

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

Rafael Isidoro da Silva

**INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM MEMBRANAS COMPOSTAS DE
POLIAMIDA VISANDO A MELHORIA DE DESEMPENHO EM SISTEMAS DE
OSMOSE INVERSA**

BELO HORIZONTE – MG
2021

Rafael Isidoro da Silva

**INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM MEMBRANAS COMPOSTAS DE
POLIAMIDA VISANDO A MELHORIA DE DESEMPENHO EM SISTEMAS DE
OSMOSE INVERSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química 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.

S586i

Silva, Rafael Isidoro da.

Incorporação de óxido de grafeno em membranas compostas de poliamida visando a melhoria de desempenho em sistemas de osmose inversa [recurso eletrônico] / Rafael Isidoro da Silva. - 2021.

1 recurso online (60 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Kátia Cecília de Souza.

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

Apêndices: f.55-60.

Bibliografia: f. 49-54.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Dessalinização da água - Teses. 3. Osmose - Teses. 4. Óxido de grafeno - Teses. 5. Polimerização - Teses. I. Souza, Kátia Cecília de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)

30/08/2021

SEI/UFMG - 0874656 - Folha de Aprovação



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

FOLHA DE APROVAÇÃO

**"INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM MEMBRANAS COMPOSTAS DE POLIAMIDA
 VISANDO A MELHORIA DE DESEMPENHO EM SISTEMAS DE OSMOSE INVERSA"**

Rafael Isidoro da Silva

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

286ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 30 DE AGOSTO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por Katia Cecília de Souza Figueiredo, Professora do Magistério Superior, em 30/08/2021, às 12:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Cristiano Piacsek Borges, Usuário Externo, em 30/08/2021, às 12:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Thiago Henrique Rodrigues da Cunha, Usuário Externo, em 30/08/2021, às 12:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0874656 e o código CRC C0C9A905.

Referência: Processo nº 23072.239703/2021-11

SEI nº 0874656

AGRADECIMENTOS

Fazer mestrado foi uma experiência que me ensinou muito. Eu costumo brincar que nesses dois anos e meio que passei na pós-graduação eu aprendi muito e nem estou falando só do aprendizado relacionado à minha pesquisa, mas também de tudo o que aprendi paralelamente a ela. Foi, sem sombras de dúvidas, um dos momentos que mais me proporcionou desafios, recompensas e contato com pessoas maravilhosas. Claro que eu não chegaria aqui se não fosse por essas pessoas; agora é a hora de dar o devido crédito a elas.

Quero começar da única forma que eu poderia: agradecendo à minha orientadora, Kátia, não apenas pela orientação cuidadosa, mas principalmente pela amizade que desenvolvemos nesses anos de trabalho. Nossas reuniões nunca eram entediantes, pois sempre acabávamos rindo de algum comentário engraçado que um dos dois fazia. Além do amor pelas membranas, aprendi muito sobre metodologia, compromisso e responsabilidade. O carinho que ela tem pelos alunos sempre me encantou e, se eu me tornar professor, terei um exemplo incrível para me inspirar.

Quero agradecer aos meus amigos e familiares que sempre estiveram ao meu lado para me apoiar. As conversas nos gramados da engenharia, em algum bar, ou mesmo os encontros nos corredores me ajudavam a respirar fundo e continuar trabalhando. Em especial, quero agradecer à Gabriela e Marina por tudo o que fizeram por mim nesse período. Sinto muita saudade dos nossos almoços, risadas e conversas aleatórias.

Não posso deixar de agradecer à UFMG pela infraestrutura fornecida e pela possibilidade de encontrar um universo de possibilidades durante a minha pós-graduação. Não é segredo o amor que tenho pela universidade e defenderei sempre o direito de todos terem acesso a uma educação pública de qualidade. Agradeço também aos professores do PPGEQ que me ensinaram muito e me acolheram de braços abertos quando fui representante discente. À Fernanda, meu muito obrigado pelas conversas, risadas e indicações de séries. O PPGEQ tem muita sorte por poder contar com uma profissional tão eficiente. Ao SemprEQ, fica minha eterna admiração. Aprendi demais com a iniciativa e ri muito na companhia de pessoas incríveis.

Quero agradecer aos membros da banca por aceitarem o convite e por contribuírem para o aprimoramento desse trabalho. A ciência é construída em conjunto.

Por fim, quero agradecer também ao CTNANO pela parceria no projeto e à CAPES pelo fomento.

*“Somewhere, something incredible is waiting to
be known.”*

Carl Sagan

RESUMO

O constante crescimento populacional aliado ao desenvolvimento industrial tem gerado um consumo de água cada vez maior. Tendo em vista que a água potável é um recurso limitado, tecnologias capazes de tratar essa água são necessárias para evitar um cenário global de escassez nos próximos anos. A dessalinização via osmose inversa utilizando membranas é uma das estratégias adotadas para contornar essa situação. Dentre as propostas estudadas para melhorar o desempenho das membranas, destaca-se a inserção de óxido de grafeno na matriz polimérica devido à sua hidrofiliabilidade. Visando a melhoria das membranas, foi estudada neste trabalho a incorporação de óxido de grafeno ao suporte de polisulfona e à camada de poliamida. O suporte poroso foi preparado por meio da técnica de inversão de fases e a nanocarga foi incorporada na solução contendo a polisulfona em diferentes concentrações. A membrana de polisulfona foi caracterizada em um sistema de permeação gasosa onde obteve-se um valor médio de permeância de 456 GPU para o nitrogênio para a membrana sem óxido de grafeno e 1370 GPU para a membrana com a nanocarga na concentração de 0,2% m/m de GO. A camada densa da membrana foi sintetizada utilizando o método de polimerização interfacial. A formação da pele foi evidenciada através da microscopia eletrônica de varredura e pela redução na permeância através da membrana para o valor de 170 GPU para nitrogênio. A permeabilidade hidráulica das membranas foi determinada através da permeação em um sistema de osmose inversa. Notou-se tanto o aumento da permeabilidade de 2,7 para 3,4 L/h.m².bar quanto o aumentou da rejeição salina de 13,6 para 31,2% evidenciando a melhoria da membrana após a adição da nanocarga.

Palavras-chave: membrana de poliamida; óxido de grafeno; polimerização interfacial; osmose inversa; dessalinização.

ABSTRACT

Potable water has become a valuable, and sometimes, scarce resource due to population growth and the industrial activities. Therefore, technologies that can process and generate this product are necessities to avoid a global scenario of water scarcity in the next years. Reverse osmosis desalination using membranes is one of the most used strategies today to produce potable water. There are many studies to improve membrane's performance, one of them is incorporating graphene oxide into the polymeric matrices due to its hydrophilicity. In order to improve their performance, it was studied in this work the incorporation of graphene oxide on the support of polysulfone and polyamide film. The porous supports were prepared using the phase inversion method and the nanoparticles were added in the solution of the polysulfone on different concentrations. The polysulfone membranes produced were characterized on a gas permeation system. The average permeance using nitrogen was 456 GPU for the pure membranes and 1370 GPU for the membranes with 0,2% m/m graphene oxide. The dense layer of polyamide was synthesized through the interfacial polymerization method. Results of scanning electron microscopy confirmed the formation of a thin film layer. Gas permeation tests showed that the permeance reduced to 170 GPU using nitrogen. Hydraulic permeability was obtained by using a reverse osmosis system for permeation. It was observed that both permeability and salt rejection improved. Hydraulic permeability increased from 2.7 to 3.4 L/h.m².bar while salt rejection increased from 13,6 to 31,2%. These results showed that the nanoparticle improves membrane performance for desalination systems.

Keywords: polyamide membrane; graphene oxide; interfacial polymerization; reverse osmosis; desalination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Sorek, maior planta de OI em Israel com uma produção diária de 624 000 m ³ de água..... | 17 |
| Figura 2 - Classificação morfológica dos tipos de membranas..... | 19 |
| Figura 3 - Polimerização interfacial de uma membrana densa de PA a partir da reação entre TMC e MPD..... | 21 |
| Figura 4 - Mecanismo do ataque do cloro à membranas de poliamida..... | 22 |
| Figura 5 - Estrutura do óxido de grafeno (GO)..... | 23 |
| Figura 6 - Imagens de MEV da seção transversal da membrana TFC de poliamida (a) antes e (b) após adição do óxido de grafeno..... | 25 |
| Figura 7 - Aumento do valor absoluto do potencial zeta com o aumento da concentração de GO..... | 26 |
| Figura 8 - Influência da concentração de GO no potencial zeta de membranas PA-TFC..... | 27 |
| Figura 9 - Influência do número de camadas de GO no desempenho da membrana TFC..... | 28 |
| Figura 10 - Influência da concentração de GO no desempenho da membrana TFC..... | 28 |
| Figura 11 - Efeito da incorporação do GO na resistência ao cloro para a membrana TFC-PA a) sem GO e b) com GO..... | 29 |
| Figura 12 - Medições da viabilidade celular com diferentes condições e concentrações de GO..... | 30 |
| Figura 13 - Metodologia simplificada da síntese do suporte de PSf..... | 32 |
| Figura 14 - Metodologia simplificada da síntese da pele de PA sobre o suporte de PSf..... | 33 |
| Figura 15 - Resultados de microscopia eletrônica de transmissão para o óxido de grafeno... | 35 |
| Figura 16 - Membranas de PSf com 0,0, 0,1 e 0,2% de GO m/m (esquerda para a direita) ... | 36 |
| Figura 17 - Nomenclatura utilizada para as amostras analisadas..... | 37 |
| Figura 18 - Imagens de MEV realizadas nas membranas TFC produzidas mostrando a superfície da membrana e a camada de poliamida produzida..... | 40 |
| Figura 19 – Comparação da imagens de MEV obtida neste trabalho (a) com resultados da literatura (b)..... | 40 |
| Figura 20 - Suportes de PSf produzidos para a polimerização interfacial..... | 42 |
| Figura 21 - Membranas TFC PSf-PA produzidas através da PI..... | 43 |
| Figura 22 - Fluxo médio através das membranas em função do tempo..... | 43 |
| Figura 23 - Nanocanais nas membranas com GO e formas de retenção dos íons..... | 44 |
| Figura 24 - Diminuição do fluxo permeado em função do tempo para uma solução concentração de NaCl de 2800 ppm e 7 bar de pressão..... | 45 |
| Figura 25 - Fluxo permeado e rejeição salina das membranas TFC..... | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Valores de permeância e seletividade para as amostras da membrana PSf_GO_0,0% | 37 |
| Tabela 2 - Valores de permeância e seletividade para as amostras da membrana PSf_GO_0,1% | 38 |
| Tabela 3 - Valores de permeância e seletividade para as amostras da membrana PSf_GO_0,2% | 38 |
| Tabela 4 - Comparação entre os valores obtidos de permeância média e seletividade obtidos para as membranas de PSf com diferentes concentrações de GO. | 39 |
| Tabela 5 - Permeância para N ₂ e CO ₂ para as membranas TFC com duas condições de secagem diferentes..... | 41 |
| Tabela 6 - Redução da permeância nas membranas após a polimerização interfacial | 41 |
| Tabela 7 - Valores calculados de permeabilidade para as membranas TFC..... | 44 |
| Tabela 8 - Comparação entre diferentes valores de permeabilidade hidráulica para membranas TFC produzidas através do método de polimerização interfacial. | 45 |
| Tabela 9 - Dados experimentais para cálculo da permeabilidade hidráulica da membrana PSf-PA sem adição de GO..... | 56 |
| Tabela 10 - Dados experimentais para cálculo da permeabilidade hidráulica da membrana PSf-PA com adição de GO na PSf..... | 56 |
| Tabela 11 - Dados experimentais para cálculo da permeabilidade hidráulica da membrana PSf-PA com adição de GO na PSf e na PA | 57 |
| Tabela 12 - Dados experimentais para cálculo da rejeição salina da membrana PSf-PA sem adição de GO com pressão de operação de 7 bar | 57 |
| Tabela 13 - Dados experimentais para cálculo da rejeição salina da membrana PSf-PA com adição de GO na PSf com pressão de operação de 7 bar..... | 58 |
| Tabela 14 - Dados experimentais para cálculo da rejeição salina da membrana PSf-PA com adição de GO na PSf e na PA com pressão de operação de 7 bar | 58 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1 - Análise <i>plus, minus, interesting</i> para os métodos de polimerização interfacial e camada por camada | 24 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- BSA – Albumina sérica bovina (*bovine serum albumin*)
- DMF – n,n, dimetilformamida
- EDX – Espectroscopia de raios x por dispersão em energia
- GO – Óxido de grafeno (*graphene oxide*)
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MFA – Microscopia de força atômica
- MPD – m-fenilenodiamina
- OI – Osmose inversa
- PA – Poliamida
- PI – Polimerização interfacial
- PSf – Polisulfona
- PSM – Processos de separação por membrana
- TFC – Compósito de filme fino (*thin film composite*)
- TMC – Tricloreto de 1,3,5-benzenotricarbonila (*trimesoyl chloride*)
- XRD – Difração de raios-X (*x-ray diffraction*)
- WCA – Ângulo de contato com a água (*water contact angle*)

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|----------------|-----------------------------|-------------------------|
| ζ | Potencial zeta | mV |
| π | Pressão osmótica | bar |
| A | Área da membrana | m ² |
| Ca | Concentração da alimentação | g/L |
| Cp | Concentração do permeado | g/L |
| J | Fluxo permeado | L/m ² .h |
| L _p | Permeabilidade hidráulica | L/h.m ² .bar |
| P1 | Pressão antes da membrana | bar |
| P2 | Pressão depois da membrana | bar |
| Ppad | Pressão padrão | cmHg |
| R | Rejeição salina | % |
| t | Tempo | h |
| Tamb | Temperatura ambiente | K |
| Tpad | Temperatura padrão | K |
| V | Volume | L |
| Vs | Volume do sistema | L |

SUMÁRIO

| | | |
|--------|-----------------------------------------------------|----|
| 1. | INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 2. | OBJETIVOS..... | 18 |
| 2.1. | OBJETIVO GERAL | 18 |
| 2.2. | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 18 |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 3.1. | MEMBRANAS POLIMÉRICAS | 19 |
| 3.2. | NANOMATERIAIS | 22 |
| 3.3. | MEMBRANAS COMPÓSITAS PA-GO | 23 |
| 3.3.1. | Métodos de incorporação do GO na membrana | 23 |
| 3.3.2. | Mudanças estruturais | 25 |
| 3.3.3. | Desempenho da membrana TFC-PA-GO..... | 27 |
| 3.4. | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 30 |
| 4. | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 31 |
| 4.1. | MATERIAIS..... | 31 |
| 4.2. | METODOLOGIA | 31 |
| 4.2.1. | Preparo do suporte de polisulfona | 31 |
| 4.2.2. | Caracterização da membrana de polisulfona | 32 |
| 4.2.3. | Síntese da membrana TFC-PA | 32 |
| 4.2.4. | Caracterização da membrana TFC-PA | 33 |
| 4.2.5. | Rejeição salina..... | 34 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 5.1. | ÓXIDO DE GRAFENO | 35 |
| 5.2. | MEMBRANAS DE POLISULFONA | 35 |
| 5.2.1. | Preparo..... | 35 |
| 5.2.2. | Caracterização - sistema de permeação líquida | 36 |
| 5.2.3. | Caracterização - sistema de permeação gasosa | 36 |
| 5.3. | MEMBRANAS TFC-PA..... | 39 |
| 5.3.1. | Preparo..... | 39 |
| 5.3.2. | Caracterização – MEV..... | 39 |
| 5.3.3. | Caracterização – sistema de permeação gasosa..... | 40 |
| 5.3.4. | Comparação PSF vs TFC-PA..... | 41 |
| 5.3.5. | Desempenho em permeação osmose inversa | 42 |
| 6. | CONCLUSÃO..... | 48 |

| | |
|-------------------------------------------------|----|
| 6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 48 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 49 |
| APÊNDICE | 55 |
| Trabalhos oriundos dessa pesquisa..... | 55 |
| Permeabilidade hidráulica membranas PSf-PA..... | 56 |
| Rejeição salina das membranas PSf-PA..... | 57 |
| Testes de caracterização | 59 |
| <i>Estrutura e composição química</i> | 59 |

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas enfrentados pela humanidade atualmente é o acesso à água potável. O rápido desenvolvimento industrial aliado ao exponencial crescimento da população ocasionou um aumento do consumo e da poluição desse escasso recurso (SHANNON *et al.*, 2008; XU *et al.*, 2015). De acordo com a UNICEF, em 2017, um terço da população não tem acesso a água tratada de qualidade e esse é um dado que tende a piorar (UNICEF & WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019). Uma das estratégias adotadas para evitar esse cenário é a dessalinização de águas do mar e salobras através da osmose inversa (OI).

