.
- Tiwari, A.; Nema, A. K.; Das, C. & Nema, S. (2004). Thermal analysis of polysiloxanes, aromatic polyimide and their blends. *Thermochimica Acta*, 417(1):133--142.
- Wang, B.; Zhang, Y.; Chen, Z.; Wu, Y.; Jin, Z.; Liu, X.; Hu, L. & Yu, G. (2013). High quality graphene grown on single-crystal mo(110) thin films. *Materials Letters*, 93:165 – 168. ISSN 0167-577X.
- Whitener, K. E. & Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials*, 46:25 – 34.
- Wood, B. C.; Bhide, S. Y.; Dutta, D.; Kandagal, V. S.; Pathak, A. D.; Punnathanam, S. N.; Ayappa, K. G. & Narasimhan, S. (2012). Methane and carbon dioxide adsorption on edge-functionalized graphene: A comparative dft study. *The Journal of Chemical Physics*, 137(5).
- Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E. & Wright, I. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of environmental sciences*, 20(1):14--27.

- Yang, Y.-H.; Bolling, L.; Priolo, M. A. & Grunlan, J. C. (2013). Super gas barrier and selectivity of graphene oxide-polymer multilayer thin films. *Advanced Materials*, 25(4):503--508.
- Yoo, B. M.; Shin, H. J.; Yoon, H. W. & Park, H. B. (2014). Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(1).
- Yu, L.; Lim, Y.-S.; Han, J. H.; Kim, K.; Kim, J. Y.; Choi, S.-Y. & Shin, K. (2012). A graphene oxide oxygen barrier film deposited via a self-assembly coating method. *Synthetic Metals*, 162(7):710--714.
- Yuan, W.; Chen, J. & Shi, G. (2014). Nanoporous graphene materials. *Materials Today*, 17(2):77--85.
- Zang, J.; Ryu, S.; Pugno, N.; Wang, Q.; Tu, Q.; Buehler, M. J. & Zhao, X. (2013). Multifunctionality and control of the crumpling and unfolding of large-area graphene. *Nature materials*, 12(4):321--325.
- Zhang, H. & Lee, N. Y. (2015). Non-silicon substrate bonding mediated by poly(dimethylsiloxane) interfacial coating. *Applied Surface Science*, 327:233 – 240. ISSN 0169-4332.
- Zhang, Y.; Sunarso, J.; Liu, S. & Wang, R. (2013). Current status and development of membranes for co₂/ch₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12:84 – 107.

Anexo A

Barreiras grafeno/polímeros para gases

Um das aplicações promissoras do grafeno é a criação de barreiras para gases através da sua combinação com polímeros, para aplicações diversas: embalagens de alimentos, medicamentos, camada protetora em equipamentos eletrônicos (Cui et al., 2016; Yoo et al., 2014). Uma das formas de alcançar barreiras efetivas é dispersando nanocompósitos de grafeno em matrizes poliméricas e criando membranas de matriz mista que alcançam até 80% de redução em sua permeabilidade aos gases (Compton et al., 2010; Chang et al., 2012, 2013).

Nas membranas de matriz mista, os nanocompósitos de grafeno criam caminhos tortuosos e longos para a difusão das moléculas gasosas e reduzem, portanto, a permeabilidade (Yoo et al., 2014). Compton e colaboradores (2010) elaboraram uma membrana de poliestireno com a adição de uma solução 2,27% em volume de grafeno e encontraram uma permeabilidade ao O_2 reduzida em 61%. Chang e colaboradores (2012) elaboraram uma membrana de polianilina com a adição de uma solução 0,5% em massa de grafeno e reduziram a permeabilidade ao O_2 em 79,3%. Chang e colaboradores (2013) polimerizaram uma membrana de polimetilmetacrilato com 0,5% em massa de grafeno e reduziram em 70% a permeabilidade ao O_2 .

Nas membranas compostas, foi sugerido por Yoo e colaboradores (2014) que camadas perfeitas de grafeno não permitem a difusão de moléculas de gases através de seus espaços interplanares. O diâmetro do poro de um anel de carbono no grafeno é de apenas 1,5 Å, considerando a densidade eletrônica, enquanto o hélio, a menor das moléculas gasosas, possui um diâmetro cinético de 2,6 Å (Qin et al., 2013; Yoo et al., 2014). Outros gases como H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 e CH_4 possuem diâmetros cinéticos maiores e respectivamente iguais a 2,89, 3,3, 3,46, 3,64 e 3,8 Å. Apenas espaços vazios de no

mínimo 5 Å podem ser penetrados por esses gases (Blankenburg et al., 2010; Schrier, 2010; Yoo et al., 2014).

No caso deste tipo de membrana, existem estudos que utilizaram a técnica camada sobre camada (do inglês *layer-by-layer*) para a fabricação de filmes finos de óxido de grafeno sobre polímeros, em camadas alternadas. Todos eles empregaram soluções do pó de óxido de grafeno, obtidas a partir do grafeno exfoliado, como matéria-prima para a elaboração das camadas de grafeno (Chen et al., 2013; Yu et al., 2012; Rajasekar et al., 2013; Yang et al., 2013).

Chen e colaboradores (2013) produziram membranas de polietilenimina ramificada e óxido de grafeno de 1 a 10 camadas duplas (polímero e óxido de grafeno), e encontraram uma permeabilidade ao O_2 reduzida em 99,6%. Yu e colaboradores (2012) elaboraram membranas de polietilenimina e óxido de grafeno de 1 a 5 camadas duplas, e reduziram a permeabilidade ao O_2 em 99,4%. Rajasekar e colaboradores (2013) criaram membranas de poli(dialildimetilamônio), fluoreto de polivinilideno sulfonado e óxido de grafeno de 1 a 16 camadas triplas, e reduziram em 92% a permeabilidade ao H_2 . Yang e colaboradores (2013) estudaram membranas de polieterimida e óxido de grafeno de 1 a 30 camadas duplas, e reduziram a permeabilidade ao O_2 em 99%, ao H_2 em 41% e ao CO_2 em 97%.

