

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

VINÍCIUS HENRIQUE VIVAS

Desenvolvimento de uma membrana composta de grafeno sobre substrato polimérico poroso de PMMA para dessalinização e purificação de água

**BELO HORIZONTE - MG
2020**

VINÍCIUS HENRIQUE VIVAS

Desenvolvimento de uma membrana composta de grafeno sobre substrato polimérico poroso de PMMA para dessalinização e purificação de água

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

Linha de Pesquisa: Tecnologias Limpas, Materiais e Nanotecnologia

Orientadora: Kátia Cecília de Souza Figueiredo

Coorientador: Thiago Henrique Rodrigues da Cunha

BELO HORIZONTE – MG

2020

V856d

Vivas, Vinícius Henrique.

Desenvolvimento de uma membrana composta de grafeno sobre substrato polimérico poroso de PMMA para dessalinização e purificação de água [recurso eletrônico] / Vinícius Henrique Vivas. - 2020.

1 recurso online (112 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Kátia Cecília de Souza Figueiredo.

Coorientador: Thiago Henrique Rodrigues da Cunha.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f.101-112.

Bibliografia: f. 93 -100.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Grafeno – Teses.
3. Dessalinização da água – Teses. 4. Membranas (Tecnologia) – Teses.
5. Água – Purificação – Teses. I. Figueiredo, Kátia Cecília de Souza.
II. Cunha, Thiago Henrique Rodrigues da. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)

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

Ata da 271ª Defesa de Dissertação de Mestrado em Engenharia Química do aluno Vinícius Henrique Vivas, Engenheiro Químico, realizada em 17 de março de 2020, às 9 horas e 30 minutos.

Às nove horas e trinta minutos do dia 17 de março de 2020, na Sala de Seminários 1010, no Bloco de Ligação da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), foi dado início à defesa de dissertação de mestrado do aluno Vinícius Henrique Vivas, intitulada: “Desenvolvimento de uma membrana composta de grafeno sobre substrato polimérico poroso de PMMA para dessalinização e purificação de água”. A Banca Examinadora foi composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. André Santarosa Ferlauto (UFABC), Profa. Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha (DEMIN/UFMG) e Profa. Orientadora, Dra. Kátia Cecília de Souza Figueiredo (DEQ/UFMG). Após a apresentação do trabalho pelo mestrando, a professora orientadora passou a palavra aos membros da banca para que procedessem aos comentários e à arguição do aluno. Terminada essa etapa, os examinadores se retiraram para deliberar acerca da aprovação da dissertação.

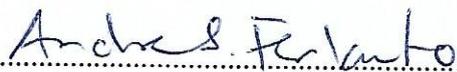
APROVADA

APROVADA CONDICIONALMENTE (ao atendimento das alterações sugeridas pela Comissão julgadora especificadas).

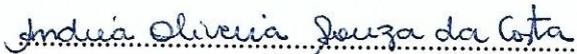
REPROVADA (anexar parecer circunstanciado elaborado pela Comissão Julgadora).

Para fazer jus ao título de Mestre em Engenharia Química, a versão final da Dissertação, considerada Aprovada, devidamente conferida pelo orientador, deverá ser entregue na Secretaria do PPGEQ dentro do prazo de 60 (sessenta) dias, a partir da data da defesa de acordo com o previsto no Regulamento do Programa, Art. 56, § 2º. Após a entrega do exemplar definitivo, o resultado será homologado pelo Colegiado de Pós-Graduação do Programa, conferindo título de validade nacional ao aprovado.

Encerrada a sessão, eu, Fernanda Moura de Abreu, lavrei a presente ata que, se aprovada, será assinada por mim, pela Coordenadora do Programa e pelos membros da Banca Examinadora. Belo Horizonte, 17 de março de 2020.//



Prof. Dr. André Santarosa Ferlauto
UFABC



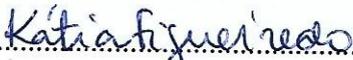
Profa. Dra. Andréa Oliveira Souza da Costa
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química



Profa. Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha
DEMIN/UFMG



Fernanda Moura de Abreu
Secretária do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química



Profa. Dra. Kátia Cecília de Souza Figueiredo
Orientadora - DEQ/UFMG

Ciência do aluno:



AGRADECIMENTOS

Eu agradeço

À Deus pela minha existência e por me dar pessoas especiais e incríveis.

Ao meu padrinho José Gomes de Moura, a minha madrinha Edina Ferreira de Moura e a minha mãe Francisca Aparecida Vivas que me criaram e sempre me incentivaram a seguir com meus estudos.

Aos meus orientadores, Professora Kátia Figueiredo e Professor Thiago Cunha, pela oportunidade, apoio, confiança e por todo conhecimento transmitido.

Aos meus amigos por toda ajuda e companheirismo durante essa jornada, em especial à Ana Caroline Ferreira, Evelin Verdolin, Failon Mendonça, Luciana Silva, Rubia Ramos, Sayeny Ávila e Thais Furini.

À *Beyoncé Knowles-Carter* por me animar e inspirar todos os dias.

A todos os meus professores de outrora por todos os ensinamentos, incentivos e por me mostra a importância dessa profissão;

em especial destaque,

a Professora Cláudia Máximos,

que na figura dela agradeço a todos meus professores do ensino fundamental;

os professores Edilson Palhares e a Lucia Castanheira,

através deles agradeço a todos professores do CEFET-MG;

os professores Olga Tavano e Marlei Barboza Pasotto (*In memoriam*),

através deles agradeço a todos professores da UFTM;

a Professora Lilly LeFort da *École Naticional Supérieure de Mines d'Albi* (França)

por ela agradeço aos professores daquela instituição

e aos responsáveis e idealizadores do programa Ciência sem Fronteira.

À toda equipe do Ctnano, em especial do laboratório de Síntese de Nanomateriais, assim com a toda equipe de pesquisadores do GTMM, em especial ao Marcelo Costa.

As instituições fomentadoras CAPES, Fapemig e CNPq.

Por fim agradeço aos professores da UFMG,

em especial, da PPGEQ e do ISF-UFMG

por todo conhecimento adquirido nesta trajetória.

A minha imensa gratidão a todos aqueles e aquelas que de alguma maneira contribuíram para este momento.

*"Saber muito não lhe torna inteligente.
A inteligência se traduz na forma que você recolhe,
julga, maneja e, sobretudo, onde e como aplica esta informação."*

Carl Sagan

RESUMO

No atual cenário global, o desenvolvimento de um processo de dessalinização e purificação de águas marinhas por membranas é um fator estratégico para garantir recursos de água potável em todo o mundo. Neste contexto, a busca por novos materiais tem sido um dos principais focos de estudo do processo de separação por membranas. Entre os recentes avanços no desenvolvimento de novos sistemas de membranas para a dessalinização de água, uma das tecnologias mais promissoras é a utilização de membranas a base de grafeno. Mesmo com grande interesse e devido ao caráter recente, ainda há poucos trabalhos experimentais publicados acerca do tema. Não consta também na literatura, trabalhos utilizando o polimetilmetacrilato (PMMA) como suporte poroso para grafeno, e da mesma forma há também poucos relatos da utilização do PMMA exclusivamente como base para produção de membrana porosa mesmo sem a utilização da nanoestrutura. Esta dissertação tem como objetivo a produção e caracterização de uma membrana composta de grafeno em substrato poroso de PMMA. A estratégia experimental consistiu no crescimento por deposição química de vapor (CVD) de monocamada de grafeno, formação da membrana porosa de PMMA, por diferentes sistemas, e subsequente transferência via úmida do grafeno para superfície do substrato poroso de PMMA. Foi realizada caracterização das membranas resultante através de ângulo de contato, reologia da solução matriz, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, espectroscopia/mapa Raman, medida de permeação em fase líquida e gasosa, além de ensaio de retenção salina. O grafeno CVD sintetizado apresentou predominância de monocamada e baixa densidade de defeitos indicando boa qualidade, sendo o mesmo aplicável no processo de produção de membrana composta. Membranas produzidas com solução de PMMA com diferentes solventes, dimetilformamida, acetona e clorobenzeno, são possíveis de serem formadas através da inversão de fase. Membranas originadas da solução PMMA/Acetona apresentaram morfologia densa, seletividade gasosa (α_{N_2/CO_2} de 5,6), porém estrutura frágil. Membranas originadas da solução PMMA/Clorobenzeno apresentaram estrutura assimétrica e morfologia do tipo *sponge-like*, preservação da característica estrutural em elevado tempo, seletividade gasosa (α_{N_2/CO_2} de 1,5) e característica adequadas para aplicação da camada de grafeno. A transferência de filme de grafeno para membranas de PMMA se mostrou viável, produzindo assim membrana composta de grafeno sobre substrato de PMMA. A membrana composta de grafeno sobre PMMA formadas a partir de solução em acetona apresentou melhora na seletividade gasosa em ~10% comparado a membrana pura. A membrana de pura PMMA apresentou retenção salina completa em ensaio de osmose direta no tempo de 24 horas, indicando possibilidade de aplicação para processo de dessalinização. As medidas com a membrana composta apresentaram uma permeabilidade gasosas para CO_2 em GPU de $6,08 \times 10^{-2}$ representando uma diminuição de aproximadamente 81,9% quando comparada à membrana pura. Em relação ao N_2 , a permeabilidade foi de $0,9 \times 10^{-2}$ representando uma diminuição de 83,7%.

Palavras-chave: Grafeno CVD, dessalinização, processo de separação por membrana, membrana composta, tratamento de água.

ABSTRACT

In the current global scenario, the development of a process of desalination and purification of marine waters by membranes is a strategic factor to guarantee drinking water resources worldwide. In this context, the search for new materials has been one of the main focuses of the study of the membrane separation process. Among the recent advances in the development of new membrane systems for water desalination, one of the most promising technologies is the use of graphene-based membranes. Even with great interest and due to the recent nature, there are still few published experimental studies on the subject. There are also no studies in the literature using polymethylmethacrylate (PMMA) as porous support for graphene, and likewise, there are also few reports of the use of PMMA exclusively as a basis for the production of a porous membrane even without the use of nanoparticles. This dissertation aims to produce and characterize a membrane composed of graphene in a porous PMMA substrate. The experimental strategy consisted of the growth by chemical vapor deposition (CVD) of graphene monolayers, the formation of the PMMA porous membrane, by different systems, and subsequent wet transfer of graphene to the surface of the PMMA porous substrate. Characterization of the resulting membranes was carried out through contact angle, rheology of the matrix solution, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, spectroscopy/Raman map, permeation measurement in liquid and gas phase, in addition to salt retention test. The synthesized CVD graphene showed a predominance of monolayers and low defect density, indicating good quality, being the same application in the production process of the composite membrane. Membranes produced with PMMA solution with different solvents, dimethylformamide, acetone, and chlorobenzene, are possible to be formed through phase inversion. Membranes originated from the PMMA/Acetone solution showed dense morphology, gas selectivity (α_{N_2/CO_2} of 5.6), but fragile structure. Membranes originated from the PMMA/Chlorobenzene solution showed asymmetric structure and sponge-like morphology, preservation of the structural characteristic in a long time, gas selectivity (α_{N_2/CO_2} of 1.5) and characteristics suitable for application of the graphene layer. The transfer of graphene film to PMMA membranes proved to be feasible, thus producing membranes composed of graphene on the PMMA substrate. The membrane composed of graphene on PMMA formed from acetone solution showed an improvement in gas selectivity of ~10% compared to the pure membrane. The pure PMMA membrane showed complete saline retention in a 24-hour direct osmosis test, indicating the possibility of applying for the desalination process. The measurements with the composite membrane showed a gaseous permeability for CO_2 in GPU of 6.08×10^{-2} , representing a decrease of approximately 81.9% when compared to the pure membrane. Concerning N_2 , the permeability was 0.9×10^{-2} , representing a decrease of 83.7%.

Keywords: Graphene, desalination, membrane separation process, composite membrane, water production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do PMMA.....	25
Figura 2 - Processo de síntese do grafeno.	30
Figura 3 - Processo de produção de membranas compostas de grafeno.	35
Figura 4 - Representação do sistema de permeação de gases.	50
Figura 5 - Representação do sistema de permeação de osmose direta.	51
Figura 6 - Análise dos métodos de tratamento do Cu: a) Folha de Cu sem tratamento com HNO ₃ (à esquerda) e b) Folha de Cu submetido ao tratamento com HNO ₃ (à direita).....	54
Figura 7 - Análise dos métodos de remoção do Cu: a) Via corrosão química com persulfato de amônio e b) Via eletrólise.....	54
Figura 8 - Microscópio de força atômica da superfície do Si após transferência do grafeno.	55
Figura 9 - Microscopia ótica e mapa Raman do grafeno crescido em cobre: a) Microscopia ótica (Superior esquerda), b) Banda D (Superior direita), c) Banda 2D (Inferior esquerda) e d) Banda G (Inferior direita).....	57
Figura 10 - Membrana de PMMA_996kDa_DMF_20 imediatamente após a retirada do banho de imersão.	62
Figura 11 - Etapas da formação de filme de PMMA sobre grafeno por inversão de fase: a) Adição da solução, b) Espalhamento da solução, c) Imersão em água e d) Divisão das amostras.	63
Figura 12 - Filme de PMMA sobre grafeno/Cu após inversão de fase e exposição ao ar por 2 horas da solução PMMA_996kDa_DMF_15.	64
Figura 13 - MEV da seção transversal da membrana assimétrica de PMMA_996kDa_DMF_15: (a) à direita com magnitude de 2000x e (b) à direita com magnitude de 10000x.	66
Figura 14 - Comportamento global pseudoplástico das soluções de PMMA em acetona com concentração mássica de 10%, 12,5%, 15% e 20% a 25°C.	67
Figura 15 - Filme não coeso formado pela solução de PMMA_996kDa_AC_15 em <i>spin coater</i>	69
Figura 16 - MEV da seção transversal da membrana PMMA_996kDa_AC_15.	70
Figura 17 - Reologia das soluções de PMMA em clorobenzeno comparadas com a reologia das soluções de PMMA em acetona a 25 °C.	74

Figura 18 - Microscopia ótica do grafeno sobre placa de Si/SiO ₂ transferido utilizando solução de PMMA_996kDa_CB_6	75
Figura 19 - Traço de nuvens em sistema PMMA-Clorobenzeno-Etanol a 25°C e umidade relativa de 70%	77
Figura 20 - Membrana de PMMA formadas por solução em clorobenzeno e evaporação auxiliada por etanol.	78
Figura 21 - Microscopia ótica da superfície da membrana de PMMA_996 kDa_CB_6 com magnitude de 10x.	78
Figura 22 - Seção transversal da membrana de PMMA_495 kDa_CB_6 na escala 300µm (à esquerda) e escala 50 µm (à direita).	79
Figura 23 - Microscopia ótica de filme fino de grafeno/PMMA sobre lâmina de vidro.....	84
Figura 24 - Espectroscopia Raman de filme fino de grafeno sobre PMMA com banda D (1359 cm ⁻¹), banda G (1585 cm ⁻¹) e G' (2712 cm ⁻¹) característico do grafeno e 817 cm ⁻¹ e 2958 cm ⁻¹ característico do PMMA.....	85
Figura 25 - Captura do filme grafeno/PMMA com membrana: a) PMMA_996kDa_CB_6 (à esquerda) e b)PMMA_996kDa_Ac_15 (à direita).	87
Figura 26 - Membrana composta de filme de grafeno/PMMA: a) GRAFENO_PMMA_996kDa_CB_6 (à esquerda) e b) GRAFENO_PMMA_996kDa_Ac_15 (à direita).....	87
Figura 27 - Espectroscopia Raman da membrana composta GRAFENO_PMMA_996kDa_Ac_15.....	88
Figura 28 - Permeabilidade gasosa para membrana pura e composta a pressão de 2 bar e 25°C.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diâmetros cinéticos e relações dimensionais dos constituintes de um processo de separação por membrana de grafeno.	33
Tabela 2 - Composição da água do mar.	34
Tabela 3 - Aspectos relevantes e contribuições dos principais trabalhos experimentais sobre membrana de grafeno para dessalinização.	39
Tabela 4 - Ângulo de contato da superfície de Cu.	56
Tabela 5 - Permeabilidade membranas de PMMA_DMF	65
Tabela 6 - Ângulo de contato das membranas formadas a partir de solução PMMA_Ac.....	69
Tabela 7 - Perfil permeabilidade hidráulica das membranas de PMMA_996kDa_Ac	70
Tabela 8 - Perfil permeabilidade e seletividades gasosa para CO ₂ e N ₂ das membranas de PMMA_996kDa_Acetona	72
Tabela 9 - Permeabilidade gasosa da membrana PMMA_495kDa_CB_6.....	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Descrição das soluções utilizadas de PMMA.	46
Quadro 2 - Fatores e observações sobre variáveis do processo de formação da membranas a partir de soluções PMMA_CB por evaporação auxiliada.	80

LISTA DE SIGLAS

Ac	- Acetona
AFM	- Microscopia de força atômica
ALD	- Deposição de camada atômica
APCVD	- Deposição química de vapor a pressão atmosférica
ASTM	- American Society for Testing and Materials
CB	- Clorobenzeno
CTNano	- Centro de Tecnologia em Nanomateriais da UFMG
CVD	- Deposição química de vapor
DEQ	- Departamento de Engenharia Química
DMF	- Dimetilformamida
DMF	- N, N-dimetilformamida
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	- Termogravimetria derivada
EE	- Escola de Engenharia
GTMM	- Grupo de Transferência de Massa em Membranas
IDA	- Associação Internacional de Dessalinização
IEAT	- Instituto de Estudos Avançados Transdisciplinares da UFMG
LPCVD	- Deposição química de vapor a baixa pressão
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MM	- Massa molar
NF	- Nanofiltração
NMP	- N-metil-2-pirrolidona
NPG	- Grafeno nanoporoso
OI	- Osmose inversa
P	- Pressão
PDMS	- Polidimetilsiloxano
PMMA	- Polimetilmetacrilato
PPGEQ	- Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química
PS	- Poliestireno
PSF	- Polissulfona
PSM	- Processo de separação por membranas
PVDF	- Polifluoreto de vinilideno
TGA	- Análise termogravimétrica
THF	- Tetraidrofurano
TIF	- Técnica de inversão de fase
UF	- Ultrafiltração
UFMG	- Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{mássica,\%}$	Concentração mássica
FR	Fluxo recuperado
m_p	Massa de polímero
m_{solv}	Massa do solvente
m_{solv}	Massa do solvente
RR	Resistência recuperada
α	Seletividade

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	17
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVO	17
1.2 OBJETIVO	19
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	19
CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 TECNOLOGIAS DE DESSALINIZAÇÃO	21
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	22
2.3 OSMOSE INVERSA	23
2.4 METODO DE INVERSÃO DE FASE UMIDA	24
2.5 MEMBRANAS DE POLIMETILMETACRILATO	25
2.6 MEMBRANAS COMPOSTAS.....	27
2.7 GRAFENO: CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E SÍNTESES	28
2.8 MEMBRANAS DE GRAFENO CVD.....	30
2.9 MÉTODO DE TRANSFERÊNCIA E POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL.....	31
2.10 POROS CONTROLADOS ARTIFICIALMENTE	32
2.11 CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA E COMPOSIÇÃO SALINA	34
2.12 ESTADO-DA-ARTE.....	35
2.13 CONSIDERAÇÕES E PERSPECTIVAS.....	40
CAPÍTULO III- METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
3.1 MATERIAIS.....	42
3.1.1 Crescimento do grafeno	42
3.1.1.1 Reagente e substâncias	42
3.1.1.2 Reator.....	42
3.1.2 Preparo das membranas	42
3.1.2.1 Solventes e Não-Solventes	42
3.1.2.2 Polímeros.....	42
3.1.3 Caracterização e permeação	43
3.1.3.1 Sais.....	43
3.1.3.2 Gases.....	43
3.2 METODOLOGIAS.....	43
3.2.1 Produção do grafeno CVD	43
3.2.1.1 Tratamento do cobre.....	43

3.2.1.2 Síntese do grafeno CVD	43
3.2.1.3 Deposição de filmes poliméricos finos por <i>spin coating</i>	44
3.2.1.4 Remoção do catalisador.....	44
3.2.1.4 Transferência para placa de silício	45
3.2.2 Soluções poliméricas.....	45
3.2.2.1 Preparo das soluções poliméricas	45
3.2.2.2 Ensaio de reologia das soluções poliméricas.....	46
3.2.3 Preparo das membranas	46
3.2.3.1 Inversão de fase por precipitação em banho de imersão	46
3.2.3.2 Inversão de fase por evaporação auxiliada por não-solvente volátil.....	47
3.2.3.3 Preparo das membranas compostas	47
3.2.3 Caracterização	48
3.2.3.1 Microscopia ótica	48
3.2.3.2 Espectroscopia e mapa Raman	48
3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
3.2.3.4 Microscopia de força atômica (AFM)	49
3.2.3.5 Ângulo de contato.....	49
3.3.4 Medida de permeabilidade	49
3.3.4.1 Permeabilidade gasosa.....	49
3.3.4.2 Permeabilidade hidráulica	50
3.3.4 Sistema de osmose direta	51
CAPÍTULO IV – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO CRESCIDO POR CVD	52
4.1 INTRODUÇÃO.....	52
4.2 METODOLOGIA.....	53
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.3.1 Análise do pré-tratamento da superfície do catalisador	53
4.3.2 ANÁLISE DOS MÉTODOS DE REMOÇÃO DO CU	54
4.3.3 Análise do relevo do grafeno transferido para superfície do silício.....	55
4.3.4 Ângulo de contato do grafeno CVD	55
4.3.5 Mapa Raman.....	56
4.4 CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO	58
CAPÍTULO V – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PERFORMANCE DE MEMBRANAS DE PMMA	59

5.1 INTRODUÇÃO	59
5.2 METODOLOGIA	61
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.3.1 Síntese e caracterização de membranas de PMMA a partir de solução em DMF.....	61
5.3.1.1 Ensaio de formação de membranas de PMMA com DMF.....	61
5.3.1.2 Ensaio de formação de filme PMMA com DMF sobre grafeno	62
5.3.1.3 Permeabilidade hidráulica e morfologia das membranas PMMA_DMF	65
5.3.2 Síntese, caracterização e desempenho de membranas de PMMA a partir de solução em acetona	66
5.3.2.1 Análise reológica das soluções PMMA/Acetona	66
5.3.2.2 Ensaio de formação e conservação da membrana das membranas de PMMA_AC	68
5.3.2.3 Ensaio de formação de filme de PMMA_Ac sobre grafeno/Cu.....	68
5.3.2.4 Ângulo de contato das superfícies das membranas de PMMA_Ac.....	69
5.3.2.5 Formação de membranas assimétricas das membranas de PMMA_Ac	69
5.3.2.6 Permeabilidade hidráulica das membranas de PMMA_AC	70
5.3.2.7 Perfil de permeabilidade e seletividade gasosa das membranas de PMMA_AC	71
5.3.3 Formação e desempenho da membrana composta de grafeno sobre substrato de PMMA.	73
5.3.3.1 Análise reologia das soluções PMMA_Clorobenzeno	73
5.3.3.2 Formação de filme fino de PMMA_CB sobre grafeno/Cu e transferência de grafeno pela solução sintetizada.....	74
5.3.3.3 Ensaios iniciais de formação de membrana de PMMA em clorobenzeno	75
5.3.3.4 Formação de membranas assimétricas do tipo <i>sponge-like</i> a partir da inversão de fase por evaporação auxiliada.....	77
5.3.3.5 Permeabilidade e seletividade gasosa da membrana de PMMA_CB.....	80
5.3.4 Retenção Salina e ensaio de osmose direta.....	81
5.4 CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO	81
CAPÍTULO VI – FORMAÇÃO E DESEMPENHO DA MEMBRANA COMPOSTA DE GRAFENO SOBRE SUBSTRATO DE PMMA	83
6.1 INTRODUÇÃO	83
6.2 METODOLOGIA	83
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
6.3.1 Formação de filme fino de PMMA com grafeno CVD.....	84

6.3.2 Sobreposição do filme de PMMA com grafeno sobre substrato de PMMA	86
6.3.3 Análise da membrana composta por espectroscopia Raman	87
6.3.4 Perfil de permeabilidade e seletividade gasosas da membrana composta	88
6.4 CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO	90
CAPÍTULO VII – CONCLUSÃO	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICE	101

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVO

Um dos grandes problemas da humanidade sempre foi o acesso à água potável. Nas últimas décadas, este cenário agravou-se devido ao crescimento populacional, aumento da demanda de água para agricultura, desmatamentos descontrolados e mudanças climáticas. Ainda que 75% da superfície da Terra seja coberta por água, menos de 0,25% do total está acessível como água potável em lagos, rios ou represas (O'HERN *et al.*, 2012; SILVEIRA *et al.*, 2015). Como a água do mar representa 97% do total da água disponível no mundo, a dessalinização da água marinha torna-se alternativa importante para atender à crescente demanda por água potável (SILVEIRA *et al.*, 2015; JANG *et al.*, 2017).

Segundo a *International Desalination Association* (IDA, 2019), a capacidade mundial de dessalinização atingiu a produção de 122,32 milhões de metros cúbicos por dia. De acordo com Guo *et al.* (2020), no mundo, mais de 300 milhões de pessoas obtêm água potável a partir desse processo, sendo a tecnologia de dessalinização mais comum em regiões litorâneas e com escassez de água doce. Entre os principais países produtores de água dessalinizada estão a Arábia Saudita, os Estados Unidos, os Emirados Árabes, a Espanha e o Kuwait (KHAWAJI *et al.*, 2008; ANG *et al.*, 2015). A produção de água por dessalinização é inferior a 1% do total de água usada no mundo, porém os custos do processo de dessalinização vêm diminuindo e tornando-o mais competitivo economicamente em relação aos métodos convencionais de produção de água (BURN, 2015).

Atualmente, as duas principais tecnologias de dessalinização utilizadas no mundo em grande escala são a destilação e a dessalinização por membranas (SILVEIRA *et al.*, 2015). Dentre as técnicas de dessalinização por membranas, a osmose inversa oferece maior eficiência energética e capacidade de uso em escalas industriais. Porém, devido ao alto custo dessa água tratada e à baixa capacidade unitária, os processos atuais ainda não conseguem atender às demandas necessárias (O'HERN *et al.*, 2015). Um dos grandes desafios deste setor para aplicações industriais é desenvolver membranas que sejam igualmente seletivas e permeáveis, além de resistentes mecanicamente e quimicamente inertes. As membranas de nanofilme de grafeno estão entre as propostas mais promissoras relacionadas aos processos de separação por

membranas, em especial à dessalinização de água e tratamento de efluentes (O'HERN *et al.*, 2015).

Desde 2009, diversos pesquisadores vêm avaliando o grafeno como um material de membrana composta com foco na produção de monocamadas, sem defeitos ou com a minimização dos mesmos, além do desenvolvimento de métodos de criação de poros de tamanhos controlados em uma faixa adequada para dessalinização (0,4-10 nm) (MAHMOUD *et al.*, 2015). Estudos mostraram que as membranas compostas de grafeno com nanoporos artificiais têm grande potencial para nanofiltração e dessalinização de água do mar a partir da osmose inversa, separação de gás e passagem seletiva de íon (O'HERN *et al.*, 2012; COHEN-TANUGI *et al.*, 2016; JANG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018).

O grafeno além de oferecer estabilidade química, térmica e mecânica, flexibilidade e baixo potencial de incrustação, possui a espessura de um átomo minimizando assim a resistência ao fluxo. Essas características são ideais para fabricação de uma membrana de osmose inversa (OI) para a dessalinização de água, porém, para utilização do grafeno como uma membrana seletiva, ele deve ser transferido para um suporte poroso, como uma membrana polimérica, formando assim uma membrana composta. Neste cenário, devido à necessidade de um processo de dessalinização de baixo custo energético, alta seletividade e alto fluxo, as membranas anisotrópicas de grafeno são uma alternativa para uma nova geração de membranas com alta permeabilidade e economicamente viáveis para dessalinização de água (COHEN-TANUGI *et al.*, 2016; JANG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2018; O'HERN *et al.*, 2012).

O polimetilmetacrilato (PMMA) é o polímero mais utilizado na transferência via úmida de grafeno. Porém, nos trabalhos científicos até então relatados, após a transferência do grafeno para o substrato polimérico de interesse, o PMMA era totalmente lixiviado. Apesar da remoção do filme de PMMA após a transferência, de acordo com literatura, as membranas puras de PMMA são possíveis de serem formadas, em especial, pelo processo clássico de inversão de fase quanto por eletrofiliação. Ainda que o mesmo possua afinidade com o grafeno e seu uso na produção de membrana seja conhecido, em especiais como blendas, sua utilização como suporte ainda não havia sido relatado na literatura. Portanto, pesquisas com esse material continuam sendo relevantes em relação a obtenção de substratos poliméricos que atentam as características de afinidade com o grafeno nanofilme para formação de membranas seletivas. Logo, o ponto motivacional para realização deste trabalho foi o

desenvolvimento de uma membrana exclusivamente de PMMA para utilização como suporte de grafeno para dessalinização e purificação.