A osmose inversa é um processo de separação no qual se utiliza uma membrana permeável a passagem de água, mas impermeável ao sal. Como os sais presentes na água apresentam um raio iônico muito pequeno, utilizam-se membranas densas para essa separação. O mecanismo de transporte envolvido no processo é a sorção-difusão, dessa forma, é necessário que a membrana possua a menor espessura possível, a fim de se obter um fluxo permeado elevado. A força motriz que direciona o transporte na OI é a diferença de potencial químico. Para que haja a passagem de água do meio mais concentrado para o mais diluído necessita-se aplicar uma pressão maior que a pressão osmótica através da membrana (BAKER, 2004).

A utilização de membranas no processo de osmose inversa apresenta diversas vantagens como facilidade de operação, baixo custo de instalação, baixo impacto ambiental e alta eficiência do sistema (BRIGHT HUB ENGINEERING, 2019; LIU, QIAN; XU, 2016). Apesar de ter surgido no final dos anos 1950, essa tecnologia é hoje a mais utilizada nos processos de dessalinização no mundo inteiro, superando a dessalinização térmica (IDE TECHNOLOGIES, 2018). Alguns países como Arábia Saudita, Austrália e Israel já utilizam a OI para fornecer uma parcela substancial de toda a água potável consumida no país (AQUATECH, 2019). Na Figura 1 está representada a maior planta de produção de água através do processo de OI em Israel.



Figura 1 - Sorek, maior planta de OI em Israel com uma produção diária de 624 000 m³ de água
Fonte: (AQUATECH, 2019).

Apesar do número cada vez maior de plantas de dessalinização via osmose inversa no mundo alguns desafios ainda devem ser superados de modo a aumentar a eficiência do processo. Dentre eles se destacam o aumento do fluxo de água e a resistência da membrana ao ataque do cloro (VERBEKE; GÓMEZ; VANKELECOM, 2017). Uma abordagem que tem sido muito utilizada é a incorporação de nanocargas na estrutura da membrana. Essas nanopartículas conferem melhorias das propriedades mecânicas e de transporte nas membranas. Materiais com estrutura de carbono como os nanotubos e óxidos de grafeno (GO) têm mostrado um alto potencial de aplicação devido à alta resistência, estabilidade e relação custo-benefício (MA; PING; DONG, 2017).

Neste contexto, foi estudada no presente trabalho a influência da adição de óxido de grafeno no desempenho das membranas de poliamida em sistemas de osmose inversa. Esse projeto inova ao propor a incorporação de óxido de grafeno não apenas na pele da membrana, como presente na literatura, mas também no suporte poroso. Outro aspecto inédito é a utilização de um GO obtido através de um processo de síntese desenvolvido e patenteado pelo CTNano.

Essa pesquisa é o resultado de uma parceria entre o Grupo de Transferência de Massas em Membranas (GTMM) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DEQ-UFG) e o Centro de Pesquisa em Nanomateriais (CTNano). Dessa forma, a etapa experimental do mestrado foi desenvolvida tanto nos laboratórios do DEQ-UFG para a síntese das membranas como no CTNano para a síntese dos nanomateriais e caracterização do sistema. Devido à pandemia do Covid-19 com a grande restrição de movimentação, o tempo usado em laboratório precisou ser rigorosamente controlado, o que limitou a realização dos testes experimentais. Vale ainda ressaltar que esse é um trabalho pioneiro nessa linha de pesquisa para os dois grupos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho é a síntese e caracterização de membranas compósitas de filme fino incorporadas com óxido de grafeno que apresentem boas propriedades de separação para a aplicação em sistemas de dessalinização usando osmose inversa.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- preparar e caracterizar membranas de polisulfona com diferentes teores de óxido de grafeno;
- sintetizar e caracterizar membranas compósitas de filme fino polisulfona/poliamida com diferentes teores de óxido de grafeno;
- caracterizar o fluxo permeado através da membrana e a rejeição salina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Membranas podem ser entendidas como barreiras que separam duas fases e restringem o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases. De modo geral, estão divididas em dois grandes grupos: membranas orgânicas (poliméricas) e inorgânicas (cerâmicas e metálicas). As membranas poliméricas, foco desse trabalho, podem ser classificadas quanto à sua morfologia. Caso uma membrana apresente as mesmas características morfológicas ao longo da sua espessura, ela será uma membrana isotrópica. Caso suas características variem, será classificada como membrana anisotrópica. Além disso, as membranas podem ser integrais (quando são formadas por um único material) ou compostas (quando são formadas por polímeros diferentes) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2012). Essa classificação é ilustrada na **Figura 2**.

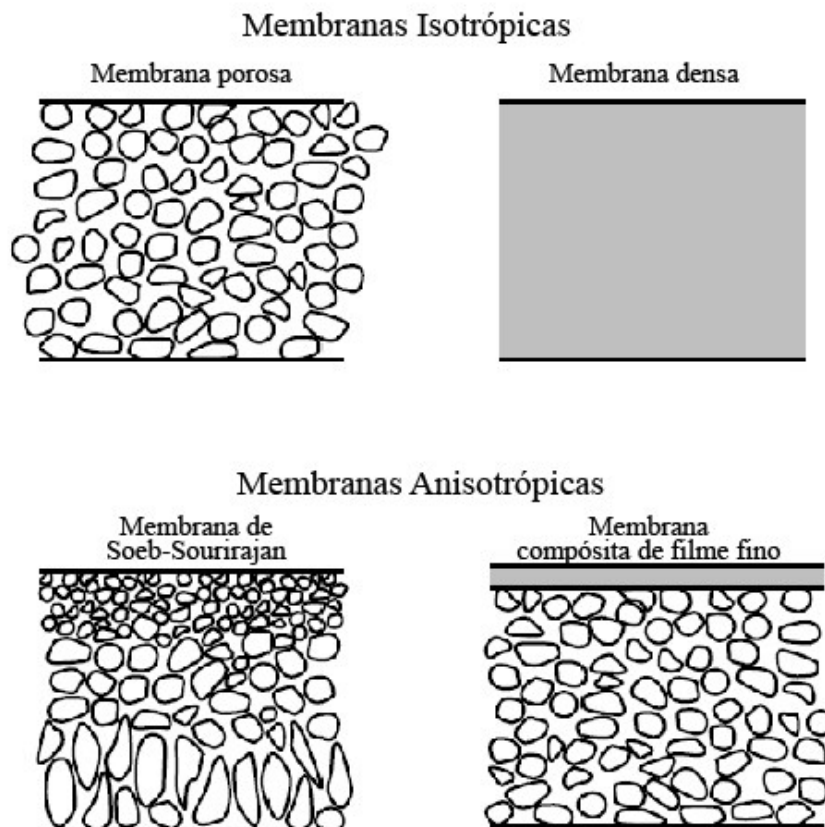


Figura 2 - Classificação morfológica dos tipos de membranas
 Fonte: (BAKER, 2004) Adaptado.

Os processos de separação por membrana são classificados conforme o grau de separação das membranas e são amplamente utilizados na indústria, desde a clarificação de bebidas (microfiltração) até a dessalinização da água do mar (osmose inversa). Além dos

processos já bem estabelecidos, diversos outros estão sendo desenvolvidos, como por exemplo membranas de transporte facilitado e órgãos artificiais (BAKER, 2004).

A osmose inversa é um processo muito utilizado na dessalinização que utiliza membranas densas permeáveis para a água, mas impermeáveis para os sais. A osmose consiste na passagem da água do lado menos concentrado para o mais concentrado a fim de diminuir a diferença de potencial químico entre os dois lados. O sistema, ao atingir o equilíbrio, apresentaria duas colunas desniveladas. Essa diferença de altura está relacionada à pressão osmótica do sistema. Nos sistemas de dessalinização, é utilizado o processo inverso: uma pressão maior que a pressão osmótica é aplicada no lado do concentrado (alimentação) forçando a passagem da água para o permeado (menos concentrado). Esse processo está resumido na Equação 1 (BAKER, 2004).

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

Onde: J é o fluxo, L_p é a permeabilidade da membrana, ΔP é a diferença de pressão através da membrana e $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica através da membrana.

O mecanismo de transporte que ocorre na osmose inversa é o de sorção-difusão. Inicialmente, ocorre a sorção da água na superfície do polímero seguido da difusão do líquido pela espessura da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2012). Por esse motivo, é importante que a superfície da membrana tenha uma interação favorável com o solvente que se deseja permear.

As primeiras membranas a serem amplamente utilizadas no mercado foram as de acetato de celulose. No entanto, elas apresentam algumas desvantagens para a utilização em sistemas de OI como, por exemplo, alta degradação na presença de microrganismos e severa compactação em altas pressões. Com isso, as membranas de poliamida (PA) têm sido mais empregadas nos últimos anos para dessalinização devido ao melhor desempenho de separação e melhores propriedades físicas que as de acetato de celulose (KIM *et al.*, 2016).

O objetivo da dessalinização é a retenção de íons, por isso, se faz necessária a utilização de membranas densas. Como essa camada densa (pele) é a responsável pela limitação do transporte através da membrana, espera-se que ela seja o mais fina possível. Surgiu então o conceito das membranas compósitas de filme fino (*thin film composite - TFC*) onde uma camada porosa serve como suporte mecânico para uma densa camada fina. Um dos suportes mais utilizados para a membrana de PA é a polisulfona (PSf) já que ela apresenta uma boa interação com a poliamida, boa resistência mecânica além de ser um suporte poroso, facilitando o transporte (LIU, QIAN; XU, 2016).

Apesar de ser um conceito bem conhecido, foi com o surgimento da polimerização interfacial (PI) que as membranas TFC ganharam o mercado. A PI consiste na rápida e irreversível polimerização de dois intermediários na interface de duas fases (aquosa e orgânica) de um sistema líquido heterogêneo como esquematizado na Figura 3 (WITTBECKER; MORGAN, 1959). Os intermediários mais utilizados na literatura para a síntese da PA são a m-fenilenodiamina (MPD) e o trimetilclorobenzeno (TMC). Esse procedimento revolucionou o processo de síntese de membranas poliméricas densas devido à sua simplicidade e baixo custo.

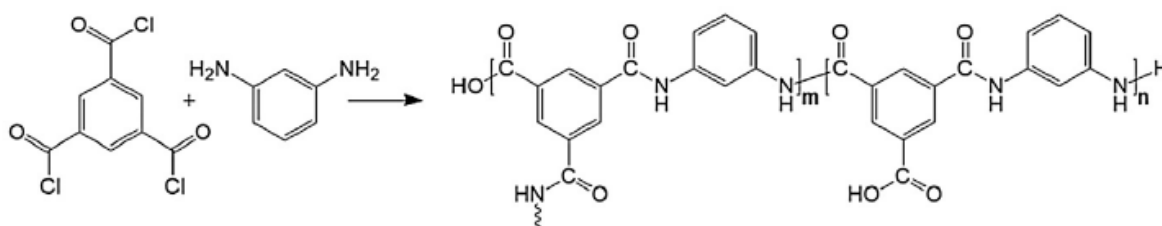


Figura 3 - Polimerização interfacial de uma membrana densa de PA a partir da reação entre TMC e MPD
Fonte: (VERBEKE; GÓMEZ; VANKELECOM, 2017)

Um problema recorrente na utilização de membranas é a deposição e posterior crescimento de microrganismos na superfície polimérica (*biofouling*). Esse fenômeno reduz o fluxo permeado através da membrana exigindo um consumo energético maior para que ocorra a permeação. Utilizam-se soluções contendo cloro para evitar o crescimento desses microrganismos (CHAE *et al.*, 2015).

As membranas de poliamida apresentam um bom desempenho na dessalinização, com fluxo permeado na ordem de $45 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e rejeição salina acima de 99% (BAKER, 2004; SHAO; DONG; *et al.*, 2017). No entanto, devido a presença da ligação amídica na sua estrutura são suscetíveis ao ataque de agentes oxidantes. Esses agentes, como por exemplo o cloro, são amplamente utilizados como bactericidas e também para a limpeza do sistema. O ataque à camada superior da membrana danifica a sua estrutura comprometendo a rejeição aos íons sendo necessária então a substituição do módulo. O mecanismo desse ataque foi investigado por Kang e colaboradores (KANG *et al.*, 2007) e está representado na Figura 4.

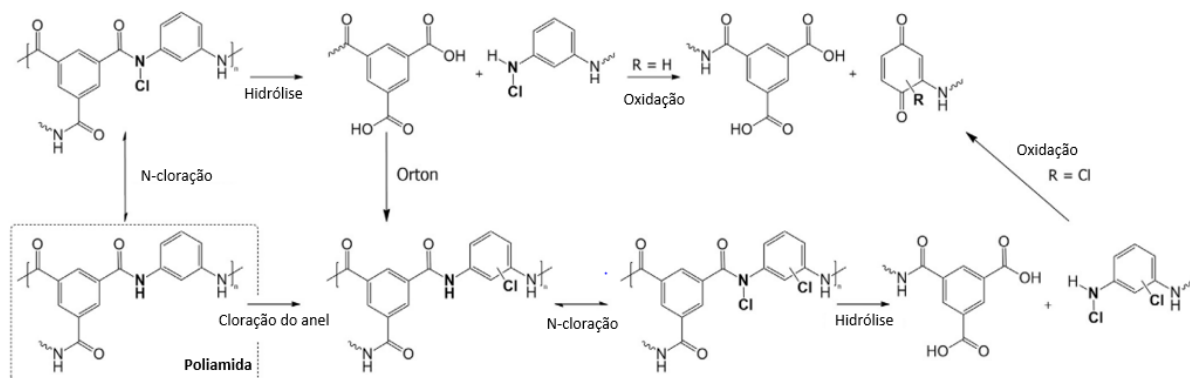


Figura 4 - Mecanismo do ataque do cloro à membranas de poliamida
 Fonte: Adaptado de (VERBEKE; GÓMEZ; VANKELECOM, 2017).

Existem dois mecanismos que explicam como ocorre a hidrólise da poliamida. O primeiro, predominante em soluções ácidas, é a N-cloração do oxigênio amídico. Nesse mecanismo, o HOCl ataca o oxigênio da amida, liberando uma molécula de água. Em seguida, o par eletrônico não ligante do nitrogênio interage com o cloro formando a ligação N-Cl. Como resultado, o carbono amídico é polarizado facilitando a hidrólise da ligação C-N por algum nucleófilo presente, geralmente OH⁻. O segundo mecanismo é a cloração do anel aromático seguida pela N-cloração do oxigênio amídico de forma similar ao primeiro mecanismo. Em meios neutros, ambos os mecanismos ocorrem com aproximadamente a mesma extensão (VERBEKE; GÓMEZ; VANKELECOM, 2017).

