



PROJETO DE GRADUAÇÃO

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO
POR MEIO DA TÉCNICA DE FREEZE CASTING**

Jéssika dos Santos Santana

Brasília, Setembro de 2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

**PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO
POR MEIO DA TÉCNICA DE FREEZE CASTING**

Jéssika dos Santos Santana

*Projeto de graduação submetido ao Departamento de Engenharia
Mecânica como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheira em Engenharia Mecânica*

Banca Examinadora

Prof. Alysson Martins Almeida Silva, Ph.D, FT/UnB _____
Orientador

Prof. Daniel Monteiro Rosa, Dr., FT/UnB _____
Examinador Interno

Prof. Edson Paulo da Silva, Ph.D, FT/UnB _____
Examinador interno

FICHA CATALOGRÁFICA

SANTANA, JÉSSIKA DOS SANTOS

PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MEIO DA TÉCNICA DE FREEZE CASTING [Distrito Federal] 2022.

xvi, 45 p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Engenheira, Engenharia Mecânica, 2022).

Projeto de graduação - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica

1. Óxido de grafeno

2. Membranas

3. Freeze casting

4. Aplicações GO

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SANTANA, J.S. (2022). *PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MEIO DA TÉCNICA DE FREEZE CASTING*. Projeto de graduação, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 45 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Jéssika dos Santos Santana

TÍTULO: PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MEIO DA TÉCNICA DE FREEZE CASTING .

GRAU: Engenheira em Engenharia Mecânica ANO: 2022

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias deste Projeto Final de Graduação e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desse Projeto Final de Graduação pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Jéssika dos Santos Santana

Depto. de Engenharia Mecânica (ENM) - FT

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos a todas estas pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

A minha mãe Lucilene, pela força, resiliência e dedicação durante todos esses anos.

A minha mãe Lúcia, pelo acolhimento e inestimável cuidado.

A minha madrinha Paula, pelo carinho e conselhos.

A minha madrinha Cláudia, pelo zelo, preocupação e instrução sempre que necessário.

A minha tia Tica, por acreditar em mim desde o começo.

A minha tia Glória, pelo exemplo que me arrastou até aqui.

Ao meu irmão Júnior, por todas as adversidades e alegrias compartilhadas.

Ao meu pai Jean, pelas duras lições aprendidas.

Ao meu orientador Alysson, pela paciência e generosidade em compartilhar seus conhecimentos.

Aos meus amigos do LAB, pelo companheirismo e por tornarem os dias mais leves.

À Camila, Tomé e todos os integrantes do laboratório de materiais, pelo suporte e disposição em ajudar.

À Bruna, por estar sempre ao meu lado e me mostrar que as coisas são melhores do que eu posso ver.

Jéssika dos Santos Santana

RESUMO

Devido às excelentes propriedades, materiais à base de carbono são estudados para aplicações em membranas. Neste contexto, a membrana de GO (óxido de grafeno) quando comparada a outros materiais, se destaca devido à facilidade de sua preparação e processamento, além de fornecer distribuição uniforme do tamanho de poros. Ainda, a estrutura dessas membranas pode ser adaptada a depender da aplicação desejada. Esse trabalho tem por objetivo produzir membranas de GO por meio da técnica de freeze casting, experimentando o efeito de aditivos e variação de temperatura de fabricação na estrutura das amostras. É adotada a técnica de Hummers para a produção de óxido de grafeno e a técnica de freeze casting adaptada para a produção das membranas de GO. Dentre as conclusões, aponta-se que a técnica de freeze casting mostra-se como alternativa viável para a produção de membranas de GO. E, além disso, é possível realizar-se o controle da porosidade das amostras por meio da temperatura de solidificação do freeze casting e por meio do uso de aditivos como a quitosana.

Palavras-chave: Óxido de grafeno, membranas, freeze casting.

ABSTRACT

Due to their excellent properties, carbon-based materials are designed for mechanical membrane applications. In this context, the GO (graphene oxide) membrane, when compared to other materials, stands out for its ease of preparation and processing, in addition to providing uniform distribution of pore sizes. Furthermore, the structure of these membranes can be adapted depending on the desired application. This work aims to synthesize GO membranes through the freeze casting technique, experimenting the effect of additives and manufacturing temperature adjustments on the structure of the samples. A Hummers technique is developed for the production of graphene oxide and a freeze casting technique adapted is used for the production of GO. Among the conclusions, it is pointed out that the freeze casting technique proves to be a viable alternative for the production of GO membranes. Furthermore, it is possible to control the porosity of the samples through the freeze casting temperature and through the use of additives such as chitosan.

Key-words: graphene oxide, membranes, freeze casting.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO	1
1.2	OBJETIVOS	3
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	ÓXIDO DE GRAFENO	4
2.1.1	ÓXIDO DE GRAFENO E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	4
2.1.2	MÉTODOS DE SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	5
2.2	MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO	6
2.2.1	MEMBRANAS	6
2.2.2	MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	8
2.2.3	MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO	10
2.3	FREEZE CASTING	12
2.3.1	HISTÓRIA	12
2.3.2	ETAPAS DO FREEZE CASTING	13
2.3.3	SOLVENTES UTILIZADOS	15
2.4	APLICAÇÕES DAS MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO	16
2.4.1	TRATAMENTO DE GASES	16
2.4.2	FILTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA ÁGUA	17
2.4.3	DESSALINIZAÇÃO DE ÁGUA DO MAR	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1	PESQUISA	19
3.2	SÍNTESE DE GO E PRODUÇÃO DE MEMBRANAS	21
3.2.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	21
3.2.2	PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE GO	22
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
3.3.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	28
3.3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1	AMOSTRAS OBTIDAS	30
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
4.2.1	DRX	33
4.3	MEV	35

5 CONCLUSÃO.....	41
6 TRABALHOS FUTUROS.....	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

LISTA DE FIGURAS

1.1	Distribuição global de aplicações no mercado de PSM (BERNARDINI, 2021)	1
1.2	Perspectiva do crescimento em faturamento do mercado de PSM (BERNARDINI, 2021)	2
2.1	Grafeno como material de construção para materiais de carbono (GEIM e NO-VOSELOV, 2007)	4
2.2	Modelo proposto por Lerf-Klinowski (DREYER et al., 2010)	5
2.3	Modelo proposto por Dékány (DREYER et al., 2010)	5
2.4	Representação esquemática do processo de oxidação da grafite para formação de óxido de grafite, seguido da exfoliação para formação de folha individuais de óxido de grafeno, seguido de redução para formação de óxido de grafeno reduzido (ZARBIN e OLIVEIRA, 2013)	6
2.5	Esquema morfologia de membranas Fonte: Autor	7
2.6	Estrutura intercamada de membrana de OG (AN et al., 2016)	9
2.7	Separação de moléculas e íons pela membrana de GO (AN et al., 2016).....	10
2.8	Ilustração das quatro etapas do freeze casting (DEVILLE, 2008).....	13
2.9	Diagrama esquemático da etapa de solidificação do freeze casting (DEVILLE et al., 2006)	14
2.10	Dendritas devido ao uso de canfeno como solvente (ARAKI e HALLORAN, 2005)	16
3.1	Gráfico: Interesse científico em membranas de óxido de grafeno - Fonte: Google acadêmico	20
3.2	Organograma com as etapas referentes à metodologia de produção do óxido de grafite (LARROSA, 2021) adaptado.....	21
3.3	Montagem do freeze casting no laboratório. Fonte: Autor.....	23
3.4	Amostra de GO durante o freeze casting. (a)Início da solidificação superficial ≈ 280s. (b)Etapa intermediária ≈ 290s. (c)Etapa intermediária ≈ 300s. (d)Solidificação completa ≈ 310s. Fonte: Autor.....	24
3.5	Amostras com estrutura rígida e bem definida na liofilizadora após resfriamento da badeja. Fonte: Autor.....	24
3.6	Liofilizadora utilizada. Fonte: Autor.	25
3.7	preparo GO/quitosana. Fonte: Autor.....	26
3.8	Amostras GO/quitosana após freeze casting. Fonte: Autor.	27
3.9	Equipamento DRX. Fonte: Autor.....	28
3.10	Equipamento metalização. Fonte: Autor.....	29
3.11	Microscópio de varredura eletrônica. Fonte: Autor.	29