1.2 OBJETIVO

Essa dissertação teve como **objetivo geral** desenvolver e caracterizar uma membrana composta de filme grafeno, crescido por processo de deposição química a vapor (CVD), em suporte polimérico poroso de PMMA visando à aplicação em processo de dessalinização e purificação de água. Para tal, os **objetivos específicos** foram:

- Crescer nanofilmes de grafeno monocamada através da técnica de CVD;
- Produzir e caracterizar microestruturas porosas de PMMA sintetizadas através das técnicas de inversão de fase, além de investigar metodologias de formação de membranas planas de PMMA em diferentes condições de síntese para obter informações em relação aos mecanismos envolvidos em sua formação, possibilitar o controle da morfologia e suas implicações nas propriedades de transporte, fluxo e seletividade;
- Transferir monocamadas de grafeno para as membranas de PMMA e avaliá-los quanto à qualidade;
- Caracterizar as membranas de grafeno em suporte de PMMA por permeação;
- Caracterizar através de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e espectroscopia Raman, o grafeno fixado em cobre e em placa de SiO₂, assim como a morfologia das membranas exclusivamente de PMMA e as compostas de grafeno.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada em sete capítulos. Neste primeiro capítulo é feita uma contextualização da pesquisa, apresentado o objetivo geral e os objetivos específicos, e informado a estruturação do documento.

No segundo capítulo é apresentada a fundamentação teórica relacionadas aos processos de separação por membranas (PSM), com ênfase no processo de dessalinização por osmose inversa. Além disso, é apresentada o estado-da-arte do

processo de dessalinização utilizando grafeno CVD. Em ambos, realizou-se uma revisão bibliográfica a fim de apresentar os fundamentos tecnológicos e científicos, bem como as características, limitações e desafios para consolidações das membranas compostas de grafeno em substrato polimérico.

No terceiro capítulo são descritas as metodologias que foram empregadas ao longo do trabalho.

Nos capítulos IV, V e VI são abordados os resultados dessa dissertação, subdivididos para melhor entendimento da pesquisa. No capítulo IV, é abordada a síntese e caracterização do grafeno produzido via CVD. No capítulo V são apresentados os resultados de cada conjunto de membranas de PMMA produzidos a partir da solução polimérica com diferentes solventes: acetona, dimetilformamida e clorobenzeno. No Capítulo VI são apresentados os dados de produção e caracterização da membrana composta.

Por fim, no Capítulo VII, são apresentadas as principais conclusões deste estudo e as sugestões e implicações para trabalhos futuros. Na sequência, são descritas as referências bibliográficas utilizadas nesta dissertação, seguidas dos apêndices e anexos.

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e no Laboratório de Polímeros do CTNano-UFMG e está inserida na linha de pesquisa de Tecnologias Limpas, Materiais e Nanotecnologia do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFMG.

O grupo de pesquisa de Transferência de Massa em Membranas da Escola de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais conta com a experiência de um trabalho anterior correlacionado, o qual comprovou o potencial de separação de uma membrana composta por grafeno e polidimetilsiloxano para separação de CO₂ e N₂ (PARAENSE *et al.*, 2017). O grupo conta também com suporte e parceria do CTNano, um centro de tecnologia especializado em nanomateriais de referência nacional.

CAPÍTULO II - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentadas as fundamentações teóricas relacionadas aos processos de separação por membranas (PSM), com ênfase no processo de dessalinização por osmose inversa. Além disso, é apresentada a revisão bibliográfica com o estado-da-arte do processo de dessalinização e tratamento de água utilizando grafeno CVD e sua aplicação.

2.1 TECNOLOGIAS DE DESSALINIZAÇÃO

As tecnologias envolvidas no processo de dessalinização possibilitaram o aumento de fontes alternativas de água doce no mundo. Elas consistem na remoção ou diminuição da concentração de sais e contaminantes dissolvidos em águas salobras ou marinhas a valores que possibilitam a sua utilização em diversas aplicações, tanto para o consumo humano, como na área industrial e agricultura (ANG *et al.*, 2015).

De forma geral, os processos de dessalinização baseiam-se no fornecimento de energia na forma de calor, pressão ou eletricidade a uma corrente de água salina que é alimentada no início do processo, gerando duas correntes: uma corrente dessalinizada de água doce de baixa concentração de sais dissolvidos e uma outra concentrada em sais, denominada de salmoura (KHAWAJI *et al.*, 2008).

Há dois tipos principais de processos de dessalinização: os processos térmicos e os processos de separação por membranas (PSM). Em síntese, os processos térmicos baseiam-se na mudança de estado da água. Como principais processos térmicos para dessalinização, Younos e Tulou (2005) apresentam a destilação multiestágios (MSF), a destilação multiefeitos (MED), a destilação por compressão de vapor (VCD) e a destilação solar (SD). Em relação às principais tecnologias para a dessalinização por PSM, Younos e Tulou (2005) apresentam a osmose inversa (OI), a eletrodialise (ED) e a eletrodialise inversa (EDI). Há também outros processos menos comuns utilizando membranas, porém importantes, como a osmose direta (OD). A escolha entre processos térmicos ou por membranas é influenciada pela demanda de energia, custos, volume de água a ser produzido e a composição da água a ser tratada, sendo essa última o fator mais crítico (BURN, 2015).

Até a década de 80, a dessalinização térmica, que já estava consolidada, dominava o mercado industrial. Somente nas últimas décadas, com o aperfeiçoamento na tecnologia de membranas, os processos de dessalinização utilizando-as ganharam destaque (HENTHORNE, 2009). Atualmente, estes processos de dessalinização com

membranas de águas salobras e salgadas apresentam vantagens em comparação aos processos térmicos quanto à simplicidade de operação, possibilidade de combinação a outros processos, operação em regime contínuo, não necessidade de adição de produtos químicos e menor consumo de energia (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006). Nos processos de separação por membranas (PSM), a dessalinização é realizada utilizando membranas sintéticas densas semipermeáveis que têm a capacidade de reter os sais dissolvidos (MCCUTCHEON e ELIMELECH, 2006). Industrialmente, a MSF e OI são as duas tecnologias mais importantes, porém, destacam-se também os processos MED e ED (KIM *et al.*, 2009).

2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Os PSM vêm ganhando destaque quando comparados a outras tecnologias que envolvem processos de separação. A partir de investimentos em pesquisa e desenvolvimento, os avanços tecnológicos tornaram os processos de separação com membranas aplicáveis em diversas áreas (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2006). Os primeiros estudos sistemáticos relacionados às membranas datam do século XVIII, porém a primeira aplicação significativa se deu somente após a segunda guerra mundial em 1945, com o desenvolvimento de filtros para a produção de água potável (BAKER, 2004). Somente na década de 60 houve um aumento nas pesquisas dos PSM com desenvolvimento de membranas assimétricas por Loeb e Sourirajam (1962), porém essas eram considerados pouco competitivos e menos eficientes.

Segundo Mulder (1996), a membrana pode ser definida como uma barreira seletiva que separa duas fases, permitindo a passagem de alguns componentes de uma mistura, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas. Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz, sendo essa um gradiente de concentração, de potencial elétrico ou de pressão (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas densas e as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas). Membranas simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, entre 10 a 200 μm , sendo que a resistência à transferência de massa é determinada pela espessura total da mesma, ou seja, quanto menor a espessura da membrana, maior a taxa de permeação (BAKER, 2012; MULDER, 1996). As membranas assimétricas, ou anisotrópicas,

possuem uma camada externa densa, mais fechada, com espessura na faixa de 0,1 a 0,5 μm . Essa camada, também chamada de pele, é suportada por uma subcamada de estrutura porosa mais aberta, com espessura na faixa aproximada de 50 a 150 μm , que oferece menor resistência a passagem do permeado (MULDER, 1996).

Uma membrana ideal apresenta altos fluxos, alta seletividade, tolerância a oxidantes como cloro, resistência ao ataque biológico, baixa aderência, elevada resistência mecânica, estabilidade térmica e química e baixo custo de operação e aquisição (MULDER, 1996; HABERT *et al.*, 2005; MALDONADO, 1991).

2.3 OSMOSE INVERSA

Osmose é o processo em que a água, ou solvente, passa de uma solução menos concentrada para uma solução mais concentrada através de uma membrana semipermeável devido à uma diferença de potencial químico do solvente nas duas soluções. Esta diferença de potencial químico gera um fluxo de solvente através desta membrana da solução mais diluída para a mais concentrada, e este fluxo continua até que não haja essa diferença, atingindo assim o equilíbrio osmótico. Por outro lado, a osmose inversa (OI) é o processo no qual o fluxo de solvente é invertido pela aplicação de uma diferença de pressão, superior à pressão osmótica, que é diretamente proporcional à concentração de sais na água alimentada (BAKER, 2004).

No geral, a OI tem como principais vantagens o baixo consumo energético e o baixo custo de investimento inicial e de operação, formado por equipamentos modulares e compactos necessitando de pequenos espaços. Apesar dos consideráveis avanços nas últimas décadas, as atuais membranas de OI não oferecem os níveis desejados de permeabilidade, além de propensão a incrustações (KAFIAH *et al.*, 2016; BAKER, 2004). A espessura da camada ativa das membranas poliméricas de última geração pode limitar a permeabilidade, enquanto a incrustação causa um declínio adicional do fluxo com o tempo e também diminui a capacidade de rejeição de sal da membrana (SHANNON *et al.*, 2008).

Destacam-se como os principais polímeros utilizados na produção de membranas para dessalinização e purificação de água: a poliamida, a polissulfona e o acetato de celulose.

A relação de proporcionalidade estabelecida entre o fluxo permeado e a força motriz, no caso da OI é dada pela Equação 1 (MULDER, 1996):

$$J = L_p (\Delta p - \Delta \pi) \quad (1)$$

onde:

J = fluxo permeado;

L_p = permeabilidade hidráulica ou permeabilidade de água da membrana;

Δp = diferença de pressão entre os dois lados da membrana;

$\Delta \pi$ = a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana.

A capacidade seletiva das membranas de OI pode ser avaliada através da rejeição ao soluto Rej (%), dada pela Equação 2 (Mulder, 1996):

$$Rej (\%) = \left[\frac{C_o - C_p}{C_o} \right] \times 100 \quad (2)$$

onde:

Rej (%) = Coeficiente de rejeição;

C_o = concentração do soluto na alimentação;

C_p = concentração do soluto no permeado.

2.4 METODO DE INVERSÃO DE FASE UMIDA

O método de inversão de fase úmida é a técnica mais utilizada para a preparação de membranas assimétricas. De modo geral, a técnica de inversão de fase (TIF) consiste na passagem, de forma controlada, do polímero em fase líquida para a fase sólida, causada por uma desestabilização termodinâmica da solução polimérica, que induz a separação em, no mínimo, duas fases líquidas de diferentes concentrações uma rica e outra pobre em polímero. A fase rica em polímero dá origem à estrutura da membrana, enquanto a fase pobre origina os poros. A desestabilização pode ocorrer por evaporação do solvente, adição de um não-solvente para o polímero ou mudança de temperatura da solução. Entender o mecanismo de formação de membrana é essencial para o desenvolvimento de estruturas assimétricas. Essas estruturas estão fortemente relacionadas com a história de composição da solução polimérica durante o processo (BAKER, 2012; MULDER, 1996).

(FIRMÁN *et al.*, 2015), entre outros, voltados principalmente para aplicações biomédicas e em diálise (OSHIHARA, 2017). Anteriormente, as membranas exclusivamente de PMMA apresentavam fragilidade da estrutura nos filmes que se quebravam ou trincavam após determinado tempo de secagem ao ar livre. Tal fato também foi relatado por Cheng *et al.* (2006). Segundo estes pesquisadores, este fato impossibilitou a sua utilização direta nos processos de separação por membranas, apesar da possibilidade de formação de uma estrutura assimétrica.

Em outro ponto, há na literatura relatos da utilização de PMMA como material exclusivo para produção de membranas. Como ponto importante, esses trabalhos demonstraram que membranas seletivas de PMMA são possíveis de serem formadas a partir das técnicas de inversão de fase.

Cheng *et al.* (1996) demonstraram que as membranas assimétricas de PMMA de massa molar de 140.000 g/mol para aplicação em separações gasosas puderam ser formadas pelo método de inversão de fase úmida. Relataram que o fluxo de gás das membranas, preparadas pelo método de inversão de fase úmida, foi superior ao das membranas preparadas pelo método a seco. Ainda, observaram que diferentes estruturas de membrana podiam ser obtidas usando diferentes pares de solvente e não-solvente e determinaram o diagrama de fases ternário para cada sistema. Além disso, estudaram os efeitos do solvente e do não-solvente na morfologia da membrana e no fluxo de gás. Observaram que a seletividade do gás da membrana de PMMA era modificada pela adição de solvente no banho de imersão, e que o fluxo de gás podia ser melhorado pela adição de não-solvente na solução polimérica (CHENG *et al.*, 1996).

Fung-Ching *et al.* (1997) investigaram a influência do surfactante Tween 80 na formação de membranas de PMMA (140.000 g/mol). O processo de inversão de fase úmida teve PMMA como polímero, acetona como solvente e água como não-solvente, resultou em uma membrana com estrutura *sponge-like* (em português, tipo esponja) densa. Os autores propuseram um mecanismo para descrever o papel dos surfactantes na formação de macrovazios: a adição de surfactantes apropriados aumenta a afinidade entre o solvente e o não-solvente, resultando num desvio da separação lenta para a separação instantânea, induzindo a formação de macrovazios. A adição de não-solventes e surfactantes na solução de fundição tiveram efeitos diferentes e a afinidade do surfactante foi decisivo para o aumento da formação de macrovazios (FUNG-CHING *et al.*, 1997).

Lai *et al.* (1999) investigaram a formação de macrovazios na formação de membranas assimétricas por inversão em dois sistemas: PMMA/NMP/água e PMMA/acetona-Tween80/água. No primeiro sistema, utilizou-se uma solução de PMMA em NMP com concentração volumétrica de 12,5% à temperatura ambiente. No segundo, o solvente utilizado foi uma solução volumétrica em 18% de Tween 80 em acetona, e a concentração de PMMA na solução de moldagem foi mantida a 12,5% em volume. Observaram que, embora as macroestruturas das membranas moldadas pelos dois sistemas fossem semelhantes, as microestruturas formadas eram diferentes, indicando que o aditivo influenciava nas características da membrana (LAI *et al.*, 1999).

Ruaan *et al.* (2001) avaliaram o tamanho do nódulo na superfície das membranas de PMMA. Os autores produziram membranas por inversão de fase e investigaram os efeitos da concentração mássica de PMMA em NMP (12, 15, 18%), da massa molar do polímero (33, 140 e 314 kDa), da temperatura de fundição (10, 50 ou 90°C), do potencial de solvatação do solvente e da concentração de aditivos na solução. Entre os principais pontos, verificaram que o aumento da concentração de polímero e da massa molar aumentava o tamanho do nódulo superficial (RUAAN *et al.*, 2001).

2.6 MEMBRANAS COMPOSTAS

As membranas compostas são caracterizadas pela sobreposição de uma camada seletiva sobre um suporte poroso, tornando-a mecanicamente mais estável, sendo o material ou composição do filme diferente do suporte. A camada seletiva tem a função central da membrana, já o suporte poroso tem como função principal oferecer resistência mecânica, portanto, o suporte deve ter alta porosidade e baixa resistência à transferência de massa, além disso o material do suporte deve ser barato e fácil de processar (DAI *et al.*, 2016). Em alguns casos, há também adição de uma camada protetora acima da camada seletiva com o objetivo de proteger a membrana durante o manuseio e fabricação em módulos (JENKINS e TANNER, 1998; DAI *et al.*, 2016).

A primeira membrana comercial composta, também conhecida como membrana de terceira geração, surgiu na década de 70 para utilização como OI a partir do aperfeiçoamento das membranas assimétricas. As membranas assimétricas compostas formadas por poliamida e sustentada em uma camada de polissulfona são conhecidas como TFC (do inglês, *Thin Film Composite*). As TFCs, na geometria espiral, são as mais utilizadas nos sistemas de OI devido à grande permeação de água e maior rejeição

de sais, quando comparadas às membranas de acetato de celulose (BYRNE, 2002). Elas possuem estabilidade química e podem ser operadas em ampla faixa de pH entre 2 e 11, porém podem ser degradadas por agentes oxidantes, como, por exemplo, o cloro livre, mesmo em baixíssimas concentrações ($< 0,1$ ppm) (HABERT *et al.*, 2005). Essas membranas típicas, testadas com soluções a 3,5% em NaCl, possuem rejeição salina de 99,5% e permeabilidade hidráulica em torno de 1 a 2 L.m.⁻².h⁻¹.bar⁻¹ (HABERT *et al.*, 2005; BYRNE, 2002).

2.7 GRAFENO: CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E SÍNTESES

O grafeno é um alótropo do carbono em configuração planar bidimensional (2D) e espessura monoatômica, formado exclusivamente por átomos de carbono ligados covalentemente com ligações híbridas sp² em uma rede cristalina hexagonal (Novoselov *et al.*, 2004). Possui uma área superficial específica teórica de 2630 m²/g (Zhu *et al.*, 2010). O termo grafeno foi usado pela primeira vez em 1987, entretanto, o conceito teórico já tinha sido previsto em 1947, sendo que sua definição oficial veio a ocorrer em 1994 pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Apenas recentemente, em 2004, sua comprovação experimental foi realizada, quando os pesquisadores André K. Geim e Konstantin Novoselov do Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester conseguiram isolá-lo pela primeira vez em sua forma bidimensional independente a partir da técnica de esfoliação do grafite usando fita adesiva (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Por esse feito, os mesmos ganharam, em 2010, o Prêmio Nobel de Física.

Devido às propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, entre outras, o grafeno vem se destacando em diversas aplicações como um potencial material para diversas aplicações. As ligações sp² e a configuração eletrônica são os fatores responsáveis pela grande resistência mecânica e alta flexibilidade (NOVOSELOV, 2007; GEIM, 2009).

A partir de sua descoberta, muitas aplicações para o grafeno foram propostas, desde áreas de ciência pura à engenharia aplicada, tais como aplicações na área de eletrônicos (RAMOS *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2019) até a indústria de processo de separação, por exemplo de gás (PARAENSE *et al.*, 2017). Os avanços nas tecnologias de fabricação de grafeno, impulsionados em parte pela demanda por aplicações eletrônicas e afins, serão os grandes responsáveis para a produção de membranas de

grafeno de alta qualidade e de alto desempenho nas próximas décadas, principalmente em processo de separação por membranas para dessalinização.

O grafeno pode ser obtido por quatro rotas principais. A primeira é o método de esfoliação mecânica do grafite de alta pureza, neste processo o grafite é esfoliado utilizando fita adesiva e em seguida o grafeno é transferido para um substrato de interesse (WHITENER e SHEEHAN, 2014). Este método pioneiro e muito utilizado produz camadas de grafeno planas com baixa densidade de defeitos estruturais, porém tem como desvantagem a obtenção aleatória e em pouca quantidade, impossibilitando a reprodutibilidade em escala industrial. A segunda é o crescimento de grafeno epitaxial por sublimação sobre substratos de carbeto de silício (SiC) de alta pureza (MATTEVI *et al.*, 2011). Este método produz filmes contínuos de grafeno com alta qualidade e sem defeitos, porém os tamanhos do grafeno são limitados pela estrutura morfologia dos cristais de carbeto de silício. A terceira rota é o método químico que consiste na esfoliação química do grafite. Nesse processo, o GO é esfoliado, produzindo folhas de óxido de grafeno, e este, por sua vez é reduzido, para formar folhas de grafeno. Entretanto, o método de esfoliação química pode criar excessivos defeitos nas folhas de grafeno (MATTEVI *et al.*, 2011). E, por fim, a quarta e principal rota é a produção de deposição de vapor químico de grafeno, CVD do inglês *chemical vapour deposition*. Ela é a principal rota para produção de grafeno em áreas relativamente grandes, ou seja, escala de centímetros quadrados (FRANK *et al.*, 2014; NOVOSELOV, 2012). O método CVD permite maior reprodutibilidade e maior área útil quando comparado a outros processos. A técnica CVD consiste em uma decomposição catalítica heterogênea (Figura 2) a alta temperatura de um precursor de hidrocarboneto (por exemplo, metano) em um metal de transição (por exemplo, Cu e Ni), que atua tanto como catalisador quanto como substrato de deposição (DENG *et al.*, 2019; Hu *et al.*, 2017).

No processo CVD, gases inertes e um hidrocarboneto são introduzidos no sistema de reação; a partir da difusão dos gases até a superfície do catalisador, o hidrocarboneto é adsorvido na superfície de reação; ocorrendo a dessorção do hidrogênio e a saturação do carbono formando o grafeno. De acordo com a pressão, o processo CVD pode ser classificado em reatores CVD de pressão atmosférica (APCVD) e reatores CVD de baixa pressão (LPCVD) (DENG *et al.*, 2019).

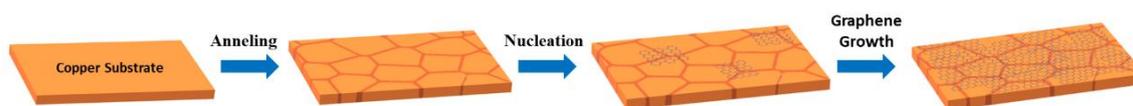


Figura 2 - Processo de síntese do grafeno.

Fonte: elaborado pelos autores.

O interesse no grafeno CVD é alimentado pela perspectiva de produzir materiais economicamente viáveis e de alta qualidade. Cunha *et al.* (2014) estudaram a formação de grafeno CVD a baixíssima pressão, com foco na caracterização de domínios de grafeno isolados crescidos a diferentes temperaturas, e mostraram que o crescimento do grafeno em alta temperatura (1000°C) e baixa pressão (~10 militorr) é fortemente influenciado pelo rearranjo dos átomos da superfície do cobre. Ramos *et al.* (2016) investigaram a influência do hidrogênio utilizado durante o tratamento térmico de substratos de cobre no crescimento do grafeno.

Até o momento, não há, comercialmente, a produção de grafeno em escala industrial e grande área, uma vez que o grafeno desenvolvido em CVD, ainda possui defeitos de vacância intrínseca, limites de grãos e rugas que limitam sua aplicabilidade. Apesar desses avanços em relação à produção sintética de grafeno de alta qualidade, melhorias no processo ainda são necessárias para produção de grandes filmes homogêneos (DENG *et al.*, 2019; KAZEMI *et al.*, 2018; RAMOS *et al.*, 2016).

As principais barreiras atuais que devem ser transpostas para aplicação desses processos são: aumento da área produzida de grafeno e bloqueio e/ou minimização dos defeitos intrínsecos e extrínsecos produzidos durante a etapa de crescimentos e transferências, respectivamente (KIDAMBI *et al.*, 2017, O'HERN *et al.*, 2012).

2.8 MEMBRANAS DE GRAFENO CVD

O conceito de membranas a base de grafeno para tratamento de água foi apresentado pela primeira vez em 2012 por Cohen-Tanugi e Grossman (2012), a partir de simulações computacionais. Ainda que o grafeno tenha as características ideais para uma membrana (O'HERN *et al.*, 2015), para que possa ser utilizado como uma membrana seletiva, ele deve ser transferido para um suporte poroso, por exemplo, uma membrana polimérica formando assim uma membrana composta. Essa associação se comporta idealmente como as membranas anisotrópicas de Loeb-Sourirajan, ou seja, uma camada fina com pequenos poros e sem descontinuidade, no caso, a camada de

grafeno, sobreposta em outra camada mais espessa com função de suporte, no caso, a membrana polimérica. Assim, esta membrana composta de grafeno e polímero resulta em um sistema de baixa resistência ao fluxo, dada a espessura atômica, e de maior seletividade, devido ao controle do tamanho e da quantidade de poros (LI *et al.*, 2018; SURWADE *et al.*, 2015).

De fato, uma monocamada de grafeno, em condições ideais, ou seja, livre de defeitos, com rede cristalina com nanoporos de 0,34 nm, é impermeável (BERRY, 2013; CELEBI *et al.*, 2014). Bunch *et al.* (2008) demonstraram pela primeira vez que uma monocamada de grafeno sem defeitos é impermeável até mesmo ao átomo do gás hélio. Porém, devido à presença de defeitos intrínsecos ao processo de formação e a criação de poros de tamanho controlado, torna-se possível a difusão de moléculas de gás, água, sais e macromoléculas através da monocamada (YOO *et al.*, 2005; PARAENSE *et al.*, 2017; O'HERN *et al.*, 2015).

Para Cohen-Tanugi e Grossman (2015), as membranas de grafeno mostram-se mais adequadas para processo de dessalinização em relação às membranas convencionais de poliamida do tipo TFC utilizadas atualmente. Segundo O'Hern *et al.* (2012), elas têm potencial para superar as membranas existentes nas aplicações para dessalinização de água, biofiltração e separações de gás. Em adição, para Jang *et al.* (2017), o grafeno tem potencial para superar o limite entre permeabilidade, seletividade e vulnerabilidade ao cloro, que são os principais desafios das atuais membranas de OI e nanofiltração. Por todas essas características, as membranas anisotrópicas de grafeno mostram-se como excelente candidatas à material base para as próximas gerações de membranas de purificação de água (JANG *et al.*, 2017).

2.9 MÉTODO DE TRANSFERÊNCIA E POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL

Atualmente, para produção de membranas, o procedimento de transferência mais utilizado é o método por via úmida auxiliado por PMMA proposto por O'Hern *et al.* (2012), adaptação do método de transferência direta de grafeno desenvolvido por Regan *et al.* (KAFIAH *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2018; REGAN *et al.*, 2010). Em resumo, ele consiste na utilização de polímeros como fixador do grafeno e posterior corrosão do filme de cobre (O'HERN *et al.*, 2012). Uma das dificuldades em relação às membranas de grafeno CVD é a sua transferência do substrato para o material de suporte alvo, pois essa transferência, por via úmida e assistida por polímeros, tem características

indesejadas e intrínsecas ao processo como defeitos, buracos e rasgos, limitando esta produção em escala industrial (KAZEMI *et al.*, 2018).

O'Hern *et al.* (2012) determinaram que os três principais fatores que influenciam a qualidade da transferência são: a hidrofobicidade do substrato, a rugosidade da superfície do cobre e o tipo de decapante usado para remover o cobre. Poros menores, baixa rugosidade superficial e alta hidrofobicidade favorecem a transferência suave e aderente da monocamada de grafeno ao suporte (KAFIAH *et al.*, 2016; MARTINS *et al.*, 2013). Os principais estudos experimentais utilizaram suportes específicos, como membranas poliméricas de policarbonato, de polipropileno, de fluoreto de polivinilideno e suportes de silício microfabricados com baixa porosidade (KAFIAH *et al.*, 2016; KAZEMI *et al.*, 2018; O'HERN *et al.*, 2015). Um suporte ideal limitará o vazamento de íons sem afetar desfavoravelmente a permeabilidade. Nas regiões de defeitos, além do aumento da resistência mecânica, o suporte contribui positivamente para obtenção de uma alta seletividade (KAZEMI *et al.*, 2018).

Apesar dos avanços na otimização da produção do grafeno, ainda não foi possível a eliminação completa dos defeitos intrínsecos e extrínsecos. Portanto, vedar ou reduzir a permeação molecular através de defeitos é essencial para o preparo de uma membrana impermeável composta de grafeno/polímero, antes da introdução de poros de diâmetro controlável, convertendo-a em uma membrana de separação possível em nível molecular (O'HERN *et al.*, 2015).

A polimerização interfacial é um dos métodos propostos para selar estes defeitos (KAFIAH *et al.*, 2016). Um dos principais processos de polimerização interfacial utiliza o Nylon 6,6 para selar grandes defeitos. Ele explora a impermeabilidade do grafeno para bloquear uma reação de policondensação entre dois monômeros introduzidos em ambos os lados da membrana (KAZEMI *et al.*, 2018; O'HERN *et al.*, 2015). Outra abordagem seria a sobreposição de multicamadas de grafeno para minimizar esses vazamentos (O'Hern *et al.*, 2015).

2.10 POROS CONTROLADOS ARTIFICIALMENTE

Como já dito, uma monocamada de grafeno ideal é impermeável a qualquer espécie iônica e molecular. Mas defeitos intrínsecos do processo de crescimento e defeitos extrínsecos da transferência de grafeno formam caminhos não controlados de vazamento (KAFIAH *et al.*, 2016; O'HERN *et al.*, 2015). Logo após apropriada

vedação, criam-se poros controlados em nanoescala, resultando em uma membrana de separação efetiva (SURWADE *et al.*, 2015).

Assim, a introdução de poros de tamanho controlado é um processo necessário para a fabricação de membranas de grafeno semipermeáveis. O controle do tamanho e da densidade dos poros na faixa nanométrica ou subnanométrica é crítico para a função das membranas nanoporosas de grafeno, e deve ser preciso para permitir a passagem das moléculas de água, enquanto retém outras moléculas e íons (Jang *et al.*, 2017). A Tabela 1 apresenta a relação dos diâmetros dos elementos envolvidos no processo de separação.

Tabela 1- Diâmetros cinéticos e relações dimensionais dos constituintes de um processo de separação por membrana de grafeno.

Elemento	Diâmetro (nm)	Referência
Poros naturais do grafeno	0,34	(JIANG <i>et al.</i> , 2009)
Poros artificiais do grafeno	0,4-1,0	(MAHMOUD <i>et al.</i> , 2015)
Água	0,3	(HOLT <i>et al.</i> , 2006)
NaCl	0,716	(O'HERN <i>et al.</i> , 2015)
MgSO ₄	0,86	(O'HERN <i>et al.</i> , 2015)
KCl	0,66	(KIDAMBI <i>et al.</i> , 2017)
H ₂	0,26	(FREEMAN <i>et al.</i> , 2006)
He	0,289	(FREEMAN <i>et al.</i> , 2006)
CO ₂	0,33	(FREEMAN <i>et al.</i> , 2006)
O ₂	0,346	(FREEMAN <i>et al.</i> , 2006)
N ₂	0,364	(FREEMAN <i>et al.</i> , 2006)
CH ₄	0,380	(FREEMAN <i>et al.</i> , 2006)

Fonte: elaborado pelos autores.