3.2. NANOMATERIAIS

Nanomateriais à base de carbono têm sido amplamente estudados como aditivos nas membranas de poliamida devido a suas ótimas características de transporte. Dentre esses materiais destaca-se o óxido de grafeno cuja espessura atômica permite a formação de microcanais na membrana aumentando o transporte de água (INURRIA *et al.*, 2019). Além disso, o GO apresenta na sua estrutura vários grupos oxigenados tornando a superfície da membrana mais hidrofílica e diminuindo a incrustação no sistema como pode ser visto na Figura 5.

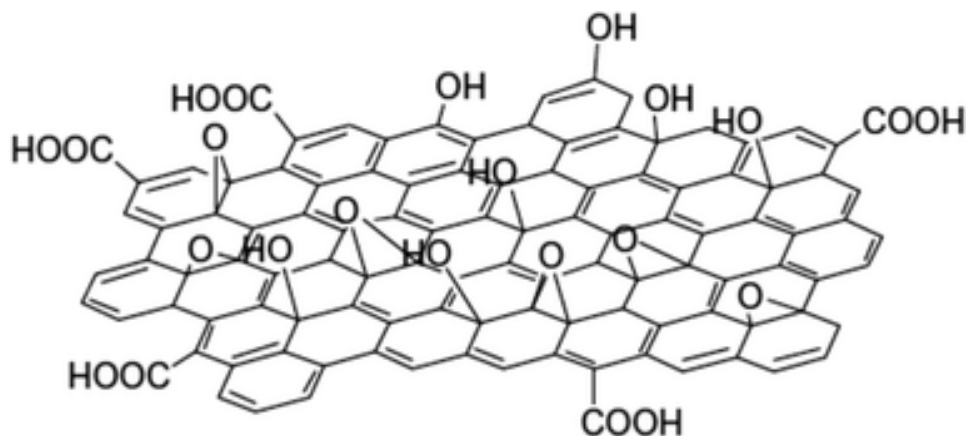


Figura 5 - Estrutura do óxido de grafeno (GO)
 Fonte: (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2015)

O óxido de grafeno foi sintetizado pela primeira vez em 1859 por Brodie (BRODIE, 1859). A partir de então, vários outros métodos foram propostos visando a otimização do processo. O método de Hummers, um dos mais utilizados atualmente, reduziu o tempo de síntese de 3-4 dias para apenas 1 hora. Modificações desse método conseguiram evitar a formação de gases tóxicos como subprodutos (MA; PING; DONG, 2017). No método de Hummers, o grafite é oxidado pelo permanganato de potássio em uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e nitrato de sódio. O óxido de grafite resultante é então esfoliado obtendo-se o GO. Outra vantagem dessa rota de síntese é que o GO obtido apresenta um grau de oxidação maior que nos métodos anteriores (HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

O método de obtenção do GO influencia diretamente nas suas propriedades e também na qualidade do material obtido. Nesse trabalho, será utilizado o óxido de grafeno produzido no CTNano através da oxidação do grafite via micro-ondas controlando os parâmetros do processo de modo a otimizar a produção. Essa é uma técnica desenvolvida pelo próprio CTNano e tem como produto um GO com alto grau de oxidação, elevada estabilidade térmica em um processo rápido e eficiente (DE CASTRO *et al.*, 2017).

3.3. MEMBRANAS COMPÓSITAS PA-GO

3.3.1. Métodos de incorporação do GO na membrana

Após a síntese do óxido de grafeno é necessário definir qual método será utilizado para incorporá-lo na membrana. Existem diversos métodos registrados na literatura sendo os principais a filtração, revestimento, camada por camada e polimerização interfacial. A escolha da rota de incorporação é extremamente importante já que ela afetará as características finais da membrana. No presente trabalho, foram investigados os dois métodos mais utilizados,

camada por camada e PI através da análise *plus, minus, interesting*. Os resultados obtidos estão relacionados no Quadro 1.

Quadro 1 - Análise *plus, minus, interesting* para os métodos de polimerização interfacial e camada por camada

| PLUS | | MINUS | | INTERESTING | |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <i>Polimerização Interfacial</i> | <i>Camada por camada</i> | <i>Polimerização Interfacial</i> | <i>Camada por camada</i> | <i>Polimerização Interfacial</i> | <i>Camada por camada</i> |
| Melhoria de propriedades mecânicas (LIU, QIAN; XU, 2016) | Excelente desempenho de separação (MA; PING; DONG, 2017) | Aglomeração do GO (LIU, QIAN; XU, 2016) | Interação eletrostática (LIU, QIAN; XU, 2016) | Método mais recente (LIU, QIAN; XU, 2016) | Deposição de grupos carregados nas camadas (LIU, QIAN; XU, 2016) |
| Redução da espessura da pele (LIU, QIAN; XU, 2016) | Fácil controle da espessura da membrana e do número de camadas de GO (MA; PING; DONG, 2017) | | Durabilidade (LIU, QIAN; XU, 2016) | Impacto na polimerização interfacial (LIU, QIAN; XU, 2016) | |
| Melhoria da resistência térmica (YIN; DENG, 2015) | Soluções aquosas <i>eco-friendly</i> (HU, MENG; MI, 2014) | | Estabilidade (LIU, QIAN; XU, 2016) | | |
| Fácil operação | Fácil operação em pequena escala (LIU, QIAN; XU, 2016) | | Deposição paralela à membrana (LIU, QIAN; XU, 2016) | | |

O método de inserção via polimerização interfacial consiste na dispersão do GO na solução aquosa de MPD. Dessa forma, não envolve nenhuma etapa adicional no processo de síntese da membrana. Além disso, destaca-se também a redução da espessura da pele o que favorece o transporte de água através da membrana. Outras vantagens desse método podem ser conferidas no Quadro 1. A única desvantagem dessa abordagem é a aglomeração de GO na superfície da membrana caso seja utilizada uma concentração da nanocarga muito elevada.

O segundo método estudado apresenta algumas vantagens em comparação à polimerização interfacial como, por exemplo, a facilidade de controle da espessura da membrana e do número de camadas. No entanto, essa técnica não apresenta uma boa estabilidade e durabilidade para as membranas. Como o aumento de escala é algo desejável para o produto essa rota de incorporação não é adequada. Selecionou-se então a incorporação via PI para síntese da membrana TFC-PA-GO.

3.3.2. Mudanças estruturais

3.3.2.1. Superfície

As membranas de poliamida TFC apresentam uma superfície rugosa composta por picos e vales. Esses picos são formados devido à difusão do monômero MPD na fase orgânica durante a polimerização interfacial. Com a adição do óxido de grafeno, essa difusão é dificultada o que reduz consideravelmente a rugosidade da superfície como pode ser visto na Figura 6. Uma superfície mais lisa é desejada já que está menos propensa à incrustação. A diminuição da difusão do MPD gera também uma redução da espessura da pele da membrana favorecendo o transporte através da mesma sem comprometer a seletividade (CHAE *et al.*, 2015; CHOI *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2015; INURRIA *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2016; MAHDAVI; RAHIMI, 2018).

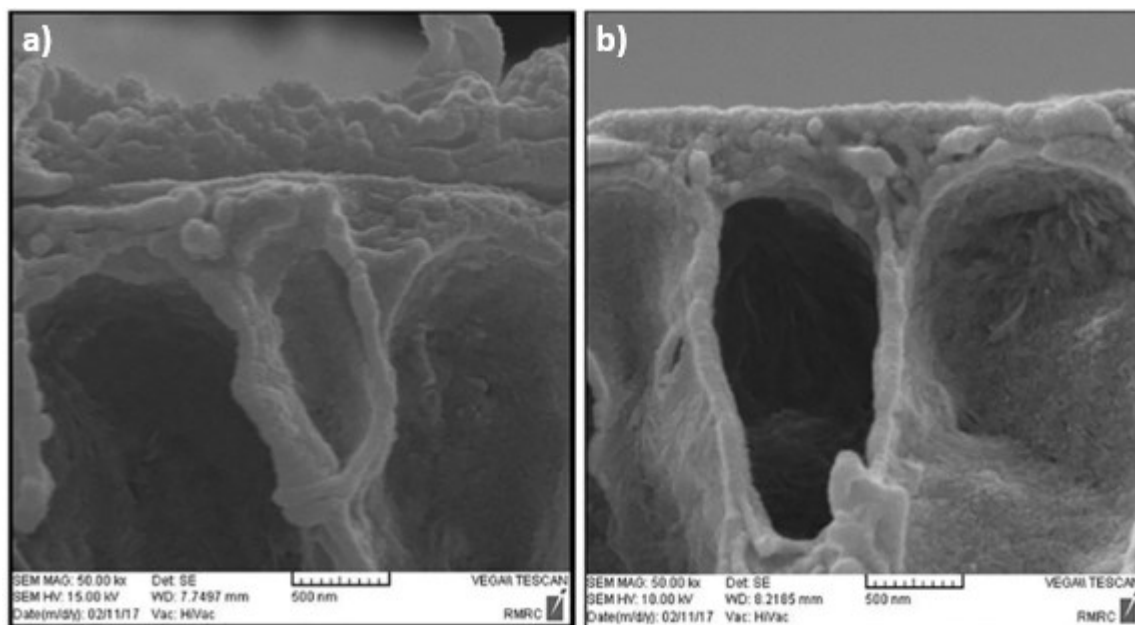


Figura 6 - Imagens de MEV da seção transversal da membrana TFC de poliamida (a) antes e (b) após adição do óxido de grafeno

Fonte: Adaptado de (MAHDAVI; RAHIMI, 2018).

3.3.2.2. Carga e hidrofiliidade

A adição do GO nas membranas de PA reduz o ângulo de contato da água com a membrana devido à presença de vários grupos OH (hidrofílicos) na estrutura do óxido de grafeno. Dessa forma, a adição desta nanocarga favorece a permeação de água, como evidenciado em diversos trabalhos (AN *et al.*, 2017; CHAE *et al.*, 2015; CHOI *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2015; INURRIA *et al.*, 2019; LIU, QIAN; XU, 2016; MAHDAVI; RAHIMI, 2018; PANG; ZHANG, 2017; SHAO; DONG; *et al.*, 2017; SHAO; XU; *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2018).

Devido à presença de vários grupos oxigenados no óxido de grafeno a adição dessa nanocarga à membrana reduz o valor de potencial zeta. Além de evitar a aglomeração de partículas na superfície da membrana e favorecer a permeação de água, um valor de ζ muito baixo auxilia na inativação de bactérias, o que gera uma redução de *biofouling* (AN *et al.*, 2017). He e colaboradores (HE *et al.*, 2015) mostraram como o valor absoluto do potencial zeta é afetado ao se aumentar a concentração de GO como ilustrado na Figura 7.

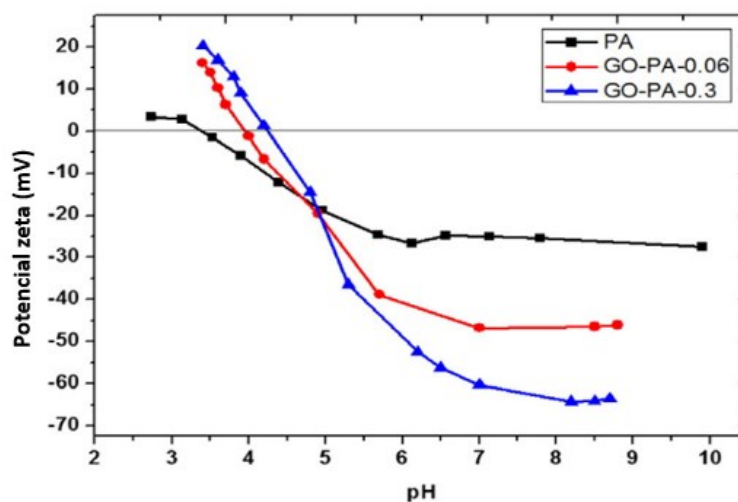


Figura 7 - Aumento do valor absoluto do potencial zeta com o aumento da concentração de GO
Fonte: (INURRIA *et al.*, 2019)

O valor de potencial zeta pode servir ainda como um indicador de como está a dispersão de nanocarga na superfície da membrana. Inurria e colaboradores (INURRIA *et al.*, 2019) perceberam que uma concentração muito elevada de GO proporciona a aglomeração do óxido o que pode ser observado pela redução do valor de potencial zeta como mostrado na Figura 8.

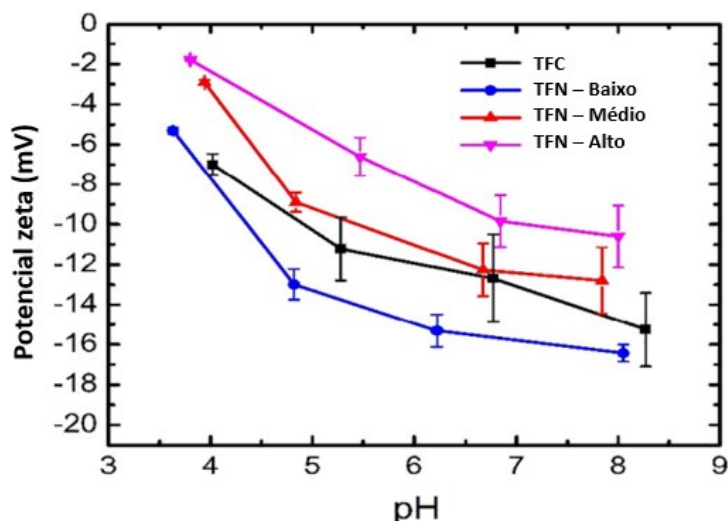


Figura 8 - Influência da concentração de GO no potencial zeta de membranas PA-TFC
 Fonte: Adaptado de (INURRIA *et al.*, 2019)

3.3.3. Desempenho da membrana TFC-PA-GO

3.3.3.1. Fluxo permeado e rejeição salina

A adição de GO na membrana TFC-PA melhora o transporte de água através da mesma como já citado anteriormente. Esse aumento pode ser medido através de testes de permeação utilizando soluções salinas. No entanto, dependendo do método utilizado para inserção do GO, esse aumento pode variar significativamente. Choi e colaboradores (2013), utilizando o método de camada por camada, conseguiram um aumento de permeação de aproximadamente 10% no fluxo, enquanto a rejeição salina se manteve constante. Chae e colaboradores (2015) conseguiram um aumento de quase 80% no fluxo permeado utilizando o método de inserção via polimerização interfacial.

Outros trabalhos evidenciaram que o fluxo permeado é uma função da concentração de óxido de grafeno adicionado na membrana. Esse comportamento tem duas explicações, dependendo do mecanismo de inserção do GO. Quando a inserção é através do método de camada por camada, o número excessivo de camadas pode restringir o transporte de água através da membrana como observado na Figura 9. A rejeição salina, no entanto, apenas aumenta, já que a membrana se torna cada vez mais seletiva com o aumento de camadas.