Anexo B

Sistema de permeação

B.1 Volume de permeação

Volume do sistema de permeação - Método 1

Peças	Raio (cm)	Área da seção transversal (cm ²)	Comprimento (cm)	Volume (cm ³)	Total (cm ³)
1 tubo 1/4 NPT	0.2215	0.15	10.0	1.5	
1 tubo 1/4 NPT	0.2215	0.15	10.0	1.5	
1 conexão 1/4 NPT macho	0.2215	0.15	2.10	0.3	
1 conexão 1/4 NPT macho	0.2215	0.15	2.10	0.3	
1 T fema	0.535	0.90	4.756	4.3	
1 conexão 1/4 NPT macho	0.2215	0.15	2.10	0.3	
1 valvula esfera fema	0.38	0.45	1.405	0.6	9.0

Volume do sistema de permeação - Método 2

Massa inicial: béquer+álcool (g)	Massa final: béquer+álcool (g)	Densidade álcool etílico (g/cm ³)	Volume (cm ³)	Volume Médio (cm ³)	Desvio padrão (cm ³)
62.3457	55.2138	0.80	8.91	8.94	0.09
61.7785	54.6062	0.80	8.97		
61.336	54.0753	0.80	9.08		
60.4818	53.2919	0.80	8.99		
60.0082	52.9739	0.80	8.79		
59.6443	52.5012	0.80	8.93		

B.2 Área de permeação

Área permeada

Diâmetro (cm)	Área (cm²)	Área média (cm²)	Desvio Padrão (cm²)
1.44	1.63	1.63	0.02
1.46	1.67		
1.44	1.63		
1.43	1.61		
1.44	1.63		
1.44	1.63		

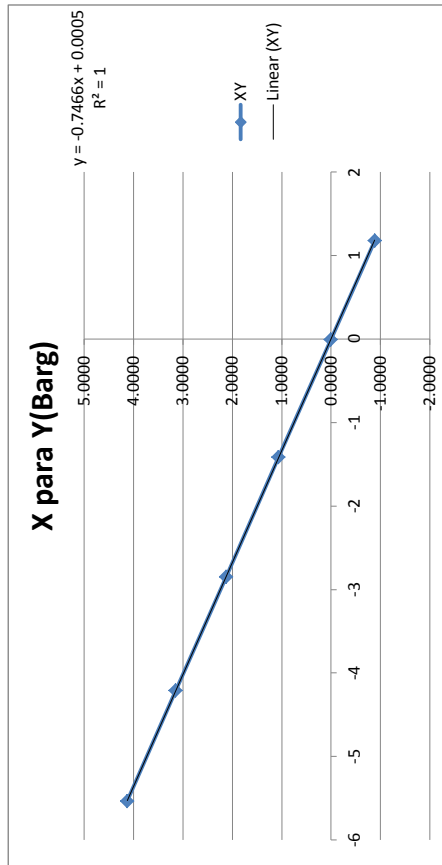
B.3 Leitura do sinal elétrico e pressão em Bar

Calibração do sistema de -0.9 bar a 4 bar

Y (psig)	x	Y (Barg)
59.9	-5.531	4.1271
45.6	-4.205	3.1418
30.8	-2.845	2.1221
15.4	-1.410	1.0611
0.0	0.000	0.0000
-12.9	1.186	-0.8888

Y Min 0.5 Max 60.5 Offset -15

x Min -27.660 Max 32.340 Offset 29



B.4 Planilha para análise dos dados de permeação

t [seg]

0
30
60
90
120
150
180
210
240
270
300
330
360
390
420
450
480
510
540
570
600
630
660
690

p [bar]

0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2

bar **cmHg**

1 75.00638

área de permeação 1.63 cm²

volume do sistema 8.94 cm³

espessura da membrana 1.00E-01 cm

Cálculo de permeabilidade:

$P/l = dp/dt \cdot (Vs/A \cdot P) \cdot (T_{cntp}/T_{amb}) \cdot (l/P_{cntp})$

cmtp

T (K) **p (cmHg)**

273.15 76.00021

T amb (K)

Espeçsura da membrana

mm	µm
1	1000
1	1000
1	1000
1	1000
1	1000

P_{at} (cm³.cm/cm².s.cmHg) **#DIV/0!**

P_{at} (Barrer) **#DIV/0!**

OBS:

Cálculo da Permeabilidade

P (bar)	dp/dt (bar/s)	#DIV/0!
P/l =	#DIV/0!	cm ³ /cm ² .s.cmHg
P/l =	#DIV/0!	GPU

B.5 Procedimento do teste de permeação

Procedimento para uso do Sistema de Permeação

ATENÇÃO: O sistema foi projetado para trabalhar com pressões de até 4 bar, com os gases CO₂ e/ou N₂. Para trabalhar em pressões mais elevadas e/ou com outros gases é necessário reavaliar a montagem, calibração e segurança de operação. Quanto maior a pressão de trabalho, maior a suscetibilidade a vazamentos no sistema e a perda de conteúdo de gás.

1. **Verificar Vazamentos:** *Verifique se as pressões acusadas pelos monômetros do cilindro de gás estão nas marcas azuis de caneta.*

Se estiverem muito distantes das marcas é indício da existência de vazamentos no sistema ou na reguladora.

Neste caso, é necessário encontrar o local do vazamento com auxílio da pisseta contendo detergente. Aplique o detergente nas conexões da reguladora e depois prossiga em todas as conexões do sistema até encontrar o local no qual se formam bolhas e onde se encontra o vazamento. Corrija o vazamento.

ATENÇÃO: Não prossiga com o teste de permeabilidade caso identifique vazamentos! É necessário corrigi-los primeiro, para evitar a perda do conteúdo de gás do cilindro e assegurar o perfeito funcionamento do sistema. Não realize a correção de vazamentos sem a presença de outra pessoa que entenda do sistema de permeabilidade. Existem riscos de segurança associados a desconexão de partes do sistema, se o mesmo estiver pressurizado.

2. **Confira as válvulas do sistema:** Verifique se todas as válvulas do sistema de permeação estão fechadas (posição de 90° graus em relação à linha de gás ou completamente fechadas no sentido horário, a depender da válvula).
3. **Abra o cilindro de gás girando a válvula em sentido anti-horário, na direção da seta OPEN.**
4. **Confira se o monômetro no início da linha de gás está acusando a pressão de 2 bar, na marca azul de caneta.**

Confira se todos os monômetros acusam as pressão marcadas de caneta azul.