Entretanto, o transporte de massa na estrutura dos poros nessa membrana monoatômica é pouco compreendido (JANG *et al.*, 2017). Além do tamanho do poro, a eficiência da membrana também é influenciada por seus grupos funcionais e carga. Sabe-se que a funcionalização dos poros desempenha um papel importante na rejeição de sais e na permeabilidade à água da monocamada de grafeno, pois a presença de grupos carregados na superfície da membrana pode aumentar o fluxo de água (Cohen-Tanugi *et al.*, 2012), com exceção de soluções de alta força iônica, como por exemplo a água do mar, que suprime as interações eletrostáticas entre os poros e íons, devido às fortes interações íon-dipolo (COHEN-TANUGI *et al.*, 2012).

Vários estudos procuraram entender essa relação entre a inserção de poros controlados, as distribuições de tamanho de poros resultantes e o consequente transporte

de água e soluto (JANG *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2013; BOUTILIER *et al.*, 2014). Os principais métodos relatados para criação de nanoporos em grafeno para aplicações de dessalinização são: bombardeamento iônico, corrosão oxidativa induzida por ultravioleta, exposição a feixes de elétrons e/ou feixes de íons e gravação por plasma de oxigênio (ANAND *et al.*, 2018; KIDAMBI *et al.*, 2017; O'HERN *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017; QIN *et al.*, 2017).

No entanto, a capacidade de inserção controlada de poros com tamanho, forma e distribuição apropriados; a capacidade de inserir poros com mínima deformação plástica, preservando as propriedades mecânicas; e a capacidade de criar nanoporos de grandes áreas seletiva ainda são desafios tecnológicos (ANAND *et al.*, 2018).

2.11 CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA E COMPOSIÇÃO SALINA

O CONAMA, Resolução nº 357 de 2005, classifica em água doce, água com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰ (0,05%) água salobra, com salinidade entre 0,5‰ (0,05%) e 30‰ (3%) e água salina, salinidade igual ou superior a 30‰ (3%). Assim, a água do mar é considerada uma água salina pois sua concentração média é de 35 gramas de sal por litro de água. A norma ASTM D1141-98 estabelece as seguintes composições da água do mar como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2- Composição da água do mar.

Sais	Concentração g/L
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,2
CaCl ₂	4,09
KCl	1,16
NaHCO ₃	0,695
KBr	0,201
H ₃ BO ₃	0,101
SrCl ₂	0,027
NaF	0,003
Ba(NO ₃) ₂	0,0000994
Mn(NO ₂) ₂	0,000034
Cu(NO ₃) ₂	0,0000308
Zn(NO ₃) ₂	0,0000096
Pb(NO ₃) ₂	0,0000066
AgNO ₃	0,00000049
Total	36,00718089

Fonte: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1141-98 (2013)

2.12 ESTADO-DA-ARTE

Neste tópico é abordado o estado-da-arte dos principais trabalhos experimentais sobre dessalinização utilizando membranas de grafeno crescidos por CVD em suporte polimérico. Para o levantamento, seleção e análise realizados neste estudo, foi elaborada uma Revisão Sistemática da Literatura (RSL) seguindo a metodologia descrita no APÊNDICE A. Uma rota sintetizada do processo de produção de uma membrana é ilustrada na Figura 3 apresentada a seguir:

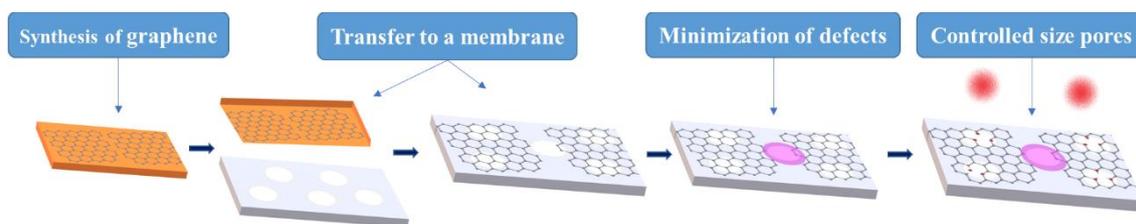


Figura 3 - Processo de produção de membranas compostas de grafeno.

Fonte: elaborado pelos autores.

O'Hern *et al.* (2012) relataram o desenvolvimento do processo de produção de membranas compostas de grafeno com áreas de 25 mm² fabricadas por transferência de monocamada de grafeno CVD para um substrato de policarbonato poroso (PCTE). Através da medição do transporte difusivo e da microscopia eletrônica de transmissão e por varredura, relataram que o grafeno continha uma baixa quantidade de poros intrínsecos, entre 1 a 15 nm, que permitem o transporte seletivo de moléculas. Os resultados apresentados pelos autores demonstram que foi possível realizar o transporte molecular seletivo através de áreas macroscópicas de folhas únicas de grafeno. Este artigo é o primeiro relato de considerável apreciação publicado em periódico científico que apresenta procedimentos experimentais e resultados de separação prática utilizando o potencial do grafeno como uma membrana seletiva (O'HERN *et al.*, 2012).

Em outro trabalho, O'Hern *et al.* (2015) estudaram a nanofiltração de sais e pequenas moléculas em membranas de monocamada de grafeno de escala centimétrica com selagem de defeitos. Para fabricar uma membrana de grafeno, transferiram-no, já crescido em folha de cobre, por deposição química de vapor a baixa pressão (LPCVD) para uma membrana de policarbonato com poros de 200 nm. Os defeitos intrínsecos de tamanho nanométrico foram selados através do preenchimento seletivo com óxido de háfnio usando deposição de camada atômica (ALD). Os grandes defeitos do tipo rasgos

foram selados através de uma reação de polimerização interfacial de Nylon-6,6. Os poros controlados foram induzidos por bombardeamento de íons de gálio. A permeabilidade da membrana alcançada foi de $1,41 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, mesma ordem de grandeza das membranas de OI atuais para a dessalinização da água do mar (O'HERN *et al.*, 2015).

Kafiah *et al.* (2016) investigaram a transferência de monocamada de grafeno crescido em cobre por LPCVD em duas membranas comerciais usadas como substrato: a membranas de polipropileno (PP) com tamanho de poro de 100 nm e a membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) com tamanho de poro 20 nm. O processo de transferência do grafeno para as membranas PP e PVDF teve como base o método de O'Hern *et al.* (2012) com polimerização interfacial com Nylon 6,6. Antes da selagem, a membrana de grafeno-PP bloqueou 57% do transporte de íons, enquanto a membrana grafeno-PVDF bloqueou 40%. Após a selagem, o bloqueio iônico do íon KCl nas membranas grafeno/PP aumentou de 57% para 67%. Já para a membrana de grafeno/PVDF, a vedação de defeitos por polimerização interfacial foi ainda mais eficaz, o bloqueio iônico foi de 40% para 67%. Posteriormente, a concentração das soluções utilizadas no processo polimerização e o tempo de reação foram otimizados para obter as melhores condições de vedação. Com a otimização do processo, houve um aumento do bloqueio iônico para 84% para as membranas de grafeno-PP e de 76% nas membranas de PVDF (KAFIAH *et al.*, 2016).

Jang *et al.* (2017) desenvolveram um método de bombardeamento iônico e gravação de plasma de oxigênio para introduzir uma alta densidade de nanoporos em membranas macroscópicas de grafeno em monocamadas. Eles investigaram as distribuições de tamanho de poros resultantes e o conseqüente transporte de água e soluto. Os autores utilizaram grafeno CVD crescido em cobre e seguiram o procedimento de O'Hern *et al.* (2015) para o processo de transferência. As membranas de grafeno de aproximadamente 1 cm^2 foram produzidas via transferência direta de grafeno para membranas gravadas de policarbonato (PCTE) com 200 nm, tratada com dodecilamina. Para introduzir uma alta densidade de poros seletivos no grafeno, um bombardeio de íons de gálio, seguido de ataque com plasma de oxigênio foi realizado (JANG *et al.*, 2017).

Kidambi *et al.* (2017) relataram a fabricação de membranas nanoporosas de área centimétrica transferindo o grafeno para suportes de PCTE em aplicações em diálise, dessalinização e separação por tamanho seletivo de moléculas pequenas (200–1355 Da)

e de proteínas (14.000 Da). Em resumo, grafeno monocamada CVD crescido em folha de Cu foi pressionado contra uma membrana de PCTE de 200 nm. O Cu foi removido usando persulfato de amônio, seguido por vedação de vazamento por polimerização interfacial com nylon 6,6 e criação de poros por pulsação de plasma de oxigênio. Os autores conseguiram um aumento de permeabilidade de aproximadamente 1 a 2 ordens de grandeza em comparação com membranas comerciais na faixa de 0 a 1000 Da, além de um aumento da seletividade (KIDAMBI *et al.*, 2017).

Qin *et al.* (2017) desenvolveram uma técnica baseada na inversão de fase para preparar membranas de grafeno porosas de camada única de 63 cm² para nanofiltração com pressão de até 50 bar. Neste processo, utilizaram uma folha de grafeno de camada única de alta qualidade crescida em cobre por CVD. A superfície de grafeno foi revestida por uma solução de poliétersulfona (PES) em N-metil-2-pirrolidona (NMP), e submersa em água. No processo de inversão de fase, obteve-se uma membrana porosa sólida de 100 µm aderida ao grafeno. Para vedar os defeitos, filtraram uma suspensão aquosa de nanopartículas impermeáveis de poliestireno, afim de aderirem à camada PES subjacente e bloquearem esses defeitos. Essas partículas arrastadas pelo escoamento aderiram à estrutura de PES diretamente abaixo dos defeitos selando-os. Além disso, após a selagem, o coeficiente de resistência elétrica foi maior do que a anterior 3 ordens de grandeza. Para inserção de poros artificiais, a superfície do grafeno exposto foi bombardeada por um feixe de íons Ga⁺ para criar centros de nucleação de defeitos. Em seguida, realizou-se uma gravação ácida de permanganato de potássio para abrir os centros de nucleação do defeito e criar poros. Após a otimização apropriada, o maior fluxo de água que se obteve excedeu 500 L.m.⁻².h⁻¹ a 10 bar de diferença de pressão. Esse valor é pelo menos cinco vezes maior do que as membranas poliméricas de última geração com cortes semelhantes de massa molecular, mantendo alta rejeição para moléculas orgânicas menores que 1 nm. Para abordar a questão da incrustação de biofilme, membrana de grafeno foi exposta a uma suspensão de *E. coli*. No entanto, a membrana não apresentou bactérias aderidas (QIN *et al.*, 2017).

Li *et al.* (2018) relataram um método prático para fabricação de membranas compostas de grafeno/PSF. Neste método, a polissulfona, fabricada a partir da técnica de inversão de fase, foi aplicada como uma membrana de suporte bifuncional. Neste trabalho, ela não só exerceu somente a função de uma camada de suporte porosa para as membranas de grafeno, mas também desempenhou um papel fundamental na limitação da formação de defeitos não intencionais, duplicando a morfologia da superfície do

cobre e minimizando as rugas do grafeno. Em relação à técnica de inversão de fase, a polissulfona (MM 35.000) foi dissolvida em 1-metil-2-pirrolidinona (NMP). Após a inversão de fase, a superfície rugosa foi duplicada pelo PSF, não havendo lacuna entre ele e a superfície do grafeno, limitando os defeitos não intencionais (LI *et al.*, 2018).

A Tabela 3 apresenta a síntese dos aspectos relevantes e contribuições dos principais trabalhos abordados neste tópico.

Tabela 3 - Aspectos relevantes e contribuições dos principais trabalhos experimentais sobre membrana de grafeno para dessalinização.

Autoria	Substrato	Dimensão	Contribuição	Permeabilidade
O'Hern <i>et al.</i> (2012)	Membranas de PCTE	25 mm ²	Primeiro trabalho experimental/ Desenvolvimento da técnica de transferência	-
O'Hern <i>et al.</i> (2015)	Membranas de PCTE	Escala centimétrica	Desenvolvimento da selagem de defeitos/ Selagem com óxido de Háfio e Nylon 6,6	1,41 L.m ² .h ⁻¹ .bar ⁻¹
Kafiah <i>et al.</i> (2016)	Membrana de PP e de PVDF	1 cm ²	Melhoria na técnica de transferência e vedação	-
Jang <i>et al.</i> (2017)	Membranas de PCTE	1 cm ²	Método de bombardeamento iônico e gravação de plasma de oxigênio	
Kidambi <i>et al.</i> (2017)	Membranas de PCTE	Área Centimétrica	Primeiro trabalho voltado para diálise	13 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹
Qin <i>et al.</i> (2017)	Membranas de PES	63 cm ²	Utilização de inversão de fase para PES e análise de bioincrustações	50 L.m. ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹
Li <i>et al.</i> (2018)	Membranas de PSF	Área Centimétrica	Utilização da inversão de fase e produção de poros por plamas de H ₂	0.80 L.m. ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹

Fonte: elaborado pelos autores.

2.13 CONSIDERAÇÕES E PERSPECTIVAS

Nos últimos dez anos, a ciência da síntese de membranas de grafeno evoluiu rapidamente. Embora haja um aumento expressivo do número de publicações científicas disponíveis na literatura sobre o tema, a maioria dos trabalhos ainda é relacionados à simulação computacional ou à aplicação do óxido de grafeno. Neste contexto, este capítulo apresentou o estado-da-arte de trabalhos de caráter experimentais relacionados à produção de membranas de grafeno sobre substrato poroso para aplicação em dessalinização e tratamento de água. Os trabalhos aqui apresentados indicam que as membranas à base de grafeno podem proporcionar um avanço na relação permeabilidade e seletividade, quando comparadas às membranas comerciais atuais. Além disso, as membranas de grafeno mostraram resistência mecânica e baixa incrustação química e biológica.

Mesmo com rápido avanço na pesquisa para aplicações práticas do grafeno como uma membrana seletiva em nível industrial, alguns desafios ainda precisam ser resolvidos: (i) a minimização dos defeitos de crescimento e de transferência do grafeno CVD, (ii) a otimização do processo de geração de poros induzidos e (iii) o escalonamento dessas membranas para processos industriais são os principais desafios, sendo o último o principal responsável pelo gargalo para a consolidação das membranas de grafeno CVD para aplicação em escala maior. Tais barreiras se devem, principalmente, à necessidade de métodos de crescimento de grafeno em grandes áreas com alta qualidade, tal como a determinação de materiais possíveis de formação de membranas, que possuam estabilidade físico-química e que tenham afinidade com o grafeno.

Variadas estruturas permeáveis são apresentadas nos trabalhos citados neste capítulo, porém ainda que estes substratos sejam altamente relevantes e possuam bons resultados, há ainda a necessidade de maiores investigações de outros substratos poliméricos e/ou inorgânicos que sejam mais compatíveis à necessidade das membranas de grafeno. Para tal, a investigação dos fenômenos de interface é um fator crítico na determinação das propriedades funcionais e mecânicas das membranas compostas de grafeno. Um dos parâmetros frequentemente usados para desenvolver materiais é a análise de tensão interfacial. Logo, quantificar a resistência interfacial das membranas compostas de grafeno pode auxiliar para formação de uma membrana composta com boa adesão e coesão. Uma maneira simples de quantificar indiretamente o trabalho de

adesão é através do ângulo de contato. Encontrar um substrato que tenha ângulo de contato similar ao do grafeno é um indicativo de afinidade entre esses dois materiais. Outro ponto importante é entender os efeitos da rugosidade da superfície e os possíveis deslizamentos que podem ocorrer.

A busca por uma solução polimérica que seja eficiente tanto para formação da membrana quanto para transferência de grafeno, a partir da superfície do catalisador, mostra-se uma das alternativas mais promissoras. Neste contexto, soluções poliméricas de PMMA merecem atenção para possíveis investigações, uma vez que atendem a estes requisitos. A utilização de um polímero que tenha alta afinidade com o grafeno poderá minimizar a quantidade de defeitos ocasionados durante a transferência. Além disso, a partir da aplicação de técnicas como a inversão de fase tem-se a possibilidade de controlar a morfologia macro e microestrutural da membrana.

CAPÍTULO III- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são relatados os materiais e os equipamentos utilizados, bem como descritos os procedimentos experimentais e os métodos de análise empregados. Os pontos aqui abordados são relativos à síntese e caracterização do grafeno CVD; às sínteses de membranas de PMMA, sem grafeno e composta com grafeno; e aos ensaios experimentais e caracterização das membranas planas sintetizadas quanto à morfologia e propriedades de transporte.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Crescimento do grafeno

3.1.1.1 Reagente e substâncias

Foram utilizados os seguintes reagentes e substâncias: HNO₃, NaOH, N₂, todos com pureza analítica e folhas de cobre de alta pureza, 99,8% e espessura 25 µm da empresa *Alfa Aesa*. Também foram utilizados os gases H₂, CH₄ e Ar obtidos da White Martins® com purezas de 99,995%, 99,995% e 99,998% respectivamente.

3.1.1.2 Reator

Para crescimento do grafeno utilizou-se o reator térmico *planarGROW-4E* de sistema CVD. O *planarGROW-4E* é um reator tubular com diâmetro de 4", encamisado com três zonas de aquecimento a uma temperatura máxima de 1450°C e equipado com um sistema de bombeamento para alto vácuo.

3.1.2 Preparo das membranas

3.1.2.1 Solventes e Não-Solventes

Foram utilizados os seguintes solventes e não-solventes: acetona, álcool etílico, água destilada, clorobenzeno e dimetilformamida, todos com pureza de grau analítico.

3.1.2.2 Polímeros

Foram usados três tipos diferentes de PMMA. O primeiro foi obtido na forma de solução comercial da Micro Chem, com nome comercial de 495 PMMA C6, cuja composição era de 94% de clorobenzeno e 6% de PMMA em massa, e densidade específica é de 1,109 g/cm³. O segundo e o terceiro obtidos como PMMA granular da Sigma-Aldrich com massa molar, respectivamente, de 120 kg/mol e de 996 kg/mol. Todos os polímeros possuíam grau analítico.

3.1.3 Caracterização e permeação

3.1.3.1 Sais

Foi utilizado o cloreto de sódio (NaCl, 99,5%) com grau analítico.

3.1.3.2 Gases

Os gases utilizados nas permeações gasosas foram CO₂ e N₂ da White Martins® ambos com pureza 99,99% molar.

3.2 METODOLOGIAS

3.2.1 Produção do grafeno CVD

3.2.1.1 Tratamento do cobre

Uma folha de Cu de 25 μm de espessura com 99,8% de pureza de aproximadamente 30 cm² foi imersa completamente em solução de 6,5% v/v de ácido nítrico durante 45 segundos. Tal processo foi realizado para remoção da camada oxidada superficial do filme.

Na sequência, a folha foi mergulhada em três banhos consecutivos de água deionizada, com a duração de 1 minuto cada. Quando necessário, visando uma remoção mais profunda da superfície oxidada, levou-se a folha para Mufla a 200°C e repetiu-se o procedimento. Por fim, a mesma foi seca com gás nitrogênio em baixa vazão, utilizando pistola de ar comprimido.

3.2.1.2 Síntese do grafeno CVD

O grafeno monocamada foi sintetizado através da técnica LPCVD em folha de cobre. A folha de Cu previamente tratada foi introduzida no reator *planarGROW-4E*. Em um primeiro momento, realizou-se vácuo a uma ordem de 10⁻⁵ torr. Após alcançada a pressão desejada, liberou-se o fluxo de H₂, CH₄ e Ar a uma vazão de 50 sccm. Em um segundo momento, a partir de um procedimento padronizado e otimizado, iniciou-se a alimentação no forno para o crescimento do grafeno. Esta etapa é constituída de quatro fases. Primeiramente, utilizou-se uma vazão de Ar a 100 sccm para arraste de gases remanescentes. Na sequência, fase de aquecimento, foi injetado H₂, enquanto o forno era aquecido da temperatura ambiente a 1030°C, este processo teve duração de 1 hora. Na fase de recozimento (do inglês *annealing*) com o objetivo de aumentar os tamanhos

de grãos de Cu, H₂ foi continuamente alimentado em um reator encamisado em uma vazão de 60 sccm durante 30 minutos.

Subsequentemente, ocorreu a fase de crescimento, para a síntese de grafeno, uma mistura de CH₄ e H₂, na proporção 30:60 em volume, foi passada sobre o catalisador por 150 min a 1030°C. Na etapa de resfriamento, o aquecimento foi desligado e todo o sistema foi resfriado passando-se uma vazão de gás Ar de 100 sccm por 150 min. O reator permaneceu fechado até atingir a temperatura ambiente, aproximadamente 6 horas. Por fim, o reator foi aberto e a folha de Cu com grafeno (Grafeno/Cu) depositado em sua superfície foi retirada. Para conservação, a mesma foi levada para uma câmara seca até a sua posterior utilização.

3.2.1.3 Deposição de filmes poliméricos finos por *spin coating*

A técnica *spin coating* é o método mais simples para fabricar um filme fino polimérico sobre o grafeno crescido em Cu. Utilizou-se para essa metodologia um equipamento *spin coater* modelo WS-650MZ-23NPPB.

A fim de recobrir toda a área superficial, a solução de PMMA foi vertida sobre superfície da folha grafeno/Cu previamente acoplada ao sistema por sucção. A folha foi então rotacionada, como controle de 1 a 10000 rpm e em diferentes ciclos. Assim, o solvente foi removido parcialmente durante o processo de centrifugação devido à evaporação.

3.2.1.4 Remoção do catalisador

a) Via eletrólise

A folha de Cu/grafeno foi cortada em retângulos menores de aproximadamente 10 a 30 cm². Em seguida foram levadas para o *Spincoalter* e verteu-se a solução polimérica a fim de cobrir-se toda a área superficial.

Utilizando-se um sistema de eletrólise com NaOH (0,01 mol/L) como solução eletrolítica, a folha Cu/grafeno/PMMA foi fixada no ânodo para separação do Cu do grafeno/Polímero. O sistema foi operado a 13 V e 9 mA. Após a liberação de uma área significativa do grafeno/PMMA, a folha de Cu/grafeno/PMMA foi retirada, e cortou-se a parte liberada sobre um béquer com água deionizada. Assim, houve separação das partes, o filme de Cu afundou e o grafeno/PMMA permaneceu na superfície da água.

b) Via corrosão química

As folhas de Cu/grafeno recobertas pela solução polimérica foram colocadas em contato com uma solução de persulfato de amônio 0,1mol/L por vinte e quatro horas. Após este período, o cobre foi completamente corroído tornando a solução azulada, indicativo da presença de íons Cu^{2+} . As membranas compostas por PMMA e grafeno foram retiradas da solução e lavadas com água destilada para remoção do excesso de solução. O sistema grafeno/PMMA permaneceu em repouso a 25°C, por aproximadamente 24 horas para completa secagem.

3.2.1.4 Transferência para placa de silício

O *wafér* de Si/SiO₂, foi previamente colocado em banho de acetona por 5 min no equipamento de ultrassom. O filme de grafeno/PMMA removido por eletrólise foi capturado utilizando o *wafér*. Após capturada a amostra, a mesma foi seca a 25°C por 24 horas em local livre de contaminação.

Na sequência, para remoção da camada de PMMA, a mesma foi colocada em banho de acetona por 30 min, e então lavada com álcool etílico para remoção da acetona residual. Por fim, secou-a com jato de gás N₂.

3.2.2 Soluções poliméricas

3.2.2.1 Preparo das soluções poliméricas

Para esta dissertação soluções poliméricas de PMMA com diferentes concentrações e diferente solventes foram preparadas. Para determinar a concentração mássica de PMMA em cada solução utilizou-se a Equação 3:

$$C_{mássica,\%} = \left(\frac{m_p}{m_p + m_{solv}} \right) \times 100 \quad (3)$$

na qual $C_{mássica,\%}$ é a fração mássica percentual do PMMA em relação à massa total da solução, m_p é a massa do polímero e m_{solv} é a massa do solvente.

No Quadro 1 são apresentadas todas as soluções produzidas:

Quadro 1 - Descrição das soluções utilizadas de PMMA.

Soluto	Solvente	Concentração(m/m)	Nome da Solução	Obs
PMMA 996 kDa	Acetona (Ac)	10%	PMMA 996kDa Ac 10	
		12,5%	PMMA 996kDa Ac 12.5	
		15%	PMMA 996kDa Ac 15	
		20%	PMMA 996kDa Ac 20	
	Clorobenzeno (CB)	3%	PMMA 996kDa CB 3	
		6%	PMMA 996kDa CB 6	
		10%	PMMA 996kDa CB 10	
	Dimetilformamida (DMF)	10%	PMMA 996kDa DMF 10	
15%		PMMA 996kDa DMF 15		
PMMA 120 kDa	Dimetilformamida (DMF)	15%	PMMA 120kDa DMF 15	
		20%	PMMA 120kDa DMF 20	
PMMA 495 kDa	Clorobenzeno (CB)	3%	PMMA 495 C3	<i>Comercial</i>
		6%	PMMA 495 C6	<i>Comercial</i>

Fonte: elaborado pelos autores.

3.2.2.2 Ensaio de reologia das soluções poliméricas

Foi utilizado um Reômetro MCR 302 da *Anton Paar*, usando uma geometria de placas paralelas (PP) de 50 mm de diâmetro e um gap de 1 mm. O volume total de amostra adicionado ao reômetro foi de 3 mL. As medidas foram feitas no Laboratório de Caracterização Térmica do CTNano-UFMG.

3.2.3 Preparo das membranas

3.2.3.1 Inversão de fase por precipitação em banho de imersão

As membranas de PMMA produzidas a partir das soluções em DMF e em acetona foram preparadas utilizando-se o método de precipitação por imersão da solução em um banho de não-solvente, no caso a água. O espalhamento foi realizado manualmente, utilizando-se um bastão de vidro e com controle da espessura. Após o espalhamento, o filme polimérico foi exposto ao ar atmosférico por 30 segundos e, em seguida, levado ao banho de não-solvente (água destilada).

Após a precipitação, as membranas formadas foram colocadas em um outro banho de água destilada a temperatura de 25°C, durante 24 horas, para eliminação do solvente. Em seguida, em função da análise a ser realizada, as membranas foram mantidas em água por no máximo duas semanas.

3.2.3.2 Inversão de fase por evaporação auxiliada por não-solvente volátil

Para formação das membranas por evaporação auxiliada utilizou-se uma solução de concentração mássica de 6% de PMMA em clorobenzeno. Com auxílio de uma placa de *petri* foi feito o controle da espessura do filme da solução. Em seguida, adicionou-se etanol cuidadosamente evitando gerar agitação na solução. Após a evaporação total do clorobenzeno e do etanol a 25°C houve a formação da membrana.

3.2.3.3 Preparo das membranas compostas

Para formação das membranas compostas de grafeno sobre substrato de PMMA duas técnicas distintas foram utilizadas: a) sobreposição do filme de grafeno/PMMA e b) inversão de fase direta sobre filme de grafeno.

a) Sobreposição do filme de grafeno/PMMA sobre membrana pura de PMMA

Os filmes de grafeno e PMMA originados no processo de eletrólise foram sobrepostos nas membranas de PMMA previamente selecionadas. Durante o processo garantiu-se que houvesse o contato do grafeno com a membrana de PMMA formando-se um sistema na seguinte ordem: membranas de PMMA, grafeno e filme fino de PMMA.

b) Inversão de fase direta sobre filme de grafeno

As membranas compostas foram sintetizadas por espalhamento da solução polimérica. A solução polimérica foi vertida sobre o grafeno crescido na folha de cobre previamente fixada em placa de vidro. O espalhamento foi realizado manualmente, utilizando-se um bastão de espessura controlada. Após o espalhamento, o filme polimérico foi exposto ao ar atmosférico por 30 segundos e, em seguida, levado ao banho de não solvente, água destilada.

Após a precipitação, as membranas formadas foram colocadas em um banho de água, durante 24 horas, para eliminação do solvente. Na sequência, para decapagem do Cu foram utilizadas duas técnicas diferentes: a eletrólise e a corrosão por persulfato de amônio.

Em seguida, em função da análise a ser realizada, as membranas compostas (grafeno/Polímero) foram mantidas em água por no máximo uma semana. Finalmente, as membranas foram secas em atmosfera ambiente e caracterizadas.

3.2.3 Caracterização

As superfícies das membranas de grafeno pré-selecionadas foram inspecionadas e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, ângulo de contato, medida de permeação, condutividade elétrica e espectroscopia Raman conforme descrito abaixo.

3.2.3.1 Microscopia ótica

As amostras de monocamada de grafeno crescidas por CVD em substrato de cobre e transferidas para silício foram analisadas utilizando-se o microscópio óptico. 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 utilizada para analisar a qualidade do grafeno transferido para substratos de Si/SiO₂, para membranas sem nanopartículas e também para as membranas compostas de grafeno-PMMA.

3.2.3.2 Espectroscopia e mapa Raman

As técnicas de espectroscopia e de mapa Raman foram realizadas no grafeno crescido por CVD no Cu, no grafeno da placa de silício e nas membranas compostas de grafeno em substratos poliméricos.

Para estas análises, não foi realizado nenhum tipo de pré-tratamento nas amostras e utilizou-se o equipamento de espectroscopia Raman tipo Confocal Alpha 300 R da WITec. O comprimento de onda foi de 457 nm e a potência de 2,3 mW. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . A análise foi realizada no laboratório de Caracterização do CTNano.