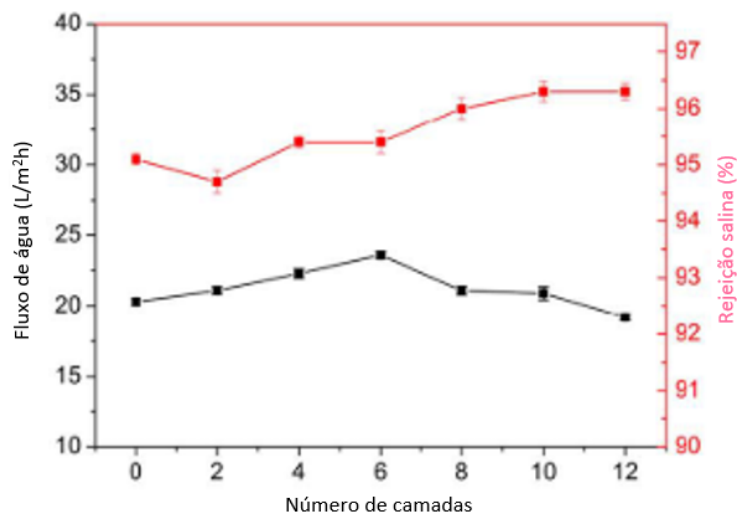


Figura 9 - Influência do número de camadas de GO no desempenho da membrana TFC

Fonte: Adaptado de (SHAO; XU; *et al.*, 2017)

Caso a inserção seja por dispersão, a alta energia superficial do GO tende a fazer que essas partículas se aglomerem causando defeitos na membrana. Esses defeitos serão os responsáveis pela queda da rejeição salina e aumento do fluxo permeado como ilustrado na Figura 10.

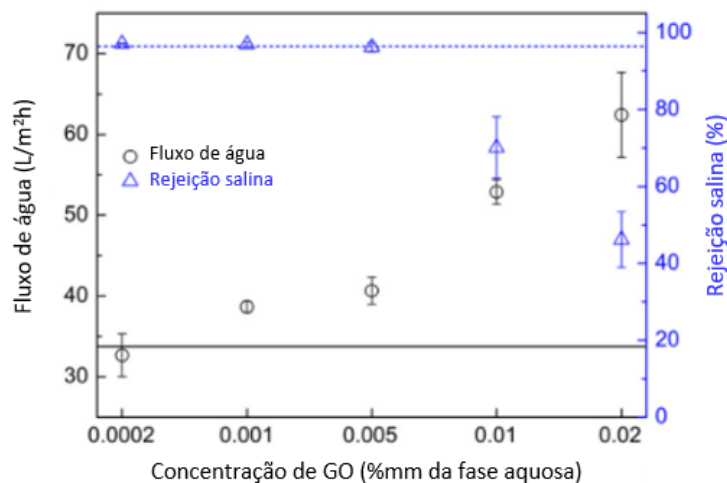


Figura 10 - Influência da concentração de GO no desempenho da membrana TFC

Fonte: Adaptado de (KIM *et al.*, 2016)

3.3.3.2. Resistência ao cloro

A adição de GO na membrana TFC-PA melhora a resistência ao ataque do cloro. Isso pode ser explicado pela deposição do óxido de grafeno na superfície da poliamida formando uma barreira que impede o contato entre o cloro e a camada polimérica (KIM *et al.*, 2016). Além disso, pode ser encontrado em diferentes trabalhos que o GO dificulta a difusão de moléculas orgânicas evitando que radicais livres atinjam o anel aromático da poliamida (CHOI

et al., 2013; KIM *et al.*, 2015). A junção desses fatores promove uma maior resistência à membrana TFC-PA-GO aumentando o tempo de vida útil do sistema como pode ser observado na Figura 11.

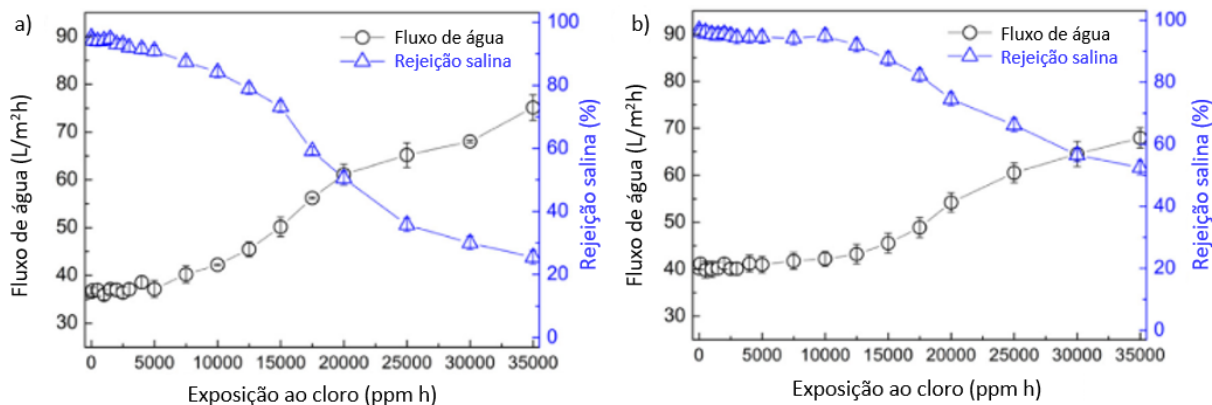


Figura 11 - Efeito da incorporação do GO na resistência ao cloro para a membrana TFC-PA a) sem GO e b) com GO

Fonte: Adaptado de (KIM *et al.*, 2016)

Kim e colaboradores registraram um grande aumento na resistência ao cloro evidenciado na Figura 11 através da diminuição da perda de rejeição. A membrana TFC-PA após 14 horas de permeação apresenta uma rejeição de apenas 25%. Com a adição de GO, a rejeição após 14 horas de teste melhorou consideravelmente (50%). Com a posterior funcionalização da membrana, os autores conseguiram elevar esse valor para aproximadamente 90% mantendo a rejeição aproximadamente constante. Outros autores apresentaram resultados similares utilizando diferentes abordagens (CHOI *et al.*, 2013; SHAO; DONG; *et al.*, 2017; SHAO; XU; *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2018).

3.3.3.3. Antibiofouling

Além de todas as propriedades do óxido de grafeno já citadas, essa nanocarga apresenta também um comportamento *antibiofouling*, já que possui uma elevada atividade antibacteriana. Vários autores estudaram a toxicidade do GO para diversos microrganismos sendo o mais pesquisado a *Escherichia coli*, bem como para a deposição de macromoléculas na membrana como a albumina bovina (*bovine serum albumin* – BSA) (AKHAVAN; GHADERI, 2010; HU, WENBING *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2013). Um dos mecanismos responsáveis pela citotoxicidade do GO é a ruptura da célula quando há o contato entre a mesma e as extremidades afiadas do GO. Após a adição dessa nanopartícula nas membranas TFC-PA foi observado que a viabilidade celular diminuiu na presença do GO como mostrado na Figura 12. Além disso, a presença da nanocarga promove uma recuperação maior do fluxo permeado após a limpeza,

indicando que houve um menor *fouling* na membrana (HE *et al.*, 2015; INURRIA *et al.*, 2019; MAHDAVI; RAHIMI, 2018; PANG; ZHANG, 2017).

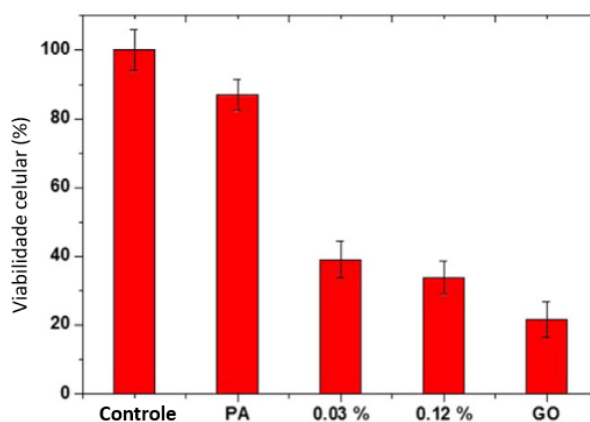


Figura 12- Medições da viabilidade celular com diferentes condições e concentrações de GO
Fonte: Adaptado de (HE *et al.*, 2015)

3.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após o estudo do estado da arte na síntese de membranas de poliamida TFC-GO notou-se que esse é um campo promissor e muito recente na literatura. A maior parte dos artigos foi publicada nos últimos seis anos e com uma tendência de crescimento. Isso se justifica pelo fato desta ser uma tecnologia que pode ter uma aplicação imediata na indústria além da crescente demanda por água potável.

Apesar dos avanços já observados na área, ainda há barreiras a serem superadas, como o aumento da permeação de água e a maior resistência ao cloro. Visando a superação dessas barreiras, o presente trabalho inova ao explorar como a inserção de óxido de grafeno proveniente de um novo método de síntese pode impactar no desempenho das membranas compósitas TFC-PA. Atualmente, as abordagens mais utilizadas para sintetizar esta nanocarga são baseadas no método de Hummers. Outro fator que diferencia este trabalho é a incorporação do GO no suporte de polisulfona. Como essa nanopartícula apresenta uma alta hidrofiliabilidade, espera-se que a sua incorporação ao suporte possa contribuir para o aumento do fluxo permeado.

A revisão bibliográfica realizada nessa pesquisa foi organizada, estruturada e publicada no periódico *Brazilian Journal of Chemical Engineering* sob a forma de um artigo de revisão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

O GO utilizado nesse estudo foi sintetizado no CTNano e a dispersão da nanocarga em DMF com concentração de 6,5 mg/mL nos foi fornecida. O grau de oxidação do óxido de grafeno foi de 40%.

A polisulfona utilizada foi fornecida pela Sigma Aldrich Chemistry na forma de pellets e com uma massa molar média de 35000 g/mol.

A N,N-dimetilformamida (DMF) com pureza de 99,95%, o etanol (99,8%) e o n-hexano utilizados foram obtidos comercialmente pela Neon Comercial, Êxodo Científica e Vetec Química Fina, respectivamente.

Para a polimerização interfacial foi utilizado o trimetilclorobenzeno (TMC) com pureza de 98% e m-fenilenodiamina (MPD) com 99% de pureza, ambos foram obtidos comercialmente pela Sigma-Aldrich.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Preparo do suporte de polisulfona

A membrana de polisulfona foi preparada para servir como suporte para a membrana TFC. Além disso, desejava-se estudar o efeito da adição do GO na sua estrutura. Para isso, dissolveu-se a PSf em DMF na concentração de 15% m/m e deixou o sistema sobre agitação por 24 horas a fim de se obter uma completa dissolução do polímero. Esse valor da concentração de polímero foi escolhido baseado em trabalhos da literatura que determinaram que essa era a concentração ótima de desempenho da membrana TFC-PA resultante (HERMANS *et al.*, 2015; LIU, LI-FEN *et al.*, 2018; MISDAN *et al.*, 2013).

A membrana foi preparada através do método de inversão de fases. A solução contendo o polímero foi espalhada em uma placa de vidro seguida de uma imersão em um banho de água destilada (não solvente). As membranas foram então secas pelo método de troca de não solvente. Inicialmente as membranas foram mantidas em etanol por uma hora e após esse tempo foram deixadas em n-hexano até a total evaporação do não solvente. Na Figura 13 está representado o processo simplificado de preparo do suporte de PSf. Após produzidas, as membranas foram cortadas de modo a adequar à área da célula de permeação (0,00132 m²). Como essa membrana foi preparada pensando em servir como suporte para a camada densa,

optou-se por não usar nenhum aditivo para nucleação dos poros. Além disso, o próprio GO pode atuar como nucleador ao interferir com a inversão de fases.



Figura 13 - Metodologia simplificada da síntese do suporte de PSf

Para o preparo da membrana contendo GO a metodologia utilizada foi a mesma. A única diferença foi o acréscimo da solução contendo a nanocarga na solução polimérica. Foram obtidos suportes com três concentrações distintas de GO: 0%, 0,1% e 0,2% m/m em relação à polisulfona.

4.2.2. Caracterização da membrana de polisulfona

Para determinar a permeabilidade das membranas foram realizados dois testes distintos. Inicialmente, as amostras foram inseridas em um sistema de permeação com água a fim de se determinar a permeabilidade hidráulica da membrana. No segundo teste, as amostras foram inseridas em um sistema de permeação gasosa e foram realizados testes com nitrogênio e dióxido de carbono para se ter conhecimento sobre a porosidade e seletividade das membranas. A pressão de operação foi de 2,1 bar para o sistema de permeação de água e 2,2 bar para o sistema de permeação gasosa. A permeabilidade foi determinada através da Equação 2.

$$P = \frac{dP_2}{dt} \cdot \frac{V_s}{A \cdot P_1} \cdot \frac{T_{pad}}{T_{amb}} \cdot \frac{1}{P_{pad}} \cdot L \quad (2)$$

Onde: dP_2/dt é a variação da pressão depois da membrana em função do tempo (bar/s), V_s é o volume do sistema (cm^3), A é a área de permeação (cm^2), P_1 é a pressão antes da membrana (bar), T_{pad} é a temperatura padrão (K), T_{amb} é a temperatura ambiente (K), P_{pad} é a pressão padrão (cmHg) e L é a espessura da membrana.

4.2.3. Síntese da membrana TFC-PA

A membrana TFC-PA foi sintetizada através do método de polimerização interfacial. Inicialmente, o suporte de PSf foi imerso em água destilada por 3 horas a fim de estabilizar os poros. Após esse tempo, a membrana foi imersa em uma solução aquosa de MPD 2,0% m/m

por 1 minuto. O excesso de MPD na membrana foi removido e a mesma fixada em uma placa de vidro para secagem por 1 minuto. Em seguida, TMC em n-hexano (0,2% m/v) foi espalhado sobre a superfície da membrana e deixado por 1 minuto até a reação de polimerização ser concluída. O excesso de TMC foi então removido e a membrana TFC-PA foi seca, primeiramente ao ar livre por 2 minutos e em seguida na estufa a uma temperatura de 70°C por 15 minutos. A metodologia que foi utilizada nesse trabalho é baseada em trabalhos da literatura (CHAE *et al.*, 2015; INURRIA *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2016; MAHDAVI; RAHIMI, 2018). Na Figura 14 está representado o processo simplificado de síntese da pele de PA sobre o suporte de PSf.



Figura 14 - Metodologia simplificada da síntese da pele de PA sobre o suporte de PSf

A síntese das membranas de TFC-PA-GO foi realizada de maneira análoga à metodologia acima descrita. A única diferença é a adição de GO à solução aquosa de MPD. Foram sintetizadas membranas com pele de PA com duas concentrações distintas de GO/MPD: 0,0% e 0,1% m/m.

4.2.4. Caracterização da membrana TFC-PA

A membrana sintetizada foi caracterizada nos seguintes testes:

- microscopia eletrônica de varredura;
- permeabilidade hidráulica.

4.2.4.1. Permeabilidade hidráulica das membranas TFC-PA

A permeabilidade em sistema de permeação líquida foi realizada a fim de se determinar a permeabilidade hidráulica das membranas. As amostras foram inseridas em um módulo de osmose inversa de bancada com área efetiva de permeação de 0,006362 m². As membranas foram compactadas com uma pressão de 7,0 bar e o fluxo foi avaliado em três condições diferentes de pressão: 7,0, 6,5 e 6,0 bar. O fluxo de água foi determinado através da medição do volume permeado em função do tempo de acordo com a Equação 3. A pressão de operação do sistema foi de 7 bar e a temperatura 298,15 K.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

Onde: J é o fluxo permeado ($\text{L. m}^{-2}. \text{h}^{-1}$), dV/dt é a variação do volume permeado em função do tempo (L. h^{-1}) e A é a área de permeação da membrana (m^2).

A permeabilidade é calculada através do coeficiente angular da reta formada do gráfico fluxo *versus* pressão.

Como o sistema de permeação foi desenvolvido pelo CTNANO durante o tempo de realização do mestrado, não estava disponível na primeira metade do projeto. Dessa forma, a caracterização dos suportes de PSf foi realizada em um sistema de permeação gasosa.

4.2.5. Rejeição salina

Os testes de desempenho da membrana foram realizados com uma solução aquosa de NaCl 2,8 g/L e pressão de operação de 7,0 bar em um sistema de osmose inversa de bancada.