5. **Obtenha a pressão de alimentação:** Ligue a caixa Logbox do registrador na tomada acima da bomba de vácuo.

Abra a válvula que está imediatamente antes da cela de permeação.

Confira se as pressões dos monômetros continuam nas marcas e ajuste caso contrário.

Abra o programa Log Chart II na área de trabalho.

Clique no botão monitorar aquisições, último botão colorido do menu.

Espera a pressão estabilizar e anote o valor da pressão de alimentação do teste de permeabilidade.

Utilize apenas 1 casa decimal, fazendo os arredondamentos pertinentes.

Este valor será inserido na planilha do teste de permeabilidade.

6. **Obtenha a temperatura ambiente:** Posicione o termômetro abaixo da cela de permeação no suporte de metal.

Faça a leitura da temperatura ambiente em grau Celsius e converta para Kelvin.

Este valor será inserido na planilha do teste de permeabilidade.

7. **Insira a membrana na cela de permeação:** Feche a válvula que está imediatamente antes da cela de permeação.

Abra a borboleta vermelha, girando-a no sentido anti-horário até que ela se desligue do parafuso.

Retire a borboleta, o parafuso e a contenção metálica da cela e separe as duas partes da cela, com cuidado.

Insira a membrana no lado direito da cela.

Coloque o anel de borracha preta em cima da membrana e pressione-o levemente contra ela.

Encaixe o anel grande de vedação de borracha e metal no lado esquerdo da cela.

Una as duas metades da cela quando as vedações de borracha e a membrana estiverem bem posicionadas.

Com cuidado, insira a contenção de metal, o parafuso e a borboleta vermelha.

Feche a borboleta vermelha, girando-a no sentido horário, até que a cela esteja completamente fechada e vedada.

ATENÇÃO: Manipule o sistema com cuidado e paciência. Não exerça pressão sobre as linhas de gás e nem sobre qualquer parte do sistema. Ao afastar as metades da cela, não faça movimentos bruscos, proceda com calma. Isto é necessário para evitar danos às tubulações e conexões e eventuais paradas para manutenções devido a vazamentos e mau uso do sistema.

8. **Faça vácuo no sistema:** Feche a válvula que foi aberta no passo 5.

Coloque as mangueiras da bomba de vácuo e da purga para fora da sala através da janela próxima ao cilindro de gás. Apoie as mangueiras na janela e utilize a mesma para segura-las.

Ligue a bomba de vácuo na tomada atrás da cela de permeação.

Abra as duas válvulas imediatamente após o transdutor de pressão.

Faça o vácuo por 1 minuto no sistema.

Desligue a bomba de vácuo e acompanhe a queda da pressão no programa Log Chart II no botão monitorar aquisições (último botão colorido do menu).

Assim que a pressão atingir o valor de -0,0900 barg, feche as duas válvulas abertas no início deste passo.

9. **Inicie o processo de aquisição de dados:** No menu do programa Log Chart II, clique em REGISTRADOR e logo em seguida em CONFIGURAR. Abrirá uma tela de configuração. Configure o intervalo entre as aquisições e o número de aquisições.

Anote o tempo estimado do seu teste de permeabilidade

Clique em OK, logo após em SIM e por último em OK. A tela irá desaparecer e o registrador inicia a aquisição que pode ser monitorada através do botão monitorar aquisições no menu (ultimo botão colorido).

Logo após a primeira aquisição (que deve ser feita ainda no vácuo), abra a válvula imediatamente antes da cela de permeação, liberando o gás para a membrana.

Confira se as pressões dos monômetros estão nas marcas azuis de caneta.

ATENÇÃO: Não altere nenhuma outra configuração, a não ser que tenha lido o manual do registrador e transdutor e entenda as alterações que está realizando. Este sistema foi calibrado previamente e a calibração está registrada nos arquivos que iniciam com o nome CALIBRAÇÃO na pasta de SISTEMA DE PERMAÇÃO na ÁREA DE TRABALHO.

10. **Aprecie o teste de permeabilidade que está acontecendo através do monitoramento das aquisições:** Durante o teste monitore a temperatura e pressões dos monômetros que devem estar sempre nas marcas azuis de caneta.
11. **Finalize o teste:** Ao final do teste, feche a válvula imediatamente antes da cela, interrompendo o fluxo de gás para a membrana.

Retire a membrana da cela.

No menu do programa Log Chart II, clique em REGISTRADOR e logo em seguida em COLETAR DADOS. Abrirá um gráfico com os dados coletados durante o teste.

No menu do programa Log Chat II, clique em ARQUIVO e logo em seguida em SALVAR. Salve o arquivo com o nome desejado.

Por último, clique novamente em ARQUIVO e logo depois em EXPORTAR. Exporte a tabela de aquisições no formato excel.

Feche o programa Log Chart II.

12. **Faça o tratamento dos dados:** Abra a planilha de excel contendo as aquisições e copie a coluna das pressões em barg.

Abra a planilha MODELO na pasta SISTEMA DE PERMEAÇÃO na ÁREA DE TRABALHO. Copie as pressões na segunda coluna da esquerda, onde está escrito pressão (barg). Preencha o restante da planilha com a pressão de alimentação, a temperatura ambiente e a espessura da sua membrana. Esta última deve ser medida com o micrômetro digital em 6 pontos distintos da membrana.

Após a correta inserção dos dados, as permeabilidades em GPU e Barrer são calculadas automaticamente.

Salve a planilha através do botão SALVAR COMO em uma pasta da sua preferência.

ATENÇÃO: Não altere a planilha MODELO, ela deve permanecer intacta para outros alunos que precisarem utilizar o sistema.

13. Feche o cilindro de gás girando a válvula em sentido horário, na direção da seta CLOSE.

14. Antes de ir embora:

Desligue todos os equipamentos das tomadas.

Apague as luzes.

ATENÇÃO: Confira se o cilindro está realmente fechado, para evitar perda do conteúdo de gás.

FIM!