3.2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As membranas fabricadas e previamente selecionadas foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de se realizar uma análise morfológica. Para analisar a superfície das membranas, as amostras foram fixadas em um suporte, e em uma câmara foram recobertas com uma camada de carbono de 15 nm de espessura. A fim de evitar deformações, as amostras destinadas à análise da seção transversal foram fraturadas em nitrogênio líquido. Para esta análise foi utilizado o microscópio MEV FEG Quanta 200 da FEI Company do Centro de Microscopia da UFMG.

3.2.3.4 Microscopia de força atômica (AFM)

A análise foi realizada na superfície das amostras de membranas compostas de grafeno e substrato poliméricos propostos, a fim de se obter informações sobre a topografia e a morfologia da superfície das amostras.

As amostras não sofreram nenhum tipo de pré-tratamento e as análises foram realizadas 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 μm , com isolamento de vibrações e ruídos externos.

3.2.3.5 Ângulo de contato

A caracterização de ângulo de contato foi realizada na superfície das amostras das membranas compostas de grafeno com substrato poliméricos e no substrato poliméricos sem a camada de grafeno. A 25°C, um volume de 2,0 μL de água deionizada foi adicionada nas superfícies de cada amostra a partir de uma agulha; e o ângulo de contato foi determinado usando um sistema de análise da forma de gota. A análise foi realizada no goniômetro modelo Oca 15 EC da *Dataphysics* disponível no CTNano/UFMG.

3.3.4 Medida de permeabilidade

Foram realizados dois ensaios experimentais de permeabilidade uma gasosa e uma hidráulica.

3.3.4.1 Permeabilidade gasosa

Ensaio de permeação com uma única espécie gasosa, CO_2 ou N_2 , foram realizados a 25°C. Membranas com diâmetro de 2 cm foram inseridas em uma cela de aço inox constituinte de um sistema de permeação cujo o esquema é ilustrado na Figura 4.

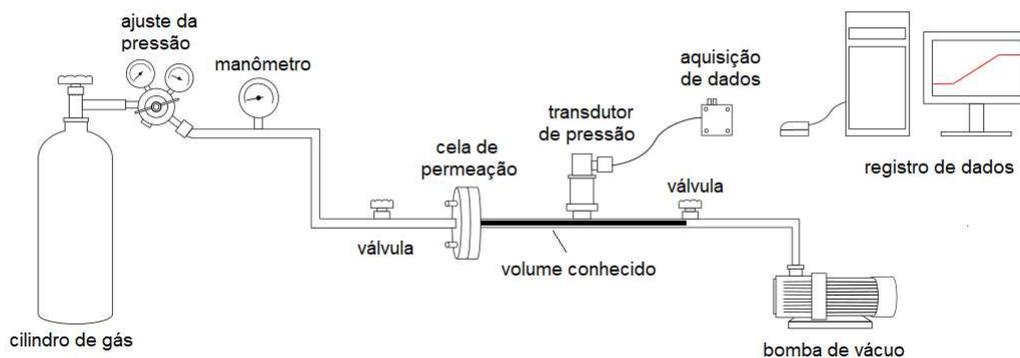


Figura 4 - Representação do sistema de permeação de gases.

O sistema foi purgado antes da realização de cada medida. O vácuo foi feito no sistema e logo após aplicada uma pressão de entrada de 2 bar. O tempo, em segundos, e a pressão de saída do gás, em bar, foram registrados e armazenados em um sistema de aquisição de dados em intervalos a cada trinta segundos até a estabilização da pressão. Os dados foram plotados em um gráfico e feita uma regressão linear para obter a inclinação da reta que representa a derivada primeira da pressão no tempo (dP_2/dt). Por último, a permeabilidade da membrana foi calculada pela Equação 4:

$$P = \left[\frac{dP_2}{dt} \right] \cdot \left[\frac{V_s}{A \cdot P_1} \right] \cdot \left[\frac{T_{CNTP}}{T_{ambiente}} \right] \cdot \left[\frac{1}{P_{CNTP}} \right] \cdot L \quad (4)$$

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.

3.3.4.2 Permeabilidade hidráulica

A medida de permeabilidade hidráulica foi realizada em um sistema com escoamento de modo frontal à membrana. Para essa medida, água destilada foi adicionada na parte superior a membrana e com auxílio de uma bomba peristáltica foi realizado vácuo com uma pressão de 0,85 bar. Para manter a estabilidade da pressão do sistema o nível do líquido no tanque de alimentação foi mantido constante. O valor da permeabilidade hidráulica, P_m , foi calculado a partir da Equação 5.

$$P_m = \frac{V}{A.P.t} \quad (5)$$

onde V é o volume de água que passou pela membrana, A é a área da membrana, t é o tempo relativo à permeação e P é a pressão a qual a membrana está submetida.

3.3.4 Sistema de osmose direta

A Figura 5 mostra a representação esquemática do sistema de permeação de osmose direta.



Figura 5- Representação do sistema de permeação de osmose direta.

Para os ensaios de osmose direta foi utilizado um sistema projetado de cubas de osmose direta (APENDICE C). O sistema é constituído por uma célula de acrílico. Cada compartimento da célula possuía dimensões iguais com capacidade de 0,23 litros para comportar as duas soluções.

A condutividade elétrica da solução diluída foi monitorada em tempo real através de um condutivímetro de bancada digital da Tecnal (Tec-4MP) e registrada em computador, com resultados expressos em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A área útil de membrana utilizada nos ensaios foi de $1,78 \text{ cm}^2$. Os ensaios foram realizados a 25°C .

Os ensaios de osmose direta em célula foram realizados com cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 35 g/l, que corresponde a uma pressão osmótica de 41,61 bar. Os ensaios foram realizados com agitação constante afim de minimizar possível gradiente de concentração.

CAPÍTULO IV – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO CRESCIDO POR CVD

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de preparo e caracterização do grafeno CVD para aplicação em membranas compostas para dessalinização.

4.1 INTRODUÇÃO

O interesse atual no grafeno é alimentado pela perspectiva de se produzir materiais de alta qualidade e economicamente viáveis tanto para produção de dispositivos eletrônicos quanto para produção das próximas gerações de membranas. O crescimento do grafeno por CVD à base de metano e catalisado por Cu é a principal rota para sintetizar grafeno. A definição dos parâmetros operacionais bem como sua caracterização é de essencial importância para determinar a função que este grafeno poderá exercer. Variáveis como temperatura (T), pressão (P), substrato e concentração dos reagentes determinam os mecanismos de crescimento do grafeno (CUNHA *et al.*, 2014). Além disso, a otimização das rotas de síntese e de transferência podem eliminar e/ou extinguir os defeitos originados durante a etapa de crescimento e de transferência (O'HERN *et al.*, 2015).

Neste trabalho, para minimização dos defeitos de crescimento, certas variáveis técnicas como as condições operacionais do reator, em especial o tempo de cada etapa e vazão de gases, foram ajustadas. Para minimização dos defeitos de transferência foram realizados ensaios experimentais com diferentes técnicas de transferência, via corrosão química e via eletrólise. Também foram analisadas variações nas concentrações das soluções comerciais de PMMA (C3, C4 e C6) e variações na velocidade de rotação do *spin coater* durante a deposição da camada de PMMA. A partir dessas variáveis, e com os resultados analisados da qualidade da transferência, foi definida a rota de processo utilizada neste trabalho para pré-tratamento do catalisador, crescimento do grafeno e transferência para substrato conforme descrito no Capítulo III.

O objetivo desse capítulo é apresentar e discutir os resultados que definiram a melhor rota de síntese do grafeno para produção de uma membrana seletiva composta de grafeno em substrato de polimérico e para o processo de transferência, além de caracterizá-lo em relação à qualidade.

4.2 METODOLOGIA

Seguem-se as metodologias empregadas para a elaboração deste capítulo e suas respectivas seções descritas no Capítulo III:

- _ Tratamento do cobre (*Seção 3.2.1.1*)
- _ Síntese do grafeno (*Seção 3.2.1.2*)
- _ Deposição de filmes poliméricos finos por *spin coating* (*Seção 3.2.1.3*)
- _ Remoção do catalisador (*Seção 3.2.1.3*)
- _ Transferência para placa de silício (*Seção 3.2.1.4*)
- _ Espectroscopia e mapa Raman (*Seção 3.2.3.2*)
- _ Microscopia de força atômica (*Seção 3.2.3.4*)
- _ Ângulo de contato (*Seção 3.2.3.5*)

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Análise do pré-tratamento da superfície do catalisador

O pré-tratamento do cobre é um dos fatores mais importantes para garantir uma deposição de grafeno de alta qualidade. Originalmente, a folha de cobre é recoberta por um óxido, CuO e Cu₂O, que reduz sua atividade catalítica. Portanto, antes do processo de crescimento do grafeno, a folha de Cu precisa passar por um processo de pré-tratamento.

A fim de se investigar o potencial da metodologia de tratamento da folha de Cu (*Seção 3.2.1.1*) com solução de HNO₃ foram realizadas duas análises por MEV, antes e depois do tratamento químico conforme mostrado na Figura 6.

Ao comparar as duas imagens, é possível perceber que o ataque ácido ao catalisador tem efeito direto na remoção de partículas de impurezas. A minimização da incidência destas partículas, que também são os pontos responsáveis pela nucleação do grafeno, auxilia na formação de uma camada de grafeno de melhor qualidade. Além disso, o tratamento ácido suaviza a superfície da folha de Cu, tornando o relevo superficial mais regular, com regiões mais planas e lisas, mais adequada para crescimento do grafeno.

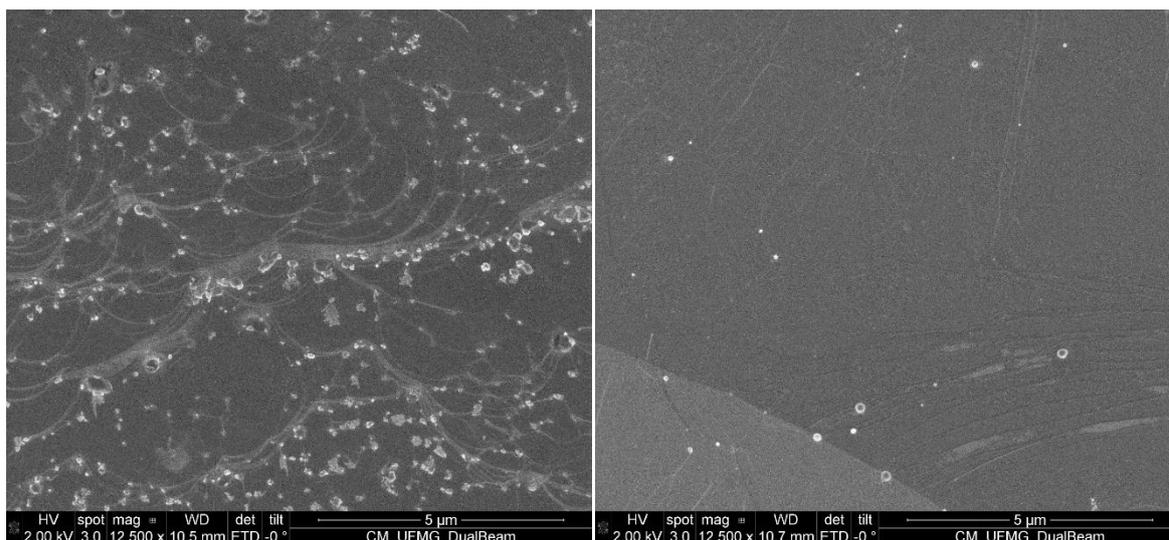


Figura 6 - Análise dos métodos de tratamento do Cu: a) Folha de Cu sem tratamento com HNO_3 (à esquerda) e b) Folha de Cu submetido ao tratamento com HNO_3 (à direita)

4.3.2 Análise dos métodos de remoção do Cu

A fim de comparar a qualidade e eficiência dos métodos de remoção do Cu, duas técnicas foram analisadas: corrosão química e eletrólise. O filme grafeno/PMMA resultante de cada técnica foi transferido para a placa de silício e imerso em banho de acetona para lixiviação do filme de PMMA. Os resultados da microscopia ótica das duas técnicas são apresentados na Figura 7.

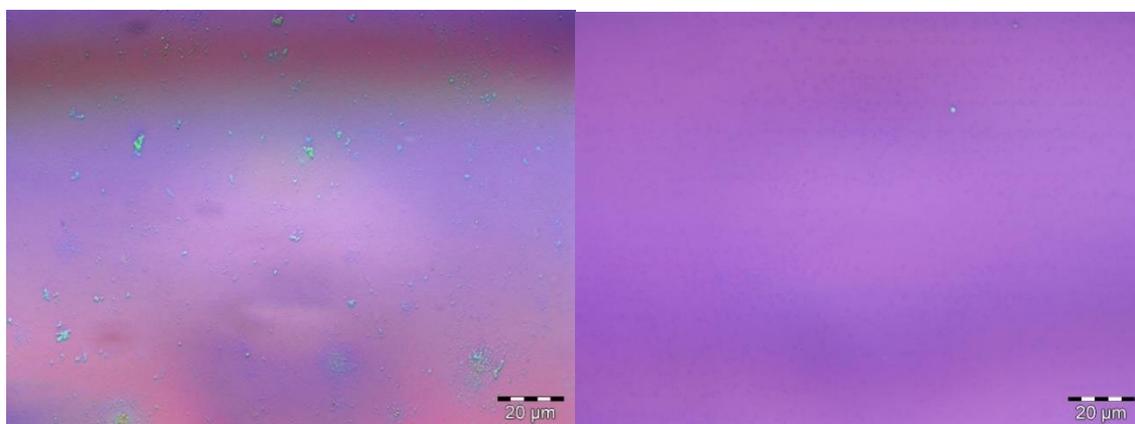


Figura 7- Análise dos métodos de remoção do Cu: a) Via corrosão química com persulfato de amônio e b) Via eletrólise.

Em relação ao método via corrosão química (Figura 7a) é possível notar ainda uma quantidade expressiva de PMMA remanescente, identificada pelas marcas de cor verde claro, e a presença de regiões de grafeno com pouca uniformidade, percebido pela variação da tonalidade do roxo. Em relação à eletrólise (Figura 7b) há um menor indicativo de resquício de PMMA como predominância de regiões com uniformidade de grafeno.

Portanto, para tal fim e quando possível, o processo de eletrólise apresentou-se como uma melhor técnica para a remoção do catalisador. Em outro ponto, o processo de eletrólise é muito mais rápido (minutos) que a dissolução química (horas), além de permitir a reutilização do Cu se necessário. Logo, para os processos de transferência subsequentes, a técnica de eletrólise foi empregada.

4.3.3 Análise do relevo do grafeno transferido para superfície do silício

As análises por microscopia de força atômica permitem a observação de características topográficas da superfície dos filmes. A Figura 8 apresenta a imagem da superfície do grafeno CVD transferido para placa de silício por eletrólise e posterior lixiviação por acetona.

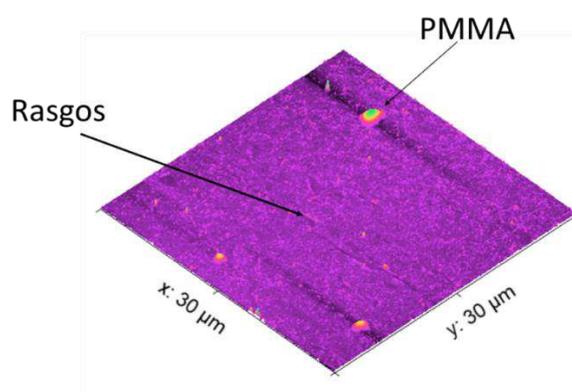


Figura 8 - Microscópio de força atômica da superfície do Si após transferência do grafeno.

A partir do AFM é possível perceber uma predominância de regiões de relevos suaves e contínuos. Além disso, é possível identificar algumas áreas com resquícios de PMMA. A análise também revela pequenos rasgos. Ressalta-se que uma aplicação de maior tempo no banho não trouxe maiores mudanças na minimização ou extinção desses resquícios de PMMA.

4.3.4 Ângulo de contato do grafeno CVD

O ângulo de contato é uma medida que permite avaliar diversas características de superfície de filme, como, principalmente, seu caráter hidrofílico e/ou hidrofóbico. Os valores do ângulo de contato para folha de cobre sem e com grafeno e para o silício sem e com grafeno são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 - Ângulo de contato da superfície de Cu.

Superfície	Ângulo de Contato
Cu puro sem tratamento químico	80±2
Cu puro com tratamento químico	81±5
Cu com grafeno	78±6

Ao observar os resultados dos ângulos de contato para o Cu sem e com nanofilme de grafeno, não se verificou uma alteração significativa para os valores do ângulo devido à presença de grafeno. Tal fato pode ser atribuído também a topografia do cobre, que apresenta ondulações da ordem de centenas de micrometros que podem afetar a interação da gota com o grafeno.

Li *et al.* (2018) encontraram um valor para ângulo de contato do grafeno em cobre de 75,21°. Segundo Li *et al.*, (2013) os valores de ângulo de contato podem variar entre 40 a 86° dependendo das espécies moleculares indesejadas adsorvidas na sua superfície. Em convergência, para Prydatko *et al.* (2018) o ângulo de contato da água no grafeno é relatado na literatura com uma ampla variação, com valores de 10° (suportados em água) a 127° (sobre substratos sólidos). Ainda segundo eles uma das razões para tal é a diferença nas condições de preparação e medição da amostra. A adsorção de hidrocarbonetos no ar, a limpeza e a qualidade da interface grafeno-substrato e grafeno-água podem ter efeitos significativos nos ângulos de contato medidos. Os autores afirmaram que o grafeno suspenso e livre de contaminante é hidrofílico com um ângulo de contato de 42°± 3.

4.3.5 Mapa Raman

O mapa Raman foi realizado no grafeno crescido por CVD. Para estas análises não foi realizado nenhum tipo de pré-tratamento adicional nas amostras. Os resultados são apresentados na Figura 9.

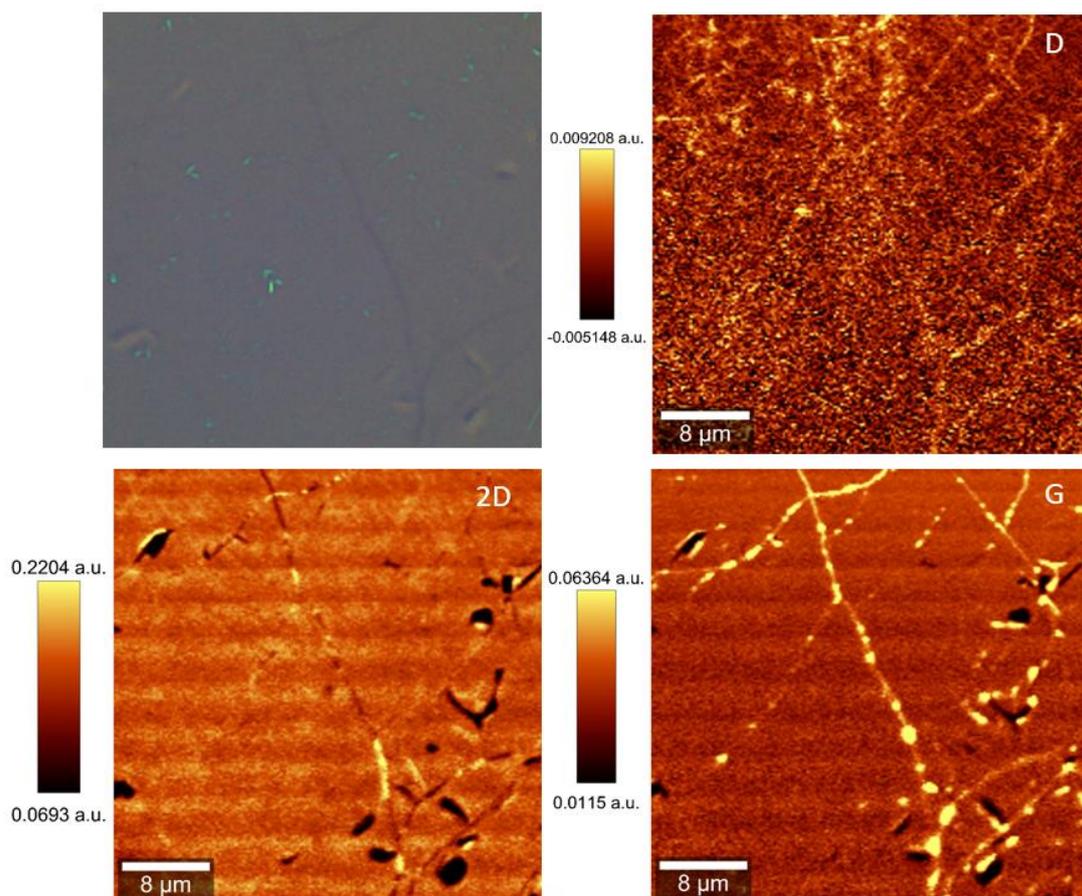


Figura 9 - Microscopia ótica e mapa Raman do grafeno crescido em cobre: a) Microscopia ótica (Superior esquerda), b) Banda D (Superior direita), c) Banda 2D (Inferior esquerda) e d) Banda G (Inferior direita)

No mapa, é possível identificar a banda 2D (2700 cm^{-1}) e a banda G (1580 cm^{-1}) características do grafeno, confirmando a sua presença. As mesmas apresentam-se homogêneas no mapeamento da mesma área, com alguns pontos em destaque relacionados à cópia do contorno de grão de Cu replicados durante o processo de transferência, a linha mais brilhante na Fig. 9d. Área de mapeamento mostrou com baixa incidência da banda D (1359 cm^{-1}) sugerindo grafeno de boa qualidade após transferência para suporte para uso como membranas.

Devido às características geométricas dos defeitos, pode se afirmar que eles não são ocasionados devido ao processo de crescimento do grafeno, mas durante o processo de transferência. Os defeitos originados durante a etapa de crescimento estão relacionados principalmente à presença de contaminantes, qualidade do reagente e do catalisador e ao tempo e as condições das etapas de crescimento (O'HERN *et al.*, 2015). Este tipo de defeito, que possui padrão regular, pode ser minimizado como o controle dessas variáveis, minimização dos contaminantes, garantia da pureza dos gases,

ajustando o tratamento superficial do catalisador e otimização do tempo e vazão na etapa do crescimento. Já os defeitos de transferência possuem forma irregulares e distribuição aleatória com geométricas características de rasgos, dobras e enrugamentos. Os mesmos podem ser minimizados e/ou evitados com a padronização e aperfeiçoamento da técnica de transferência.

4.4 CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO

A partir dos resultados apresentados neste capítulo destacam-se as principais considerações:

- O processo de eletrólise apresentou um melhor resultado para a remoção do catalisador quando comparado ao processo de corrosão química com persulfato de amônio;
- O tratamento ácido do catalisador é indispensável para uma melhor qualidade do grafeno sintetizado;
- O mapa Raman revelou as bandas G e 2D características do material, com baixa incidência de D. Os resultados de caracterização indicaram que o grafeno produzido é de boa qualidade e com uma baixa densidade de defeitos e, portanto, habilitado a ser utilizado para os fins desse trabalho.

CAPÍTULO V – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PERFORMANCE DE MEMBRANAS DE PMMA

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados relacionados à rota de produção das membranas formadas a partir das soluções de PMMA em DMF, acetona e clorobenzeno. Também são discutidas suas caracterizações e a possibilidade de uso como membrana de suporte para grafeno. Alguns dos resultados aqui descritos foram utilizados na apresentação oral do II Workshop de Tecnologias Limpas da UFMG (Apêndice E)

5.1 INTRODUÇÃO

As definições das condições de formação da membrana compõem um aspecto importante, pois influenciarão diretamente na morfologia resultante. A concentração da solução polimérica, presença de aditivos e temperatura são parâmetros que podem ser utilizados para controlar o processo de formação da membrana para obtenção da morfologia desejada (BAKER, 2012). Além disso, a formação de membranas porosas de PMMA pela técnica de imersão-precipitação já é conhecida na literatura. Lai *et al.* (1998) conseguiram controlar a morfologia das membranas de PMMA ajustando a concentração do não-solvente na solução de polimérica. Cheng *et al.* (1996) relataram mais de uma dezena de pares de solvente e não-solvente para formação de membranas de PMMA, como por exemplo, NMP/água, Acetona/Hexano e THF/água. Entretanto, de acordo com Lin *et al.* (2006), as membranas porosas de PMMA, relatadas até então, apresentavam estruturas quebradiças quando submetidas à força de dobramento e tração.

Assim, este capítulo tem objetivo investigar a possibilidade de formação de membranas a partir de solução de PMMA em com diferentes solventes (DMF, acetona e clorobenzeno) para aplicação como substrato de grafeno.

A N,N-dimetilformamida (DMF) é um solvente orgânico comumente utilizado em soluções poliméricas com alta massa molecular no processo de formação de membranas seletivas (BAKER, 2012, RUI *et al.*, 2011). Além de possuir um pequeno volume molar, o DMF pode estabelecer variadas interações intermoleculares com outras substâncias, tornando miscível tanto em água quanto e em outros solventes orgânicos como acetona, álcoois e hidrocarbonetos aromáticos, entre outros, possibilitando assim uma variada aplicação no processo de inversão de fase (VENKATESU, 2010; CHANG *et al.*, 2004).

Durante o processo de obtenção do grafeno, devido ao alto potencial de solubilização do PMMA, volatilidade elevada, baixa toxicidade e acessibilidade, a acetona é amplamente utilizada para a remoção deste polímero durante o processo de transferência do grafeno CVD para o substrato de interesse. Entretanto, a solução de PMMA em acetona tem sido estudada não somente para a remoção do polímero. Diversos trabalhos têm investigado formação e as características dos filmes de PMMA produzidos a partir desta solução. Cheng *et al.* (1996) e Lin *et al.* (1997) analisaram o potencial do PMMA/acetona para formação de membranas assimétricas (Ver *Seção 2.5*). Xue *et al.* (2006) analisaram filmes formados a partir da solução de PMMA/acetona através da calorimetria diferencial de varredura e cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas.

Os clorobenzenos constituem uma importante classe de solventes orgânicos amplamente utilizado como matéria-prima industrial para a fabricação de diversos compostos químicos. Dentre os elementos dessa classe está o clorobenzeno ou monoclorobenzeno, C_6H_5Cl , um composto aromático líquido e incolor na temperatura ambiente. No século XX, o monoclorobenzeno serviu de base para a síntese do inseticida DDT. No entanto, na década de 70, seu uso foi proibido por causa de sua alta toxicidade. Devido a sua grande afinidade com os lipídeos e a sua baixa solubilidade em água 499 mg/L a 25°C, esses solventes tendem a se acumular no tecido adiposo de seres vivos (ROHÁČ *et al.*, 1999; WARE, 1988). Atualmente, soluções de PMMA em clorobenzeno estão sendo amplamente utilizadas no processo de transferência de grafeno para substrato de interesse. A literatura conta com uma grande quantidade de informações relacionado as propriedades do clorobenzeno, em especial a sua capacidade como solvente de diversos polímeros, entre eles o PMMA, contudo, até onde se sabe não há estudos investigando sua utilização como potencial solvente para formação de membranas de PMMA.

Ressalta-se a importância da realização de um estudo prévio sobre as práticas de segurança, além da observação da disponibilidade adequada de equipamentos individuais de proteção (EPI) antes da utilização dos solventes acima citados, em especial, o clorobenzeno.

5.2 METODOLOGIA

Seguem-se as metodologias empregadas para a elaboração desses capítulos e suas respectivas seções descritas no Capítulo III:

- _ Tratamento do cobre (*Seção 3.2.1.1*)
- _ Síntese do grafeno CVD (*Seção 3.2.1.2*)
- _ Deposição de filmes poliméricos finos por *spin coating* (*Seção 3.2.1.3*)
- _ Remoção do catalisador (*Seção 3.2.1.3*)
- _ Ângulo de contato (*Seção 3.2.3.5*)
- _ Inversão de fase por precipitação em banho de imersão (*Seção 3.2.3.1*)
- _ Remoção do catalisador (*Seção 3.2.1.3*)
- _ Preparo das membranas compostas (*Seção 3.2.3.2*)
- _ Preparo das soluções poliméricas (*Seção 3.2.2.1*)
- _ Ensaio de reologia das soluções poliméricas (*Seção 3.2.2.2*)
- _ Permeabilidade gasosa (*Seção 3.3.4.1*)
- _ Permeabilidade hidráulica (*Seção 3.3.4.2*)
- _ Microscopia eletrônica de varredura (*Seção 3.2.3.3*)

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Síntese e caracterização de membranas de PMMA a partir de solução em DMF

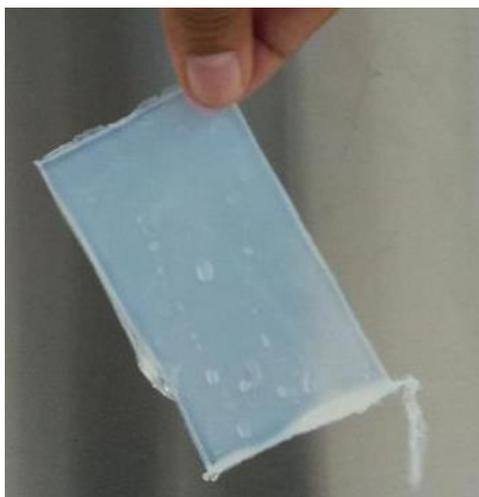
5.3.1.1 Ensaio de formação de membranas de PMMA com DMF

Sabe-se que o DMF é solvente de diversos polímeros, entre eles o PMMA (DE LIMA *et al.*, 2009; ZULFIKAR *et al.*, 2006) e é usualmente utilizado no processo produção de membranas porosas a partir da técnica de inversão de fase em água. Por estes fatos, este par polímero/solvente foi escolhido e utilizado nos ensaios iniciais de formação da membrana pura de PMMA.