A rejeição salina foi quantificada através das concentrações do permeado e da alimentação conforme evidenciado na Equação 4. As medidas de concentração serão efetuadas por meio da medição da condutividade da solução.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (4)$$

Onde: R é a rejeição salina (%), C_p é a concentração do permeado (g. L^{-1}) e C_a é a concentração da alimentação (g. L^{-1}).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ÓXIDO DE GRAFENO

A morfologia do óxido de grafeno foi analisada via microscopia eletrônica de transmissão e os resultados estão dispostos na Figura 15. As folhas de GO obtidas apresentaram uma elevada área lateral das ordens de micrômetros e uma baixa espessura, sendo um material com poucas camadas.

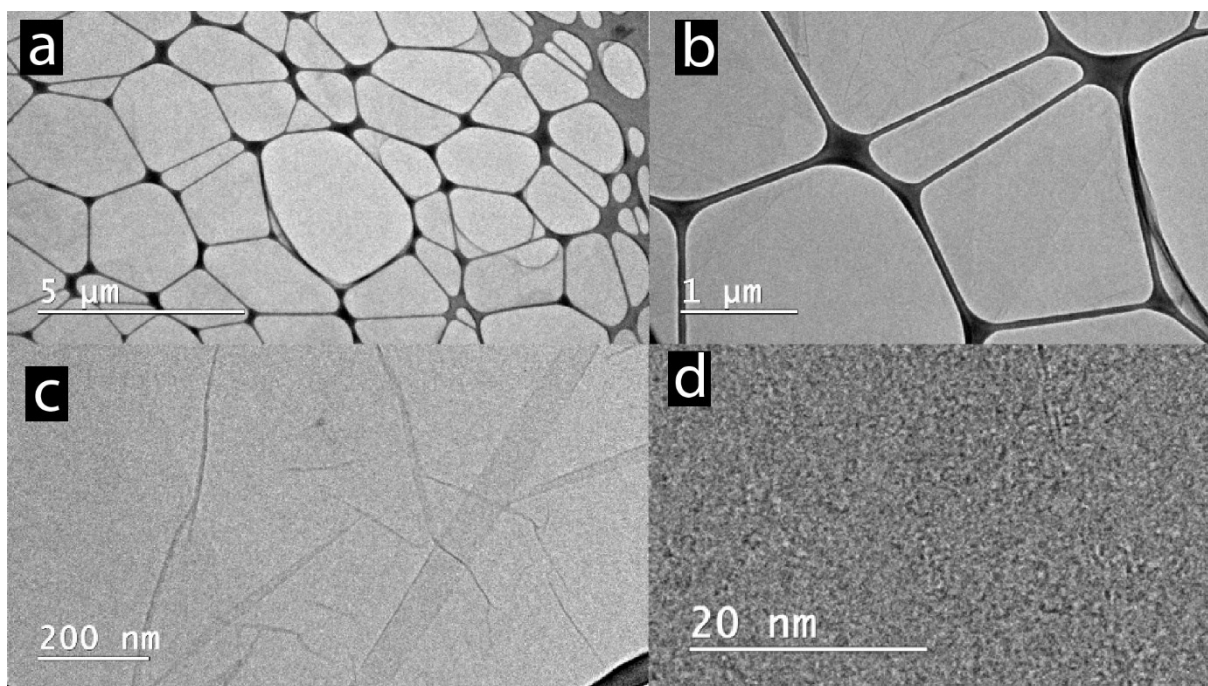


Figura 15 - Resultados de microscopia eletrônica de transmissão para o óxido de grafeno.

5.2. MEMBRANAS DE POLISULFONA

5.2.1. Preparo

Foram obtidas duas membranas de polisulfona para cada concentração de GO incorporado. As membranas apresentaram uma camada superficial homogênea como pode ser observado na Figura 16.



Figura 16 - Membranas de PSf com 0,0, 0,1 e 0,2% de GO m/m (esquerda para a direita)

5.2.2. Caracterização - sistema de permeação líquida

As membranas de PSf foram inseridas no sistema de permeação com água para a determinação da permeabilidade hidráulica das mesmas. Notou-se, no entanto, que mesmo aplicando a pressão máxima alcançada pelo sistema (2,1 bar) não houve permeação pela membrana. Esse é um indício que as membranas, inicialmente tidas como porosas, apresentaram uma porosidade superficial menor que a desejada.

Para se ter uma base de comparação, foi inserida no sistema uma membrana comercial de acetato de celulose de ultrafiltração (10 kDa de diâmetro de poro) e notou-se que mesmo para pressões baixas do sistema (0,5 bar) havia permeação através da membrana. Dessa forma, necessitou-se da utilização do sistema de permeação utilizando gases para caracterizar os suportes de PSf.

5.2.3. Caracterização - sistema de permeação gasosa

5.2.3.1. Membrana PSf – 0,0% GO

A nomenclatura utilizada neste trabalho para as amostras está esquematizada na Figura 17.

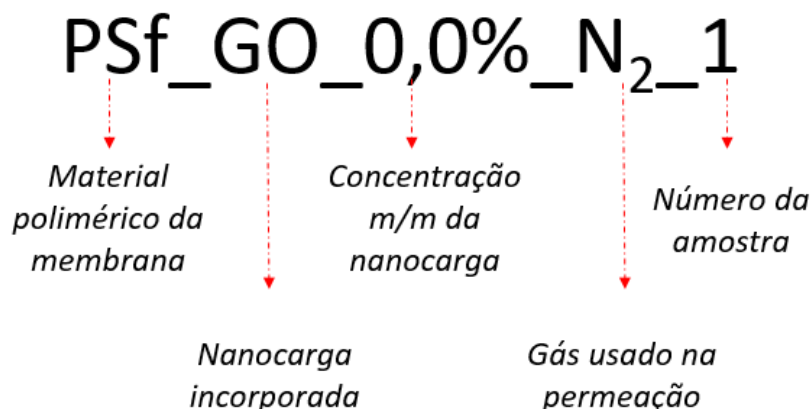


Figura 17 - Nomenclatura utilizada para as amostras analisadas

Após análise dos resultados obtidos foi possível notar que o suporte de PSf apresentou um comportamento típico de uma membrana pouco porosa, já que a pressão após a membrana tende a 2,2 bar em um intervalo de tempo muito curto (menor que 2 minutos). A permeância média calculada para essas amostras foi de 456 e 481 GPU para o nitrogênio e para o dióxido de carbono respectivamente. Os valores para cada amostra estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de permeância e seletividade para as amostras da membrana PSf GO 0,0%

| Amostra | Permeância N ₂ (GPU) | Permeância CO ₂ (GPU) | Seletividade CO ₂ /N ₂ |
|---------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|
| PSf_GO_0,0%_1 | 715 | 743 | 1,0 |
| PSf_GO_0,0%_2 | 400 | 415 | 1,0 |
| PSf_GO_0,0%_3 | 253 | 284 | 1,1 |

A seletividade CO₂/N₂ média obtida para a membrana de PSf com 0,0% de GO foi de 1,1. Esse valor indica que a membrana, apesar de apresentar uma porosidade superficial abaixo da esperada, apresenta defeitos na sua superfície. Esses defeitos são responsáveis pela baixa seletividade observada. Para uma membrana com boa seletividade espera-se que esse parâmetro seja superior a 20 (JUNAIDI *et al.*, 2014). É importante ressaltar que era esperado que esse valor de seletividade fosse próximo a 1, já que a principal função dessa membrana é servir de suporte para a camada densa de poliamida.

A diferença de permeância entre as amostras apresentadas na Tabela 1 se deve a heterogeneidade da membrana produzida. Esse é um resultado esperado, já que o método de inversão de fases não permite um controle muito grande da velocidade de espalhamento nem do volume de solução polimérica.

5.2.3.2. Membrana PSf – 0,1% GO

Os resultados obtidos de permeância e seletividade das membranas de PSf com 0,1% GO estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de permeância e seletividade para as amostras da membrana PSf GO 0,1%

| Amostra | Permeância N₂ (GPU) | Permeância CO₂ (GPU) | Seletividade CO₂/N₂ |
|----------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| PSf_GO_0,1%_1 | 1134 | 1464 | 1,1 |
| PSf_GO_0,1%_2 | 1014 | 1025 | 1,0 |

O primeiro resultado extraído do gráfico de permeação gasosa para esta membrana foi a diminuição do tempo necessário para que a pressão dos dois lados da membrana se igualasse. Esse resultado é confirmado pelos valores obtidos de permeância média dessa membrana para o N₂ (1074 GPU) e para o CO₂ (1245 GPU). Isso ocorre devido ao aumento da porosidade da membrana após a inclusão do óxido de grafeno. O valor obtido para a seletividade média foi praticamente o mesmo, ou seja, apesar da maior permeação, a membrana continua sendo não seletiva para esses gases devido a presença de defeitos na superfície.

5.2.3.3. Membrana PSf – 0,2% GO

Os resultados obtidos de permeância e seletividade das membranas de PSf com 0,2% GO estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de permeância e seletividade para as amostras da membrana PSf GO 0,2%

| Amostra | Permeância N₂ (GPU) | Permeância CO₂ (GPU) | Seletividade CO₂/N₂ |
|----------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| PSf_GO_0,2%_1 | 1230 | 1150 | 0,9 |
| PSf_GO_0,2%_2 | 1510 | 1589 | 1,1 |
| PSf_GO_0,2%_3 | 1368 | 1467 | 1,1 |

Nota-se que, de modo análogo ao que ocorreu com a membrana contendo 0,1% m/m de GO, a adição de 0,2% m/m de GO na membrana de PSf também aumentou a permeação se comparada àquela obtida para a membrana pura. Os valores de permeância média calculados foram de 1370 e 1402 GPU para o nitrogênio e dióxido de carbono respectivamente. A seletividade CO₂/N₂ média observada foi de 1,0. Na Tabela 4 encontra-se uma comparação entre os valores de permeabilidade e seletividade para as membranas com diferentes concentrações de GO.

Tabela 4 - Comparação entre os valores obtidos de permeância média e seletividade obtidos para as membranas de PSf com diferentes concentrações de GO.

| Concentração GO (%m/m) | Permeância média N₂ (GPU) | Permeância média CO₂ (GPU) | Seletividade CO₂/N₂ | Aumento relativo à membrana sem GO (%) |
|-------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0,0 | 456 | 481 | 1,1 | - |
| 0,1 | 1174 | 1245 | 1,1 | 257 |
| 0,2 | 1370 | 1467 | 1,0 | 300 |

A adição do óxido de grafeno à matriz polimérica de polisulfona proporcionou um aumento de permeância de duas e três vezes para as membranas com 0,1 % e 0,2% m/m GO-PSf respectivamente. Esse é um ótimo resultado, já que a função principal dessa membrana será suportar a pele densa de poliamida. Desse modo, espera-se que ela tenha a maior permeação possível visando um maior fluxo permeado através da membrana. Além disso, os resultados obtidos permitem concluir que a inserção de GO na membrana se mostrou efetiva e que houve uma alteração na estrutura do polímero aumentando a sua porosidade.

5.3. MEMBRANAS TFC-PA

5.3.1. Preparo

Os suportes de PSf foram utilizados para produzir as membranas TFC em 3 diferentes concentrações de GO no suporte de polisulfona: 0,0%, 0,1% e 0,2% m/m de GO/PSf. Essas foram etapas iniciais do projeto onde era importante mapear condições de síntese. Dessa forma, duas condições de secagem da membrana foram testadas: secagem em condições atmosféricas e secagem na estufa.

5.3.2. Caracterização – MEV

As membranas obtidas foram submetidas à uma análise de microscopia eletrônica de varredura como mostrado na Figura 18 abaixo. Foi possível observar a formação de uma camada composta por picos e vales, estrutura típica da poliamida. A espessura da pele foi estimada em 300 nm.

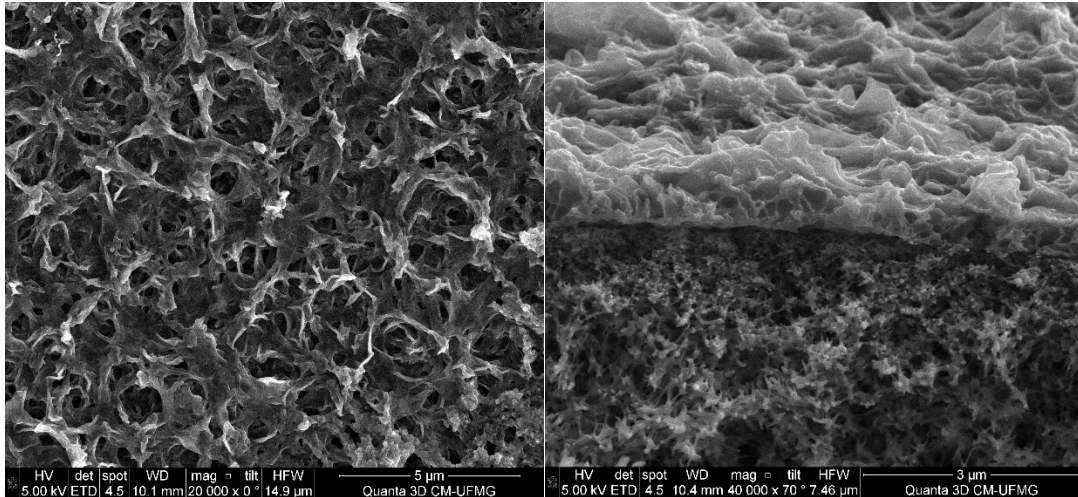


Figura 18 - Imagens de MEV realizadas nas membranas TFC produzidas mostrando a superfície da membrana e a camada de poliamida produzida

Os resultados obtidos estavam de acordo com resultados observados na literatura como mostrado na Figura 19 (PERREAULT; TOUSLEY; ELIMELECH, 2013; SHAO *et al.*, 2021).

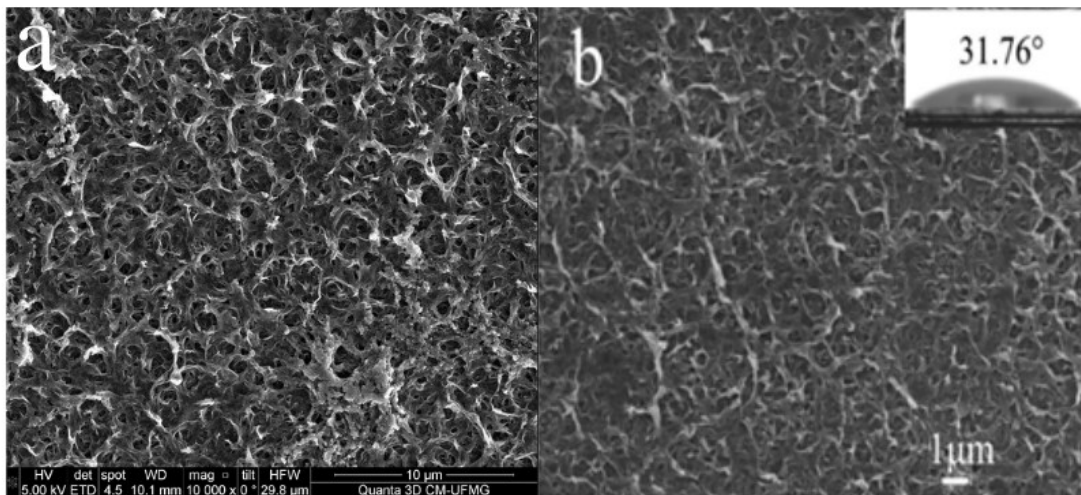


Figura 19 – Comparação da imagens de MEV obtida neste trabalho (a) com resultados da literatura (b)
Fonte: (SHAO; DONG; *et al.*, 2017)

5.3.3. Caracterização – sistema de permeação gasosa

As membranas TFC-PSf-PA produzidas foram caracterizadas no sistema de permeação gasosa para avaliar a porosidade obtida. Os resultados estão representados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Permeância para N₂ e CO₂ para as membranas TFC com duas condições de secagem diferentes

| Membrana | Gás | Permeância (GPU) | Seletividade |
|----------------------|-----------------|------------------|--------------|
| <i>PSf-PA Estufa</i> | N ₂ | 142 | 1,1 |
| | CO ₂ | 163 | |
| <i>PSf-PA ATM</i> | N ₂ | 170 | 1,2 |
| | CO ₂ | 195 | |

Não foi percebido nenhuma diferença visual entre as membranas secas na estufa daquelas secas em condições atmosféricas. A permeação gasosa mostrou, no entanto, que a secagem em condições atmosféricas produz membranas com uma maior permeância. Esse é um resultado satisfatório, já que simplifica o processo de produção e reduz gastos na síntese das membranas. Os valores de seletividade obtidos mostraram que as membranas não são seletivas para os gases utilizados. Ainda assim, nota-se que as membranas secas em condições amenas de temperatura apresentam uma seletividade maior. Esse comportamento pode ser explicado devido à diferença de temperatura nas duas condições de secagem. A maior temperatura do forno acelerou a saída do solvente forçando as cadeias a se acomodarem mais rapidamente. Em condições atmosféricas, a evaporação do solvente ocorre de forma mais lenta permitindo uma maior acomodação das cadeias e diminuindo a formação de defeitos.