Qualquer dúvida ou questionamento adicional entrar em contato com Mariana Paraense através do e-mail: mariparaense@yahoo.com.br

Anexo C

Ângulo de contato

Amostra	Rótulo	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Medida 6	Média 1	Desvio padrão 1	Média 2	Desvio padrão 2
Branco	PDMS 1	105.9	105.6	105	105.6	105.6	105	105.5	0.4		
	PDMS 2	112.3	109.7	111.2	113.5	112.2	112.4	111.9	1.3	109.5	3.5
	PDMS 3	111.8	111	110.8	111	110.8	111.8	111.2	0.5		
1 camada	Graf 1.1	109.3	108.2	108.1	107.7	107.7	107.7	108.1	0.6		
	Graf 1.2	111.9	110.5	111	111.2	109.7	109.6	110.7	0.9	109.8	1.5
	Graf 1.3	114.1	111.2	110.1	110.1	109.9	108.8	110.7	1.8		
2 camadas	Graf 2.1	109.6	109.6	108.7	109.1	107.7	104.7	108.2	1.9		
	Graf 2.2	110	111.8	110.4	109.8	110.5	111.3	110.6	0.8	106.1	5.9
	Graf 2.3	103.2	104	99.3	97.2	97.2	96	99.5	3.4		

Anexo D

Testes de permeação

Variabilidade do Método (Figura 5.30)

Amostra	P(Barrer)	P ₁ (Bar)	dP ₂ /dt (Bar/s)	T _{ambiente} (K)	L (cm)	Desvio padrão de L (cm)	Nº de aquisições	Intervalo (s)	Duração do teste (Min)
PDMS 1	2210	2.2	8.21E-05	300.15	0.0902	0.0031	61	30	30.5
PDMS 2	2046	2.2	5.54E-05	300.15	0.1237	0.0008	61	30	30.5
PDMS 3	2095	2.2	8.97E-05	300.15	0.0783	0.0034	61	30	30.5
PDMS 4	2212	2.2	7.40E-05	300.15	0.1001	0.0045	61	30	30.5
PDMS 5	2104	2.2	1.21E-04	300.15	0.0584	0.0057	61	30	30.5
PDMS 6	2091	2.2	7.81E-05	301.15	0.0900	0.0040	61	30	30.5

Variabilidade da Medida (Figura 5.31)

Amostra	P(Barrer)	P ₁ (Bar)	dP ₂ /dt (Bar/s)	T _{ambiente} (K)	L (cm)	Desvio padrão de L (cm)	Nº de aquisições	Intervalo (s)	Duração do teste (Min)
PDMS 1	2210	2.2	8.21E-05	300.15	0.0902	0.0031	61	30	30.5
PDMS 1	2271	2.2	8.44E-05	300.15	0.0902	0.0031	61	30	30.5
PDMS 1	2256	2.2	8.38E-05	300.15	0.0902	0.0031	61	30	30.5

Permeabilidade média ao CO₂ (Figura 5.32)

Amostra	P(Barrer)	P ₁ (Bar)	dP ₂ /dt (Bar/s)	T _{ambiente} (K)	L (cm)	Desvio padrão de L (cm)	Nº de aquisições	Intervalo (s)	Duração do teste (Min)
PDMS 7	2002	2.2	7.72E-05	302.15	0.0874	0.0029	61	30	30.5
PDMS 8	1931	2.2	6.99E-05	302.15	0.0932	0.0032	61	30	30.5
Graf/PDMS 1	1869	2.2	5.44E-05	303.15	0.1162	0.0119	61	30	30.5
Graf/PDMS 2	1831	2.2	4.92E-05	303.15	0.1260	0.0239	61	30	30.5
Graf/PDMS 3	1875	2.2	6.33E-05	303.15	0.1003	0.0057	61	30	30.5

Permeabilidade média ao CO₂ (Figura 5.33)

Amostra	P(Barrer)	P ₁ (Bar)	dP ₂ /dt (Bar/s)	T _{ambiente} (K)	L (cm)	Desvio padrão de L (cm)	Nº de aquisições	Intervalo (s)	Duração do teste (Min)
PDMS 7	2002	2.2	7.72E-05	302.15	0.0874	0.0029	61	30	30.5
PDMS 8	1931	2.2	6.99E-05	302.15	0.0932	0.0032	61	30	30.5
Graf2/PDMS 1	2003	2.2	5.74E-05	303.15	0.1181	0.0094	61	30	30.5
Graf2/PDMS 2	1903	2.2	5.49E-05	303.15	0.1172	0.0096	61	30	30.5
Graf2/PDMS 3	1925	2.2	5.59E-05	299.15	0.1150	0.0066	61	30	30.5

Permeabilidade média ao CO₂ (Figura 5.34)

Amostra	P(Barrer)	P ₁ (Bar)	dP ₂ /dt (Bar/s)	T _{ambiente} (K)	L (cm)	Desvio padrão de L (cm)	Nº de aquisições	Intervalo (s)	Duração do teste (Min)
PDMS 9	2262	2.2	2.07E-04	297.15	0.0362	0.0077	61	30	30.5
PDMS 10	2195	2.2	1.74E-04	297.15	0.0420	0.0071	61	30	30.5
PDMS 11	2281	2.2	1.42E-04	298.15	0.0534	0.0099	61	30	30.5
Graf2/PDMS 4	1659	2.2	1.11E-04	298.15	0.0496	0.0070	61	30	30.5
Graf2/PDMS 5	1695	2.2	9.75E-05	297.15	0.0577	0.0044	61	30	30.5

Permeabilidade média ao CO₂ (Figura 5.35)

Amostra	P(Barrer)	P ₁ (Bar)	dP ₂ /dt (Bar/s)	T _{ambiente} (K)	L (cm)	Desvio padrão de L (cm)	Nº de aquisições	Intervalo (s)	Duração do teste (Min)
PDMS 9	2262	2.2	2.07E-04	297.15	0.0362	0.0077	61	30	30.5
PDMS 10	2195	2.2	1.74E-04	297.15	0.0420	0.0071	61	30	30.5
PDMS 11	2281	2.2	1.42E-04	298.15	0.0534	0.0099	61	30	30.5
Graf/PDMS 4	2060	2.2	1.54E-04	298.15	0.0445	0.0071	61	30	30.5
Graf/PDMS 5	2086	2.2	1.26E-04	298.15	0.0551	0.0057	61	30	30.5