4.1	Gráfico Temperatura x Tempo de solidificação do GO. Fonte: Autor	30
4.2	Amostras GO após a liofilização. Fonte: Autor.	31
4.3	Amostras GO/quitosana após a liofilização. Fonte: Autor.....	32
4.4	Difratograma grafite. Fonte:(Bradder et al., 2011)	33
4.5	Difratograma GO. Fonte: Autor.....	34
4.6	Ilustração do crescimento vertical dos cristais de gelo. Fonte:(WANG et al., 2018) adaptado.	35
4.7	(a) Vista frontal da amostra de GO. (b) MEV vista vertical amostra de GO evidenciando os poros. Fonte: Autor	36
4.8	(a) Vista frontal da amostra de GO/quitosana. (b) MEV vista vertical amostra de GO/quitosana evidenciando os poros. Fonte: Autor	36
4.9	MEV vista horizontal GO/quitosana com magnitude de 750x, evidenciando as folhas de GO Fonte: Autor	37
4.10	MEV evidenciando as fibrilas entre as camadas de GO Fonte: Autor	37
4.11	Gráfico energia livre em função do raio para duas temperaturas Fonte:(Callister, 2020)	38
4.12	Gráfico número de núcleos estáveis e temperatura. Fonte:(Callister, 2020)	39
4.13	MEV amostras de GO/quitosana - Vista horizontal x150 (a) -130°C.(b) - 150°C.(c) -170°C. Fonte: Autor.	40

LISTA DE TABELAS

2.1	Principais características dos métodos de produção de membranas de GO (MA, PING e DONG, 2017).....	11
3.1	Palavras-chave utilizadas na pesquisa	19
3.2	Procedimentos para esfoliação do óxido de grafite.....	22
3.3	Tempo de solidificação das amostras de acordo com a temperatura.	23

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO

A tecnologia de membranas se mostra como uma área de pesquisa em rápido crescimento. Além disso, o mercado de processos de separação por membranas (PSM) possui uma ampla gama de aplicações, dentre elas: tratamento de água doméstico e industrial, indústria química, biotecnológica, alimentícia e meio ambiente. Algumas dessas técnicas são atualmente mais disseminadas no mercado de PSM devido à competitividade financeira se comparadas aos processos tradicionais de separação. As aplicações mais exploradas no mercado mundial atualmente foram levantadas em pesquisa do Grand View Research, empresa de pesquisas de mercado, e são ilustradas na figura 1.1 (BERNARDINI, 2021).

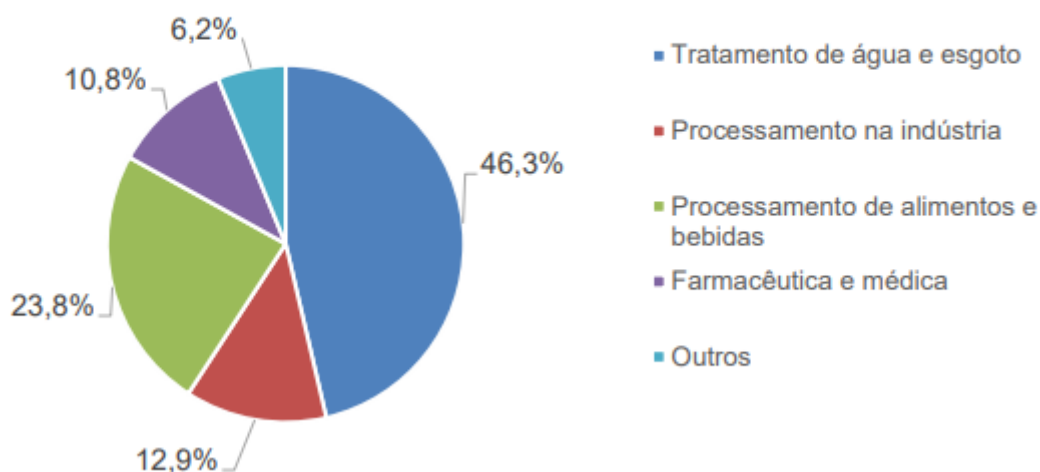


Figura 1.1: Distribuição global de aplicações no mercado de PSM (BERNARDINI, 2021)

Além disso, dados coletados pela Grand View Research mostram que o mercado global de PSM apresentou um faturamento estimado em 17,9 bilhões de dólares em 2019, possuindo uma previsão de 11,7% de taxa de crescimento entre os anos de 2020 a 2027. A perspectiva de crescimento para o mercado de membranas nos próximos anos segundo a Grand View Research é apresentada na figura 1.2, através da qual é possível observar a tendência de crescimento deste mercado. (GRANDVIEWRESEARCH, 2020)

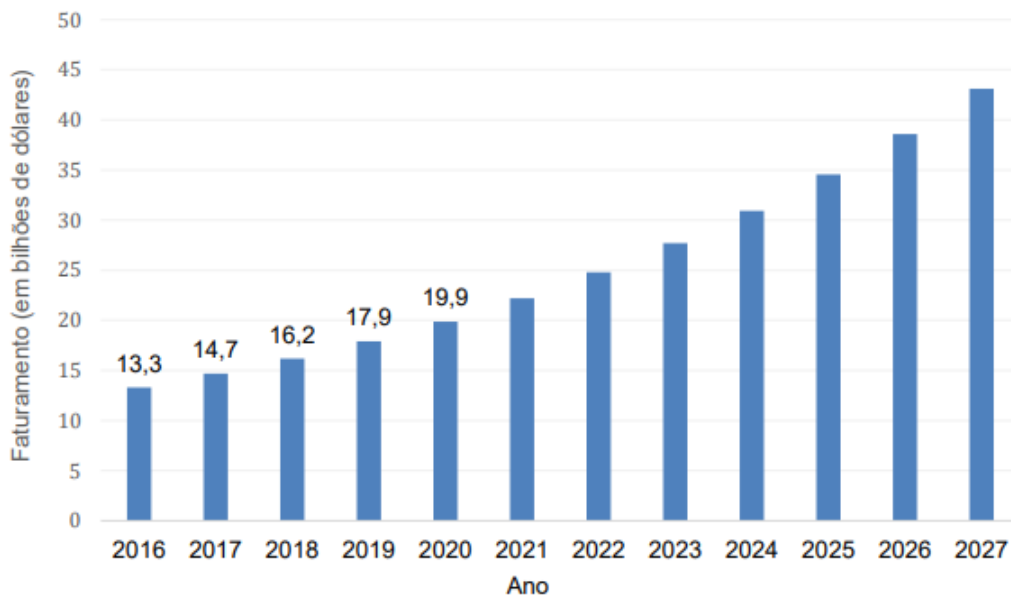


Figura 1.2: Perspectiva do crescimento em faturamento do mercado de PSM (BERNARDINI, 2021)

Dentro deste cenário, pesquisadores têm trabalhado para desenvolver este tipo de tecnologia chegando-se a uma membrana mais econômica e precisa. De fato, já existem alguns modelos de membranas consolidados. Apesar disso, sua precisão, capacidade e custo-benefício variam dependendo dos tipos de membrana. Na prática, apesar de haver várias membranas poliméricas desenvolvidas para esse tipo de aplicação, a permeação atingida ainda é muito baixa. A ineficiência no emprego de membranas poliméricas está associada ao fato de que elas não suportam determinadas condições físicas, como ácidos fortes, álcalis ou solventes orgânicos. Diante de todos esses problemas ficam evidentes as principais causas de uma demanda crescente para o desenvolvimento de membranas alternativas que poderão ser utilizadas com melhor desempenho para os mais diversos tipos de aplicações.