5.3.4. Comparação PSF vs TFC-PA

Comparando os valores apresentados nas Tabelas 4 e 5 pode-se notar que houve uma grande redução nos valores de permeância nas membranas após a polimerização interfacial. Esse era um resultado esperado e desejado, pois reforça os resultados do MEV mostrando que houve a formação de uma pele densa de poliamida na superfície da membrana como evidenciado na **Tabela 6**. Entretanto, pela análise da resistência da pele da membrana, nota-se que essa camada densa apresenta defeitos, já que é responsável por, no máximo, 70% da resistência ao transporte.

Tabela 6 - Redução da permeância nas membranas após a polimerização interfacial

| Membrana | Gás | Redução permeância (%) | Resistência total da membrana (10 ⁸ m ⁻¹) | Resistência da pele (10 ⁸ m ⁻¹) |
|----------------------|-----------------|------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <i>PSf-PA Estufa</i> | N ₂ | 69 | 5,20 | 3,58 |
| | CO ₂ | 66 | 5,47 | 3,62 |
| <i>PSf-PA ATM</i> | N ₂ | 63 | 4,37 | 2,74 |
| | CO ₂ | 59 | 4,56 | 2,71 |

Apesar de servir como indicador da porosidade da membrana, não é possível extrapolar o comportamento da membrana no sistema gasoso para o sistema líquido. Isso se deve a vários motivos, como por exemplo a própria natureza distinta do transporte (líquido e gasoso) além dos diferentes tamanhos das moléculas envolvidas. Além disso, o GO foi adicionado visando a melhoria da interação água-membrana devido à sua hidrofilicidade. Isso não ocorre no sistema gasoso.

5.3.5. Desempenho em permeação osmose inversa

As membranas TFC-PA foram sintetizadas em 3 condições diferentes:

- condição A – Suporte de PSf e pele de PA (TFC sem GO);
- condição B – Suporte de PSf com 0.1% de GO m/m e pele de PA (TFC PSf/GO-PA);
- condição C – Suporte de PSf com 0.1% de GO m/m e pele de PA com 0.1% de GO m/m (TFC PSf/GO-PA/GO).

Dessa forma, foi possível estudar como a adição da nanocarga apenas no suporte (condição b) afetou no desempenho do sistema.

Devido a necessidade de produzir membranas com uma maior área superficial para adequação ao módulo de osmose inversa, foram produzidas membranas com dimensões de 13cm x 13cm. Mesmo com a ampliação de escala, ainda se obteve membranas homogêneas, como mostrado na Figura 20.



Figura 20 - Suportes de PSf produzidos para a polimerização interfacial

Após a polimerização interfacial, notou-se que algumas regiões da membrana ficaram com uma coloração mais intensa. Isso pode ser um indício de uma heterogeneidade no processo de PI como mostrado na Figura 21.

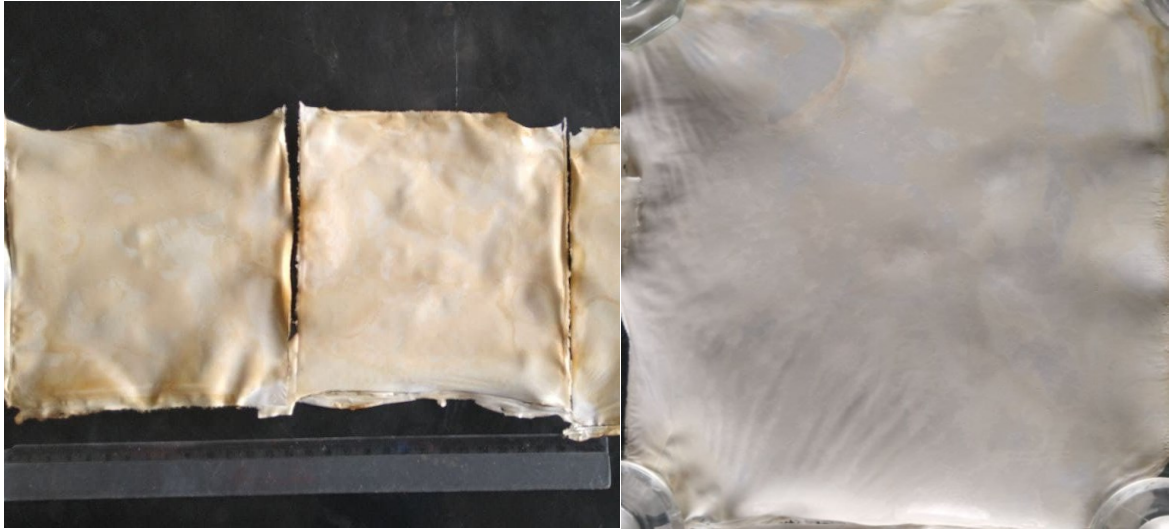


Figura 21 - Membranas TFC PSf-PA produzidas através da PI

5.3.5.1. Teste de permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica das membranas foi calculada através da medição do fluxo de água através da membrana em função do tempo e o gráfico mostrado na Figura 22 foi plotado. Os dados experimentais estão relacionados no Apêndice.

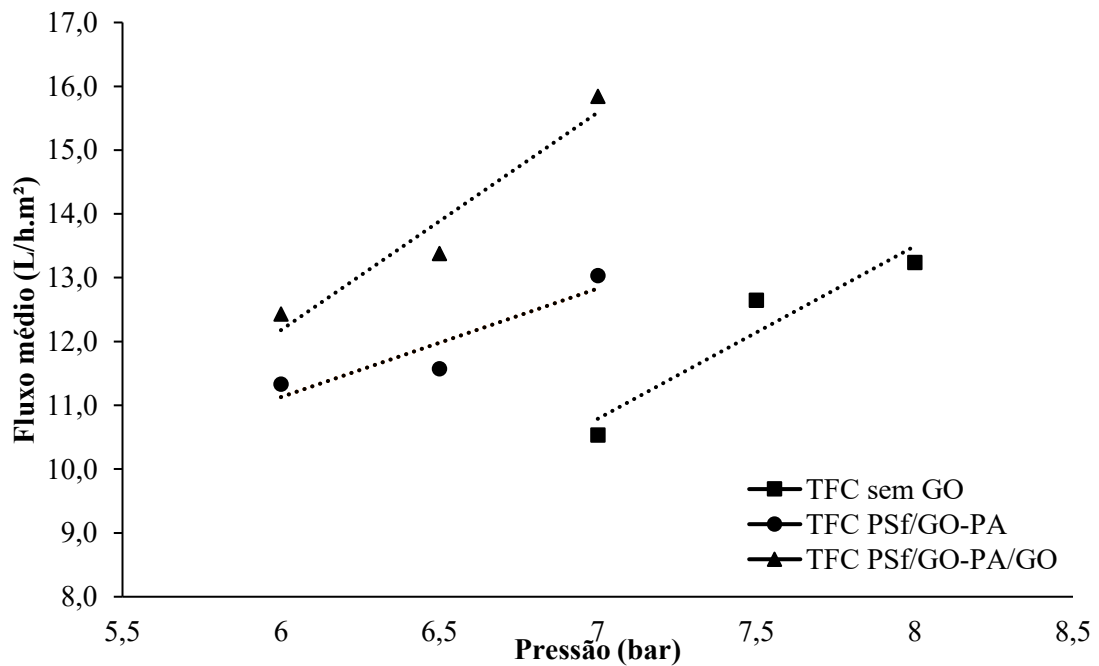


Figura 22 - Fluxo médio através das membranas em função do tempo

A diferença apresentada nas curvas acima se deve à redução da resistência mecânica das membranas após a adição da nanocarga. A membrana sem GO apresentou uma boa performance na pressão de 8,0 bar, já as membranas com GO romperam nessa pressão, por isso decidiu-se

trabalhar com a pressão máxima para essas membras de 7,0 bar. A permeabilidade hidráulica corresponde ao coeficiente angular das curvas plotadas no gráfico acima. Os valores estão coletados na Tabela 7 abaixo:

Tabela 7 - Valores calculados de permeabilidade para as membranas TFC

| | TFC sem GO | TFC – GO/PSf | TFC – GO/PSf/PA |
|--------------------------------|------------|--------------|-----------------|
| Permeabilidade | | | |
| hidráulica | 2,7 | 1,7 | 3,4 |
| (L/h.m².bar) | | | |

Esses resultados evidenciam que a adição da nanocarga na estrutura polimérica aumenta a permeabilidade da membrana. Isso ocorre por dois motivos principais: o aumento da hidrofiliicidade do sistema e a formação de nanocanais que aceleram o transporte de água como evidenciado por An e colaboradores (AN *et al.*, 2017) e mostrado na Figura 23. Esses canais, além de facilitarem o transporte de água, ainda aumentam a rejeição salina da membrana, já que atuam como uma barreira adicional tanto física quanto eletrostática aos ânions.

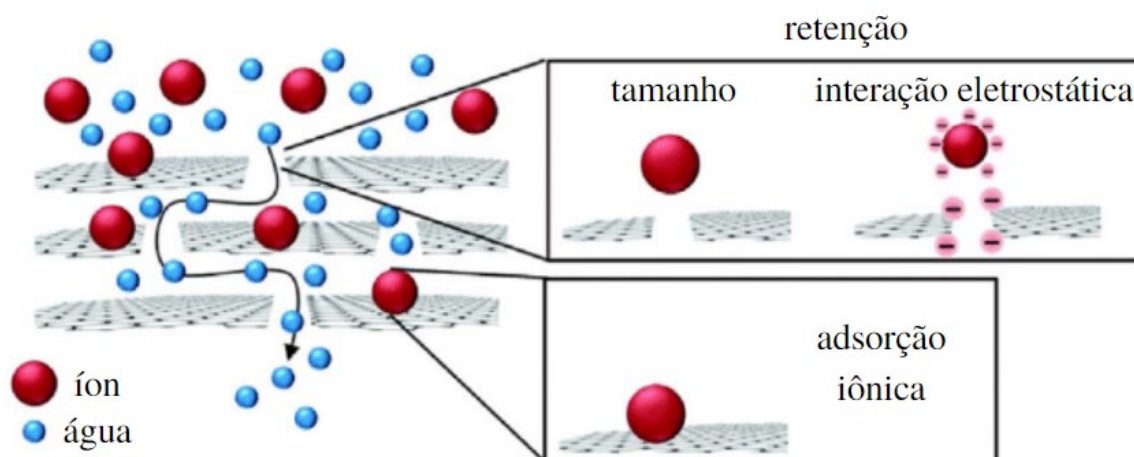


Figura 23 - Nanocanais nas membranas com GO e formas de retenção dos íons
Fonte: (AN *et al.*, 2017) adaptado.

Os valores obtidos para a permeabilidade hidráulica na literatura variam conforme o método utilizado de produção da membrana. Diversos estudos na literatura que utilizaram o método de polimerização interfacial obtiveram valores de permeabilidade hidráulica similares aos encontrados nesse trabalho. Na Tabela 8 abaixo estão relacionados diversos resultados para efeito de comparação.

Tabela 8 - Comparação entre diferentes valores de permeabilidade hidráulica para membranas TFC produzidas através do método de polimerização interfacial.

| Permeabilidade hidráulica (L/h.m ² .bar) | Referência |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 3,4 | Este trabalho |
| 2,9 | (YIN; ZHU; DENG, 2016) |
| 2,3 | (INURRIA <i>et al.</i> , 2019) |
| 2,0 | (ALI <i>et al.</i> , 2016) |
| 1,7 | (BANO <i>et al.</i> , 2015) |
| 1,1 | (CHAE <i>et al.</i> , 2015) |

5.3.5.2. Teste de rejeição salina

As membranas sintetizadas foram aplicadas em um sistema de osmose inversa para se determinar a rejeição ao NaCl. A pressão do sistema foi de 7 bar e a concentração de sal utilizada foi de 2800 ppm. O fluxo permeado em função do tempo está representado no gráfico da Figura 24.

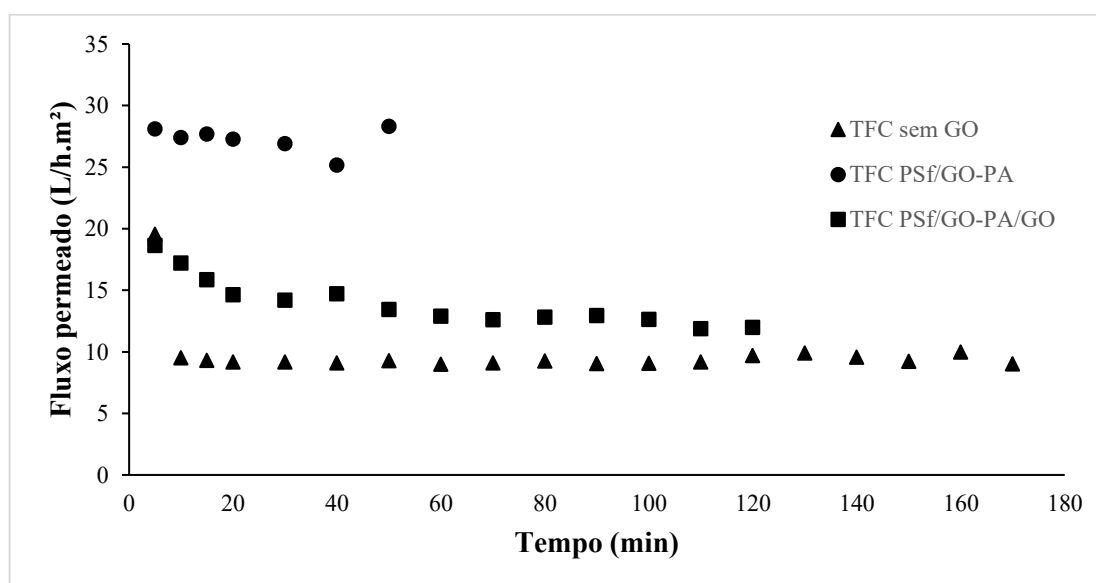


Figura 24 - Diminuição do fluxo permeado em função do tempo para uma solução concentração de NaCl de 2800 ppm e 7 bar de pressão

É possível notar que o fluxo permeado aumentou com a adição do óxido de grafeno na matriz polimérica da membrana como evidenciado pelo cálculo da permeabilidade hidráulica. A concentração salina foi determinada através da medição da condutividade da alimentação e do permeado. Os resultados estão plotados no gráfico da Figura 25 abaixo:

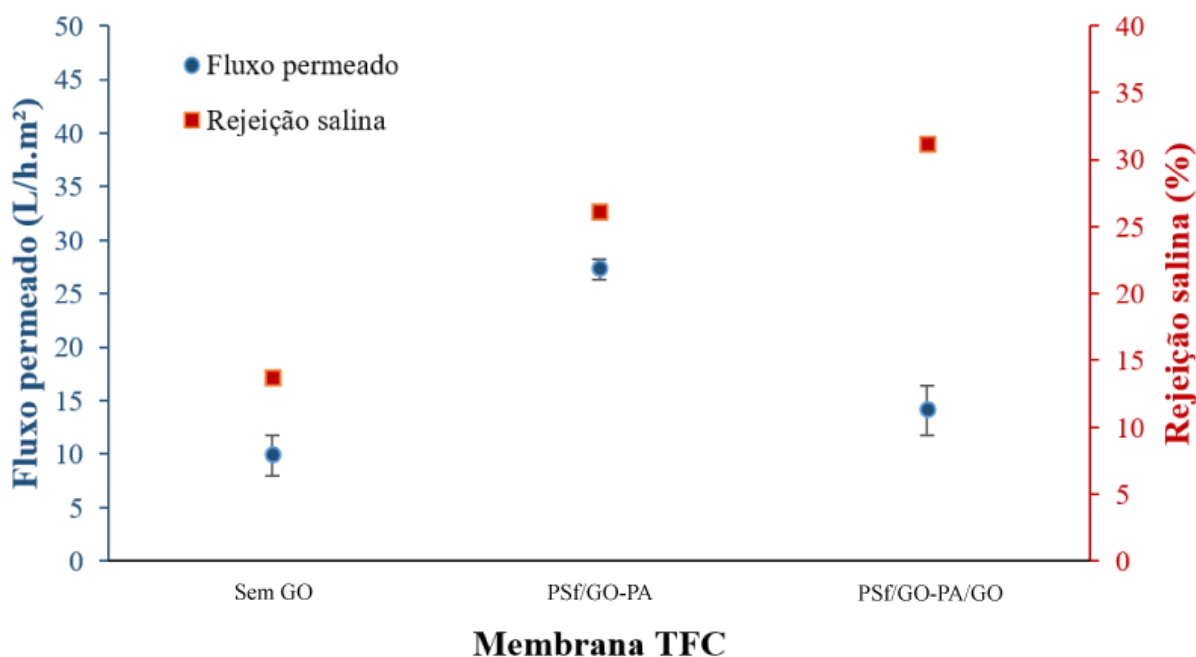


Figura 25 - Fluxo permeado e rejeição salina das membranas TFC

Ao contrário dos valores de fluxo permeado que apresentou um pico para a membrana com PSf/GO-PA (27,26 L/h.m²), a rejeição salina mostrou um aumento contínuo para as diferentes condições. A rejeição aumentou de 13,63% (membrana sem GO) a 31,21% (PSf/GO-PA). Esse resultado corresponde a um aumento de 129% na rejeição salina da membrana pura. É importante notar que o valor atingido ainda é baixo se comparado às membranas que são utilizadas comercialmente que exigem rejeições acima de 95%. Uma possível causa para o baixo valor de rejeição das membranas sintetizadas é uma falha na interação entre a fase orgânica (TMC) e aquosa (MPD) no processo de polimerização interfacial. Como é nesse momento que a pele é formada, qualquer variação no processo, como temperatura, tempo, umidade, pode interferir na composição e homogeneidade da camada de seletiva.

Acredita-se que tenham sido formadas regiões com maior heterogeneidade para a amostra contendo GO apenas no suporte, por isso obteve-se um fluxo de permeado maior que aquele observado para a membrana contendo GO tanto no suporte quanto na pele.

Outro fator que pode explicar a baixa rejeição é a tendência de a poliamida secar e rachar. Apesar da metodologia de secagem usada nesse trabalho ter sido baseada em trabalhos da literatura, alguns artigos optam por deixar a membrana imersa em água deionizada até o momento de utilização (INURRIA *et al.*, 2019).

Apesar da baixa rejeição, ainda assim o resultado obtido mostra como a adição do GO impacta positivamente tanto no fluxo quanto na rejeição salina da membrana. Esse é um resultado muito bom visto que na literatura o aumento de um desses parâmetros geralmente implica na diminuição do outro.

6. CONCLUSÃO

A necessidade de desenvolvimento de tecnologias que possam suprir a carência de água potável é evidente. Apesar da osmose inversa já ser aplicada em vários países, alguns desafios ainda diminuem a eficiência desse processo, sendo o principal deles a baixa resistência ao cloro apresentada pelas membranas de poliamida. A principal estratégia utilizada na literatura é a incorporação de nanocargas à matriz polimérica da membrana.

Diante desse cenário, o objetivo proposto neste trabalho foi a incorporação de óxido de grafeno no suporte e na camada densa da membrana TFC de polisulfona-poliamicida. As membranas estudadas foram completamente produzidas nos laboratórios da Escola de Engenharia da UFMG através dos métodos de inversão de fase seguido da polimerização interfacial. Apesar deste ser um campo ainda não explorado pelo nosso grupo de pesquisa, as membranas TFC foram sintetizadas e caracterizadas.

Notou-se que a adição da nanocarga na matriz polimérica das membranas TFC polisulfona-poliamicida aumentou a permeação através da membrana. A adição do GO no suporte de polisulfona aumentou a permeância em até 3 vezes.

A adição de GO nas membranas aumentou a permeabilidade hidráulica da membrana de 2,7 para 3,4 L/h.m².bar enquanto ainda aumentou a rejeição salina de 13,6 para 31,2%. Esses resultados confirmam que a adição da nanocarga melhora o desempenho das membranas TFC PSf-PA em sistemas de osmose inversa.

6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver membranas com áreas maiores visando a aplicação industrial.
- Sintetizar membranas com aditivos para melhorar a nucleação dos poros do suporte.
- Testar outras condições de síntese, como por exemplo adição de GO apenas na pele.
- Fazer mais testes para obter uma distribuição maior de resultados.
- Manter as membranas TFC imersas em água após a síntese até o momento de utilização.
- Realizar testes de resistência ao cloro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, Arthur W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 5. ed. Los Angeles: John Wiley & Sons, 1990.

AKHAVAN, Omid; GHADERI, Elham. Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls Against Bacteria. v. 4, n. 10, p. 5731–5736, 2010.

ALI, Mohamed E.A. *et al.* Thin film composite membranes embedded with graphene oxide for water desalination. *Desalination*, v. 386, p. 67–76, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.02.034>>.

AN, Seongpil *et al.* A comprehensive review on wettability, desalination, and purification using graphene-based materials at water interfaces. *Catalysis Today*, Imagem dos nanochannels, v. 295, n. March, p. 14–25, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.027>>.

AQUATECH. *DOES SIZE MATTER ? MEET SIX OF THE WORLD ' S*. Disponível em: <<https://www.aquatechtrade.com/news/aquatech-news/worlds-largest-desalination-plants/>>.

BAKER, Richard W. *Membrane Technology and Applications*. 2. ed. [S.l: s.n.], 2004.

BANO, Saira *et al.* Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 5, p. 2065–2071, 2015.

BRIGHT HUB ENGINEERING. *Reverse Osmosis vs. Multi Stage Flash Distillation: A Comparison Between Different Desalination Methods*. Disponível em: <<https://www.brighthubengineering.com/power-plants/29621-comparison-between-the-reverse-osmosis-and-multi-stage-flash-distillation-methods/>>. Acesso em: 5 nov. 2019.

BRODIE, Benjamin C. On the atomic weight of graphene. *Philosophical Transactions Royal Society London*, v. 149, p. 249–259, 1859.

BUSCHOW, K. H. Jorgen *et al.* *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. [S.l: s.n.], 2001.

CHAE, Hee Ro *et al.* Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis

membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance. *Journal of Membrane Science*, Langmuir-Blodgett film deposition zeta potential, contact angle, v. 483, p. 128–135, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.045>>.

CHOI, Wansuk *et al.* Layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets on polyamide membranes for durable reverse-osmosis applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 5, n. 23, p. 12510–12519, 2013.

DE CASTRO, Vinicius Gomide *et al.* *Processo de obtenção de óxido de grafite e de óxido de grafeno, produtos e usos.* . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/pt/detail.jsf?docId=WO2017156607&tab=PCTBIBLIO&_cid=P10-K1S8DJ-58819-1>. Acesso em: 15 out. 2019. , 21 set. 2017

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. *Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras.* Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>.

FERRARI, Andrea C.; BASKO, Denis M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.46>>.

HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. *Processos de separação por membranas PERMEAÇÃO DE GASES.* [S.l: s.n.], 2012.

HE, Li *et al.* Promoted water transport across graphene oxide-poly(amide) thin film composite membranes and their antibacterial activity. *Desalination*, v. 365, p. 126–135, 2015.

HERMANS, Sanne *et al.* Study of synthesis parameters and active layer morphology of interfacially polymerized polyamide-polysulfone membranes. *Reactive and Functional Polymers*, v. 86, p. 199–208, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.013>>.

HU, Meng; MI, Baoxia. Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction. *Journal of Membrane Science*, Boa descrição dos métodos de incorporação do GO nas membranas., v. 469, p. 80–87, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.036>>.

HU, Wenbing *et al.* Graphene-based antibacterial paper. *ACS Nano*, v. 4, n. 7, p. 4317–4323, 2010.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

IDE TECHNOLOGIES. *What is Desalination?* |. Disponível em: <https://www.ide-tech.com/en/solutions/desalination/what-is-desalination/?data=item_1>. Acesso em: 5 nov. 2019.

INURRIA, Adam *et al.* Polyamide thin-film nanocomposite membranes with graphene oxide nanosheets: Balancing membrane performance and fouling propensity. *Desalination*, Método específico desenvolvido pelos autores para a IP.Comparação de concentração ótima de GO., v. 451, n. June 2018, p. 139–147, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.07.004>>.

JUNAIDI, M. U.M. *et al.* Carbon dioxide separation using asymmetric polysulfone mixed matrix membranes incorporated with SAPO-34 zeolite. *Fuel Processing Technology*, v. 118, p. 125–132, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.009>>.

KANG, Guo Dong *et al.* Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 300, n. 1–2, p. 165–171, 2007.

KIM, Hee Joong *et al.* High-performance reverse osmosis nanocomposite membranes containing the mixture of carbon nanotubes and graphene oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 13, p. 6798–6809, 2015.

KIM, Hee Joong *et al.* Reverse osmosis nanocomposite membranes containing graphene oxides coated by tannic acid with chlorine-tolerant and antimicrobial properties. *Journal of Membrane Science*, v. 514, p. 25–34, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.026>>.

LIU, Li-Fen *et al.* Modification of PSf/SPSf Blended Porous Support for Improving the Reverse Osmosis Performance of Aromatic Polyamide Thin Film Composite Membranes. *Polymers*, v. 10, n. 6, p. 686, 20 jun. 2018. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/10/6/686>>. Acesso em: 1 nov. 2019.

LIU, Qian; XU, Guo Rong. Graphene oxide (GO) as functional material in tailoring polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes. *Desalination*, v. 394, p. 162–175, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.017>>.

MA, Jinxia; PING, Dan; DONG, Xinfu. Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review. *Membranes*, v. 7, n. 3, 2017.

MAHDAVI, Hossein; RAHIMI, Akram. Zwitterion functionalized graphene oxide/polyamide thin film nanocomposite membrane: Towards improved anti-fouling performance for reverse osmosis. *Desalination*, v. 433, n. February, p. 94–107, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.031>>.

MALISKA, Ana Maria. *Microspocia eletrônica de Varredura e Microanálise*. Florianópolis: Laboratório de materiais, 2006. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>.

MEYER, Emmanuel A. Atomic force microscopy. *Progress in surface science*, v. 41, p. 3–49, 1992.

MISDAN, N. *et al.* Formation of thin film composite nanofiltration membrane: Effect of polysulfone substrate characteristics. *Desalination*, v. 329, p. 9–18, 15 nov. 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916413003974?via%3Dihub>>. Acesso em: 1 nov. 2019.

NASROLLAHZADEH, Mahmoud *et al.* Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. *RSC Advances*, v. 5, n. 14, p. 10782–10789, 2015.

PANG, Ruizhi; ZHANG, Kaisong. A facile and viable approach to fabricate polyamide membranes functionalized with graphene oxide nanosheets. *RSC Advances*, v. 7, n. 84, p. 53463–53471, 2017.

PERREAULT, François; TOUSLEY, Marissa E; ELIMELECH, Menachem. Thin-Film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Biocidal Graphene Oxide Nanosheets Thin-Film Composite Polyamide Membranes Functionalized with Biocidal Graphene Oxide Nanosheets Environmental Science & Technology Letters. *Environmental Science and Technology Letters*, v. 1, n. 1, p. 71–76, 2013.

RAI, Padmnabh; DUBEY, Satish Kumar. Raman spectroscopy: A potential characterization tool for carbon materials. *Handbook of Materials Characterization*. [S.l: s.n.], 2018. p. 405–434.

SELVAMANI, Vijayakumar. *Stability Studies on Nanomaterials Used in Drugs*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-814031-4.00015-5>>.

SHANNON, Mark A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, v. 452, n. 7185, p. 301–310, 2008.

SHAO, Feifei; DONG, Lifeng; *et al.* Graphene oxide modified polyamide reverse osmosis membranes with enhanced chlorine resistance. *Journal of Membrane Science*, v. 525, n. November 2016, p. 9–17, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.001>>.

SHAO, Feifei *et al.* Highly improved chlorine resistance of polyamide reverse membrane by grafting layers of graphene oxide. *Separation and Purification Technology*, v. 254, n. April 2020, p. 117586, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117586>>.

SHAO, Feifei; XU, Chunwei; *et al.* Layer-by-layer self-assembly TiO₂ and graphene oxide on polyamide reverse osmosis membranes with improved membrane durability. *Desalination*, v. 423, n. May, p. 21–29, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.007>>.

SHI, Jiali *et al.* Confined interfacial polymerization of polyamide-graphene oxide composite membranes for water desalination. *Desalination*, v. 441, n. May, p. 77–86, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.030>>.

UNICEF & WORLD HEALTH ORGANIZATION. Progress on household drinking water, sanitation and hygiene, 2000-2017. p. 140, 2019. Disponível em: <<https://washdata.org/sites/default/files/documents/reports/2019-07/jmp-2019-wash-households.pdf>>.

VERBEKE, Rhea; GÓMEZ, Verónica; VANKELECOM, Ivo F.J. Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes. *Progress in Polymer Science*, v. 72, p. 1–15, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.05.003>>.

WITTBECKER, Emerson L.; MORGAN, Paul W. Interfacial polycondensation. I. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Artigo pioneiro Ótima descrição das variáveis envolvidas na IPTable I--> comparação melting vs IP, v. 40, n. 4, p. 289–297, 1959.

XU, Guo Rong *et al.* Layer-by-layer (LBL) assembly technology as promising strategy for tailoring pressure-driven desalination membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 493, p. 428–443, 2015.

YIN, Jun; DENG, Baolin. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*, v. 479, p. 256–275, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019>>.