A partir da técnica de inversão de fase, PMMA com massas molares diferentes foram utilizadas, 120 kDa e 996 kDa. A escolha das massas foi realizada devido à grande diferença entre as mesmas. Qualitativamente, foi possível produzir membranas a partir da solução de PMMA em DMF para ambas as massas molares. Elas apresentaram estrutura resistente ao manuseio, aspecto translúcido e superfície lisa e regular (Figura 10). Não foi possível identificar defeitos e/ou variações no aspecto visual das

membranas devido à variação das massas molares. Cheng *et al.* (1996) confirmou a formação de membranas de PMMA de massa molar 140 kDa com diversos solventes, porém não relatou a utilização de DMF. Zulfikar *et al.* (2007) relataram a formação de uma membrana pura de PMMA com aspecto qualitativo similares.

Figura 10 - Membrana de PMMA_996kDa_DMF_20 imediata após a retirada do banho de imersão.



Porém, foi observado que durante os experimentos iniciais que os filmes de PMMA 120 kDa, em aproximadamente 15 dias, tornavam-se quebradiços independente da conservação, seja com imersão em água deionizada (DI) ou em atmosfera seca. Estes fatos não foram observados com as membranas de PMMA 996 kDa. Assim, para os ensaios subsequentes utilizou-se somente as soluções de PMMA 996 kDa.

É importante registrar que as membranas de PMMA 120 kDa quando conservadas em ambientes pouco iluminados apresentavam maiores preservação de sua estrutura. Araújo (1995) relata a degradação do PMMA na presença de radiação UV (Araújo, 1995). Portanto, tem-se por hipótese que devido ao PMMA 120 kDa ter uma massa molar relativamente menor, a deterioração causada pela radiação sobre suas cadeias é mais efetiva quando comparado com um PMMA de massa molar maior. Como não era o objetivo desta pesquisa, o estudo da degradação não foi aprofundado.

5.3.1.2 Ensaio de formação de filme PMMA com DMF sobre grafeno

Para formação de filme de PMMA sobre grafeno foram realizados dois ensaios experimentais: formação via inversão de fase (Seção 3.2.3.1) e via *spin coating* (Seção 3.2.1.3).

O primeiro ensaio foi adaptado do experimento proposto por Qin *et al.* (2017) para transferência de grafeno para substrato de PSF. Uma solução de PMMA 996 kDa 15% em massa em DMF foi depositada no lado de grafeno sobre a folha de Cu (aproximadamente 4 cm × 4 cm) fixada em placa de vidro. Com o apoio da fita adesiva, a solução PMMA foi espalhada com a espessura de 0,3 mm. Houve a formação da membrana PMMA sobre a folha de grafeno/Cu após ser mergulhada num banho de precipitação de água DI a 25°C após 1h. Subsequentemente, o PMMA/grafeno/Cu/vidro foi enxaguado e mergulhado em água DI durante mais de 12 h para maior remoção do solvente remanescente nos vazios da membrana. Posteriormente, a fita adesiva foi destacada cuidadosamente, liberando do vidro o sistema PMMA/grafeno/Cu. O mesmo foi cortado e conservado submerso em água para posteriores ensaios (Figura 11).

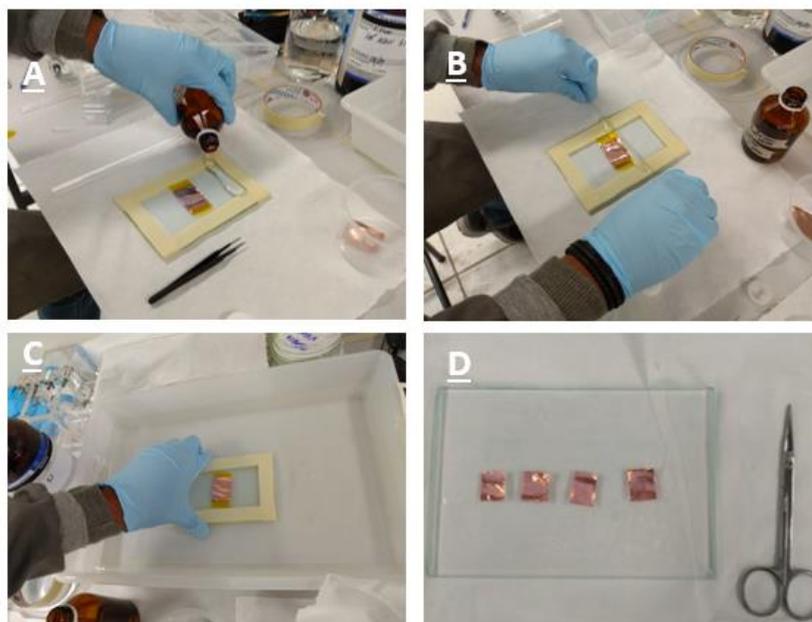


Figura 11 - Etapas da formação de filme de PMMA sobre grafeno por inversão de fase: a) Adição da solução, b) Espalhamento da solução, c) Imersão em água e d) Divisão das amostras.

Após o procedimento descrito foi possível observar a formação de um filme transparente e homogêneo aderido ao grafeno crescido em cobre. Porém, com a retirada da mostra da imersão e exposição ao ar, em aproximadamente 1 hora, o filme de PMMA retraiu-se e adquiriu coloração esbranquiçada (Figura 12). Com maiores tempos, foi possível notar que alguns pontos do filme começaram a descolar da estrutura metálica. O experimento foi repetido três vezes e resultados similares foram obtidos. Logo, como o filme formado não apresentou boa estrutura e possibilidade de manuseio. Não foram realizadas outras caracterizações do filme, por exemplo, de

análise Raman, para confirmar se houve ou não a adesão do grafeno à estrutura polimérica ainda que parcial apesar do ressecamento.



Figura 12 - Filme de PMMA sobre grafeno/Cu após inversão de fase e exposição ao ar por 2 horas da solução PMMA_996kDa_DMF_15.

Para formação de filme sobre o grafeno crescido em cobre aplicou-se também a técnica de *spin coating* (Seção 3.2.1.3). Solução de PMMA_996kDa_DMF_15 foi aplicada sobre o filme grafeno/Cu e utilizado uma rota com duas etapas, uma etapa de 500 rpm por 5 segundos seguindo de uma etapa de 1500 rpm por 55 segundos. Destaca-se que não foi utilizada a solução com concentração de 20%, devido à viscosidade elevada, sendo difícil para o espalhamento no equipamento. O sistema PMMA/grafeno/Cu foi exposto ao ar para proporcionar uma maior evaporação do solvente por 1 hora. Visualmente, foi possível notar a formação de uma película que com o passar do tempo adquiriu coloração levemente esbranquiçada. Ao realizar o ensaio experimental de remoção do filme por eletrólise, não houve a separação do sistema PMMA/grafeno/Cu, mesmo com o aumento da intensidade até o dobro da corrente tal separação também não foi possível. Três ensaios foram realizados e resultados similares foram alcançados. Tal fato, indica uma boa aderência do filme de PMMA ao sistema de grafeno/Cu. Entretanto, observou-se que após 72 horas a estrutura PMMA/grafeno/Cu apresentou ressecamento e trincas tornando-se impróprio para o uso como membrana, assim outros ensaios não foram realizados.

5.3.1.3 Permeabilidade hidráulica e morfologia das membranas PMMA_DMF

Os resultados da permeabilidade hidráulica (*Seção 3.3.4.2*) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Permeabilidade membranas de PMMA_DMF

Membrana	Permeabilidade Média (L/m².h.bar)	Desvio
PMMA_120kDa_DMF_20	1144	2
PMMA_996kDa_DMF_20	169	2
PMMA-996kDa_DMF_15	4	4

Para uma mesma concentração, 20%, a variação da massa molar resultou numa variação na permeabilidade hidráulica. Para uma massa molar de 120 kDa a permeabilidade hidráulica foi da ordem de grandeza de 10^3 . Para massa molar de 996 kDa a ordem foi de 10^2 . Estes perfis de permeabilidade indicam uma estrutura porosa, sendo a membrana de massa de 120 kDa classificada como uma membrana de microfiltração e a de 996 kDa de ultrafiltração.

A membrana PMMA_996kDa_DMF_15 a apresentou permeabilidade baixa com desvio próximo à média, logo sua classificação pela permeabilidade é inconclusiva. O sistema utilizado atuava a uma pressão máxima de 0,85 bar e um limite de funcionamento de aproximadamente 2 horas. Assim, um sistema com maior pressão e maior tempo seria necessário para afirmar se a membrana era permeável ou não. O ângulo de contato dessa membrana foi de $80^\circ (\pm 5)$. A análise MEV da seção transversal da membrana de PMMA_996kDa_DMF_15 é apresentada na Figura 13. O processo de inversão de fase resultou em uma membrana parcialmente densa. A membrana é constituída por uma assimetria, com uma região densa na parte superior e uma região com pequenas estruturas porosas.

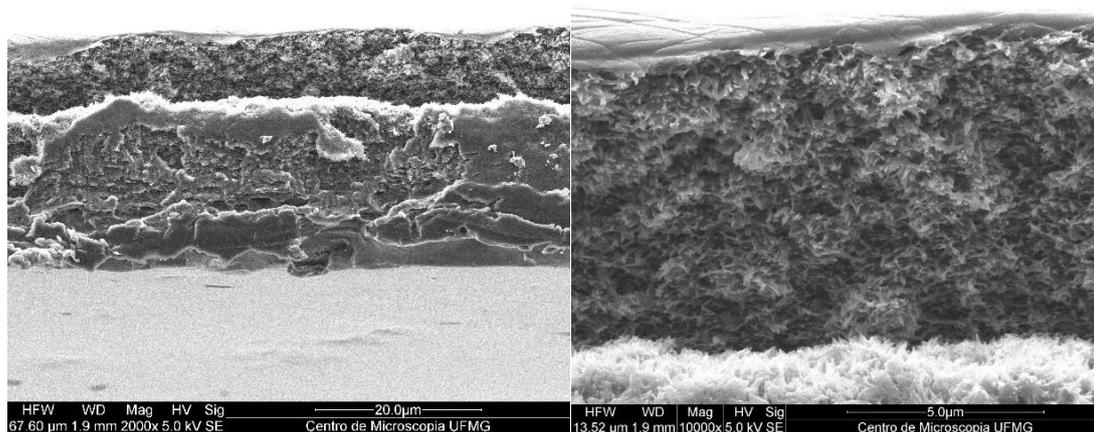


Figura 13 - MEV da seção transversal da membrana assimétrica de PMMA_996kDa_DMF_15: (a) à direita com magnitude de 2000x e (b) à direita com magnitude de 10000x.

5.3.2 Síntese, caracterização e desempenho de membranas de PMMA a partir de solução em acetona

5.3.2.1 Análise reológica das soluções PMMA/Acetona

Realizou-se o estudo da reologia das soluções de PMMA em acetona com concentrações mássicas de 10%, 12,5%, 15% e 20% a 25°C para melhor compreensão dos fenômenos envolvidos quando estas são submetidas a diferentes taxas de cisalhamento. Como o PMMA utilizado possui massa molar média de 996 kDa é possível que este polímero adquira várias conformações estruturais, resultantes do emaranhamento dessas cadeias.

Através do estudo reológico, mostrado na Figura 14, é possível determinar que, independentemente das concentrações mássicas da solução de PMMA em acetona, é possível observar comportamento predominantemente pseudoplástico, ou seja, as viscosidades decresceram em função de um aumento da taxa de cisalhamento, na faixa de deformação estudada (Barra, 2004; Han, 2007). Soluções poliméricas de alta massa molar em repouso apresentam conformação das suas cadeias em estado enovelado e aleatório. À medida que é aplicada a tensão de deformação, as cadeias poliméricas tendem a uma ordenação linear. Essa ordenação das cadeias resulta na diminuição da viscosidade.

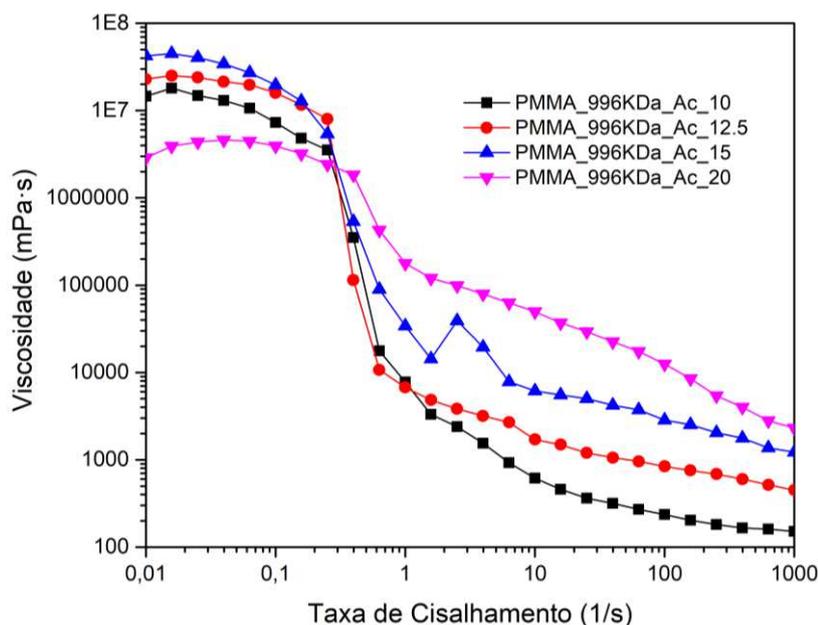


Figura 14 - Comportamento global pseudoplástico das soluções de PMMA em acetona com concentração mássica de 10%, 12,5%, 15% e 20% a 25°C.

Além disso, é possível identificar três faixas distintas de comportamento. Para baixas taxas de cisalhamento, aproximadamente entre $0,01-0,2 \text{ s}^{-1}$, somente as ramificações menores da longa cadeia polimérica sofreram orientação diminuindo parcialmente a resistência ao escoamento, conseqüentemente diminuindo levemente a viscosidade. Nesta primeira faixa, a solução tem um comportamento intermediário ligeiramente pseudoplástico com tendência a um comportamento newtoniano.

Com o aumento da taxa de cisalhamento atingindo uma faixa moderada, entre $0,2 \text{ s}^{-1}$ e 1 s^{-1} , o polímero se comporta caracteristicamente como um fluido pseudoplástico. Nesta faixa, as cadeias principais, que são extremamente longas, tendem a uma orientação linear diminuindo drasticamente a viscosidade da solução. Ao atingir uma faixa de valor alto, superior a 1 s^{-1} , as estruturas enoveladas residuais são desfeitas e reorganizadas linearmente, contribuindo para a diminuição da viscosidade, tendendo a um sistema intermediário entre pseudoplástico e newtoniano.

Observa-se que para a faixa de baixa taxa de cisalhamento há uma inversão dos valores da viscosidade para concentração de 20% em relação as demais, tal fato é justificado uma vez que para as demais soluções a análise da reologia foi realizada no mesmo dia do preparo da solução, porém a de 20% foi realizada após uma semana. Apesar da diferença de idade, o comportamento reológico da solução é mantido sendo globalmente pseudoplástico. Essa diferença para a taxa inicial pode ser explicada devido

à reorganização das ramificações menores do polímero ocasionando a diminuição da viscosidade inicial.

5.3.2.2 Ensaio de formação e conservação da membrana das membranas de PMMA_AC

As membranas de PMMA foram possíveis da formação através de imersão em banho em não-solvente (água) a partir de uma solução em acetona em todas as concentrações estudadas 10%, 12,5% e 15% e 20%. As membranas resultantes apresentaram cor branca, opacidade, superfície lisa e estrutura flexível. Não foi possível observar diferenças nítidas nas superfícies das membranas de ambos os lados.

É importante registrar que as membranas ao serem retiradas da água e expostas ao ar enrolavam-se perdendo a configuração planar dificultando as medidas de caracterização. Também após 7 dias, mesmo conservadas em água ou sendo expostas ao ar, as membranas apresentavam estrutura frágil e quebradiça, tornando difícil o manuseio. Dentre as demais concentrações, a membranas de 10% apresentou maior fragilidade de manuseio. Após diversos ensaios com finalidade de conservação das membranas, observou-se que ao colocá-las entre placas de vidro até secagem completa, as membranas preservavam sua configuração planar sendo possíveis realização de outros experimentos. Foi observada também a conservação das membranas aplicando esta técnica por pelo menos dois meses sem prejuízo visual na sua estrutura. Assim todas as membranas relatadas a partir daqui foram conservadas entre lâminas de vidro até a caracterização.

5.3.2.3 Ensaio de formação de filme de PMMA_Ac sobre grafeno/Cu

Em relação aos ensaios de inversão de fase aplicados diretamente sobre grafeno/Cu pode-se observar a formação do filme, porém sem adesão ao sistema grafeno/Cu. Conseqüentemente, esta rota não foi adotada.

Em relação ao ensaio por *spin coating*, a formação de filme não foi possível para nenhuma das concentrações utilizadas. Ao entrar em contato com a superfície do grafeno/Cu em alta rotação, a solução não aderiu à superfície e foi dispersada pelas extremidades na forma de fios finos PMMA (Figura 15). Logo, a utilização do *spin coating* para formação de filme fino a partir de solução de PMMA em acetona se mostrou inviável.



Figura 15- Filme não coeso formado pela solução de PMMA_996kDa_AC_15 em *spin coater*.

5.3.2.4 Ângulo de contato das superfícies das membranas de PMMA_Ac

O ângulo de contato é um parâmetro importante para avaliar os fenômenos de superfície, em especial no estudo de aderência. É uma medida da hidrofobicidade do material. Assim, ângulo de contato foi medido para todas as membranas de PMMA nas diferentes concentrações. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Ângulo de contato das membranas formadas a partir de solução PMMA_Ac.

Concentração mássica	10%	12,5%	15%	20%
Ângulo médio	76	80	83	81
Desvio Padrão	3	4	3	1

Como esperado, não houve variação nas propriedades das superfícies. A variação da concentração da solução não ocasionou uma variação significativa no ângulo de contato entre a água e a membrana, conforme esperado. Nessas condições, o ângulo de contato médio da membrana de PMMA é de aproximadamente 80°. Este valor é condizente com o valor relatado por Borandeh *et al.* (2019) para membranas de PMMA. Além disso, tal valor é próximo ao ângulo de contato do grafeno.

5.3.2.5 Formação de membranas assimétricas das membranas de PMMA_Ac

Com o objetivo de avaliar a morfologia das membranas sintetizadas, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (Seção 3.2.3.3). Para esta análise foram seguidos os procedimentos descritos na seção 3.2.3.3, entretanto, curiosamente registra-se que para exposição da seção transversal as membranas produzidas neste capítulo tiveram que ser submetidas ao rasgamento longitudinal, pois após adicioná-las em nitrogênio líquido, não se mostraram totalmente enrijecidas, não

sendo possível sua fratura por simples dobramento. As imagens MEV a seguir apresentam membranas em diferentes concentrações (Figura 16).

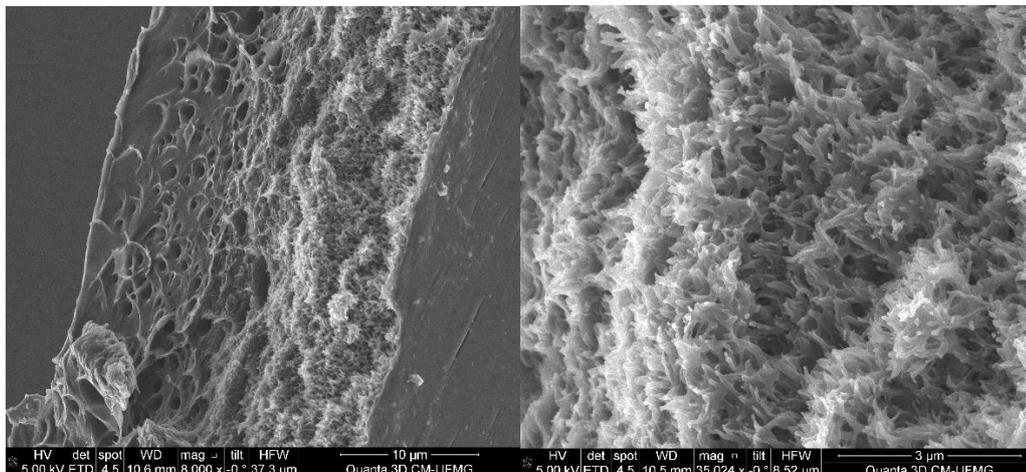


Figura 16 - MEV da seção transversal da membrana PMMA_996kDa_AC_15.

A técnica de inversão de fase (TIF) resultou em uma membrana assimétrica com uma camada densa e uma região porosa com poros maiores e uma região com microestrutura mais fechada. Pode ser notado também que a variação da concentração não resultou em uma variação significativa da estrutura da membrana, entretanto o aumento da concentração resultou em poros mais fechados. Para membranas de PMMA com mesmo processo, as morfologias resultantes são coerentes com as membranas assimétricas relatados por Fung-Chin *et al.* (1997).

5.3.2.6 Permeabilidade hidráulica das membranas de PMMA_AC

Medidas de permeabilidade hidráulica (Seção 3.3.4.2) foram aplicados a todas as membranas produzidas neste capítulo, a Tabela 7 apresenta os valores alcançados.

Tabela 7 - Perfil permeabilidade hidráulica das membranas de PMMA_996kDa_Ac

Membranas	Permeabilidade (L/m ² .h.bar)	Desvio
PMMA_996kDa_AC_10	845	4
PMMA_996kDa_AC_12,5	451	2
PMMA_996kDa_AC_15	0,8	0,2
PMMA_996kDa_AC_20	Indeterminado	-

O aumento da concentração teve consequência direta na diminuição da permeabilidade hidráulica das membranas de PMMA. O mesmo fenômeno foi observado para membranas produzidas com solvente DMF (Seção 5.3.1). Entretanto, não foi possível determinar o perfil de permeabilidade das membranas de 20, pois até o

tempo de 2 horas, limite do sistema, não se detectou volume significativo de permeação de água, indicando a possibilidade de formação de uma membrana densa.

As membranas apresentadas nesta seção ultrapassaram a permeabilidade relatada por Zulfikar *et al.* (2007), em uma ordem de grandeza de até 10^2 . Os autores relataram uma permeabilidade hidráulica de $1,89 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ (equivalente a $5,25 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$) para membrana pura de PMMA formadas a partir de solução de THF com concentração de 15% por evaporação livre a temperatura ambiente (valor exato não informado) por 20 dias seguindo de secagem a vácuo de 60°C e por 5 horas (Zulfikar *et al.*, 2007).

Fica evidente que a inversão de fase aplicada para produção de membranas pura de PMMA é uma técnica eficiente, simples e rápida. A maioria dos resultados da TIF, apresentaram permeabilidades superiores, até mesmo para as membranas híbridas de PMMA/SiO₂, relatadas com $36,9 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ (equivalente a $10,25 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}$) (Zulfikar *et al.*, 2007).

5.3.2.7 Perfil de permeabilidade e seletividade gasosa das membranas de PMMA_AC

As medidas de permeação em membranas para separação de gases têm como um dos objetivos a avaliação da relação permeabilidade/seletividade. Além disso, o perfil de permeabilidade gasosa é um bom indicativo para a análise da estrutura de uma membrana e característica dos poros, mesmo que o foco dessa dissertação seja para utilização para dessalinização. Em outro ponto, a análise da permeabilidade gasosa é adequada para determinação da existência de poros nas membranas. Assim, para investigar os efeitos da variação da concentração de PMMA nas propriedades de transporte de gás das membranas e avaliar a estrutura da membrana, medidas de permeação de CO₂ e N₂ foram realizadas.

Para as medidas de permeabilidade gasosa, as membranas, após serem retiradas da conservação em água, foram secas entre lâminas em dessecador por 8 dias garantindo total ausência de umidade. Este tempo foi otimizado analisando o perfil permeação dos ensaios experimentais preliminares. A Tabela 8 mostra os efeitos da concentração na permeabilidade e seletividade de gases.

Tabela 8 - Perfil permeabilidade e seletividades gasosa para CO₂ e N₂ das membranas de PMMA_996kDa Acetona

Concentração (%)	Permeância (GPU)		Seletividade (α)
	CO ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂
10,0	0,073 ± 0,007	0,066 ± 0,003	1,1 ± 0,1
12,5	0,088 ± 0,005	0,04 ± 0,01	2,3 ± 0,6
15,0	0,17 ± 0,02	0,0308 ± 0,004	5,6 ± 0,5

As membranas de PMMA para todas as concentrações apresentaram baixa permeabilidade para ambos os gases a pressão de 2 bar e temperaturas aproximada de 25°C. De acordo com os resultados obtidos, a permeabilidade do CO₂ aumenta com aumento da concentração de PMMA, mas se comporta de maneira inversa para N₂. A permeação de moléculas através de membranas poliméricas na parte densa ocorre por meio de mecanismo de sorção/difusão ou por seleção de tamanho (Baker, 2012). Como a membrana de PMMA é assimétrica, o processo de separação de gases nesse polímero pode ser regido por ambos os mecanismos. A Tabela 1 apresenta o diâmetro cinético dos gases aqui discutidos, sendo o CO₂ menor que o N₂. Portanto, a maior permeabilidade do CO₂, em comparação ao N₂, está relacionada ao seu baixo diâmetro cinético, o que facilita a penetração desse gás nas membranas. Além disso, o CO₂ pode interagir com as ligações poliméricas polares, indicando maior afinidade da membrana para CO₂ (Borandeh *et al.*, 2019). Segundo Borandeh *et al.* (2019) os grupos funcionais polares PMMA são locais adequados para interação com o CO₂ e melhoram sua permeação.

O resultado da seletividade obtido para a membrana PMMA_996kDa_Ac_10, α_{CO_2/N_2} próximo a 1, foi típico de transporte convectivo em poros. Entretanto para a membrana PMAA_996kDa_Ac_12,5, com α_{CO_2/N_2} próximo a 2, a seletividade foi maior que para o transporte característico da difusão de Knudsen e menor que para o mecanismo de sorção-difusão, indicando que os poros são mais fechados do que a membrana mais diluída (Hines e Maddox, 1985; Figueiredo, 2018).

Como visto, a seletividade de gases do par de CO₂/N₂ para todas as membranas é maior para PMMA_996kDa_Ac_15. A membrana de PMMA_996kDa_Ac_15 apresentou seletividade (α_{CO_2/N_2}) superior a 5,6, típico comportamento de membranas com o controle do transporte dos gases na camada seletiva densa. A maior seletividade de CO₂/N₂ dessa membrana deve-se a um aumento maior na difusividade de CO₂ do que na difusividade de N₂. A seletividade de solubilidade tem um papel fundamental no aprimoramento da seletividade de gases. Além da membrana apresentar afinidade com

CO₂. membranas mais fechadas tendem a impedir a difusão de N₂ que possui maior diâmetro cinético. Com base nos dados da Tabela 8, a permeabilidade e seletividade de gases são aprimoradas à medida que a concentração é aumentada, o que pode ser devido ao efeito de maior coesão intermolecular afetando o coeficiente de difusão e permeabilidade. A maior concentração de PMMA leva a membranas com pele cada vez mais densas, permitindo uma separação CO₂/N₂ mais eficiente.

Borandeh *et al.* (2019) relatou para uma membrana de PMMA densa, sem poros, uma permeabilidade para CO₂ e N₂, respectivamente de 2,75 Barrer e 0,07 Barrer, e uma alta seletividade CO₂/N₂ de 36,71. As membranas de PMMA a partir de solução em acetona produzidas para esta dissertação apresentaram baixa seletividade (α_{CO_2/N_2}) a 2 bar e ~25°C quando comparadas as produzidas por Borandeh *et al.* (2019). Este comportamento indica prováveis defeitos na camada seletiva ocasionando a diminuição da seletividade.

5.3.3 Formação e desempenho da membrana composta de grafeno sobre substrato de PMMA

5.3.3.1 Análise reologia das soluções PMMA_Clorobenzeno

As análises de reologia foram aplicadas para soluções de PMMA_996kDa_CB_6, em duplicada, e para solução comercial “PMMA 495 C6”. Os gráficos do comportamento reológicos das soluções de PMMA_Clorobenzeno são apresentados na Figura 17.