Dito isto, devido às excelentes propriedades mecânicas, inércia química, disponibilidade de grupos funcionais ricos e segurança ambiental, materiais à base de carbono têm sido amplamente estudados para aplicações em membranas desse tipo. Neste contexto, dadas as suas excelentes características, o óxido de grafeno se apresenta como material de interesse para uso em aplicações de membrana. Uma vez que, se comparado a outros materiais, a membrana GO apresenta vantagens devido à facilidade de sua preparação e processamento, além de fornecer distribuição uniforme do tamanho dos poros nas membranas. Ainda, a estrutura dessas membranas pode ser modificada para adaptar o tamanho dos poros ou o espaçamento entre camadas, ajustando-se assim a aplicação desejada (JOSHI et al., 2015).

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é produzir membranas de óxido de grafeno por meio da técnica de freeze casting. Almeja-se, ainda, atingir os seguintes objetivos específicos:

- Realizar levantamento bibliográfico relativo à produção de óxido de grafeno e de processos para desenvolvimento e produção de membranas de grafeno;
- Avaliar a influência do resfriamento na estrutura de poros das membranas;
- Avaliar a influência do aditivo quitosana na estrutura das amostras;
- Caracterizar as amostras produzidas.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O documento conta com seis capítulos. Sendo eles: introdução, revisão bibliográfica, materiais e métodos, resultados e discussões e por último o capítulo de conclusão.

O primeiro capítulo, introdução, visa tratar da contextualização e motivação para desenvolvimento desta pesquisa, trazendo ainda os objetivos a serem alcançados no decorrer do trabalho.

O segundo capítulo, que trata da revisão bibliográfica, traz uma revisão teórica sobre óxido de grafeno e membranas a fim de ambientar o leitor com os termos utilizados no trabalho e fornecer suporte teórico para as discussões realizadas posteriormente.

O terceiro capítulo trata de materiais e métodos, e pretende apresentar a série de procedimentos experimentais que foram realizados até a obtenção da membrana de óxido de grafeno, que é o propósito final deste trabalho. Além, das técnicas de caracterização das amostras obtidas.

O quarto capítulo trata dos resultados e discussões, com a função de apresentar os resultados obtidos a partir das análises experimentais.

O quinto capítulo trata da conclusão, e tem como intuito realizar o desfecho deste trabalho. Verificando-se o cumprimento dos objetivos do trabalho e apresentando constatações a partir dos resultados obtidos na pesquisa.

O sexto e último capítulo aponta a possibilidade de trabalhos futuros, trazendo sugestões de conteúdos que ainda podem ser desenvolvidos no tema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDO DE GRAFENO

2.1.1 Óxido de grafeno e suas principais características

O grafeno, desde sua descoberta em 2004, desafiando o senso comum de que cristais em 2D não poderiam existir, é caracterizado por uma única camada plana de átomos de carbono ligados na forma hexagonal, como em uma rede de futebol. Esse material tornou-se interessante por suas convenientes propriedades tais como: alta condutividade tanto térmica quanto elétrica, alta resistência mecânica e flexibilidade. O que permite que ele seja utilizado em diversas aplicações como: dispositivos eletrônicos e células de energia solar (GEIM e NOVOSELOV, 2007).

Importante ressaltar que mesmo antes de sua descoberta, o grafeno já era conhecido, mas apenas como um material teórico utilizado para explicar a formação dos alótropos da grafite, como ilustrado na imagem 2.1 .

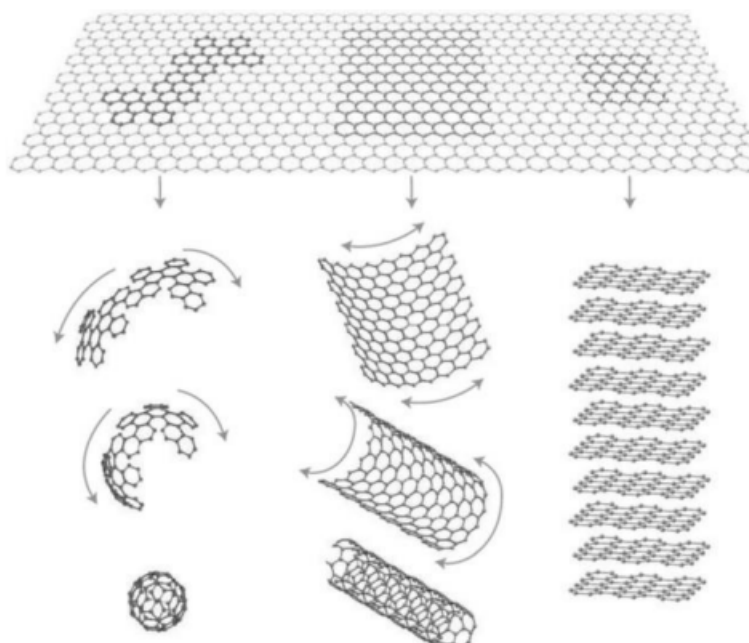


Figura 2.1: Grafeno como material de construção para materiais de carbono (GEIM e NOVOSELOV, 2007)

Devido a essas características, desde seu surgimento tem-se investido em diversas pesquisas a fim de se obter grafeno e seus derivados. Como é o caso do óxido de grafeno que apesar de não apresentar exatamente as mesmas propriedades do grafeno, possui suas próprias. Que por sua vez também possibilitam uma série de aplicações interessante, tais quais: armazenamento de energia, aplicações biológicas e dispositivos eletrônicos (ALVES, 2013).

O óxido de grafeno (GO) é derivado da grafite através da reação de oxidação, seguida da esfoliação desse composto. Devido às variáveis durante sua formação, ele não tem uma estrutura bem definida, uma vez que sua composição varia a depender do método de síntese utilizado e do nível de oxidação sofrido pela grafite. A oxidação da grafite gera defeitos em sua estrutura, permitindo a incorporação de grupos funcionais como hidroxilas, carbonilas e epóxi. Na tentativa de ilustrar a estrutura desse composto, são consideradas como as melhores montagens aquelas propostas por Lerf-Klinowski e Dékány (DREYER et al., 2010). Lerf e Klinowski falam em uma estrutura de GO com forma aleatória, composta por duas regiões: a primeira contendo anéis aromáticos não oxidados e a segunda contendo grupos funcionais com oxigênio em ambos os lados do plano e também nas bordas das folhas de GO. Dékány corrobora com esse modelo, divergindo apenas ao acrescentar a possibilidade de determinada ondulação na estrutura e possível presença de defeitos como buracos. Os dois modelos são ilustrados nas imagens 2.2 e 2.3.