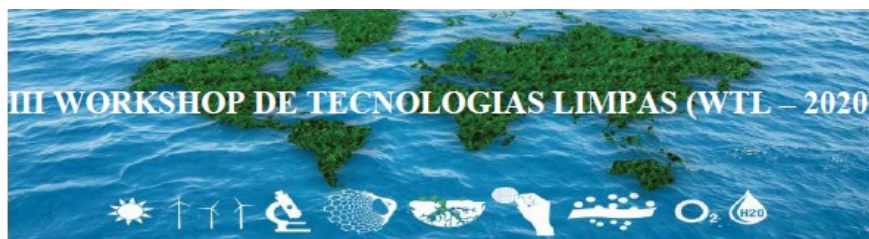
YIN, Jun; ZHU, Guocheng; DENG, Baolin. Graphene oxide (GO) enhanced polyamide (PA) thin-film nanocomposite (TFN) membrane for water purification. *Desalination*, v. 379, p. 93–101, 2016.

ZHAO, Jinming *et al.* Graphene oxide-based antibacterial cotton fabrics. *Advanced Healthcare Materials*, v. 2, n. 9, p. 1259–1266, 2013.

APÊNDICE

Trabalhos oriundos dessa pesquisa

- *Apresentação no III Workshop de Tecnologias Limpas*



INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO EM MEMBRANAS COMPOSTAS DE POLIAMIDA PARA SISTEMAS DE OSMOSE INVERSA

DA SILVA, R. I.¹ e FIGUEIREDO, K. C. S.¹

¹ Universidade Federal de Minas Gerais
risidoro.silva@gmail.com

- *Publicação de um artigo de revisão na Brazilian Journal of Chemical Engineering*
(doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.002>)

 Springer Link

Review | Published: 19 April 2021

Incorporation of graphene oxide on thin film composite polysulfone/polyamide membranes

[Rafael Isidoro da Silva](#) & [Kátia Cecília de Souza Figueiredo](#) 

[Brazilian Journal of Chemical Engineering](#) (2021) | [Cite this article](#)

39 Accesses | [Metrics](#)

- *Artigo com os resultados experimentais submetido na Separation Science and Technology*

Thin film composite (TFC) polysulfone/polyamide membranes incorporated with graphene oxide (GO)

Rafael Isidoro da Silva, Ana Luiza Silvestre Assis, Vinicius Gomide de Castro, Kátia Cecília de Sousa Figueiredo

Permeabilidade hidráulica membranas PSf-PA

Tabela 9 - Dados experimentais para cálculo da permeabilidade hidráulica da membrana PSf-PA sem adição de GO

| Pressão (bar) | Tempo (s) | Vazão (L/h) | Fluxo (L/h.m ²) | Viscosidade | Fluxo corrigido (L/h.m ²) | Fluxo médio (L/h.m ²) |
|---------------|-----------|-------------|-----------------------------|-------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 8,0 | 60 | 0,08 | 12,26 | 9,28E-04 | 12,74 | 13,24 |
| | 60 | 0,08 | 13,20 | 9,17E-04 | 13,57 | |
| | 60 | 0,08 | 13,20 | 9,07E-04 | 13,41 | |
| 7,5 | 60 | 0,08 | 12,26 | 8,84E-04 | 12,14 | 12,65 |
| | 60 | 0,08 | 13,20 | 8,76E-04 | 12,96 | |
| | 60 | 0,08 | 13,20 | 8,69E-04 | 12,84 | |
| 7,0 | 60 | 0,07 | 11,32 | 8,59E-04 | 10,88 | 10,53 |
| | 60 | 0,07 | 10,37 | 8,55E-04 | 9,93 | |
| | 60 | 0,07 | 11,32 | 8,51E-04 | 10,79 | |

Tabela 10 - Dados experimentais para cálculo da permeabilidade hidráulica da membrana PSf-PA com adição de GO na PSf

| Pressão (bar) | Tempo (s) | Vazão (L/h) | Fluxo (L/h.m ²) | Viscosidade | Fluxo corrigido (L/h.m ²) | Fluxo médio (L/h.m ²) |
|---------------|-----------|-------------|-----------------------------|-------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 7,0 | 60 | 0,09 | 14,15 | 8,70E-04 | 13,79 | 13,03 |
| | 60 | 0,08 | 13,20 | 8,61E-04 | 12,73 | |
| | 60 | 0,08 | 13,20 | 8,51E-04 | 12,59 | |
| 6,5 | 60 | 0,08 | 12,26 | 8,61E-04 | 11,82 | 11,57 |
| | 60 | 0,07 | 11,32 | 8,53E-04 | 10,81 | |
| | 60 | 0,08 | 12,26 | 8,80E-04 | 12,09 | |
| 6,0 | 60 | 0,07 | 11,32 | 8,57E-04 | 10,86 | 11,33 |
| | 60 | 0,07 | 11,32 | 8,78E-04 | 11,13 | |
| | 60 | 0,08 | 12,26 | 8,74E-04 | 12,01 | |

Tabela 11 - Dados experimentais para cálculo da permeabilidade hidráulica da membrana PSf-PA com adição de GO na PSf e na PA

| Pressão (bar) | Tempo (s) | Vazão (L/h) | Fluxo (L/h.m ²) | Viscosidade | Fluxo corrigido (L/h.m ²) | Fluxo médio (L/h.m ²) |
|---------------|-----------|-------------|-----------------------------|-------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 7,0 | 60 | 0,11 | 16,98 | 8,67E-04 | 16,47 | 15,84 |
| | 60 | 0,10 | 16,03 | 8,53E-04 | 15,32 | |
| | 60 | 0,10 | 16,03 | 8,76E-04 | 15,73 | |
| 6,5 | 60 | 0,08 | 13,20 | 8,51E-04 | 12,59 | 13,38 |
| | 60 | 0,09 | 14,15 | 8,76E-04 | 13,88 | |
| | 60 | 0,09 | 14,15 | 8,63E-04 | 13,67 | |
| 6,0 | 60 | 0,08 | 12,26 | 8,72E-04 | 11,98 | 12,43 |
| | 60 | 0,08 | 13,20 | 8,61E-04 | 12,73 | |
| | 60 | 0,08 | 13,20 | 8,51E-04 | 12,59 | |

Rejeição salina das membranas PSf-PA

Tabela 12 - Dados experimentais para cálculo da rejeição salina da membrana PSf-PA sem adição de GO com pressão de operação de 7 bar

| Volume (mL) | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Vazão (L/h) | Fluxo (L/h.m ²) | Viscosidade | Fluxo corrigido (L/h.m ²) | Fluxo médio (L/h.m ²) |
|-------------|------------------|-------------|-------------|-----------------------------|-------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 2,0 | 23,3 | 5 | 0,12 | 18,86 | 9,26E-04 | 19,56 | 9,86 |
| 2,0 | 24,5 | 10 | 0,06 | 9,43 | 9,01E-04 | 9,51 | |
| 2,0 | 25,4 | 15 | 0,06 | 9,43 | 8,82E-04 | 9,32 | |
| 2,0 | 26 | 20 | 0,06 | 9,43 | 8,70E-04 | 9,19 | |
| 2,0 | 26 | 30 | 0,06 | 9,43 | 8,70E-04 | 9,19 | |
| 2,0 | 26,4 | 40 | 0,06 | 9,43 | 8,63E-04 | 9,11 | |
| 2,0 | 25,6 | 50 | 0,06 | 9,43 | 8,78E-04 | 9,28 | |
| 2,0 | 27 | 60 | 0,06 | 9,43 | 8,51E-04 | 8,99 | |
| 2,0 | 26,4 | 70 | 0,06 | 9,43 | 8,63E-04 | 9,11 | |
| 2,0 | 25,7 | 80 | 0,06 | 9,43 | 8,76E-04 | 9,26 | |
| 2,0 | 26,7 | 90 | 0,06 | 9,43 | 8,57E-04 | 9,05 | |
| 2,0 | 26,6 | 100 | 0,06 | 9,43 | 8,59E-04 | 9,07 | |
| 2,0 | 26 | 110 | 0,06 | 9,43 | 8,70E-04 | 9,19 | |
| 2,1 | 25,8 | 120 | 0,06 | 9,90 | 8,74E-04 | 9,70 | |
| 2,2 | 26,9 | 130 | 0,07 | 10,37 | 8,53E-04 | 9,91 | |
| 2,1 | 26,4 | 140 | 0,06 | 9,90 | 8,63E-04 | 9,57 | |
| 2,0 | 25,8 | 150 | 0,06 | 9,43 | 8,74E-04 | 9,23 | |
| 2,2 | 26,5 | 160 | 0,07 | 10,37 | 8,61E-04 | 10,00 | |
| 2,0 | 26,8 | 170 | 0,06 | 9,43 | 8,55E-04 | 9,03 | |

Tabela 13 - Dados experimentais para cálculo da rejeição salina da membrana PSf-PA com adição de GO na PSf com pressão de operação de 7 bar

| Volume (mL) | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Vazão (L/h) | Fluxo (L/h.m²) | Viscosidade | Fluxo corrigido (L/h.m²) | Fluxo médio (L/h.m²) |
|--------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|
| 2,9 | 23,7 | 5 | 0,17 | 27,35 | 9,17E-04 | 28,10 | 27,26 |
| 2,9 | 24,8 | 10 | 0,17 | 27,35 | 8,95E-04 | 27,40 | |
| 3,0 | 25,8 | 15 | 0,18 | 28,29 | 8,74E-04 | 27,70 | |
| 3,0 | 26,5 | 20 | 0,18 | 28,29 | 8,61E-04 | 27,27 | |
| 2,9 | 25,6 | 30 | 0,17 | 27,35 | 8,78E-04 | 26,90 | |
| 2,8 | 27 | 40 | 0,17 | 26,41 | 8,51E-04 | 25,17 | |
| 3,1 | 26,3 | 50 | 0,19 | 29,24 | 8,65E-04 | 28,31 | |

Tabela 14 - Dados experimentais para cálculo da rejeição salina da membrana PSf-PA com adição de GO na PSf e na PA com pressão de operação de 7 bar

| Volume (mL) | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Vazão (L/h) | Fluxo (L/h.m²) | Viscosidade | Fluxo corrigido (L/h.m²) | Fluxo médio (L/h.m²) |
|--------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1,8 | 20,9 | 5 | 0,11 | 16,98 | 9,80E-04 | 18,63 | 14,04 |
| 1,7 | 21,8 | 10 | 0,10 | 16,03 | 9,59E-04 | 17,22 | |
| 1,6 | 22,7 | 15 | 0,10 | 15,09 | 9,39E-04 | 15,87 | |
| 1,5 | 23,4 | 20 | 0,09 | 14,15 | 9,24E-04 | 14,64 | |
| 1,5 | 24,7 | 30 | 0,09 | 14,15 | 8,97E-04 | 14,20 | |
| 1,6 | 26 | 40 | 0,10 | 15,09 | 8,70E-04 | 14,71 | |
| 1,5 | 27,1 | 50 | 0,09 | 14,15 | 8,49E-04 | 13,45 | |
| 1,4 | 25,9 | 60 | 0,08 | 13,20 | 8,72E-04 | 12,90 | |
| 1,4 | 26,9 | 70 | 0,08 | 13,20 | 8,53E-04 | 12,61 | |
| 1,4 | 26,2 | 80 | 0,08 | 13,20 | 8,67E-04 | 12,81 | |
| 1,4 | 25,7 | 90 | 0,08 | 13,20 | 8,76E-04 | 12,96 | |
| 1,4 | 26,8 | 100 | 0,08 | 13,20 | 8,55E-04 | 12,64 | |
| 1,3 | 26,2 | 110 | 0,08 | 12,26 | 8,67E-04 | 11,90 | |
| 1,3 | 25,9 | 120 | 0,08 | 12,26 | 8,72E-04 | 11,98 | |

Testes de caracterização

Diferentes testes são realizados para verificar as características físicas e químicas tanto do grafeno, como das membranas produzidas. As principais técnicas abordadas estão aqui descritas.

Estrutura e composição química

Uma das técnicas não destrutivas mais utilizadas para análise da composição de materiais é a difração de raios-X (XRD – *X-ray diffraction*). Durante a análise, os raios-X irradiados na amostra são difratados para diferentes direções dependendo do tamanho da estrutura cristalina na qual o material se encontra. Dessa forma, obtém-se informação sobre a estrutura do material. Além disso, a intensidade da difração está relacionada com o tipo de átomo presente na amostra. Com isso, consegue-se obter uma análise quantitativa da composição do material analisado (BUSCHOW *et al.*, 2001).

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para a identificação dos tipos de ligação entre as moléculas ou sólidos. Dessa forma, ela pode ser utilizada para determinação de alótropos. É uma análise não destrutiva muito utilizada na literatura devido a sua alta precisão em sistemas de escala nanométrica.

O espectro Raman para materiais ricos em carbono como o grafeno pode apresentar três bandas características: D, 2D e G. A banda D está localizada próximo a região de 1350 cm^{-1} e está relacionada com a vibração dos átomos de carbono presentes na estrutura hexagonal (carbonos sp^2). Essa vibração é causada por defeitos no material. A banda G é gerada em função dos movimentos dos átomos de carbono que podem alongar e dobrar as ligações C-C. Essa banda encontra-se localizada próximo a região de 1580 cm^{-1} . Por fim, a banda 2D (região de 2700 cm^{-1}) está relacionada à estrutura bidimensional no grafeno. Um parâmetro importante para determinar a qualidade do material é a razão da intensidade entre as bandas D e G. Esse parâmetro indica a qualidade do material obtido. No grafeno monocamada, esse valor é próximo a 4 (FERRARI; BASKO, 2013; RAI; DUBEY, 2018).

Morfologia superficial

Para analisar a microestrutura de um determinado material, utiliza-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa técnica é amplamente empregada por apresentar imagens de fácil interpretação, alta resolução (dezenas de nanômetros) e ainda profundidade de foco.

Além disso, é possível acoplar essa técnica com a espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX), permitindo a análise semi-quantitativa da composição do material (MALISKA, 2006).

O MEV se baseia na irradiação da amostra com um raio de elétrons de alta energia e a posterior leitura das interações que ocorrerão entre os elétrons e a superfície do material. Dessa forma, uma etapa importante na preparação da amostra é o recobrimento da mesma com algum metal condutor para favorecer a análise. Os tipos de recobrimento mais utilizados são ouro, platina ou um liga contendo ouro e paládio (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A topologia das membranas pode ser analisada através da técnica de microscopia de força atômica (MFA). Essa análise consiste na medição das interações entre a ponteira do equipamento e a amostra. A força média das interações é da ordem de 10^{-6} N, ou seja, a amostra não é danificada pela análise. Por medir diferentes tipos de interações, a MFA não requer uma preparação da amostra e consegue obter uma resolução atômica em condições ideais de operação (MEYER, 1992).

O molhamento da membrana é um parâmetro muito importante para a determinação da permeação de água através da sua estrutura. Ele pode ser entendido como a tendência de um fluido aderir ou se espalhar em uma determinada superfície. O molhamento pode ser avaliado através da medição do ângulo de contato (*water contact angle* – WCA), quanto menor o seu valor maior a afinidade da superfície com aquele líquido (ADAMSON, 1990). Os materiais podem ser classificados quanto ao WCA medido: hidrofílico, caso o ângulo medido seja menor que 90° ou hidrofóbico caso esse valor seja superior a 90° (AN *et al.*, 2017).

Outro parâmetro importante na caracterização da membrana é o potencial da superfície de cisalhamento entre a membrana e o seio da fase. Esse resultado pode ser obtido através da medição do potencial zeta (ζ). Essa técnica consiste da medição da diferença de potencial existente entre a partícula analisada e o seio da fase líquida onde ela se encontra. É importante observar que essa medida é relativa à carga da camada que se forma ao redor da partícula. Altos valores (em módulo) de potencial zeta indicam elevada repulsão eletrostática, ou seja, há uma tendência muito grande do material não aglomerar, apresentando uma boa estabilidade (SELVAMANI, 2019). Considera-se que valores de ζ superiores a ± 40 mV indicam uma boa estabilidade coloidal (KIM *et al.*, 2015).