Permeabilidade média ao CO₂ (Figura 5.36)

Amostra	P(Barrer)	P ₁ (Bar)	dP ₂ /dt (Bar/s)	T _{ambiente} (K)	L (cm)	Desvio padrão de L (cm)	Nº de aquisições	Intervalo (s)	Duração do teste (Min)
PDMS 12	2031	2.2	1.06E-04	299.15	0.0639	0.0047	61	30	30.5
PDMS 13	2271	2.2	9.52E-05	299.15	0.0797	0.0122	61	30	30.5
Graf2/PDMS 6	1379	2.2	5.56E-05	301.15	0.0834	0.0063	61	30	30.5
Graf2/PDMS 7	1555	2.2	8.19E-05	301.15	0.0638	0.0051	61	30	30.5

Permeabilidade média ao N₂ (Figura 5.37)

Amostra	P(Barrer)	P ₁ (Bar)	dP ₂ /dt (Bar/s)	T _{ambiente} (K)	L (cm)	Desvio padrão de L (cm)	Nº de aquisições	Intervalo (s)	Duração do teste (Min)
PDMS 12	321	2.2	1.67E-05	298.15	0.0639	0.0047	61	30	30.5
PDMS 13	338	2.2	1.41E-05	298.15	0.0797	0.0122	61	30	30.5
Graf2/PDMS 6	208	2.2	8.30E-06	298.15	0.0834	0.0063	61	30	30.5
Graf2/PDMS 7	239	2.2	1.24E-05	298.15	0.0638	0.0051	61	30	30.5

Anexo E

Produção Acadêmica



Declaramos que o trabalho intitulado

GRAPHENE WET TRANSFER ONTO PDMS AS A GAS BARRIER LAYER IN COMPOSITE MEMBRANE FOR GAS SEPARATION

de autoria de

Mariana Ogando Paraense, Thiago Henrique Rodrigues da Cunha, Kátia Figueiredo, Andre Santarosa Ferlauto

foi apresentado na forma de comunicação oral no XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, realizado de 25 a 29 de setembro de 2016 na Fábrica de Negócios em Fortaleza - CE

Fortaleza, 29 de setembro de 2016

Luciana Rocha B. Gonçalves
Presidente do Comitê Científico XXI

Profa. Diana Cristina Silva de Azevedo
Presidente do Congresso

Realização



UNIVERSIDADE
FEDERAL DO CEARÁ

Organização



Promoção



Galoá { Certificados

Este documento que você recebeu utiliza o sistema Galoá para emissão de comprovantes online, permitindo agilidade e segurança baseada em código de autenticidade e ainda ajuda a preservar o meio ambiente.*

Até o próximo evento!

Equipe Galoá

*As informações contidas neste são de inteira responsabilidade da organização do evento. Caso tenha algum equívoco em seu certificado, por favor verifique seus dados no sistema, ou entre em contato com o comitê organizador.

» Validação

Consulte a autenticidade e dados desse documento em nosso site: <http://certificados.galoa.com.br/validar>

Basta inserir o código

f89c0805a24ba60bc880d1dee5968466

e será realizada a validação em alguns segundos.

» Próximos eventos

Fique sabendo de outros acontecimentos através do maior repositório científico e acadêmico do Brasil: <http://galoa.com.br/eventos-cientificos/agenda>

» Saiba mais!

Esperamos que você tenha gostado de utilizar a plataforma Galoá e gostaríamos de lhe convidar para acompanhar o nosso blog, tenha sua pesquisas em destaque!

<http://galoa.com.br/blog>



GRAPHENE WET TRANSFER ONTO PDMS AS A GAS BARRIER LAYER IN COMPOSITE MEMBRANE FOR GAS SEPARATION

M.O. PARAENSE¹, T.H.R. CUNHA², K.C.S. FIGUEIREDO¹ e A.S. FERLAUTO²

¹ Department of Chemical Engineering, Federal University of Minas Gerais,

² Department of Physics, Federal University of Minas Gerais

E-mail address: mariparaense@yahoo.com.br

ABSTRACT – Graphene is a single layer sheet of carbon atoms arranged in a hexagonal structure with outstanding mechanical, electrical and chemical properties. It is impermeable to gases, even to helium atoms. In this paper, we investigated the wet transfer of chemical vapor deposition (CVD) graphene onto polydimethylsiloxane (PDMS). Raman spectroscopy, optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) were performed to characterize the composite membrane and the PDMS substrate. Optical microscopy revealed different aspects of the PDMS and graphene surface. Also, it was possible to see the boundaries between the two materials. Raman spectroscopy showed graphene onto PDMS with G peak in 1592 cm^{-1} , 2D peak in 2713 cm^{-1} and D peak in 1361 cm^{-1} . The 2D/G ratio equal to 2.7 and the 2D width of 36.6 cm^{-1} are indicative of high-quality single layer graphene with few defects. Scanning electron microscopy on graphene showed its morphology, with grain boundaries, valleys, hills and soft lines on its surface. This successful transfer opens an opportunity of using graphene as a selective layer in composite membranes for gas separation applications.

1. INTRODUCTION

In 2004, a group of researchers from the University of Manchester isolated monocrystalline graphite films. The new material was named graphene and has been described as a semi-metal two-dimensional sheet composed of carbon atoms with interatomic sp^2 hybridized bonds, densely arranged in hexagonal crystal structures (Novoselov *et al.*, 2004). It is stable and chemically inert at room temperature. Also, graphene is an excellent transporter of heat and electricity - conducts more efficiently than copper or gold. Moreover, the new material has high hardness and mechanical strength - harder and tougher than diamond and has the highest known modulus of elasticity. Another property is transparency – it absorbs only about 2.3% of the incident light on its surface; and it behaves as a semiconductor or insulator when exposed to different external voltages (Geim, 2009). Finally, the one atom thickness makes graphene a prime candidate for the development of perfect high-flux membranes.