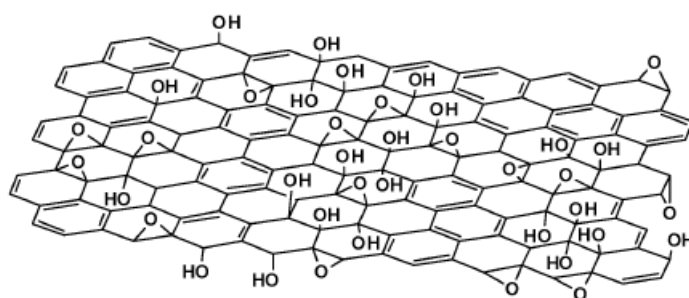


Figura 2.2: Modelo proposto por Lerf-Klinowski (DREYER et al., 2010)

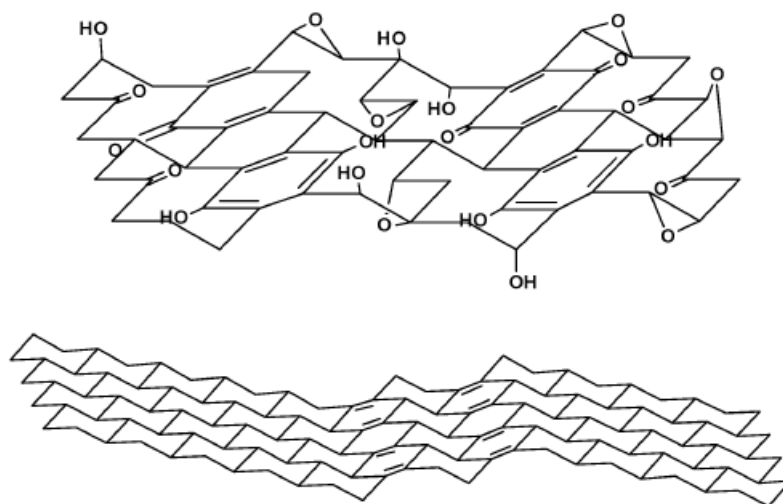


Figura 2.3: Modelo proposto por Dékány (DREYER et al., 2010)

2.1.2 Métodos de síntese do óxido de grafeno

Como mencionado anteriormente, a síntese do GO é feita através da oxidação da grafite. Esse resultado foi obtido pela primeira vez pelo britânico (BRODIE, 1859) a mais de 150 anos, quando

o químico utilizou flocos de grafite e uma solução oxidante composta por cloreto de potássio e ácido nítrico para a síntese do GO.

A partir daí, (STAUDENMAIER, 1898) também desenvolveu seu método para produção do GO. Muito semelhante a de Brodie, ela também se baseia na utilização de grafite com adição de solução oxidante composta por cloreto de potássio, ácido nítrico e ácido sulfúrico.

Vários anos depois, (HUMMERS e OFFEMAN, 1958) expuseram seu método que hoje é considerado o mais eficiente e vem sendo adotado como base por vários pesquisadores, com adaptações, a depender do resultado buscado, de tempo de reação, quantidade de grafite utilizada e tamanho dos grãos de grafite (ALVES, 2013). Esse método também utiliza a grafite e uma solução oxidante composta por ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Além disso, após a oxidação é acrescentado peróxido de hidrogênio a fim de retirar o excesso de manganês.

O resultado da oxidação realizada em todos esses métodos de síntese ainda não é o óxido de grafeno, mas na verdade o óxido de grafite. Para se conseguir o GO é necessário então, após os processos anteriores, a esfoliação do óxido de grafite como ilustrado na imagem 2.4 (ZARBIN e OLIVEIRA, 2013).

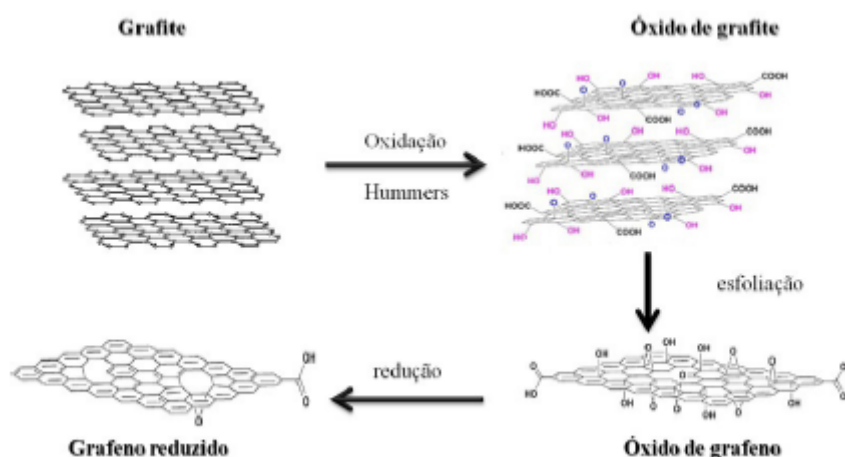


Figura 2.4: Representação esquemática do processo de oxidação da grafite para formação de óxido de grafite, seguido da exfoliação para formação de folha individuais de óxido de grafeno, seguido de redução para formação de óxido de grafeno reduzido (ZARBIN e OLIVEIRA, 2013)

2.2 MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO

2.2.1 Membranas

Entende-se como membrana, uma barreira que separa duas fases. Restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nessas fases. Os processos de separação com membranas são conhecidos e utilizados, ainda que em pequena escala, desde

1930. Porém, os baixos fluxos permeados fizeram com que elas não evoluíssem para uma escala industrial. Isso mudou na década de 50, quando Loeb e Sourirajan aprimoraram uma técnica para preparo da membrana, mais tarde conhecida como técnica de inversão de fase por imersão-precipitação. Essa técnica era capaz de aumentar consideravelmente a seletividade e reduzir a resistência ao transporte das espécies permeantes (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

Essas membranas são compostas por duas partes: O filme ou pele, que não contém poros ou contém poros muito pequenos, o principal responsável pela seletividade da membrana. E o suporte ou substrato, que contém poros maiores e tem como principal função fornecer resistência mecânica à pele. Esse tipo de arranjo compõem as denominadas membranas anisotrópicas ou assimétricas (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A partir disso, muitos estudos têm ocorrido para compreender, controlar e caracterizar a estrutura dessas membranas. Em 1996, Cadotte e Francis sugeriram pela primeira vez que o procedimento de preparação das membranas fosse realizado em duas etapas como forma alternativa ao uso exclusivo da técnica de inversão de fase. Assim, um filme homogêneo ultrafino ($< 1\mu m$) seria depositado sobre uma membrana microporosa. A partir daí, essas membranas compostas por dois ou mais filmes laminados seriam chamadas de membranas compostas. É o surgimento dessas membranas que torna possível a exploração comercial do uso de membranas para a separação de misturas líquidas (pervaporação) e também de misturas gasosas (permeação de gases) (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

A depender da aplicação, uma membrana pode apresentar diferentes morfologias. De maneira geral, as membranas são classificadas em dois grandes grupos: densas e porosas. Dito isso, é importante notar que tanto membranas densas como porosas, ainda podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas. Podendo as anisotrópicas ainda ser classificadas em anisotrópica integral ou anisotrópica composta. Sendo anisotrópica integral quando as duas regiões que a compõem são constituídas do mesmo material, e anisotrópica composta quando materiais diferentes são empregados para cada região da membrana (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). Como é ilustrado no esquema a seguir.

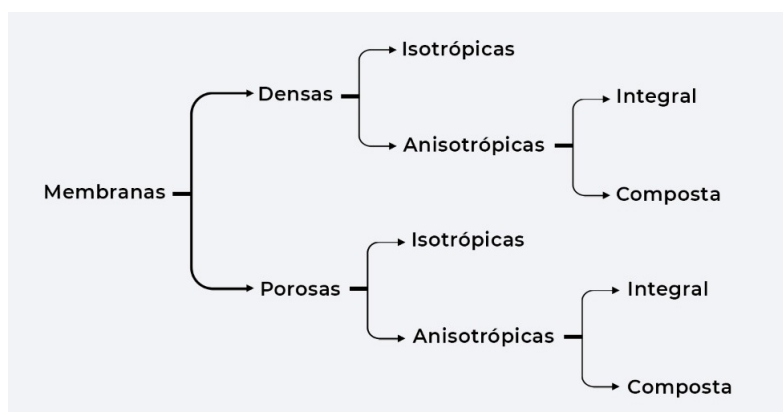


Figura 2.5: Esquema morfologia de membranas Fonte: Autor

Normalmente, a caracterização de membranas é feita através de dois tipos de parâmetros: parâmetros morfológicos e parâmetros referentes às propriedades de transporte. Quanto a morfologia, pode-se citar como parâmetros importantes no caso de membranas porosas: distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura. No caso das membranas densas, parâmetros importantes seriam: características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, além da espessura do filme polimérico. Já para as membranas compostas pode-se citar parâmetros como: as características do suporte poroso. Quanto aos parâmetros referentes às propriedades de transporte, independente do tipo de membrana, são relevantes as propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, além da sua capacidade seletiva (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