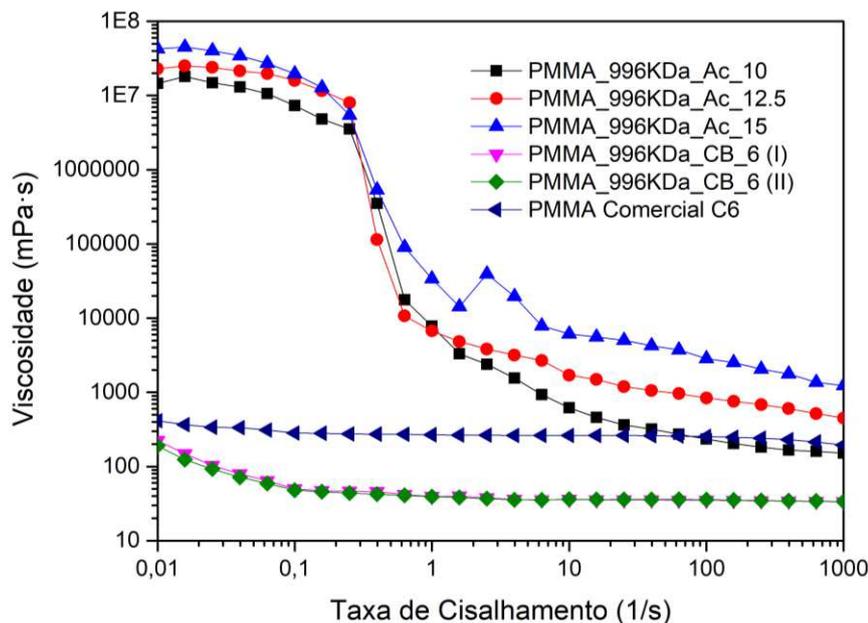


Figura 17 - Reologia das soluções de PMMA em clorobenzeno comparadas com a reologia das soluções de PMMA em acetona a 25 °C.

Em complementação ao que foi discutido na Seção 6.3.1, é possível perceber que diferente das soluções PMMA_Ac as soluções de clorobenzeno apresentaram comportamento predominantemente newtonianos para a faixa de cisalhamento estudada. Esta diferença se deve, provavelmente à concentração da solução. Ainda que as soluções com clorobenzeno contenham PMMA com massa molares extremamente elevadas, 495 kDa e 996 kDa, o baixo nível de concentração (6% em massa) e o processo de agitação/solubilização proporcionaram uma livre acomodação das cadeias longas do polímero, não oferecendo maior resistência ao escoamento da solução.

Em outro ponto, o comportamento reológico da solução de PMMA_996kDa_CB_6 que foi sintetizada é compatível com o comportamento reológico newtoniano da solução comercial ‘PMMA 495 C6’. Tal fato é relevante, indicando uma possível aplicação junto ao grafeno, com comportamento semelhante à solução comercial.

5.3.3.2 Formação de filme fino de PMMA_CB sobre grafeno/Cu e transferência de grafeno pela solução sintetizada

Utilizando *spin coating* (Seção 3.2.1.3) foi possível a formação de filme fino a partir da solução sintetizada PMMA_996kDa_CB_6. O filme formado apresentou aparência transparente, estrutura fina e adesão ao grafeno crescido em cobre. Não houve

diferença visual em relação ao PMMA comercial. Este ensaio foi realizado 5 vezes e todos com mesmo resultado. O filme produzido conservou sua transparência durante vários dias, porém diferente da solução de origem comercial, após a exposição e secagem ao ar livre o filme adquiriu coloração esbranquiçada. Ainda assim, tal fato não acarretou mudança na sua estrutura como ocorrido com os filmes de DMF (Seção 5.3.1).

A fim de confirmar a eficiência da transferência do grafeno pela solução realizou-se uma imagem de microscopia ótica (Figura 18) da transferência para placa de Si.

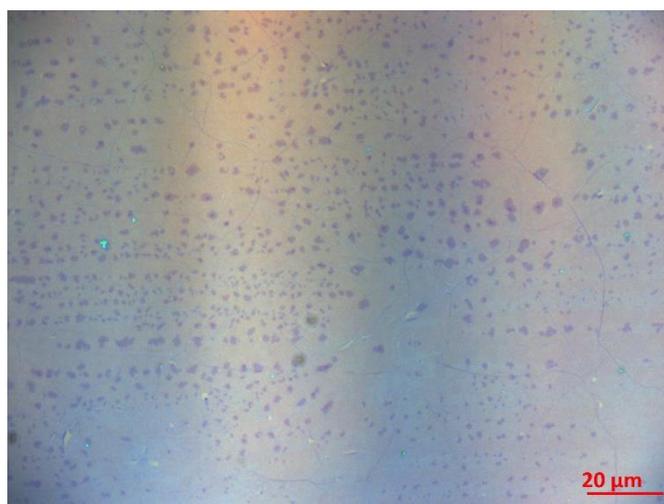


Figura 18 - Microscopia ótica do grafeno sobre placa de Si/SiO₂ transferido utilizando solução de PMMA_996kDa_CB_6

A região de transferência se mostrou homogênea e sem resquícios de PMMA excessivos, sem defeitos, enrugamentos ou dobras. Entretanto, registra-se que o reator estava com avarias durante a etapa de ensaio da solução, resultando em produções de grafeno com duplas camadas dispersas (evidenciado pelas marcas escuras). Como o objetivo desde ensaio era avaliar a eficiência da solução, a formação de dupla camada não foi prejudicial.

Observa-se que a presença de duplas camadas para produção de membranas de grafeno CVD não seria necessariamente prejudicial em relação à seletividade. Pelo contrário, regiões com mais camadas, por hipótese, poderiam, por exemplo, minimizar os defeitos contribuindo para a seletividade das espécies químicas.

5.3.2.3 Ensaio iniciais de formação de membrana de PMMA em clorobenzeno.

Nas primeiras tentativas de formação das membranas de PMMA em clorobenzeno (6%, m/m) foi explorado o método clássico de evaporação em sistema

aberto para duas temperaturas diferentes, em capela, a 25°C, e em estufa, a 70°C. Primeiramente, realizou-se o ensaio de evaporação de solvente, em capela e a temperatura ambiente. Aproximadamente 20 mL da solução foram colocados em uma placa de *petri* com dimensões de (60x15) mm². Observou-se que no tempo de 48 horas não houve variação significativa do volume da solução e não foi possível constatar a formação de membranas e nem de precipitado ou ponto de nuvem. Assim, como a volatilização do clorobenzeno da solução é lenta em condições normais, tal processo é inviável para formação da membrana. Em um segundo momento, foi realizada a evaporação em estufa a 70°C, metade da temperatura de transição vítrea do polímero, por 1 h, resultando em uma estrutura translúcida e vítrea. Ainda que se tenha havido a formação de uma estrutura, as medidas de permeação de CO₂ indicaram permeabilidade baixa de 0,1357 GPU, característica de material denso, inviável para a utilização como suporte para uma membrana composta de grafeno.

Outra rota foi então proposta para formação das membranas de PMMA em clorobenzeno através do processo de inversão de fase. Como o clorobenzeno é pouco solúvel em água, a utilização do mesmo como não-solvente não é viável. Investigou-se a formação de filme em outros sistemas, em etanol e butanol. O clorobenzeno é solúvel nos dois álcoois, porém o PMMA não tem solubilidade significativa nos mesmos, sendo então bons candidatos a não-solventes para uma solução PMMA_CB. Desta maneira, etanol e butanol foram testados como solução para banho de não-solvente. Foi possível observar a formação de uma fina película para ambos. Entretanto, para o etanol, o filme mostrou-se qualitativamente mais coeso, bom indicativo da possibilidade de inversão de fase com a utilização de ambos os álcoois.

Para determinação do ponto de nuvem, aproximadamente 10 mL da solução foram adicionados em dois béqueres, seguidos por cada álcool, que foi gotejado no recipiente. Foi possível perceber a formação de traço de pontos de nuvem instáveis nas primeiras gotas dos álcoois. Além disso, vidrarias que permitiam maior área e menor altura tinham melhores resultados. No caso placas de *petri* apresentaram melhor performance (Figura 19).



Figura 19 - Traço de nuvens em sistema PMMA-Clorobenzeno-Etanol a 25°C e umidade relativa de 70%.

Porém, ao realizar ensaios de inversão de fase utilizando os álcoois como não-solventes a partir do processo clássico (*Seção 3.2.3.1*) não foi possível observar a formação de filme no tempo esperado. Após diversos ensaios e a partir das observações dos resultados acima descritos e da análise do sistema foi proposto a metodologia de evaporação auxiliada por solvente cujos resultados são descritos na seção seguinte.

5.3.3.4 Formação de membranas assimétricas do tipo *sponge-like* a partir da inversão de fase por evaporação auxiliada

Aproximadamente 20 mL de solução foram colocadas em uma placa de *petri* com dimensões de 100x20mm e posteriormente recoberta com 40 mL de etanol. Após secagem completa no tempo de 2h houve a formação da membrana. A membrana estava totalmente seca, evidenciando que o etanol auxiliou a evaporação do clorobenzeno. A membrana formada (Figura 20), PMMA_495kDa_CB_6, apresentou estrutura plana, de cor branca, sedosa e com resistência física. O ângulo de contato dessas membranas foi de 82° (± 3). A análise por microscópica ótica da superfície mostrou um relevo rugoso (Figura 21).

A microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra, Figura 22, revelou uma membrana de estrutura assimétrica de camada seletiva fina. Revelou também uma morfologia de poros conectados do tipo *sponge-like* com distribuição uniforme dos tamanhos de poros. Estas estruturas típicas são formadas a partir de processo lento e são ideais para o processo de osmose inversa (STRATHMANN *et al.*, 1975). A separação de fases para soluções PMMA/(CB+EtOH) ocorreu lentamente devido ao emaranhamento polimérico, a viscosidade das soluções e

a evaporação lenta. Tem-se por hipótese que ainda que a utilização do etanol tenha acelerado a evaporação do clorobenzeno, tal processo foi caracteristicamente lento para a formação da estrutura do tipo *sponge-like*. Logo, ocorreu a separação de fases através de um mecanismo de nucleação e crescimento, resultando em domínios semelhantes a células. Estruturas de membranas similares foram relatadas por De Lima e Felisberti (2009) utilizando TIF para membranas de mistura polimérica de PMMA/polietileno-co-álcool vinílico (EVOH).



Figura 20 - Membrana de PMMA formadas por solução em clorobenzeno e evaporação auxiliada por etanol.



Figura 21 - Microscopia ótica da superfície da membrana de PMMA_996 kDa_CB_6 com magnitude de 10x.

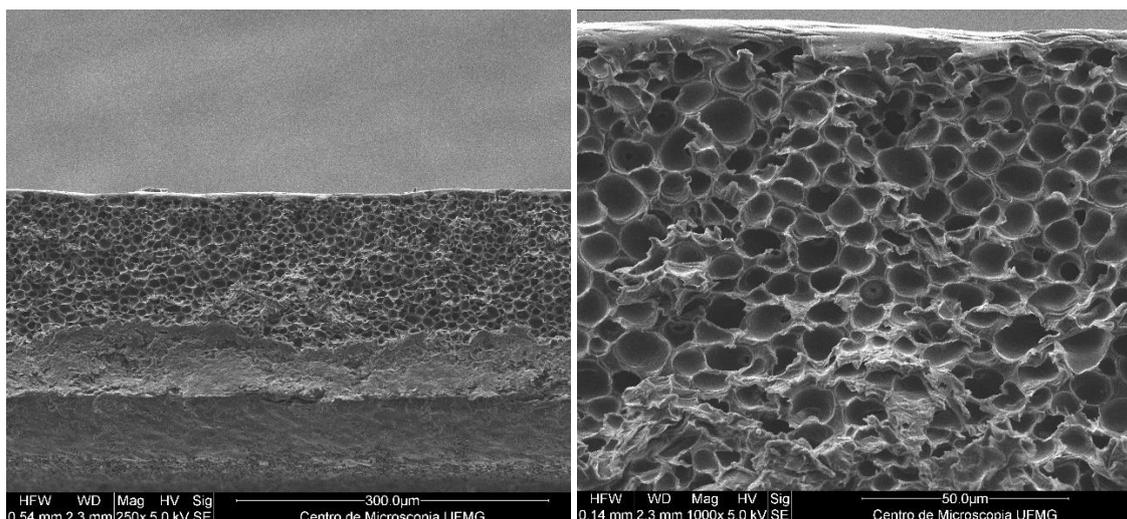


Figura 22 - Seção transversal da membrana de PMMA_495 kDa_CB_6 na escala 300µm (à esquerda) e escala 50 µm (à direita).

Registra-se que as membranas produzidas pelo método de evaporação auxiliada apresentaram conservação da estrutura física após o tempo de 180 dias, diferente das membranas originadas pelo método de inversão de fase tradicional das soluções de PMMA contendo DMF e acetona. Entretanto, o método de evaporação auxiliada para produção de membrana pura de PMMA com estrutura *sponge-like* era instável. A probabilidade de êxito era de aproximadamente 40%. Foi possível notar que algumas fatores tiveram influência na formação da estrutura da membrana, conforme apresentado no Quadro 2. Maiores estudos para controle e otimização do processo de produção dessa membrana fogem do escopo deste trabalho.

Quadro 2 - Fatores e observações sobre variáveis do processo de formação da membranas a partir de soluções PMMA_CB por evaporação auxiliada.

Fator	Observações
Temperatura e Umidade	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura ambiente maior de 30°C e umidade relativas elevadas, acima de 70%, dificultam o processo de formação da membrana; • Foi observado que em dias chuvosos não foi possível a formação de membranas adequadamente; • Temperatura ambiente próxima a 27°C e umidade relativa próxima a 50% apresentaram melhores resultados.
Perturbação da solução	<ul style="list-style-type: none"> • Perturbação durante a etapa de adição do etanol ao sistema impossibilita a formação de uma membranas visivelmente homogênea (quando há formação).
Exaustão da capela	<ul style="list-style-type: none"> • Agitação causada pela forte exaustão da capela ocasionava a formação de estruturas irregulares.
Geometria	<ul style="list-style-type: none"> • Geometrias planas como placa de <i>petri</i> de 100x20mm apresentaram melhores resultados; • Placas de <i>petri</i> de 150x25mm tiveram formação irregulares.
Proporção do filme da solução de PMMA_CB com de etanol	<ul style="list-style-type: none"> • Filme fino de PMMA-CB para quantidade aproximadamente 4 a 5 vezes para camada de etanol apresentaram melhores resultados.

5.3.3.5 Permeabilidade e seletividade gasosa da membrana de PMMA_CB

A membrana de PMMA apresentou elevada permeabilidade para ambos os gases CO₂ e N₂ a pressão de 2 bar e temperaturas aproximadas de 25°C, conforme apresentado na Tabela 9. Assim, a membrana apresentou seletividade entre CO₂/N₂ de 1,5. Camadas seletivas finas e a presença de macrovazios próximo à camada seletiva densa podem contribuir para o transporte segundo os mecanismos de difusão de Knudsen (Hines e Maddox, 1985; Figueiredo, 2018; Baker, 2012).

Tabela 9 - Permeabilidade gasosa da membrana PMMA_495kDa_CB_6.

Gases	Permeabilidade (GPU)
CO ₂	3,97
N ₂	2,63

5.3.4 Retenção Salina e ensaio de osmose direta

O ensaio de osmose direta (Seção 3.3.4) feito com a membrana pura de PMMA_996kDa_15 foi realizado no período de 24 horas. Durante este período não houve variação significativa da concentração de sal no permeado. Tal resultado indica que a estrutura da membrana bloqueou a passagem dos íons, mostrando que a sua estrutura assimétrica impediu completamente a passagem do NaCl. Esse fato é coerente com o perfil permeabilidade gasosa demonstrado anteriormente, uma vez que a diâmetro cinético das moléculas gasosas é muito menor que o salino, cerca de duas vezes (Ver Tabela 1). Ou seja, embora haja defeitos, eles são menores do que o tamanho dos íons sódio e cloreto.

Uma vez que a própria membrana pura de PMMA bloqueou completamente a passagem do sal, ensaios com a membrana composta para avaliação do aumento da retenção não foram realizados.

5.4 CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO

A partir dos resultados apresentado neste capítulo destacam-se as principais considerações em relação as membranas de PMMA a partir de DMF:

- As membranas puras de PMMA espalhadas a partir de solução em DMF são possíveis de serem obtidas através da técnica de inversão de fase por imersão em água;
- A variação da massa molar ocasionou uma variação na resistência estrutural da membrana, tal como no perfil de permeabilidade;
- Membranas apresentaram desempenho hidráulico de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração para as composições PMMA_120kDa_DMF_20, PMMA_996kDa_DMF_20 e PMMA_996kDa_DMF_15.
- Os ensaios de transferência de grafeno por inversão de fase direta e por *spin coating* não foram conclusivos para esta solução;
- Os experimentos apresentados e discutidos relacionados ao DMF serviram de indicativos para a continuidade da investigação da formação de membranas de PMMA;
- Incentiva-se para futuras pesquisas, o uso da inversão de fase e a investigação do potencial da transferência do grafeno aplicando duas variáveis. A primeira, utilizando a técnica de remoção do Cu via corrosão química, e a segunda

aplicando sobre o filme de grafeno/Cu solução com concentrações de PMMA menores, próximas da solução comercial de PMMA, em torno de 5% em massa.

A partir dos resultados apresentado neste capítulo destacam-se as principais considerações em relação as membranas de PMMA a partir de acetona:

- Membranas poliméricas puras seletivas de PMMA são possíveis de serem invertidas a partir de soluções em acetona e banho de não-solvente em água;
- As membranas produzidas apresentaram estrutura assimétricas com camada densa espessa e estrutura porosa fechada;
- Os ensaios experimentais de formação de membranas sobre grafeno crescido em Cu não se mostraram, nos ensaios iniciais, viáveis para as técnicas de *spin coating* e inversão de fase diretamente aplicada;
- A variação da concentração implicou em uma diminuição da permeabilidade hidráulica;
- A concentração da solução polimérica exerceu forte influência nas propriedades de transporte da membrana;
- O aumento da concentração do polímero ocasionou uma maior seletividade com tendência de redução da permeabilidade da membrana;
- As membranas assimétricas apresentaram seletividades para CO₂/N₂, sendo seu maior valor para membranas PMMA_996kDa_Ac_15 com valor de 5,6;
- A utilização da solução PMMA/Acetona como solução de espalhamento para uma membrana porosa tem sua relevância devido a possibilidade de utilização do filme poroso como substrato para o grafeno, contribuindo para a seletividade dessa membrana.

A partir dos resultados apresentado neste capítulo destacam-se as principais considerações em relação as membranas de PMMA a partir de CB:

- A formação de membrana por inversão de fase da solução PMMA_CB em água não foi possível;
- O método de evaporação auxiliada por etanol resultou na formação de uma membrana assimétrica com estrutura do tipo *sponge-like* ideal para processo de osmose inversa;
- A membrana apresentou alta permeabilidade, porém baixa seletividade;
- A membrana apresentou estrutura rígida e não quebradiça, com conservação por mais de 180 dias.

CAPÍTULO VI – FORMAÇÃO E DESEMPENHO DA MEMBRANA COMPOSTA DE GRAFENO SOBRE SUBSTRATO DE PMMA

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados relacionados à produção e caracterização das membranas compostas de grafeno em substrato polimérico de PMMA, bem como a seletividade gasosa.

6.1 INTRODUÇÃO

A aplicação de um revestimento à camada seletiva densa de uma membrana para minimizar defeitos ou para recobri-los é uma prática já conhecida. Usualmente, são utilizados silicone, PDMS, poliálcool vinílico, poliamida, entre outros com esta finalidade (Baker, 2012, Mulder, 1996). Entretanto, essa técnica não garante que todos os defeitos serão completamente preenchidos. Além disso, o material a ser utilizado deve permitir um fluxo adequado, isto é, não fornecer resistência adicional elevada à permeação. Neste sentido, a utilização do filme fino de PMMA com grafeno pode ser uma alternativa eficiente para este problema.

Os capítulos anteriores relacionados aos resultados dessa dissertação versaram separadamente sobre a produção do grafeno CVD e de avaliações de formação de substratos porosos de PMMA a partir de diferentes solventes e técnicas. Em decorrência dos resultados apresentados nos capítulos anteriores, este capítulo tem como foco a produção de uma membrana composta através da transferência do filme fino de grafeno/PMMA para substrato poroso de PMMA, além da caracterização e avaliação da capacidade de retenção salina e seletividade gasosa da membrana compostas resultante.

6.2 METODOLOGIA

Seguem-se as metodologias empregadas para a elaboração desse capítulo e suas respectivas seções descritas no Capítulo III:

- _ Tratamento do cobre (*Seção 3.2.1.1*)
- _ Síntese do grafeno CVD (*Seção 3.2.1.2*)
- _ Deposição de filmes poliméricos finos por *spin coating* (*Seção 3.2.1.3*)
- _ Remoção do catalisador (*Seção 3.2.1.3*)
- _ Inversão de fase por precipitação em banho de imersão (*Seção 3.2.3.1*)
- _ Preparo das soluções poliméricas (*Seção 3.2.2.1*)

- _ Preparo das membranas compostas (Seção 3.2.3.2)
- _ Permeabilidade gasosa (Seção 3.3.4.1)
- _ Permeabilidade hidráulica (Seção 3.3.4.2)
- _ Microscopia eletrônica de varredura (Seção 3.2.3.3)
- _ Retenção salina e ensaio de osmose direta (Seção 3.3.4)

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Formação de filme fino de PMMA com grafeno CVD

O crescimento do grafeno seguiu os procedimentos descritos na seção 3.2.1.2. O filme de grafeno/PMMA formado por *spin coating* (Seção 3.2.1.3) foi transferido para uma lâmina de vidro aplicando-se remoção do cobre por eletrólise (Seção 3.2.1.3); e posterior captura no filme pela lâmina de vidro. A imagem de microscopia ótica confirmou que o filme grafeno/PMMA estava intacto, ausente de rupturas ou falhas visíveis (Figura 23).

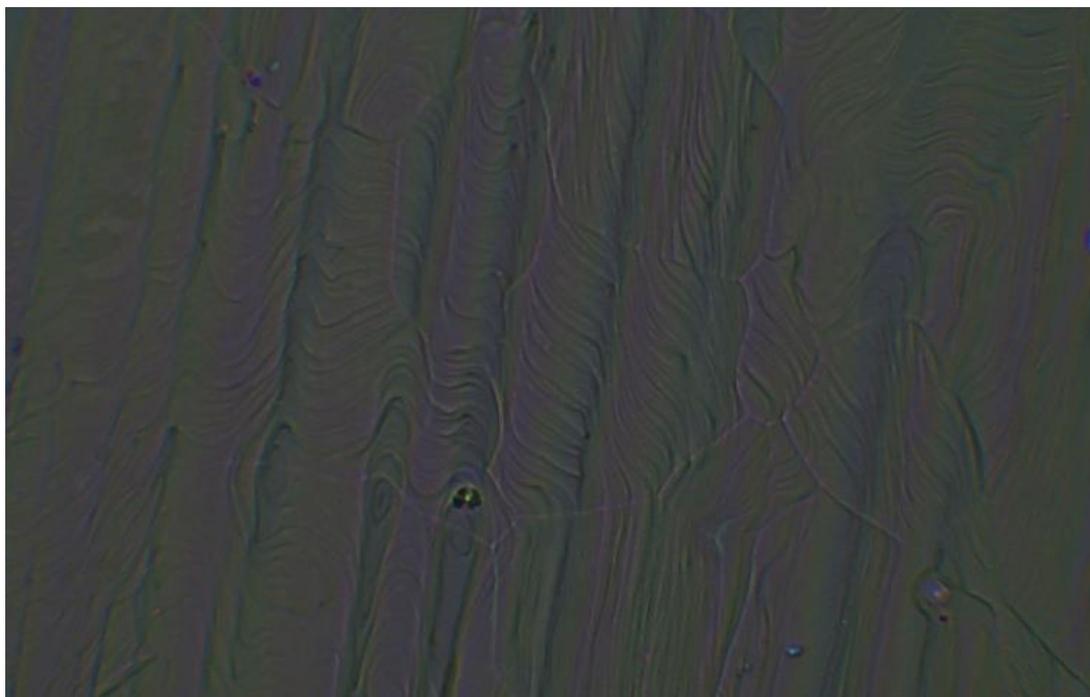


Figura 23 - Microscopia ótica de filme fino de grafeno/PMMA sobre lâmina de vidro.

Foi possível observar que o PMMA sintetizado (Solução PMMA_996kDa_CB_6) conseguiu replicar as ondas do Cu confirmando que a solução sintetizada apresentava bom espalhamento na fase grafeno/Cu, tal fato decorre de uma boa adequação da viscosidade da solução e da programação da rotação do *spin coater*.

Um bom recobrimento e aderência são fatores importantes para uma transferência de qualidade. A utilização de solução polimérica que atenda essas necessidades faz-se importante para este processo.

A qualidade do grafeno suspenso também foi avaliada usando espectroscopia Raman. A análise do espectro apresentou picos característicos para PMMA e para grafeno (Figura 24).

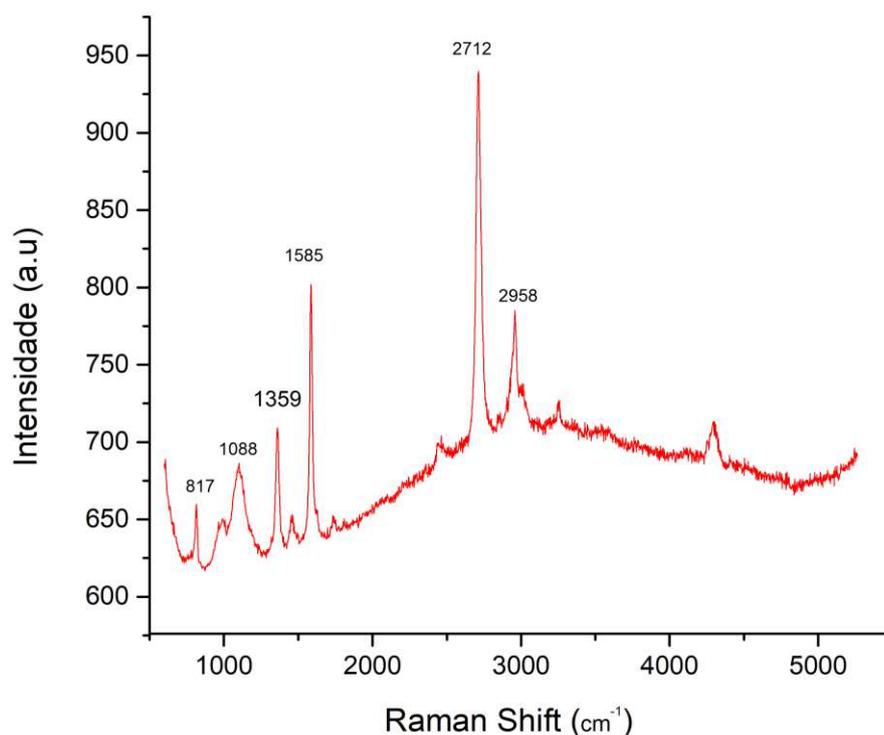


Figura 24 - Espectroscopia Raman de filme fino de grafeno sobre PMMA com banda D (1359 cm^{-1}), banda G (1585 cm^{-1}) e G' (2712 cm^{-1}) característico do grafeno e 817 cm^{-1} e 2958 cm^{-1} característico do PMMA.

O grafeno CVD apresenta um espectro Raman caracterizado pelas presenças das três bandas principais: D, G e 2D. A banda D, localizada em torno de 1350 cm^{-1} é associada a presença de ligações incompletas que podem ser relacionadas, por exemplos, a defeitos na estrutura do grafeno (ligações sp^2). A banda G localizada aproximadamente em 1580 cm^{-1} é atribuída aos modos de estiramento do $\text{C}=\text{C}$ da estrutura do grafeno. A banda 2D, também conhecida com G', localiza-se em torno de 2700 cm^{-1} e está relacionada a organização estrutural no plano bidimensional do grafeno (Wu, 2012). A partir dos espectros Raman, observa-se que o grafeno suspenso apresenta um pico G intenso em 1585 cm^{-1} e pico de defeito de baixa intensidade, D, em 1359 cm^{-1} . A relação ID/IG de 0,88 sugere um grafeno de boa qualidade com número baixo de defeitos originados durante as etapas de síntese e transferência. Além disso, o

pico 2D ($\sim 2.700 \text{ cm}^{-1}$) é aproximadamente 1,17 vezes mais intenso que o pico G, novamente indicando predominância de grafeno de camada única. O *shift* das bandas observado no gráfico da Figura 24 pode ser devido a dopagem ou *strain* induzidos pelo PMMA.

Em relação ao PMMA, observou-se picos em 817 cm^{-1} e 2958 cm^{-1} . De acordo Kerr *et al.* (2013) e Socrates (2004), a espectroscopia Raman do PMMA caracteriza-se por fortes bandas de 2949 cm^{-1} e 811 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de alongamento de metileno CH_2 .

6.3.2 Sobreposição do filme de PMMA com grafeno sobre substrato de PMMA

Para este processo foi realizado previamente o crescimento do grafeno (*Seção 3.2.1.2*), no dia seguinte ao crescimento foi feito o recobrimento com PMMA por *Spin Coating* (*Seção 3.2.1.3*), e após 5 cinco dias aplicada a eletrólise para remoção do cobre (*Seção 3.2.1.4*). O filme fino de PMMA flutuante foi capturado da superfície da água pelo substrato poroso de PMMA de interesse. O processo de sobreposição do filme fino de grafeno/PMMA foi aplicado para duas membranas de PMMA, a PMMA_996kDa_Ac_15 e a PMMA_996kDa_CB_6. Porém para cada recobrimento houve singularidades durante o processo.

Para sobreposição do filme grafeno/PMMA sobre a membrana PMMA_996kDa_CB_6 não houve maiores dificuldades, o processo foi tecnicamente similar à sobreposição do filme sobre a placa de Si. A captura do filme de grafeno/PMMA foi realizada diretamente com a própria membrana (Figura 25a). O filme recobriu a superfície da membrana sem a presença significativa de rasgos ou enrugamentos. Após dez minutos a membrana apresentou, na superfície que continha o filme grafeno/PMMA, um brilho arco-circunzenital suave, porém não foi captado pela imagem (Figura 26a).