There are many applications for graphene being researched since its discovery. Some studies suggest its use in transistors, amplifiers, capacitors, optical modulators, photodetectors, chemical nanosensors, as a material for storing gases in batteries, as the main component of touch screens, as input for microchips (Geim, 2009). Other researches have focused on the impermeability property of graphene and discuss its usage in environmental applications such as encapsulating fluids, gas barrier layer and as membrane for selective permeation of gases (Berry, 2013).

Gas barrier membranes are important to the pharmaceuticals, electronic and food industry as devices for packaging and protective applications. Graphene films have been used to improve barrier properties of polymers (Pierleoni *et al.*, 2016). It was shown that gas can diffuse through multilayer graphene because of the presence of defects, nonetheless single layer graphene can act as a gas barrier material, as suggested theoretically. Accordingly, it is essential to control induced defects and disorders on the growth and transfer process as to use graphene as a barrier in practical applications (Yoo *et al.*, 2014).

Graphene synthesized by chemical vapor deposition (CVD) on copper is one of the methods used to obtain high quality graphene. This type of growth is related to the temperature, pressure and surface interactions between Cu and C (Mattevi *et al.*, 2011; Cunha *et al.*, 2014). Moreover, the graphene has a polycrystalline phase with few grain boundaries and wrinkles. In order to diminish defects and obtain high quality graphene, many studies have been reported on the annealing of the substrate (Mattevi *et al.*, 2011; Yoo *et al.*, 2014).

In order to utilize graphene it is necessary to transfer it from the metal substrate to a target substrate, such as polydimethylsiloxane (PDMS). PDMS is a polymer from the family of silicon in which hydrogen, carbon, oxygen and silicon composes its chemical basis. These elements are distributed in a linear backbone of silicon and oxygen with organic methyl side groups attached to the silicon atoms. It has good resistance to chemicals and heat, high durability, flexibility and transparency (Hiranyawasit *et al.*, 2015). Additionally, this material is used in many applications for the separation of gases due to its high permeability to gas molecules (Berean *et al.*, 2014).

In general, there are three methods of transferring graphene onto polymers: the wet transfer method, where solutions are used to etch the metal; the dry transfer method, where no aqueous solution is used and transfer is achieved by heat and/or pressure; and transfer with adhesives, where they are used as the basis for the transfer process (Song *et al.*, 2013). Graphene was successfully dry transferred to low and high density polyethylene and other polymers (Fechine *et al.*, 2015) and also to PDMS (Kim *et al.*, 2012). Additionally, the transfer with adhesives has been reported on the case of graphene and PDMS (Hiranyawasit *et al.*, 2015). In this paper, we investigated the wet transfer of graphene onto PDMS.

2. MATERIALS AND METHODS

Monolayer graphene was synthesized on high purity 25 μm -thick copper foils that were not subject to any previous cleaning. The CVD method was performed in a thermal tube furnace (Thermo Scientific, Lindberg/Blue M) with high temperatures (around 1000°C) and low pressures (10^{-5} Torr).

Methane and/or hydrogen were used at different flow rates: 66 [atm.cm³/min] of H₂ for 40 minutes during the annealing, 33 [atm.cm³/min] of H₂ and 16 [atm.cm³/min] of CH₄ for 2 hours and 30 minutes during the growth and cool down steps. After the graphene synthesis, CVD-grown graphene was characterized by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy.

The scanning electron microscopy and Raman spectroscopy of graphene on copper was performed without pre-treatment of the sample. For the 5.0 μm scale SEM, the parameters were spot of 3.0, high voltage (HV) of 5.0 kV, working distance (WD) of 9.6 mm and horizontal field width (HFW) of 13.52 μm. For the 100.0 μm scale SEM, the parameters were spot of 3.0, HV of 5.0 kV, WD of 9.8 mm and HFW of 0.27 μm. Raman spectroscopy was realized in a wavelength of 514 nm with Ar/Kr atmosphere.

PDMS and a curing agent (Sylgard 184 silicone elastomer kit) were obtained from Dow Corning Co. The mixing ratio of 10:1 was used to obtain the lowest work of adhesion between graphene and PDMS and facilitate the transfer process (Kim *et al.*, 2012). After the mixing, the liquid PDMS was poured into a 12 cm² Teflon® plate with no borders. A glass stirring rod was used to spread the polymer on the plate. The sample was degassed in vacuum chamber for 30 minutes, to remove bubbles. Then, a 7 cm² of graphene on copper was pressed against the liquid polymer. A thermal furnace was used to crosslink the membrane at 150 °C for 45 min.

After the crosslinking, the composite membrane (PDMS + graphene +copper) was left in the air until it reached room temperature, 30°C. Next, it was floated with the copper foil facing down on 0.1M ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈) solution for 12 hours to remove the copper foil. The new PDMS plus graphene membrane was rinsed into water to remove the residual solvent. Finally, the sample was dried in the air. A scheme of the transfer method process can be seen in Figure 1.

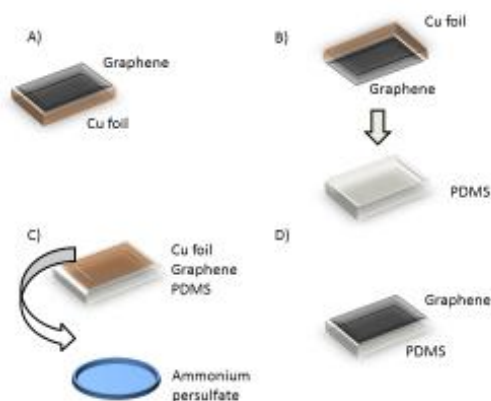


Figure 1 – Scheme of the transfer method: (a) CVD-grown graphene on copper foil. (b) Graphene/copper being pressed into liquid PDMS. (c) PDMS/graphene/copper being floated with the copper foil facing down on 0.1M ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈) solution. (d) Graphene/PDMS membrane after transfer.