O transporte de uma espécie através da membrana ocorre devido a uma força motriz que age sobre ela. Em processos comerciais que utilizam membranas para separação, essa força motriz pode ser devida a um gradiente de potencial químico ou um gradiente de potencial elétrico. A depender da morfologia e do tipo de força motriz utilizada, o transporte de espécies através de membranas pode ocorrer por convecção ou difusão (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

2.2.2 Membranas de óxido de grafeno e suas principais características

O óxido de grafeno se mostrou um excelente material para a confecção de membranas. Isso porque ele permite a permeação livre de água devido ao seu caráter hidrofílico, ao mesmo tempo que evita a passagem de qualquer outro componente na forma de vapor (JOSHI et al., 2015).

Nair et al. foram os responsáveis pelo primeiro relato de membranas à base de óxido de grafeno. A partir daí, ficou demonstrado que a membrana de GO bloqueia tudo na forma de vapor, enquanto libera a passagem de água. Esse foi o primeiro passo para a utilização de membranas de óxido de grafeno para filtração. Segundo sua pesquisa, as membranas apenas permitem a passagem do vapor de água e bloqueiam completamente os vapores do etanol e de outras moléculas de álcool. Apesar disso, seu trabalho não descarta a propagação conjunta de moléculas orgânicas dissolvidas em água através da membrana. Ainda, a propensão a fazer camadas de GO fisicamente finas na forma de membrana fornece uma vantagem sobre outros tipo de membranas em aplicações práticas (JOSHI et al., 2015).

A folha óxido de grafeno pode ser dividida em regiões primitivas, regiões oxidadas e uma pequena parte composta por buracos. E ao empilhar-se essas folhas de GO, pode fabricar-se uma membrana com boa resistência mecânica. A rede nano capilar intercâmara formada a partir de espaços entre as camadas agrupadas, assim como as lacunas entre as bordas das camadas vizinhas não interligadas e orifícios da folha de GO, permitem a passagem de moléculas ou íons, que podem então permear através da membrana de GO em uma solução aquosa. Importante ressaltar que características das moléculas ou íons, como, tamanho, carga e interação com a membrana podem afetar seu desempenho de separação. Além disso, a colaboração dos vazios devidos ao pareamento das folhas do GO pode ser ajustada através do tamanho da folha de GO e também da espessura da camada da membrana. O espaço entre camadas pode ser ajustado através da altera-

ção do pH da água ou da redução das camadas de óxido de grafeno a fim de se obter um melhor desempenho de separação. E devido ao fato de a produção de membranas ser relativamente barata e simples de se escalar, isso indica um potencial desse tipo de membrana para aplicações diversas (AN et al., 2016).

Com relação as regiões, a região primitiva do óxido de grafeno tem a mesma estrutura do grafeno, onde os átomos estão ligados na hibridização sp^2 . A região oxidada tem uma grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, tais quais carboxila, hidroxila, epóxi e carbonila. Além disso, os átomos estão ligados em hibridização sp^3 . As regiões primitivas e oxidadas cobrem a maior parte da folha de GO, com as regiões primitivas sendo circundadas pelas regiões oxidadas. Ao se observar a estrutura das folhas de GO por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução constatou-se que as regiões oxidadas ocorrem com um percentual aproximado de 82%, enquanto que as regiões não oxidadas possuem 16% de presença e os buracos 2%.(AN et al., 2016).

Moléculas e íons se difundem na camada intermediária da membrana a partir da borda das folhas de GO. O espaço entre essas folhas que se formam entre duas regiões primitivas face a face é grande, o que permite uma rápida taxa de difusão para moléculas e íons. Além disso, essas folhas formam uma região hidrofóbica, o que gera um baixo atrito e facilita a difusão das moléculas (AN et al., 2016).

Diferentemente, o espaço entre as folhas de GO formado entre as regiões primitiva e oxidadas face a face é mais estreito. Sendo assim, as interações de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas causadas por regiões oxidadas que são aleatoriamente cobertas com, por exemplo, grupos epóxi e hidroxila, resultam em moléculas e íons menos móveis naquela região (AN et al., 2016).

Por fim, o espaço entre as folhas de GO com regiões oxidadas face a face é bastante estreito, o que causa o bloqueio da difusão de moléculas e íons, conforme mostrado na imagem 2.6 (AN et al., 2016). Nesses dois últimos casos, as folhas formam uma região hidrofílica, o que aumenta o atrito e dificulta a difusão das moléculas (LEE, ELAM e DARLING, 2016).

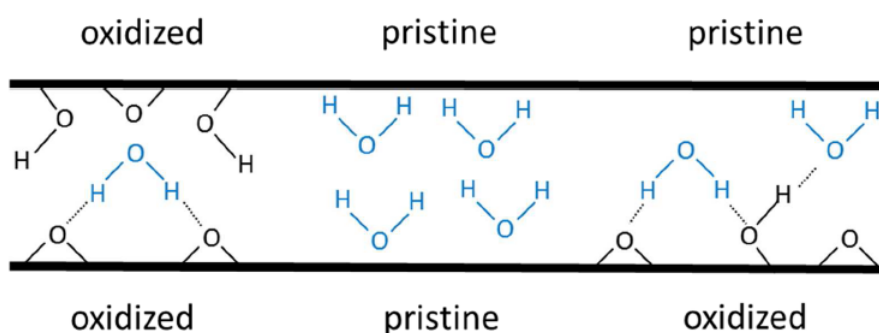


Figura 2.6: Estrutura intercambiada de membrana de OG (AN et al., 2016)

Esses espaços intercamadas conectam e formam redes de nanocapilares entre as folhas GO, propiciando a passagem para moléculas e íons se difundirem na direção paralela a essas folhas.

Sendo assim, o mecanismo de separação de moléculas e íons é principalmente a exclusão através do tamanho do espaço intercamada dentro da membrana. Esse espaço entre camadas pode ser ajustado para os requisitos de aplicações específicas modificando-se as folhas óxido de grafeno através de grupos funcionais contendo oxigênio.

Através do espaço entre as bordas das folhas de GO vizinhas e das rachaduras e orifícios na folha, moléculas e íons se difundem na direção vertical às folhas de GO e ocasionalmente penetram através da membrana. Portanto, além dos nanocapilares formados nas intercamadas, as lacunas entre as folhas de GO vizinhas e as rachaduras e furos na folha afetam a atividade de separação da membrana. Além disso, os grupos carboxila e hidroxila nas folhas de GO são ionizados em água, o que faz com que as folhas se tornem carregadas negativamente. Isso afeta a mobilidade de íons com diferentes cargas elétricas (AN et al., 2016).

Sendo assim, as características estruturais da membrana de GO resultam na separação efetiva de diferentes moléculas e íons. A seletividade é feita por exclusão de tamanho no espaço intercamada da membrana, pela interação eletrostática entre diferentes íons e folhas de GO carregadas negativamente e também pela adsorção de íons, incluindo interação cátion- π e coordenação de metal para folhas GO, como mostrado na imagem 2.7.