Entretanto, a sobreposição do filme grafeno/PMMA sobre a membrana PMMA_996kDa_Ac_15 teve a necessidade de contornos técnicos. Como ela possui flexibilidade houve a necessidade de fixá-la com fita em uma placa de vidro para dar suporte durante a captura (Figura 25b). O filme recobriu toda a superfície da membrana. Após a estabilização e secagem da membranas, as laterais que continham a fita de fixação foram cortadas e descartadas. A membrana composta apresentou brilho levemente reduzido comparado à superfície do suporte anteriormente a aplicação do filme de grafeno (Figura 26b). Registra-se que para realização do processo, a membrana

PMMA_996kDa_Ac_15 foi previamente preservada e seca entre placas vidro durante 8 dias.

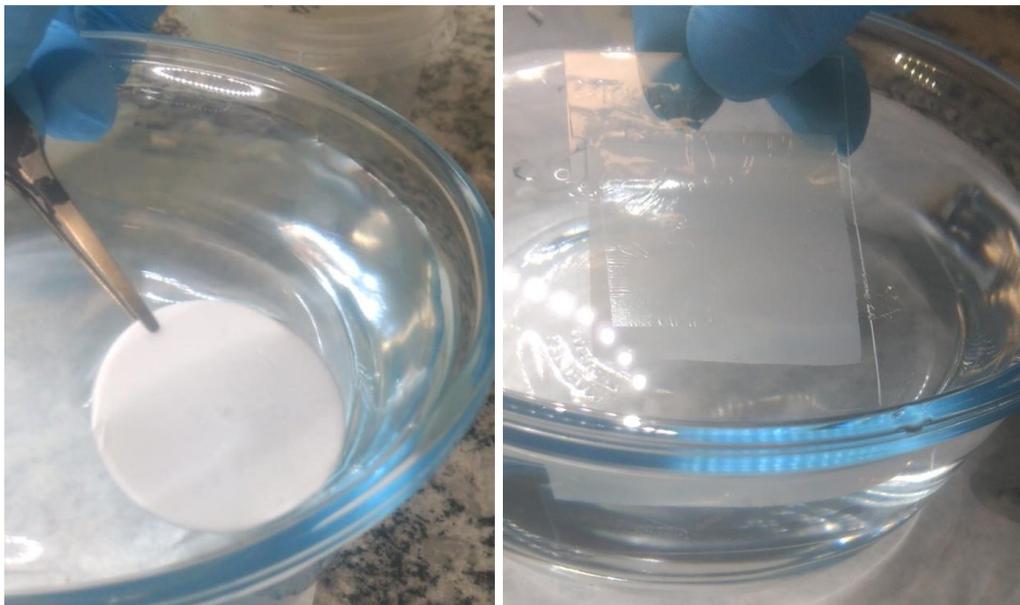


Figura 25 - Captura do filme grafeno/PMMA com membrana: a) PMMA_996kDa_CB_6 (à esquerda) e b)PMMA_996kDa_Ac_15 (à direita).



Figura 26 - Membrana composta de filme de grafeno/PMMA: a) GRAFENO_PMMA_996kDa_CB_6 (à esquerda) e b) GRAFENO_PMMA_996kDa_Ac_15 (à direita).

6.3.3 Análise da membrana composta por espectroscopia Raman

As membranas compostas foram analisadas através da técnica Raman para confirmação da presença do grafeno na superfície da membrana (Figura 27).

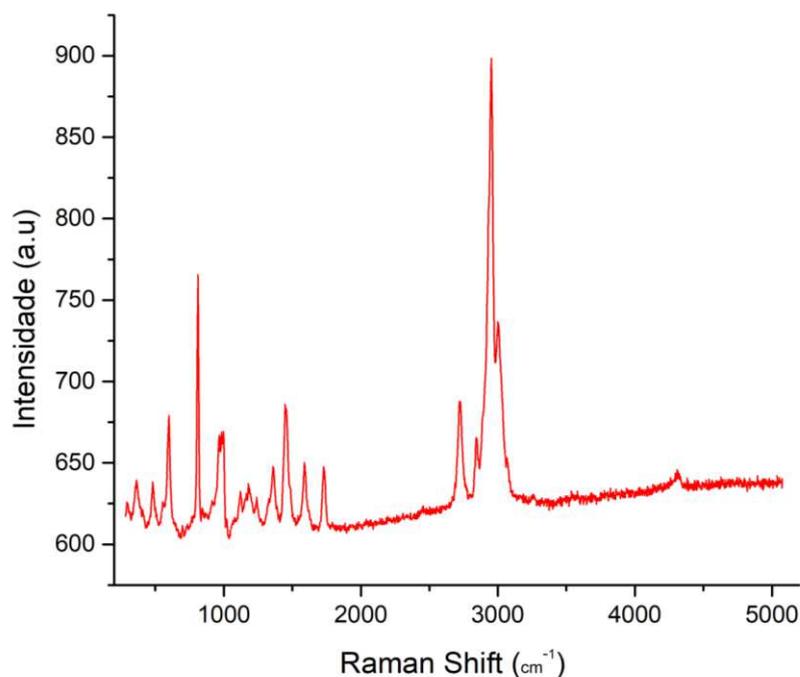


Figura 27 - Espectroscopia Raman da membrana composta GRAFENO_PMMA_996kDa_Ac_15.

As membranas compostas de grafeno/PMMA apresentaram um espectro Raman similar ao do grafeno/cobre e grafeno/silício, indicando que o processo de transferência não afetou de forma significativa a estrutura do grafeno.

Confirmado a presença do grafeno nas membranas, as amostras foram encaminhadas para as medidas de permeabilidade gasosa e osmose direta. Entretanto, as medidas referentes a membrana de PMMA_996kDa_CB_6 não foram possíveis de serem realizadas, pois ao realizar o preparo das amostras, o filme de grafeno/PMMA foi danificado.

6.3.4 Perfil de permeabilidade e seletividade gasosas da membrana composta

Os perfis de permeabilidades gasosas das membranas compostas de PMMA_996kDa_Ac_15 para CO₂ e N₂ foram analisados (Figura 28).

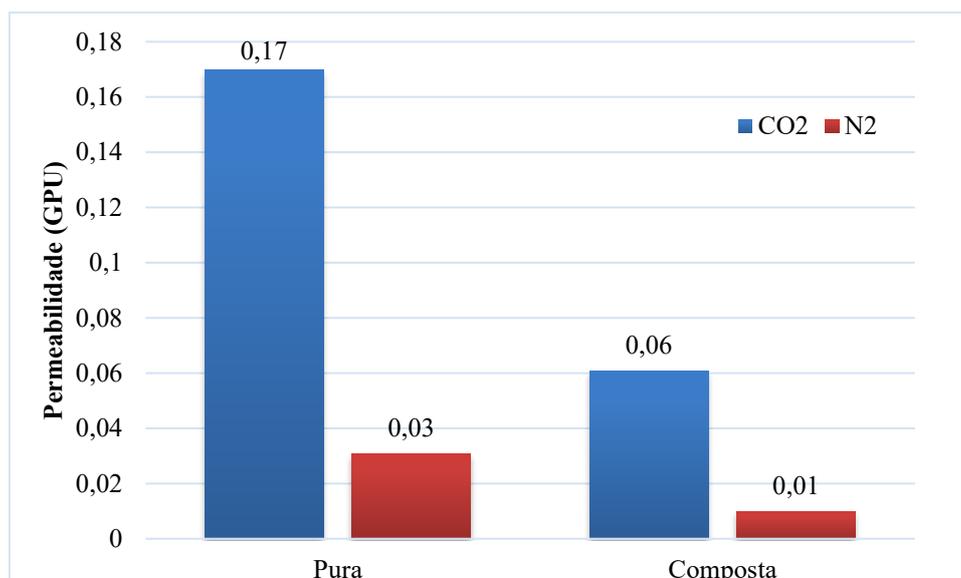


Figura 28 - Permeabilidade gasosa para membrana pura e composta a pressão de 2 bar e 25°C.

As medidas com a membrana composta realizados em duplicatas apresentaram uma permeabilidade gasosa para CO₂ em GPU de $6,08 \times 10^{-2}$ representando uma diminuição de aproximadamente 81,9% quando comparado a membrana pura. Em relação ao N₂, a permeabilidade foi de $0,9 \times 10^{-2}$ representando uma diminuição de 83,7%. A propagação do erro da medida para CO₂ e N₂, foi respectivamente de 0,1% e 0,2% (Apêndice B).

Conseqüentemente, a aplicação da camada do filme de grafeno/PMMA apresentou seletividade de 6,16 correspondendo a um aumento na seletividade de 10,08%. Estes valores indicam que aplicação da camada fina grafeno/PMMA tem potencial eficiência na melhora da seletividade da membrana. Decorre-se desse fato que a aplicação da camada não impermeabilizou completamente a membrana, indicando que há defeitos no grafeno.

A comparação do desempenho das membranas grafeno/PMMA com outros valores da literatura é complexa, pois a matriz polimérica, as condições experimentais (pressão, temperatura e qualidade do grafeno) e as técnicas de avaliação de desempenho de seletividade são diferentes.

6.4 CONSIDERAÇÕES DO CAPÍTULO

A partir dos resultados apresentado neste capítulo destacam-se as principais considerações:

- Foi possível a formação de membranas compostas pela transferência e sobreposição da camada fina do grafeno/PMMA;
- A técnica de transferência não trouxe prejuízo a camada de grafeno, evidenciado pela espectroscopia Raman;
- As membranas apontam seletividade gasosa e retenção salina;
- Entre os processos relatados na literatura, a membrana composta de grafeno/PMMA é uma boa candidata para aplicação em processo de purificação de água.

CAPÍTULO VII – CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as considerações finais dessa dissertação, principais conclusões, implicações e sugestões para trabalhos futuros. O fechamento desta dissertação não tem com intuito esgotar as investigações sobre os assuntos neste documento tratado, mas sim ampliá-lo.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo geral o preparo e caracterização de membranas compostas por nanofilme de grafeno crescido por CVD sobre substrato polimérico poroso de PMMA para dessalinização. Para isso, teve-se como estratégia experimental, o crescimento por CVD de monocamada de grafeno, com minimização de defeitos a partir do controle das variáveis, seguido por uma transferência por via úmida e caracterização das propriedades químicas, morfológicas e de permeação das membranas formadas. Além disso, foram estudadas diferentes solventes, a saber DMF, acetona e clorobenzeno, variando as concentrações do polímero e os métodos de preparo.

As principais conclusões que puderam ser feitas no decorrer deste trabalho estão retratadas a seguir:

- O grafeno monocamada foi crescido no cobre através da técnica CVD. O espectro Raman revelou as bandas D, G e 2D características do material, indicando alta qualidade do mesmo e com uma baixa densidade de defeitos;
- Confirmou-se a eficácia da formação de membranas de PMMA através do método de inversão de fase por imersão e por evaporação auxiliada;
- Foi apresentada uma técnica para preparar folhas de camada única de grafeno nanoporoso suspensas em um suporte poroso de PMMA, no qual o grafeno era protegido pela camada fina de PMMA sem necessidade da remoção do mesmo durante o processo de transferência;
- A membrana de PMMA_996kDa_Ac_15 pura apresentou estrutura retenção salina completa, além do aumento na seletividade da membrana com grafeno, $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$, de 10,08% quando comparado a membrana pura;
- O método de transferência de filme fino de grafeno/PMMA para suporte poroso de PMMA apresentou um avanço quanto a utilização de membrana composta para aplicações em processos de separação.

Decorrem-se também algumas sugestões gerais para trabalhos futuros:

- Sintetizar e transferir grafeno CVD com múltiplas camadas e analisar a sua influência;
- Caracterizar as membranas utilizando DSC para obter as temperaturas de transição vítrea e grau de cristalinidade;
- Caracterizar as membranas utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para análise dos diâmetros de poros e da distribuição do tamanho de poro;
- Teste de inversão de fase direta aplicada diretamente sobre grafeno/Cu, seguido de corrosão química tanto para PMMA quanto para outros polímeros, como por exemplo polissulfona e policarbonato;
- Utilizar solução sintética a 3,5% de concentração com sais de diferentes tamanhos moleculares (NaCl, KCl e MgCl₂) nos ensaios de osmose direta;
- Produção de poros de diâmetro controlado nas membranas compostas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American society for testing and materials (ASTM). **Standard practice for the preparation of substitute ocean water**. ASTM International, 5 p., 2013.
- Anand, A., Unnikrishnan, B., Mao, J. Y., Lin, H. J., Huang, C. C. Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling— A review. **Desalination**, v. 429, p. 119-133, 2018.
- Ang, W. L.; Mohammad, A. W.; Hilal, N.; Leo, C. P. A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants. **Desalination**, v. 363, p. 2-18, 2015.
- Arakawa, M. Long-term multicentre study on beta 2-microglobulin removal by PMMA BK membrane. **Nephrology, dialysis, transplantation: official publication of the European Dialysis and Transplant Association-European Renal Association**, v. 6, p. 69-74, 1991.
- Araújo, V. H. Efeitos da radiação gama no Poli(metacrilato de Metila), Dissertação de Mestrado. UFPE Departamento de Energia Nuclear, 1995.
- Baker, R. W. **Membrane Technology and Applications**. Second Edition, John Wiley & Sons, 2004.
- Barra, G. Fundamentos de Reologia de materiais poliméricos. Apostila de processos, PEC - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil- nível Mestrado Acadêmico, Universidade de Pernambuco, 2004.
- Berry, V. Impermeability of graphene and its applications. **Carbon**, v. 62, p. 1-10, 2013.
- Bonomini, M.; Fiederling, B.; Bucciarelli, T.; Manfrini, V.; Di Ilio, C.; Albertazzi, AA new polymethylmethacrylate membrane for hemodialysis. **The International journal of artificial organs**, v. 19, n. 4, p. 232-239, 1996.
- Borandeh, S.; Abdolmaleki, A.; Zamani Nekuabadi, S.; Sadeghi, M. Methoxy poly (ethylene glycol) methacrylate-TiO₂/poly (methyl methacrylate) nanocomposite: an efficient membrane for gas separation. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 7, p. 789-802, 2019.
- Boutilier, M. S.; Sun, C.; O'Hern, S. C.; Au, H.; Hadjiconstantinou, N. G.; Karnik, R. Implications of permeation through intrinsic defects in graphene on the design of defect-tolerant membranes for gas separation. **ACS nano**, v. 8, n. 1, p. 841-849, 2014.
- Brydson, J. A. **Plastics materials**. Butterworths, 7^a ed, 1999.
- Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; Van Der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. **Nano letters**, v. 8, n. 8, p. 2458-2462, 2008.
- Burn, S.; Hoang, M.; Zarzo, D.; Olewniak, F.; Campos, E.; Bolto, B.; Barron, O Desalination techniques: A review of the opportunities for desalination in agriculture. **Desalination**, v. 364, p. 2-16, 2015.
- Bussi, Y.; Golan, S.; Dosoretz, C. G.; Eisen, M. S. Synthesis, characterization and performance of polystyrene/PMMA blend membranes for potential water treatment. **Desalination**, v. 431, p. 35-46, 2018.

- Byrne, W. **Reverse osmosis: a practical guide for industrial users**. Tall Oaks Pub., 2002.
- Celebi, K.; Buchheim, J.; Wyss, R. M.; Droudian, A.; Gasser, P.; Shorubalko, I.; Kye, J.; Changho, L.; Park, H. G. Ultimate permeation across atomically thin porous graphene. **Science**, v. 344, n. 6181, p. 289-292, 2014.
- Chang, H. Y.; Shih, T. S.; Guo, Y. L.; Tsai, C. Y.; Hsu, P. C. Sperm function in workers exposed to N, N-dimethylformamide in the synthetic leather industry. **Fertility and sterility**, v. 81, n. 6, p. 1589-1594, 2004.
- Charcosset, C. A review of membrane processes and renewable energies for desalination. **Desalination**, v. 245, n. 1-3, p. 214-231, 2009.
- Cheng, J. M.; Wang, D. M.; Lin, F. C.; Lai, J. Y. Formation and gas flux of asymmetric PMMA membranes. **Journal of membrane science**, v. 109, n. 1, p. 93-107, 1996.
- Cohen-tanugi, D.; Grossman, J. C. Nanoporous graphene as a reverse osmosis membrane: recent insights from theory and simulation. **Desalination**, v. 366, p. 59-70, 2015.
- Cohen-tanugi, D.; Grossman, J. C. Water desalination across nanoporous graphene. **Nano letters**, v. 12, n. 7, p. 3602-3608, 2012.
- Cohen-tanugi, D.; Lin, L. C.; Grossman, J. C. Multilayer nanoporous graphene membranes for water desalination. **Nano letters**, v. 16, n. 2, p. 1027-1033, 2016.
- 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. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 7, p. 073104, 2014.
- Dai, Z.; Ansaloni, L.; Deng, L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. **Green Energy & Environment**, v. 1, n. 2, p. 102-128, 2016.
- De lima, J. A.; Felisberti, M. I. Porous polymer structures obtained via the TIPS process from EVOH/PMMA/DMF solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 344, n. 1-2, p. 237-243, 2009.
- Deng, B.; Liu, Z.; Peng, H. Toward mass production of CVD graphene films. **Advanced Materials**, v. 31, n. 9, p. 1800996, 2019.
- Figueiredo, K. C. S. **Transferência de Massa para Engenharia Química**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2018
- Firmán, L. R.; Pagliero, C.; Ochoa, N. A.; Marchese, J. PVDF/PMMA membranes for lemon juice clarification: fouling analysis. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 5, p. 1167-1176, 2015.
- Freeman, B.; Yampolskii, Y.; Pinnau, I. (Ed.) **Materials science of membranes for gas and vapor separation**. John Wiley & Sons, 2006.
- Fung-Ching, L.; Da-Ming, W.; Cheng-Lee, L.; Juin-Yih, L. Effect of surfactants on the structure of PMMA membranes. **Journal of membrane science**, v. 123, n. 2, p. 281-291, 1997.
- Geim, A. K. Graphene: status and prospects. **Science**, v. 324, n. 5934, p. 1530-1534, 2009.
- Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. **Nature Mater**, v.6, p.183-191, 2007.

- Guo, P.; Li, T.; Li, P.; Zhai, Y.; Li, J. Study on a novel spray-evaporation multi-effect distillation desalination system. **Desalination**, v. 473, p. 114195, 2020.
- Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nóbrega, R.; Oliveira, D. **Processos de Separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- Hakim, R. M.; Fearon, D. T.; Lazarus, J. M.; Perzanowski, C. S. Biocompatibility of dialysis membranes: Effects of chronic complement activation. **Kidney international**, v. 26, n. 2, p. 194-200, 1984.
- HAN, Chang Dae. **Rheology and processing of polymeric materials: Volume 1: Polymer Rheology**. Oxford University Press on Demand, 2007.
- Henthorne, L. Desalination: a critical element of water solutions for the 21st century. **The International Desalination Association**, p. 47-57, 2009.
- Hines, A. L.; Maddox, R. N. **Mass transfer: fundamentals and applications**. Englewood-Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1985.
- Hohendorff, J. V. Como escrever um artigo de revisão de literatura. Koller, S. H; Couto, M.C.P P; Hohendorff, J.V. **Manual de produção científica**. Porto Alegre: penso, 2014.
- Holt, J. K.; Park, H. G.; Wang, Y.; Stadermann, M.; Artyukhin, A. B.; Grigoropoulos, C. P.; Noy, A.; Bakajin, O. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. **Science**, v. 312, n. 5776, p. 1034-1037, 2006.
- Hu, M.; Yao, Z.; Wang, X. Graphene-based nanomaterials for catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 13, p. 3477-3502, 2017.
- Internacional Desalination Association (IDA). Desalination by the numbers. Disponível em: <<http://idadesal.org>> Acesso em 02 mar. 2019.
- Ishikawa, I.; Chikazawa, Y.; Sato, K.; Nakagawa, M.; Imamura, H.; Hayama, S.; Yamaya, H.; Asaka, M.; Tomosugi, N.; Yokoyama, H.; Matsumoto, K. Proteomic analysis of serum, outflow dialysate and adsorbed protein onto dialysis membranes (polysulfone and PMMA) during hemodialysis treatment using SELDI-TOF-MS. **American journal of nephrology**, v. 26, n. 4, p. 372-380, 2006.
- Jang, D.; Idrobo, J. C.; Laoui, T.; Karnik, R. Water and solute transport governed by tunable pore size distributions in nanoporous graphene membranes. **ACS nano**, v. 11, n. 10, p. 10042-10052, 2017.
- Jenkins, M.; Tanner, M. B. Operational experience with a new fouling resistant reverse osmosis membrane. **Desalination**, v. 119, n. 1-3, p. 243-249, 1998.
- Jiang, D.; Cooper, V. R.; Dai, S. Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation. **Nano letters**, v. 9, n. 12, p. 4019-4024, 2009.
- Jung, D. H.; Kang, C.; Yoon, D.; Cheong, H.; Lee, J. S. Anisotropic behavior of hydrogen in the formation of pentagonal graphene domains. **Carbon**, v. 89, p. 242-248, 2015.
- Kafiah, F. M.; Khan, Z.; Ibrahim, A.; Karnik, R.; Atieh, M.; Laoui, T. Monolayer graphene transfer onto polypropylene and polyvinylidene difluoride microfiltration membranes for water desalination. **Desalination**, v. 388, p. 29-37, 2016.
- Kazemi, A. S.; Abdi, Y.; Eslami, J.; Das, R. Support based novel single layer nanoporous graphene membrane for efficacious water desalination. **Desalination**, v. 451, p. 148-159, 2018.

- Kazemi, A. S.; Hosseini, S. M.; Abdi, Y. Large total area membrane of suspended single layer graphene for water desalination. **Desalination**, v. 451, p. 160-171, 2017.
- Kerr, T. J.; Duncan, K. L.; Myers, L. Application of vibrational spectroscopy techniques for material identification from fire debris. **Vibrational Spectroscopy**, v. 68, p. 225-235, 2013.
- Khawaji, A. D.; Kutubkhanah, I. K.; Wie, J. M.. Advances in seawater desalination technologies. **Desalination**, v. 221, n. 1-3, p. 47-69, 2008.
- Khedr, M. G. Development of reverse osmosis desalination membranes composition and configuration: future prospects. **Desalination**, v. 153, n. 1-3, p. 295-304, 2003.
- Kidambi, P. R.; Jang, D.; Idrobo, J. C.; Boutilier, M. S.; Wang, L.; Kong, J.; Karnik, R. Nanoporous atomically thin graphene membranes for desalting and dialysis applications. **Advanced Materials**, v. 29, n. 33, p. 1-8, 2017.
- Kim, H. W.; Yoon, H. W.; Yoon, S. M.; Yoo, B. M.; Ahn, B. K.; Cho, Y. H.; Hye, J.S.; Yang, H.; Paik, U.; Kwon, S.; Choi, J. Y.; Park, H. B. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes. **Science**, v. 342, n. 6154, p. 91-95, 2013.
- Kim, J.; Park, H.; Hannon, J. B.; Bedell, S. W.; Fogel, K.; Sadana, D. K., Dimitrakopoulos, C. Layer-resolved graphene transfer via engineered strain layers. **Science**, v. 342, n. 6160, p. 833-836, 2013.
- Kim, K. S.; Lee, H. J.; Lee, C.; Lee, S. K.; Jang, H.; Ahn, J. H.; Kim, J. H.; Lee, H. J. Chemical vapor deposition-grown graphene: the thinnest solid lubricant. **ACS nano**, v. 5, n. 6, p. 5107-5114, 2011.
- Kim, Y. M.; Kim, S. J.; Kim, Y. S.; Lee, S.; Kim, I. S.; Kim, J. H. Overview of systems engineering approaches for a large-scale seawater desalination plant with a reverse osmosis network. **Desalination**, v. 238, n. 1-3, p. 312-332, 2009.
- Lai, J. Y.; Lin, F. C.; Wu, T. T.; Wang, D. M. On the formation of macrovoids in PMMA membranes. **Journal of membrane science**, v. 155, n. 1, p. 31-43, 1999.
- Li, S.; Lee, J. H.; Hu, Q.; Oh, T. S.; Yoo, J. B. Scalable graphene composite membranes for enhanced ion selectivity. **Journal of Membrane Science**, v. 564, p. 159-165, 2018.
- Li, Z.; Wang, Y.; Kozbial, A.; Shenoy, G.; Zhou, F.; McGinley, R.; Patrick Ireland, P.; Morganstein, B.; Kunkel, A.; Surwade, S. P.; Li, L. Liu, H. Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite. **Nature materials**, v. 12, n. 10, p. 925, 2013.
- Lin, D. J.; Chang, C. L.; Lee, C. K.; Cheng, L. P. Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions. **European polymer journal**, v. 42, n. 10, p. 2407-2418, 2006.
- Liu, H.; Chen, Z.; Dai, S.; Jiang, D. E. Selectivity trend of gas separation through nanoporous graphene. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 224, p. 2-6, 2015.
- Mahmoud, K. A., Mansoor, B., Mansour, A., Khraisheh, M. Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. **Desalination**, v. 356, p. 208-225, 2015.

- March, H. The politics, geography, and economics of desalination: A critical review. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Water**, v. 2, n. 3, p. 231-243, 2015.
- Martins, L. G.; Song, Y.; Zeng, T.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J.; Araujo, P. T. Direct transfer of graphene onto flexible substrates. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 44, p. 17762-17767, 2013.
- Mattevi, C.; Kim, H.; Chhowalla, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3324-3334, 2011.
- Mccutcheon, J. R.; Elimelech, M. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1-2, p. 237-247, 2006.
- Mulder, M.H.V. **In Basic Principle of Membrane Technology**. Kluwer Academic Publishers Group Bonton, 1996.
- Neto, A. C.; Guinea, F.; Peres, N. M.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. **Science** 2004, v. 306, p. 666, 2004.
- O'Hern, S. C.; Boutilier, M. S.; Idrobo, J. C.; Song, Y.; Kong, J.; Laoui, T.; Atieh, M. Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes. **Nano letters**, v. 14, n. 3, p. 1234-1241, 2014.
- O'Hern, S. C.; Jang, D.; Bose, S.; Idrobo, J. C.; Song, Y.; Laoui, T.; Kong, J.; Karnik, R. Nanofiltration across defect-sealed nanoporous monolayer graphene. **Nano letters**, v. 15, n. 5, p. 3254-3260, 2015.
- O'Hern, S. C.; Stewart, C. A.; Boutilier, M. S.; Idrobo, J. C.; Bhaviripudi, S.; Das, S. K.; Kong, J.; Laoui, T.; Atieh, M.; Karnik, R. **ACS nano**, v. 6, n. 11, p. 10130-10138, 2012.
- Ochoa, N. A.; Masuelli, M.; Marchese, J. Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 226, n. 1-2, p. 203-211, 2003.
- Oshihara, W.; Fujieda, H.; Ueno, Y. A new poly (methyl methacrylate) membrane dialyzer, NF, with adsorptive and antithrombotic properties. **Scientific Aspects of Dialysis Therapy**, v. 189, p. 230-236, 2017.
- Osswald, T. A. **International plastics handbook: the resource for plastics engineers**. Hanser Gardner Pubns, 2006.
- Paraense, M. O.; Cunha, T. H. R.; Ferlauto, A. S.; Figueiredo, K. C. S. Monolayer and bilayer graphene on polydimethylsiloxane as a composite membrane for gas-barrier applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 47, p. 45521, 2017.
- Pendergast, M. M.; Hoek, E. M. V. A review of water treatment membrane nanotechnologies. **Energy e Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 1946-1971, 2011.
- Prydatko, A. V.; Belyaeva, L. A.; Jiang, L.; Lima, L. M.; Schneider, G. F. Contact angle measurement of free-standing square-millimeter single-layer graphene. **Nature communications**, v. 9, n. 1, p. 4185, 2018.