The PDMS membrane and the composite membrane (PDMS + graphene) were both characterized in a Raman spectroscope– 514 nm wavelength, Ar/Kr atmosphere, without pre-treatment -and an optical microscope. Furthermore, to evaluate the barrier properties, single gas permeation tests were performed at 30°C, with carbon dioxide. Membranes with 4cm² had their thickness measured with a micrometer. Six measurements were performed in different areas of each sample. The membranes were placed in a stainless steel cell and vacuum was made inside the equipment. The pressure difference across the membranes was measured with a manometer and a pressure transducer. The upstream pressure was set to 2 and 4 bar. Data was stored in an acquisition system and analyzed in an Excel program. The system was evacuated before each permeability test. A representation of the permeation apparatus is shown in Figure 2.



Figure 2 – Apparatus for single gas permeation test.

Time in seconds and downstream pressure in bar were recorded in a 30 second time interval until the downstream pressure stabilized. Data was plotted in a graph and a linear fit was adjusted in order to determine the slope of pressure versus time (dP_2/dt). The coefficient of determination was 0.999 for all samples. After, the permeability coefficient was calculated by equation 1,

$$P = \frac{dP_2}{dt} \cdot \frac{V_s}{(A \cdot P_1)} \cdot \frac{T_{stp}}{T_{room}} \cdot \frac{1}{P_{stp}} \cdot L \quad (1)$$

where P_2 and P_1 are downstream and upstream pressures, in bar; t is time, in seconds; V_s is system volume, in cm³; A is permeation area, in cm²; T_{stp} is the standard temperature, in Kelvin (273.15K); T_{room} is room temperature, in Kelvin (298K); P_{stp} is the standard pressure in cmHg (76.00021cmHg) and L is the membrane thickness, in cm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Raman spectroscopy

The Raman spectroscopy was performed for Graphene/Copper and Graphene/PDMS membrane and its spectra is shown in Figure 3.

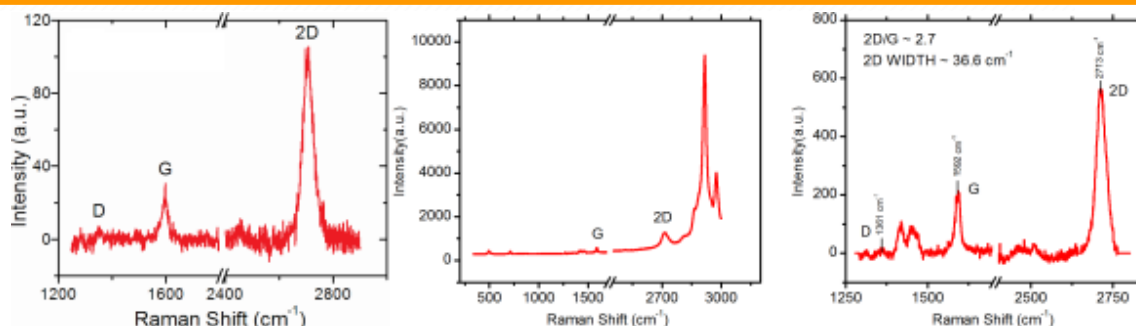


Figure 3 – Raman spectra of Graphene/Copper with the fluorescence background of copper removed, left image; Graphene/PDMS composite membrane, center image; Graphene/PDMS composite membrane (zoom), right image.

The Raman spectra of Graphene/Copper and Graphene/PDMS showed 2D-band peak and G-band peak that indicated the presence of graphene-based materials, while the D-band peak indicated the presence of defects: G peak in 1592 cm^{-1} ; 2D peak in 2713 cm^{-1} , D peak in 1361 cm^{-1} . Also, the intensities of D, G and 2D-band peak are very similar for both analyses, revealing that the transfer process has not damaged graphene. Additionally, the 2D/G ratio equal to 2.7 and the 2D width of 36.6 cm^{-1} are indicative of high-quality single layer graphene with few defects.

Vibrational modes of graphene and PDMS do not overlap, therefore D, G and 2D-band peak can be excluded of composite membrane spectra to show the corresponding peaks of PDMS: symmetric peak in 488 cm^{-1} , siloxane groups (Si-O-Si); symmetric peak in 708 cm^{-1} , groups Si-C; asymmetric peak in 787 cm^{-1} , methyl groups (-CH₃); asymmetric peak in 2750 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} , Si-CH₃ groups.

3.2. Optical microscopy

The graphene/PDMS composite membrane was analyzed in the optical microscope and three images of the membrane can be seen in Figure 4.



Figure 4 – Optical microscopy of graphene/PDMS composite membrane. Right image: Single layer graphene. Center image: PDMS substrate on the bottom, single layer graphene on the top. Left image: PDMS substrate on the top left border, single layer graphene on the other areas.



The image on the right represents the single layer graphene with soft lines over its surface. Those lines were transmitted from the copper substrate. On the left and center images, it is possible to distinguish two areas divided by a dark line: the one with marked soft lines is the single layer graphene; the other area is the PDMS substrate. In other words, the dark line marks the frontier between PDMS and single-layer graphene.

3.3. Scanning electron microscopy

Scanning electron microscopy was performed on the CVD-grown graphene and the SEM images can be seen in Figure 5. The image on the left represents the single-layer graphene in a scale of 5 μ m. It is possible to see grain boundaries, valleys, hills and the soft lines. The image on the right represents the single-layer graphene in a scale of 100 μ m. It is possible to note the soft lines on the surface, the same ones that appear on the right image of Figure 4.

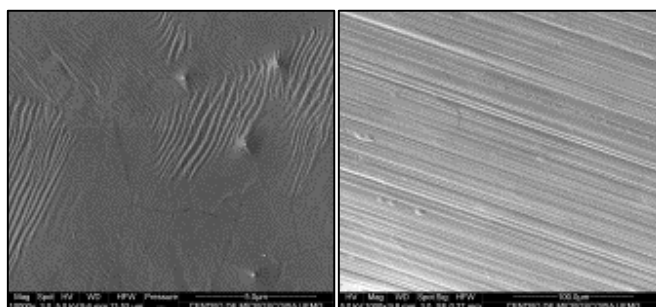


Figure 5 – Scanning electron microscopy of Graphene on copper foil after CVD. Left image: Single-layer graphene, 5 μ m. Right image: Single-layer graphene, 100 μ m.