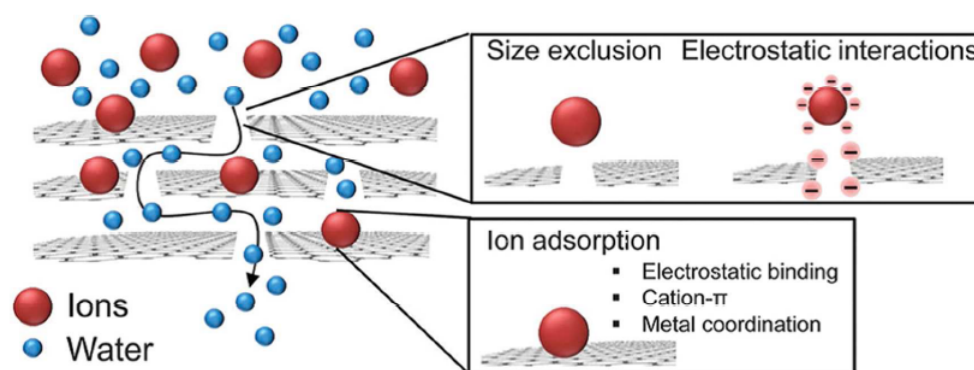


Figura 2.7: Separação de moléculas e íons pela membrana de GO (AN et al., 2016)

2.2.3 Métodos de fabricação de membranas de óxido de grafeno

Devido à dispersão aquosa estável e sua alta razão de aspecto, as membranas de GO são facilmente fabricadas através de diferentes modos. Os principais são: Filtração assistida, método de fundição/revestimento e montagem camada por camada (MA, PING e DONG, 2017). A tabela a seguir apresenta, em resumo, as principais características de cada um desses processos.

Método	Características
Filtração assistida (Filtration-assisted)	Bom controle em nanoescala sobre a espessura da membrana; Altamente escalável.
Método de fundição/revestimento(Casting/coating-based)	Controle ruim sobre a espessura da membrana; Produz membranas altamente contínuas; Altamente escalável;
Camada por camada (Layer-by-layer assembly)	Fácil controle do número de camadas de OG da membrana e espessura.

Tabela 2.1: Principais características dos métodos de produção de membranas de GO (MA, PING e DONG, 2017)

2.2.3.1 Filtração assistida (Filtration-assisted)

O método de filtração assistida comporta os métodos de filtração a vácuo e filtração assistida por pressão. É uma abordagem atual, amplamente utilizada para a produção de membranas de GO, especialmente membranas free-standing, que são um tipo de membrana sem suporte. Em estudo, uma membrana free-standing de GO foi fabricada por (DIKIN et al., 2007) através de filtração a vácuo. Nesse processo, as folhas de GO foram arranjadas de forma paralela. Como resultados tem-se que as propriedades físico-químicas das nanofolhas de GO não foram alteradas durante o processo de preparação. E além disso, investigou-se também, a influência da variação do método de montagem no desempenho de separação da membrana. Onde foram utilizadas as técnicas assistida por pressão, vácuo e evaporação. E constatou-se que a membrana obtida através da técnica assistida por pressão exibiu um desempenho fotovoltaico excepcional e estabilidade operacional superior em alta temperatura (70° C) devido ao seu denso empacotamento e estrutura laminada altamente ordenada. A espessura da membrana pode ser facilmente ajustada alterando a concentração e volume da solução de GO.

Dito isso, pode-se concluir que o método assistido por filtração permite um controle razoável sobre a espessura e microestrutura da membrana, e é uma rota potencial para a preparação em larga escala de membranas de GO (MA, PING e DONG, 2017).

2.2.3.2 Método de fundição/revestimento(Casting/coating-based)

Atualmente, muitas membranas de óxido de grafeno já foram desenvolvidas com base no método de fundição/revestimento, que inclui o método drop-casting, dip-coating, spaying-coating/casting e a abordagem de spin-coating. Em estudo, (KIM et al., 2013) produziram várias membranas de GO através do método de spin-coating em um substrato de polietersulfona (PES) e estudaram seu desempenho de separação de gases. Como resultado, relataram que uma alta seletividade de separação de gás pode ser alcançada através do controle dos canais de fluxo de gás com o ajuste da forma de empilhamento das nanofolhas de GO. Segundo (ROBINSON et al., 2008), membranas de GO de grande área e extremamente finas com excelentes propriedades mecânicas podem ser obtidas através do método de spin-coating. Para isso, utilizou-se nitrogênio seco para acelerar a evaporação da solução, que conseqüentemente resultou em membranas contínuas com forte força de adesão interfacial entre as nanofolhas de GO e a superfície do substrato. Por outro lado, a espessura da membrana pode ser controlada em escalas nanométricas por meio da variação

da concentração de GO em solução, ou através do volume de suspensão de GO. As nanofolhas de GO individuais dentro das membranas fabricadas pelo método de fundição/revestimento são fortemente mantidas juntas com ligações de hidrogênio e força de Van der Waals (MA, PING e DONG, 2017).

2.2.3.3 Camada por camada (Layer-by-layer assembly)

Recentemente, esta abordagem vem atraindo bastante atenção para a preparação desse tipo de membrana. Uma força estabilizadora entre as camadas de GO pode ser favoravelmente introduzida em membranas laminadas de GO através desse método por interação eletrostática ou ligação covalente. As nanofolhas de GO com carga negativa são interconectadas com poli (cloridrato de alilamina) (PAH) de carga positiva por meio de interação eletrostática e, em seguida, montadas em uma superfície porosa. Resultados mostram que a membrana resultante reserva uma estrutura compacta em soluções de baixa força iônica e apresenta excelente desempenho de separação. Normalmente, a espessura da membrana pode ser ajustada de forma simples pela alteração do número de ciclos de deposição camada por camada (MA, PING e DONG, 2017).

2.3 FREEZE CASTING

O processamento de materiais cerâmicos é muito antigo. Sendo assim, existem desde técnicas milenares até técnicas mais modernas para o preparo desses materiais. As propriedades específicas desses materiais não permitem que eles sejam fabricados com os mesmos mecanismos tais quais os metais por exemplo. Seu alto ponto de fusão não permite que seja feita sua fundição, sua elevada dureza não permite a usinagem convencional e sua fragilidade impede seu forjamento ou laminação. Por isso foi necessário o desenvolvimento de técnicas específicas para o processamento desses materiais a partir de suas propriedades. Nessa linha, a utilização de suspensões de pós-cerâmicos abre a possibilidade de diversas técnicas para dar forma final ao produto cerâmico. Dentre elas, uma das mais recentes encontradas na literatura é o freeze casting, que consiste em uma técnica para a obtenção de cerâmicas porosas com elevada resistência mecânica (MARÇAL e LOURO, 2016).

2.3.1 História

O freeze casting foi apontado pela primeira vez como um método alternativo para a produção de materiais refratários em 1954 (MORITZ e RICHTER, 2006). Inicialmente, a técnica era utilizada apenas para a produção de peças grandes, densas e de geometria complexas (SOFIE e DOGAN, 2001). Durante o processo, são formados cristais de gelo que posteriormente darão lugar aos poros do material final. Inicialmente, isso não era visto como uma vantagem, mas sim como um problema. Porém mais tarde percebeu-se o potencial da morfologia e distribuição única de

poros para a fabricação de cerâmicos e desde os anos 2000 tem-se tido muitos avanços nessa área (DEVILLE, 2008). Essas pesquisas recentes levantaram a possibilidade para a produção de materiais cerâmicos porosos a partir do freeze casting e novos artigos surgiram em revistas importante como Nature e Science sobre o potencial da técnica para a confecção de materiais cerâmicos de porosidade controlada, o que despertou o interesse da comunidade científica para essa possibilidade. Nos últimos anos a metodologia tem se provado uma excelente alternativa para a produção de cerâmicos porosos (MARÇAL e LOURO, 2016).