- Qin, X.; Meng, Q.; Feng, Y.; Gao, Y. Graphene with line defect as a membrane for gas separation: Design via a first-principles modeling. **Surface Science**, v. 607, p. 153-158, 2013.
- Qin, Y.; Hu, Y.; Koehler, S.; Cai, L.; Wen, J.; Tan, X.; Xu, W. L.; Sheng, Q.; Hou, X.; Xue, J.; Yu, M.; Weitz, D. Ultrafast Nanofiltration through Large-Area Single-Layered Graphene Membranes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 11, p. 9239–9244, 2017.
- Ramos, W. T.; Cunha, T. H. R.; Barcelos, I. D.; Miquita, D. R., Ferrari, G. A.; Oliveira, S.; Seara, L.M.; Neto, E. G. S.; Ferlauto, A. S.; Lacerda, R. G. The role of hydrogen partial pressure on the annealing of copper substrates for graphene CVD synthesis. **Materials Research Express**, v. 3, n. 4, p. 045602, 2016.
- Regan, W.; Alem, N.; Alemán, B.; Geng, B.; Girit, Ç.; Maserati, L.; Wang, F.; Crommie, M.; Zettl, A. *Applied Physics Letters*. A direct transfer of layer-area graphene. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 11, p. 113102, 2010.
- Roháč, V.; Růžička, V.; Růžička, K.; Poledníček, M.; Aim, K.,; Jose, J.; Záborský, M Recommended vapour and sublimation pressures and related thermal data for chlorobenzenes. **Fluid phase equilibria**, v. 157, n. 1, p. 121-142, 1999.
- Rollings, R. C.; Kuan, A. T.; Golovchenko, J. A. Ion selectivity of graphene nanopores. **Nature communications**, v. 7, p. 11408, 2016.
- Ruaan, R. C.; Chou, H. L.; Tsai, H. A.; Wang, D. M.; Lai, J. Y. Factors affecting the nodule size of asymmetric PMMA membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 190, n. 2, p. 135-145, 2001.
- Rui, D.; Daojun, C.; Yongjian, Y. Liver and heart toxicity due to 90-day oral exposure of ICR mice to N, N-dimethylformamide. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 31, n. 3, p. 357-363, 2011
- Russo, C. J.; Golovchenko, J. A. Atom-by-atom nucleation and growth of graphene nanopores. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 16, p. 5953-5957, 2012.
- Sakai, Y.; Tanzawa, H. Poly(methyl methacrylate) membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 22, n. 7, p. 1805-1815, 1978.
- Scott, K. **Handbook of industrial membranes**. Oxford: Elsevier, 1997.
- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marinas, B. J., & Mayes, A. M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature Journals**, p. 337-346, 2008.
- Shih, C. J.; Wang, Q. H.; Lin, S.; Park, K. C.; Jin, Z.; Strano, M. S.; Blankschtein, D. Breakdown in the wetting transparency of graphene. **Physical review letters**, v. 109, n. 17, p. 176101, 2012.
- Silveira, A. P. P., Nuvolari, A., Degasperri, F. T., & Firsoff, W. **Dessalinização de águas**. Oficina de Textos, 2015.
- Socrates, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. John Wiley & Sons, 2004.
- Sourirajan, S. **Reverse osmosis**. London, UK: Logos Press Ltd., 1970.
- Strathmann, H.; Kock, K.; Amar, P. The formation mechanism of asymmetric membranes. **Desalination**, v. 16, p. 179-203, 1975.

- Sugaya, H.; Sakai, Y. Polymethylmethacrylate: from polymer to dialyzer. In: **Polymethylmethacrylate**. Karger Publishers, 1999. p. 1-8.
- Surwade, S. P.; Smirnov, S. N.; Vlassioug, I. V.; Unocic, R. R.; Veith, G. M.; Dai, S.; Mahurin; S. M. Water desalination using nanoporous single-layer graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 10, n. 5, p. 459–464, 2015.
- Tao, Y.; Xue, Q.; Liu, Z.; Shan, M.; Ling, C.; Wu, T., Li, X. Tunable hydrogen separation in porous graphene membrane: first-principle and molecular dynamic simulation. **ACS applied materials e interfaces**, v. 6, n. 11, p. 8048-8058, 2014.
- Venkatesu, P. Thermophysical contribution of N, N-dimethylformamide in the molecular interactions with other solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 298, n. 2, p. 173-191, 2010.
- Vivas, V.; Cunha, T.; Figueiredo, K. C. S. Polimetilmetacrilato como suporte polimérico para produção de membrana de grafeno para dessalinização. In: **II Workshop de Tecnologias Limpas - Belo Horizonte, 2019**. Disponível em: <<https://www.doity.com.br/anais/IIworkshoptecnologiaslimpas/trabalho/110887>>.
- Vrouwenvelder, J. S.; Kooij, D. Diagnosis, prediction and prevention of biofouling of NF and RO membranes. **Desalination**, v. 139, n. 1-3, p. 65-71, 2001.
- Wang, L.; Williams, C. M.; Boutilier, M. S.; Kidambi, P. R.; Karnik, R. Single-Layer Graphene Membranes Withstand Ultrahigh Applied Pressure. **Nano Letters**, v. 17, n. 5, p. 3081–3088, 2017.
- Wang, L.; Williams, C. M.; Boutilier, M. S.; Kidambi, P. R.; Karnik, R. Single-layer graphene membranes withstand ultrahigh applied pressure. **Nano letters**, v. 17, n. 5, p. 3081-3088, 2017.
- Ware, G. W. Chlorobenzene. In: **Reviews of environmental contamination and toxicology**. Springer, New York, NY, 1988. p. 37-49.
- Whitener, K. E.; Sheehan, P. E. Graphene synthesis. **Diamond and related materials**, v. 46, p. 25-34, 2014.
- Wu, W.; Yu, Q.; Peng, P.; Liu, Z.; Bao, J.; Pei, S. S. Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes. **Nanotechnology**, v. 23, n. 3, p. 035603, 2011.
- Xiao, Y.; Watson, M. Guidance on conducting a systematic literature review. **Journal of Planning Education and Research**, v. 39, n. 1, p. 93-112, 2019.
- Xue, F.; Fu, W.; Cheng, R. Characterization of Acetone-Solution Casting Film of PMMA. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 1, n. 1, p. 45-47, 2006.
- Yang, X.; Zhang, G.; Prakash, J.; Chen, Z.; Gauthier, M.; Sun, S. Chemical vapour deposition of graphene: layer control, the transfer process, characterisation, and related applications. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 38, n. 2, p. 149-199, 2019.
- Yoo, B. M.; Shin, H. J.; Yoon, H. W.; Park, H. B. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 1, 2014.
- Younos, T.; Tulou, K. E. Overview of desalination techniques. **Journal of Contemporary Water Research e Education**, v. 132, n. 1, p. 3-10, 2005.
- Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and

- graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.
- Zulfikar, M. A.; Mohammad, A. W.; Hilal, N. Preparation and characterization of novel porous PMMA-SiO₂ hybrid membranes. **Desalination**, v. 192, n. 1-3, p. 262-270, 2006.
- Zulfikar, M. A.; Mohammad, A. W.; Kadhum, A. A.; Hilal, N. Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate)/SiO₂ hybrid membrane. **Materials Science and Engineering: A**, v. 452, p. 422-426, 2007.

APÊNDICE

A. Metodologia de Revisão Sistemática da Literatura e Análise Bibliométrica

A Revisão Sistemática da Literatura (RSL) é um método que permite maximizar o potencial de uma busca por publicações, encontrando o maior número possível de resultados de uma maneira organizada. A revisão sistemática da literatura tem por objetivo fornecer um método que visa minimizar esse viés durante a busca e seleção de trabalhos (Xiao e Watson, 2017; Hohendorff, 2014).

No presente estudo, adotou-se como fonte de dados as bases CAPES (Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), devido ao seu amplo acervo, e *Web of Science - Coleção Principal (Clarivate Analytics)*, devido à mesma dar origem ao JCR (*Journal Citation Report*), ou seja, ao fator de impacto dos periódicos.

Nesta pesquisa, a seleção das publicações foi feita a partir de critérios de inclusão e de exclusão. Uma vez definido o campo amostral, ou seja, as bases de dados, definiu-se os descritores principais: ***Desalination e graphene***. Dessa forma garantiu-se que os periódicos recuperados teriam seus conteúdos direcionados ao tema investigado. Afim de uma maior apuração da investigação e de recuperar publicações de trabalhos práticos de dessalinização, nos quais o principal fator fosse a utilização de membrana de grafeno aplicada em osmose inversa e nanofiltração em trabalhos experimentais, utilizou-se os seguintes descritores de exclusão: ***Oxide, Simulator, Molecular dynamics e Distillation***.

Diante dos resultados gerados da pesquisa em cada base de dados, leu-se todos os títulos, resumos e palavras-chaves dos artigos. Assim os artigos que convergiam para o tema foram pré-selecionados. Na sequência, todas metodologias e os resultados dos artigos pré-selecionados foram lidos, recuperou-se, então, todos os que tinha relação com o estudo em questão. Por fim, os artigos retornados em cada base foram cruzados, para exclusão das duplicadas, compondo-se assim a amostra de estudos. A pesquisa, considerou o refinamento por meio da temporalidade, compreendendo somente artigos publicados no período de janeiro de 2012 a janeiro de 2019.

Num segundo momento foi realizada a análise na íntegra de todos os artigos, tabulação e avaliação dos principais dados neles contidos.

B. Propagação de incertezas

- Equações

A permeância de um gás puro i , Q_i , através de uma membrana foi calculada através da Equação B.1.

$$Q_i = \frac{P_i}{l} = \frac{V_s}{A} \cdot \frac{l}{p_a T} \cdot \frac{dp_p}{dt} \cdot \left(\frac{T}{p} \right)_{CNTP} \quad (B.1)$$

A seletividade ideal, $\alpha_{i,j}$, representa a razão entre a permeância de um par de gás, conforme apresenta a Equação B.2.

$$\alpha_{i,j} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (B.2)$$

- Análise do erro

Seja f uma grandeza dependente de outras grandezas x, y, \dots, z , independentes entre si. Assim, f pode ser representada como sendo uma função de várias variáveis: $f = f(x, y, \dots, z)$. Considerando que x, y, \dots, z são medidas com incertezas $\delta_x, \delta_y, \dots, \delta_z$ e para o caso geral em que a função f é dada por $f = x \cdot y$ ou $f = x/y$, a incerteza do valor de f pode ser calculada pela Equação B.3 (Taylor, 1980, p. 60).

$$\delta_f = f \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta_x}{x} \right)^2 + \left(\frac{\delta_y}{y} \right)^2} \quad (B.3)$$

Portanto, a incerteza da permeância de um gás puro pode ser determinada pela Equação B.4.

$$\delta_{Q_i} = Q_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta_{V_s}}{V_s} \right)^2 + \left(\frac{\delta_A}{A} \right)^2 + \left(\frac{\delta_T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\delta_{p_a}}{p_a} \right)^2 + \left(\frac{\delta_{p_p}}{p_p} \right)^2} \quad (B.4)$$

Foi considerado que a incerteza do tempo está incluída na incerteza da pressão do permeado.

A análise de erro para a permeância de um experimento típico de gás puro é mostrada na Tabela B.1. Os valores das variáveis e de suas respectivas incertezas podem ser substituídos diretamente na Equação B.4. Essa abordagem também pode ser adotada para diferentes gases e membranas, pois os erros relativos de contribuição são os mesmos, desde que, a pressão de alimentação e a temperatura não sofra variação.

Tabela B.1 - Análise da propagação de incerteza para permeância de gás puro.

Variáveis	Unidade	Valor (X)	Incerteza (δ_x)	Comentário	$(\delta_x/X)^2$
Volume do sistema, V_s	cm ³	8,94	0,09	Incerteza do volume calibrado	1,01E-04
Área da membrana, A	cm ²	1,63	0,02	Incerteza da área	1,51E-04
Temperatura, T	K	300	0,5	Especificação do termômetro	2,78E-06
Pressão de alimentação, p_a	bar	2,0	0,50% do valor	Especificação do transdutor	1,00E-04
Diferença pressão do permeado, p_p	bar	0,001	0,50% do valor	Especificação do transdutor	2,50E-11

Aplicando a relação apresentada na Equação B.3, a incerteza da seletividade ideal pode ser obtida com a Equação B.3.

$$\delta_{\alpha_{i/j}} = \alpha_{i/j} \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta_{Q_i}}{Q_i}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{Q_j}}{Q_j}\right)^2} \quad (\text{B.3})$$

A Tabela B.2 apresenta os resultados provenientes da propagação de erro de uma medida de uma única amostra.

Tabela B.2 - Propagação do erro nas medidas de permeância e da seletividade.

Medida	Permeância (GPU)		Seletividade
	CO ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂
1	0,061	0,0099	6,2
Erro (propagação)	0,001	0,0002	0,2

A Tabela B.3 apresenta o erro do desvio padrão de duas medidas realizadas com a mesma amostra.

Tabela B.3 - Desvio padrão na permeância CO₂ de duas medidas de uma amostra.

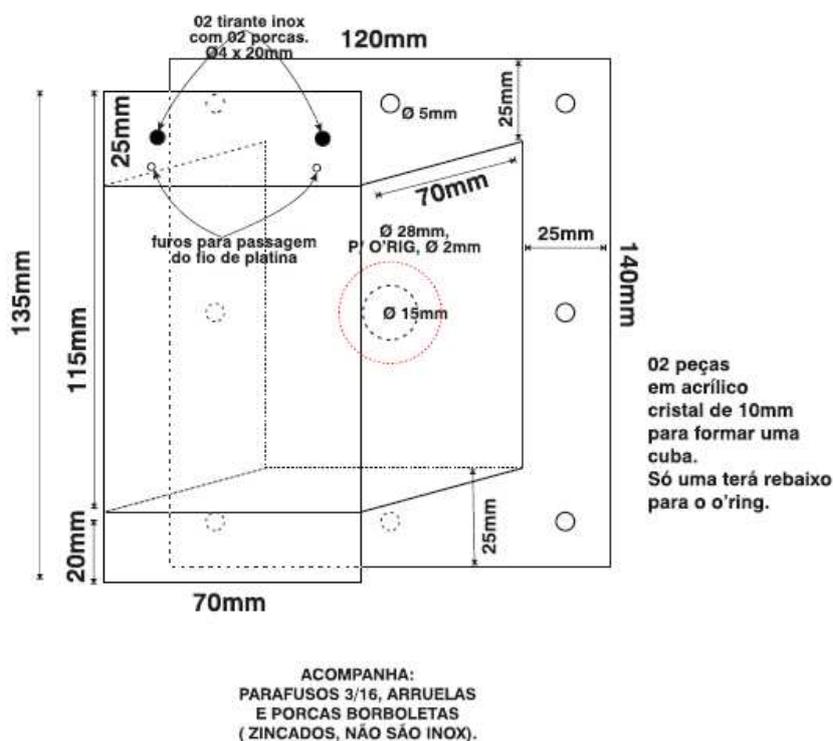
Medida	Permeância (GPU)		Seletividade
	CO ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂
1	0,0611	0,0099	6,2
2	0,0605
Média	0,0608
Erro (desvio-padrão)	0,0004

O erro da permeância do CO₂ calculado a partir das medidas replicadas (0,04%) são ligeiramente menores que os calculados pela propagação dos erros dos instrumentos (0,1%). Isto indica que o erro da propagação de incerteza pode ser utilizado sem prejuízo na avaliação dos resultados. A pequena discrepância no erro deve-se ao fato de que não foram utilizadas pelo menos duas amostras para realização da medida de permeação.

REFERÊNCIAS

- J.R. Taylor, An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements, University Science Books, 1980.

C. PROJETO DA CUBA DE EQUILÍBRIO OSMÓTICO



D. ATIVIDADES E PRODUÇÕES ACADÊMICAS

Durante o mestrado Vinícius Henrique Vivas cumpriu 24 créditos dos 21 créditos exigidos, cursoando as seguintes disciplinas do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFMG:

- DIP EQM834 - SEMINARIOS ESPECIAIS
- DIP EQM840 - TRANSFERENCIA DE MASSA AVANÇADA
- DIP EQM846 - MEMBRANAS POLIMERICAS
- DIP EQM859 - ENGENHARIA BIOQUIMICA AVANÇADA
- DIP EQM861 - MODELAGEM HIDROGEOQUÍMICA APLICADA A PROCESSOS DE SEPARAÇÃO
- DIP EQM863 - ESTÁGIO DOCENCIA nas disciplinas da graduação de Eng. Química Trans. de Massa e Operações Unitárias B
- DIP EST816 - METODOS ESTATISTICOS DE ANÁLISES DE PROCESSOS
- DIP EQM801 - TERMODINAMICA AVANÇADA PARA ENGENHARIA QUÍMICA

Em relação a atividades extracurriculares, o mesmo:

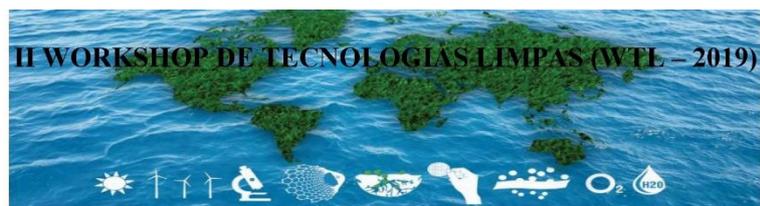
- Atuou como membro Representante discente junto ao Colegiado do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química;
- Participou da Comissão Reguladora das Normas Técnicas de Teses e Dissertações da PPGEQ;
- Participou do I *Workshop* de Tecnologias Limpas com apresentação oral do trabalho de dissertação com o título de “Grafeno crescido por CVD para desenvolvimento de membrana aplicada à dessalinização”;
- Participou do II *Workshop* de Tecnologias Limpas com apresentação oral do trabalho de dissertação com o título de “Polimetilmetacrilato como suporte polimérico para produção de membrana de grafeno para dessalinização”;
- Participou Simpósio Transdisciplinaridade e Inovação IEAT E BHTEC na qualidade de ouvinte;
- Participou do treinamento do Dep. de Física sobre a utilização do Microscópio Ótico;
- Participou do treinamento de utilização no CTNano sobre a utilização do Reator *planarGROW-6E*;
- Participou do treinamento do Dep. de Física sobre a utilização do Elipsômetro;
- Participou do treinamento do CTNano sobre “Gestão de resíduos perigosos e resíduos recicláveis”;
- Participou do treinamento do CTNano sobre “Utilização do equipamento do ângulo de contato”;
- Participou do X Percurso Formativo em Docência do Ensino Superior da UFMG;
- Participou do IV CIM - Congresso de Inovação e Metodologias no Ensino Superior da UFMG;
- Ministrou o minicurso sobre “Operações Unitárias com foco na Mineração” para os alunos do curso de Engenharia Química da UFMG pelo Grémio Lourenço Sobrinho.
- Participou da Comissão de Avaliação de egresso do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFMG.

E. ANAIS DO EVENTO: II WORKSHOP DE TECNOLOGIAS LIMPAS

O trabalho com o título de **“POLIMETILMETACRILATO COMO SUPORTE POLIMÉRICO PARA PRODUÇÃO DE MEMBRANA DE GRAFENO PARA DESSALINIZAÇÃO”** foi apresentado de forma oral no **II WORKSHOP DE TECNOLOGIAS LIMPAS**. O documento também pode ser acessado através do link do evento: <https://doity.com.br/anais/IIworkshoptecnologiaslimpas/trabalho/110887>

REFÊNCIA DO DOCUMENTO:

- VIVAS, Vinicius; CUNHA, Thiago; FIGUEIREDO, Kátia Cecília S. **POLIMETILMETACRILATO COMO SUPORTE POLIMÉRICO PARA PRODUÇÃO DE MEMBRANA DE GRAFENO PARA DESSALINIZAÇÃO**. In: II Workshop de Tecnologias Limpas - Belo Horizonte, 2019. Disponível em: <<https://www.doity.com.br/anais/IIworkshoptecnologiaslimpas/trabalho/110887>>.



POLIMETILMETACRILATO COMO SUPORTE POLIMÉRICO PARA PRODUÇÃO DE MEMBRANA DE GRAFENO PARA DESSALINIZAÇÃO

VIVAS, V.H.¹, CUNHA, T.H.R.² e FIGUEIREDO, K.C.S.¹

¹ PPGEQ, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

² CTNano, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

E-mail para contato do autor apresentador: viniciusvivas@yahoo.com.br

RESUMO EXPANDIDO

Aproximadamente 20% da humanidade não tem acesso à água potável. Ainda que 75% da superfície do planeta seja coberta por água, menos de 0,25% do total está disponível para consumo. Assim, a dessalinização da água marinha torna-se uma alternativa para atender à crescente demanda (SILVEIRA *et al.*, 2015). As membranas de osmose inversa existentes no mercado não oferecem os níveis desejados de permeabilidade, além de alta propensão a incrustações (KAFIAH *et al.*, 2016). As membranas anisotrópicas de grafeno são uma alternativa viável dada a espessura atômica da camada seletiva da membrana de grafeno. Entretanto, ainda que o grafeno tenha as características ideais para a pele de uma membrana, ele deve ser transferido para um suporte poroso, por exemplo uma membrana polimérica, formando assim uma membrana composta. Atualmente, o método de transferência do grafeno para o substrato polimérico mais utilizado é o método por via úmida (O'HERN *et al.*, 2015). A qualidade da transferência do grafeno para um substrato depende diretamente das características de superfície deste, como o tamanho do poro, a rugosidade e a molhabilidade da superfície (KAFIAH *et al.*, 2016; O'HERN *et al.*, 2015;) O polimetilmetacrilato, PMMA, é um material comumente utilizado na transferência via úmida de grafeno, sendo posteriormente removido (O'HERN *et al.*, 2015). Segundo Sugaya e Sakai (1999), não há registros de utilização comercial das membranas de PMMA em osmose inversa ou de nanofiltração, somente parcialmente na produção de membranas de diálises.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o grafeno produzido via deposição química de vapor e o PMMA como materiais base para produção de uma membrana composta. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia Raman e por teste de permeação em sistema padrão.

O grafeno monocamada foi sintetizado através da técnica deposição química de vapor a baixa pressão em folha de cobre (CUNHA *et al.*, 2014). Os resultados de espectroscopia Raman são apresentados na Figura 1. Foi possível identificar a banda 2D e a banda G características do grafeno, confirmando a presença do mesmo. Também foi identificada a banda D, indicando a presença de poucos defeitos na estrutura da amostra. A partir do mapeamento Raman pela banda 2D, verificou-se a presença de grafeno em quase toda área, com algumas pequenas regiões de falhas. Por essa análise, pôde-se observar a predominância de regiões de monocamadas com alguns domínios de multicamadas.

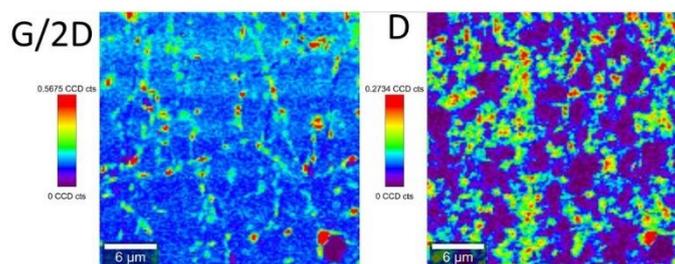


Figura 1- Mapa Raman: a) Banda G/2D (à esquerda) e b) Banda D (à direita)

As membranas de PMMA foram produzidas por inversão de fase e evaporação de solvente. Em relação à inversão de fase em água, foram produzidas membranas de PMMA usando soluções em DMF a 20% (m/m) de duas massas molares diferentes 120 kg/mol e de 996 kg/mol. Para as membranas de PMMA com massa molar 120 kg/mol, obteve-se uma permeabilidade de água pura de 1143,5 L/m².h.bar em uma espessura de 0,21 mm. Para as membranas de PMMA com massa molar de 996 kg/mol, obteve-se uma permeabilidade de 166,6 L/m².h.bar em uma espessura de 0,21 mm. Na rota de evaporação por solvente foram utilizados uma solução comercial de PMMA em clorobenzeno (6%, m/m) com evaporação na presença de etanol por 2 horas a temperatura ambiente. Na análise de permeação gasosa a permeabilidade foi de 1371,4 Barrer para N₂ e de 909,3 para o CO₂, e uma seletividade para CO₂/N₂ de aproximadamente 1,5.

Os resultados indicaram que é possível modular o tipo de membrana obtida a partir das condições de preparo.

PALAVRAS-CHAVE: Grafeno, dessalinização, processo de separação por membrana.

REFERÊNCIAS

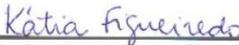
- CUNHA, T. H. R., EK-WEIS, J., LACERDA, R. G., & FERLAUTO, A. S. (2014). Graphene chemical vapor deposition at very low pressure: The impact of substrate surface self-diffusion in domain shape. *Applied Physics Letters*, 105(7), 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.4893696>
- KAFIAH, F. M., KHAN, Z., IBRAHIM, A., KARNIK, R., ATIEH, M., & LAOUI, T. (2016). Monolayer graphene transfer onto polypropylene and polyvinylidenedifluoride microfiltration membranes for water desalination. *Desalination*, 388, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.027>
- O'HERN, S. C., JANG, D., BOSE, S., IDROBO, J. C., SONG, Y., LAOUI, T., ... KARNIK, R. (2015). Nanofiltration across defect-sealed nanoporous monolayer graphene. *Nano Letters*, 15(5), 3254–3260. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00456>
- SILVEIRA, A. P. P. et al. Dessalinização de águas. *Oficina de Textos*, 2015.
- SUGAYA, H., SAKAI, Y. Polymethylmethacrylate: from polymer to dialyzer. *Contrib Nephrol*, v. 125, p. 1-8, 1999.

CERTIFICADO

Certificamos que VINICIUS VIVAS apresentou o trabalho POLIMETILMETACRILATO COMO SUPORTE POLIMÉRICO PARA PRODUÇÃO DE MEMBRANA DE GRAFENO PARA DESSALINIZAÇÃO na modalidade "Comunicação oral" no II Workshop de Tecnologias Limpas, que ocorreu durante os dias 19/09/2019 e 20/09/2019 em Belo Horizonte.

Belo Horizonte, 20 de setembro de 2019


Eduardo Coutinho de Paula
(Coordenador Geral)


Kátia Cecília de Souza Figueiredo
(Coordenadora da Comissão Científica)


Luzia Sergina de França Neta
(Coordenadora da Comissão Organizadora)

**Referência**

- MENDONÇA, Fernanda Faria *et al.* **ADIÇÃO DE NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO EM POLISSULFONA VISANDO MODULAR A PERMEABILIDADE.** In: II Workshop de Tecnologias Limpas - Belo Horizonte, 2019. Disponível em: <<https://www.doity.com.br/anais/IIworkshoptecnologiaslimpas/trabalho/111014>>.



ADIÇÃO DE NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO EM POLISSULFONA VISANDO MODULAR A PERMEABILIDADE

MENDONÇA, F. F.¹, VIVAS, V. H.¹, CUNHA, T. H. R.², FIGUEIREDO, K. C. S.¹.

¹ Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

² CTNano, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG
E-mail para contato do autor apresentador: fefufing@gmail.com

RESUMO EXPANDIDO

A polissulfona é um material amplamente utilizado na produção de membranas por se tratar de um polímero de engenharia, que apresenta, entre outras características, elevada resistência térmica, oxidativa e mecânica (FERNANDES *et al*, 2018). Além disso, muito se tem interessado a respeito da tecnologia de separação por membranas, visto que o processo apresenta vantagens significativas no meio comercial (FIGUEIREDO, 2018). A adição de nanotubos de carbono funcionalizados (NTC) deve alterar as propriedades das membranas de polissulfona (Psf) preparadas por inversão de fase, de forma a modificar a estrutura de poros (BENALLY *et al*, 2018). Portanto, o trabalho teve como objetivo a investigação do efeito do teor de NTC na permeabilidade hidráulica das membranas de polissulfona preparadas por inversão de fases.

Foram feitas quatro membranas, variando-se a porcentagem mássica de NTC em relação à Psf (0, 0,1, 0,5 e 1%, denominadas como membranas A, B, C e D, respectivamente), sendo as nanocargas funcionalizadas com grupos oxigenados. Preparou-se, inicialmente, uma solução polimérica de polissulfona em DMF 10% m/m e uma suspensão de NTC em DMF (10 mg/mL). Após a mistura da solução com a suspensão, nas proporções desejadas, o sistema foi agitado. A produção da membrana foi feita por inversão de fase por precipitação por imersão em água (HABERT *et al*, 2006). Para a avaliação do efeito dos nanomateriais nas membranas, fez-se o teste de permeabilidade hidráulica, operado no modo frontal, em sistema padrão de permeação de água.

Como observado na Figura 1, o aumento do teor de NTC trouxe uma maior heterogeneidade para as membranas, com diminuição da resistência mecânica em relação ao manuseio. Avaliando os resultados da Tabela 1, nota-se que a presença da nanocarga em menor teor conferiu uma diminuição da permeabilidade quando comparada à membrana não modificada. No entanto, para as membranas C e D, vê-se um aumento expressivo para os valores da permeabilidade, de forma que, para esta última, não foi possível mensurar o dado devido ao grande volume de fluxo permeado em um pequeno período de tempo.



Figura 1: Peles das membranas B, C e D, respectivamente.

Tabela 1 – Membranas com os respectivos teores de NTC e valores de permeabilidade hidráulica.

Denominação	Teor de NTC (%)	Permeabilidade ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)
A	0,0	$1,8 \times 10^4$
B	0,1	$7,0 \times 10^3$
C	0,5	$2,3 \times 10^4$
D	1,0	-

O objetivo foi alcançado, uma vez que se confirmou a variação da permeabilidade hidráulica com diferentes teores de nanocarga nas membranas produzidas. Ademais, analisando a homogeneidade e resistência mecânica em relação ao manuseio, pode-se concluir que a melhor condição observada foi para a membrana de 0,1% NTC. Com relação à membrana D, percebe-se que, com o maior teor de NTC, uma maior quantidade de água foi retida, o que favoreceu a um tamanho de poro e/ou porosidade maiores para a membrana final.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotubo de carbono; Polissulfona; Inversão de fases.

REFERÊNCIAS

- BENALLY, C.; LI, M.; EL-DIN, M. G. The effect of carboxyl multiwalled carbon nanotubes content on the structure and performance of polysulfone membranes for oil sands processaffected water treatment. *Els.*, v.199, p. 2-10, 2018.
- FERNANDES, P. M.; MEDEIROS, K.M.; ARAÚJO, E.M.; ARAÚJO, B.A.; FILHO, E.A.S. Membranas de polissulfona/argila: influência de diferentes argilas na propriedade de barreira. *Rev. Mat.*, v.23, p.2, 2018.
- FIGUEIREDO, K. C. S. *Transferência de massa para engenharia química*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2018.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. *Processo de separação com membranas*. Rio de Janeiro: EPapers Serviços Editoriais Ltda, 2006.