3.4. Gas permeation

The PDMS membranes were permeated by CO₂ at an upstream pressure of 2 and 4 bar. The average thickness of the two samples was 6 x 10⁻² μ m. The tests were performed in duplicate and the respective permeability of the membranes is expressed in Barrer units (1 Barrer = 1 \times 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² s cmHg), as can be seen in Table 1.

Table 1 – Permeability coefficients of PDMS samples (Barrer) and average thickness (μ m) with their respective standard deviation.

Pressure difference (Bar)	PDMS (Sample 1)	PDMS (Sample 2)	Average
2	1117	1135	(113 \pm 1) x 10
4	1085	1213	(115 \pm 9) x 10



The highest permeability of PDMS is known as 3200 Barrer for carbon dioxide (Mulder, 1991). Berean *et al.* (2014) reports values of 3190 and 1150 Barrer for a PDMS membrane (Sylgard 184) crosslinked at 100°C and 150°C for 45 min, respectively. Thus, samples 1 and 2 showed permeability coefficients comparable to the literature. Additionally, the similarity between the permeability coefficients at 2 and 4 bar indicates that there are no relevant plasticization effects at this pressure range. Finally, the permeability achieved by the PDMS membranes is still considered high, if compared to the majority of the other polymers (Robeson *et al.*, 2015).

Two samples of the composite membrane (Graphene/PDMS) were submitted to the gas permeability test. The first one received an upstream pressure of 2 bar and within one minute it cracked and presented fractures in its structure. The second sample was tested at 1 bar and it fractured. In order to explain the failure, one of the hypotheses is that the adding of single layer graphene onto PDMS has modified its mechanical properties and it has created areas prone to fragile fracture. Moreover, the fractures occurred where the o-ring touched the membrane creating areas that suffer with more tensile stress. Also, the few defects that are present on the graphene layer contribute with areas of less uniformity and mechanical strength (Xu *et al.*, 2012).

The PDMS substrate is a flexible material and it is a good sealant of the permeation system what explains why the mechanical failure did not occur in its permeability test. On the other hand, graphene has a rigid structure because of its chemistry based on carbon. The addition of graphene onto PDMS has resulted in a membrane with rigidity that cracks when a pressure of 1 bar is applied in its surface. That property is certainly a factor that contributes to the less mechanical resistance of the samples.

4. CONCLUSIONS

High-quality single layer graphene synthesized by CVD method was successfully wet transferred onto PDMS. It was possible to access the morphology of graphene by SEM images. Also, in optical microscopy, the different aspects of the PDMS, graphene and the boundary between the two materials were seen. PDMS samples were favorably characterized by permeation tests with a permeability coefficient similar to the literature. Moreover, the addition of single layer graphene onto PDMS has created areas prone to fragile fracture. Finally, this is a challenge to be addressed in order to place an opportunity of using graphene as a selective layer in composite membranes for gas separation applications.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by FAPEMIG, Capes and CNPq.

6. REFERENCES

BEREAN, K.; OU, J. Z.; NOUR, M.; LATHAM, K.; MCSWEENEY, C.; PAULL, D.; HALIM, A.; KENTISH, S.; DOHERTY, C. M.; HILL, A. J.; KALANTAR-ZADEH, K. The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas



permeation. *Sep. Purif. Technol.*, v. 122, p. 96-104, 2014.

BERRY, V. Impermeability of graphene and its applications. *Carbon*, v. 62, p. 1-10, 2013.

CUNHA, T.H.R.; EK-WEIS, J.; LACERDA, R.G.; FERLAUTO, A.S. Graphene chemical vapor deposition at very low pressure: The impact of substrate surface self-diffusion in domain shape. *Appl. Phys. Lett.*, v.105, p. n/a, 2014.

FECHINE, G.J.M.; MARTIN-FERNANDEZ, I.; YIAPANIS, G.; BENTINI, R.; KULKARNI, E. S.; BOF DE OLIVEIRA, R. V.; HU, X. ; YAROVSKY, I. ; CASTRO NETO, A.H.; ÖZYILMAZ, B. Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates. *Carbon*, v. 83, p. 224-231, 2015.

GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science*, v. 324, p. 1530-1534, 2009.

HIRANYAWASIT, W.; PUNPATTANAKUL, K.; PIMPIN, A.; KIM, H.; JEON, S.; SRITURAVANICH, W. A novel method for transferring graphene onto PDMS. *Appl. Surf. Sci.*, v. 358, p. 70-74, 2015.

KIM, C.; WOO, J. Y.; CHOI, J.; PARK, J. ; HAN, Chang-Soo. Direct transfer of graphene without the removal of a metal substrate using a liquid polymer. *Scripta Materialia*, v.66, p. 535-537, 2012.

MATTEVI, C.; KIM, H.; CHHOWALLA, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.*, v. 21, p. 3324-3334, 2011.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. Pp. 363. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 1991

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, p. 666-669, 2004.

PIERLEONI, D.; XIA, Z.Y.; CHRISTIAN, M.; LIGI, S.; MINELLI, M.; MORANDI, V.; DOGHIERI, F.; PALERMO, V. Graphene-based coatings on polymer films for gas barrier applications. *Carbon*, v. 96, p. 503-512, 2016.

ROBESON, L. M.; LIU, Q.; FREEMAN, B. D.; PAUL, D. R. Comparison of transport properties of rubbery and glassy polymers and the relevance to the upper bound relationship. *J. Membrane Sci.*, v. 476, p.421-431, 2015.

SONG, J.; KAM, Fong-Yu; PNG, Rui-Qi; SEAH, Wei-Ling; ZHUO, Jing-Mei; LIM, Geok-Kiang; HO, P. K. H.; CHUA, Lay-Lay. A general method for transferring graphene onto soft surfaces. *Nat. Nanotechnol.*, v. 8, p. 356-362, 2013.

XU, P.; LOOMIS, J.; BRADSHAW, R. D.; PANCHAPAKESAN, B. Load transfer and mechanical properties of chemically reduced graphene reinforcements in polymer composites. *Nanotechnology*, v. 23, p.505713 – 505720, 2012.

YOO, B.; Shin, H.; YOON, H; PARK, H. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 131, p. n/a, 2014.