2.3.2 Etapas do freeze casting

A técnica de freeze casting é composta por quatro etapas. Dentre elas o preparo da suspensão de cerâmica, congelamento dessa suspensão, posteriormente ocorre um processo de sublimação sob vácuo e por fim ocorre a sinterização do corpo verde alcançado (MARÇAL e LOURO, 2016). Essas quatro etapas estão ilustradas na imagem 2.8 . E serão detalhadas a seguir.

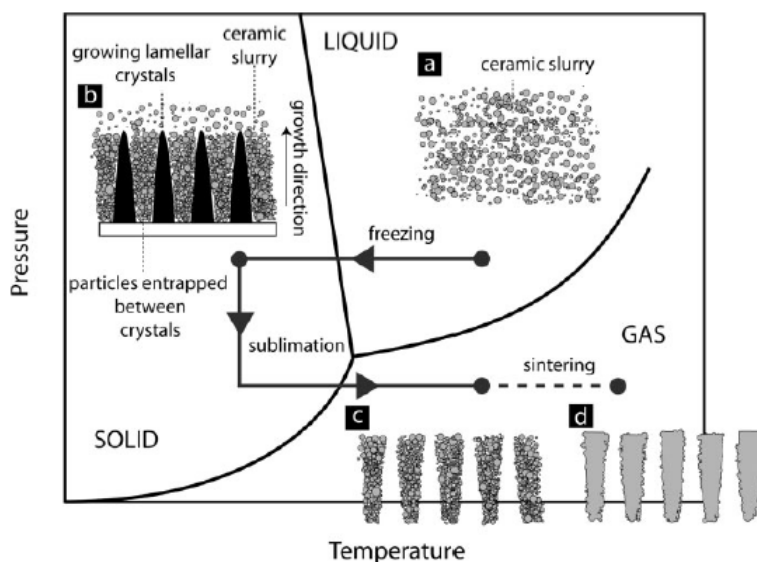


Figura 2.8: Ilustração das quatro etapas do freeze casting (DEVILLE, 2008)

2.3.2.1 Preparação da suspensão

Na etapa de preparo da suspensão, os pós-cerâmicos devem estar dispersos no líquido (solvente). Para este fim, são utilizados dispersantes apropriados. A porosidade pode ser controlada através da variação da quantidade de material cerâmico presente na dispersão. Por fim, apesar de o solvente exercer o papel de agente estruturante, aglutinante e formador de poros. É necessário ainda a presença de um aglutinante para manter a conformidade da estrutura após a fase de sublimação, pois o solvente será removido durante essa etapa (DEVILLE, 2008).

2.3.2.2 Solidificação da suspensão

O congelamento é tido como a etapa mais crítica de todo o processo, uma vez que influencia diretamente o tamanho dos poros e a morfologia final do material. A solidificação da suspensão na etapa de congelamento ocorre devido a segregação de fases que acontece durante a interação física entre as partículas do solvente e da suspensão cerâmica durante a mudança de fase do solvente. A teoria básica de freeze casting coloca a água como sendo o solvente, mas ela não é a única opção que poderia ser utilizada. A escolha do solvente é o que vai, inicialmente, determinar o comportamento e as condições de solidificação. É possível observar na formação de gelo no mar, que quando o gelo puro, com estrutura hexagonal orientado de forma aleatória é formado, as impurezas que estavam no meio do que antes era a água se segregam durante a solidificação e ficam aprisionadas em canais entre os cristais de gelo. A etapa de solidificação do freeze casting ocorre algo semelhante quando, durante o processo as partículas da suspensão cerâmica, rejeitadas pela frente de solidificação, se concentram entre os cristais de gelo formados. Ademais, quando ocorre o congelamento da suspensão cerâmica, as partículas cerâmicas são repelidas devido ao crescimento dos cristais de gelo, o que dá origem a uma microestrutura lamelar com crescimento orientado em direção paralela ao sentido da frente de congelamento. Se a suspensão tiver elevada concentração de sólidos (>40% vol.), ocorre uma interação crítica entre as partículas. O que resulta em aprisionamento das partículas de cerâmica dentro dos cristais de gelo. Essa é a razão da existência de braços cerâmicos adjacentes às paredes cerâmicas. É importante evidenciar que, esse princípio já foi utilizado para o preparo de diversos materiais, comprovando que a técnica não é dependente do tipo de material, mas sim das interações físicas que ocorrem durante o processo (MARÇAL e LOURO, 2016). Essa etapa é ilustrada na imagem 2.9.

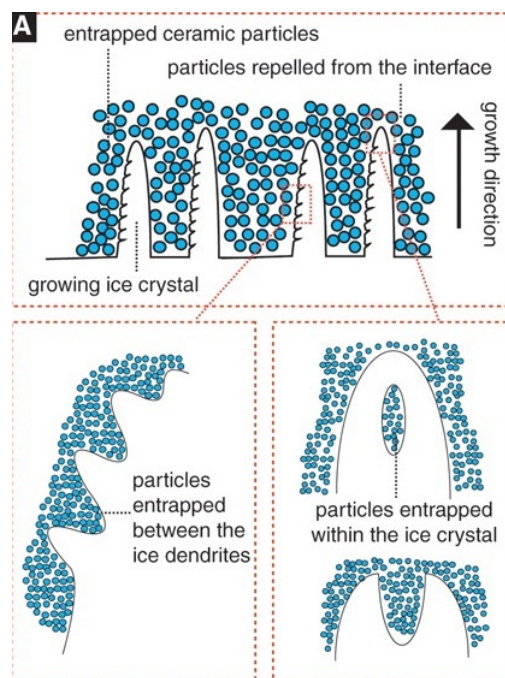


Figura 2.9: Diagrama esquemático da etapa de solidificação do freeze casting (DEVILLE et al., 2006)

2.3.2.3 Sublimação

Uma vez finalizada a fase de solidificação, o solvente encontra-se agora na forma de cristal de gelo e é necessária sublimação à baixa pressão e temperatura para que ele seja removido e reste apenas o material cerâmico. as condições de sublimação serão determinadas a partir do tipo de solvente utilizado. Após a sua retirada, surgem então os poros no corpo cerâmico formado. Para um corpo cerâmico verde com baixa quantidade de ligante, não haverá problemas para a eliminação do solvente. Logo, técnicas comuns de sinterização podem ser utilizadas (MARÇAL e LOURO, 2016).

O tempo para que ocorra a sublimação depende diretamente das dimensões da peça tratada. Enquanto mantida na escala de centímetros, o processo pode ser feito durante o período de uma noite (DEVILLE, 2008).

É necessário cuidado durante essa etapa para evitar a formação de defeitos (trincas, distorções) devido a transição de fase sólido-vapor. Isso se torna ainda mais problemático ao se tratar de peças maiores. Porém, já estão disponíveis técnicas para o tratamento de peças de maiores dimensões (DEVILLE, 2008).

2.3.2.4 Sinterização

A sinterização é o processo que altera a estrutura microscópica do elemento base. Essa fase submete o material a temperaturas elevadas, porém inferiores a sua temperatura de fusão, com a finalidade de estabelecer uma ligação forte entre as partículas. Isso faz com que haja a transformação do conjunto de partículas em um corpo estável com maior resistência mecânica (DEVILLE, 2008). Após o processo de sinterização, as paredes cerâmicas se tornam mais densas, enquanto que os poros que surgiram devido a sublimação do solvente permanecem no material (MARÇAL e LOURO, 2016).

2.3.3 Solventes utilizados

Como mencionado anteriormente, a escolha do solvente é um dos componentes mais importantes no processo de freeze casting. Os solventes mais comuns encontrados na literatura são água e canfeno. No freeze casting, a porosidade final da peça são uma réplica negativa dos cristais de solvente que foram formados durante a etapa de solidificação. A microestrutura final formada por esses poros é dependente do tipo de solvente utilizado no processo. Por exemplo, ao se utilizar água, a estrutura dos poros sempre terá forma final lamelar. Por outro lado, ao se utilizar o canfeno, a formação característica durante o congelamento será dendrítica, e essa será então a forma refletida na microestrutura final do corpo cerâmico poroso (MARÇAL e LOURO, 2016). Na imagem 2.10 é possível se observar o formato dendrítico devido a utilização do canfeno como solvente.

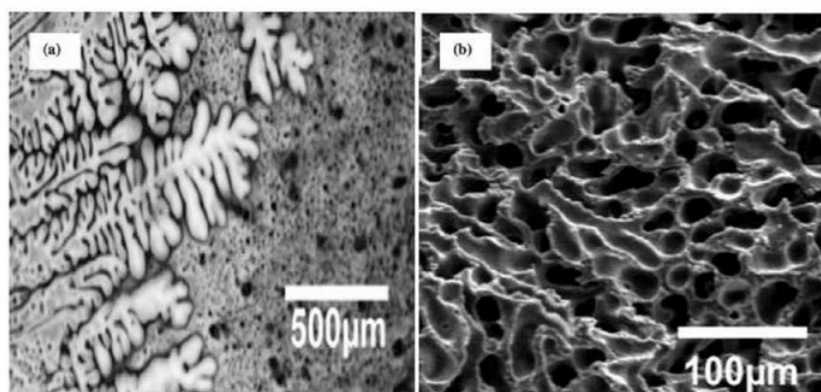


Figura 2.10: Dendritas devido ao uso de canfeno como solvente (ARAKI e HALLORAN, 2005)

2.4 APLICAÇÕES DAS MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO

Devido a sua estrutura porosa, espaçamento entre camadas e mecanismos de separação devido aos grupos funcionais, pesquisas recentes mostram que as membranas de GO apresentam potencial para a separação de gases, íons e moléculas (YANG et al., 2019). Isto tem chamado atenção para a aplicação desses materiais na área ambiental. Dentre os desenvolvimentos mais recentes no uso dessas membranas estão: tratamento de água, tratamento de gases e dessalinização de água do mar (SUN e LI, 2018). Comparada a outras membranas, as membranas de GO possuem bom fluxo de água, além de boa taxa de rejeição de poluentes, seletividade e propriedades antibacterianas (Jia et al., 2022).

2.4.1 Tratamento de gases

Em função de suas características hidrofílicas e natureza polar, os grupos funcionais hidroxila, carboxila e epóxi favorecem interações com as ligações polares individuais de CO_2 . Isso favorece a adsorção e remoção de CO_2 por meio dessas estruturas. Em estudo de caso, onde membranas de GO ultrafinas foram sintetizadas para a realização de peneiramento molecular, resultados indicaram alta seletividade para CO_2 , chegando a seletividade CO_2/N_2 : 91 (Shen et al., 2015). Além disso, características como sua espessura infinitesimal, resistência mecânica desejável e permeação e transporte de massa favoráveis fazem com que as membranas de GO se tornem candidatas ideais para a separação de misturas gasosas. Ademais, estudos feitos com membranas a base de GO provaram sua capacidade de separar H_2 e CO_2 de uma mistura de gases e poderia ainda conseguir fazer a separação da mistura nitrogênio/oxigênio. Ainda, estruturas metal-orgânicas associadas à nanofolhas de GO vêm sendo usadas para constituir membranas compostas para peneiramento molecular por causa da fácil montagem e alta robustez desses materiais (SUN e LI, 2018).

Outra possibilidade para a aplicação de membranas à base de GO está na remoção de conta-

minantes gasosos, como dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio, para aliviar a crise climática global e a poluição atmosférica. Estudos mostraram que, além do oxigênio que desempenha um papel fundamental para filtração através dessas membranas, a química da superfície do GO colabora para o mecanismo de adsorção. A conclusão é que a inclusão de grupos mais ativos, podem aumentar ainda mais a capacidade de adsorção desses gases do aquecimento global. Membranas compostas de estruturas metal-orgânicas a base de ferro associadas ao óxido de grafeno apresentaram uma maior adsorção de NH_3 do que as estruturas de GO e metal-orgânicas separadamente (SUN e LI, 2018).

2.4.2 Filtração e purificação da água

A permeabilidade desimpedida à água pelas membranas de GO estimula seu uso para filtração e purificação de água. Membranas laminares de GO produzidas pelos diversos métodos já vistos, como filtração assistida, método de fundição/revestimento e montagem camada por camada foram testadas para diferentes processos de filtração, como ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose direta (FO) e osmose reversa (RO). A competente aplicação da estrutura e funcionalização dessas membranas permitem novas possibilidades e aplicações no tratamento de água. A filtração de água por pressão através da membranas de GO é feita em associação com polímeros, como policarbonato, fluoreto de polivinilideno, polisulfona e poli(acrilonitrila). Esses polímeros são utilizados como substratos para sustentar a lâmina de GO, obtendo-se assim o fluxo de permeado desejável associado a boa resistência mecânica. Os nanocanais resultantes do espaçamento entre as camadas de GO determinam a rejeição dos solutos permeados, como corantes de grande peso molecular e sais inorgânicos com diferentes raios iônicos hidratados (SUN e LI, 2018).

A partir daí conclui-se que a retenção física ocupa papel principal na permeabilidade das membranas, e que é possível controlar a rejeição de sal, coordenando o tamanho dos espaços formados entre as camadas. Em estudos, foi constatado que para distâncias entre camadas superiores a doze nanômetros, as membranas de GO rejeitaram de forma eficiente vários corantes, como corantes catiônicos (por exemplo, azul de metileno, vermelho congo e rodamina) e ânion corantes (por exemplo, laranja de metila). Por outro lado, para distâncias entre camadas inferiores a cinco nanômetros, a membrana facilita a rejeição de sal, apesar de que a uma taxa de rejeição considerada baixa, inferior a 50% para sais monovalentes (Na^+ , K^+ e Cl^-) e divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-}). Nessa linha, a diminuição de tamanho de poros e das distâncias entre as camadas de GO aumentam a permeabilidade da membrana. Ainda, a modificação da estrutura através de grupos funcionais pode tornar a permeabilidade ainda mais eficaz. Testes feitos com membranas de dessalinização à base de grafeno mostraram que apenas o grupo funcional carboxila tem potencial para a exclusão efetiva de íons, pois isso foi alcançado com membranas de poros de diâmetros entre 10,5 e 14,5Å. Enquanto que membranas primitivas, sem os grupos funcionais, não obtiveram sucesso na retenção desses íons, ainda que tivessem poros muito menores, com cerca de 7,5Å (SUN e LI, 2018).

2.4.3 Dessalinização de água do mar

Como visto anteriormente, o GO apresenta excelentes propriedades para o transporte rápido de água. Quando testada em um processo de filtração sob pressão, uma membrana de GO de espessura submicrométrica preparada por spin-coating alcançou desempenho de dessalinização promissor. A membrana foi totalmente impermeável a líquidos (hexano e etanol), vapores e gases (hélio), mas totalmente permeável à água. Depois disso, começaram a ser feitos estudos focados na dessalinização por filtração por prensa através de membranas finas à base de grafeno associadas a montagem induzida por polímeros, ajuste de porosidade e variações no design de construção das membranas (SUN e LI, 2018).

Membranas porosas à base de grafeno podem atuar para separar os sais da água do mar não só através da dessalinização por fluxo direto, como também no modo de fluxo cruzado, como processos de osmose direta (FO), osmose reversa (RO) e osmose reversa de alta pressão. Membranas a base de GO que utilizam osmose reversa podem proporcionar um fluxo rápido de água através de nanocanais bem definidos, superando abordagens tradicionais mais antigas para a dessalinização de água do mar. Graças ao desempenho da osmose reversa, atrelada às propriedades físicas das membranas de GO, essas membranas são capazes de atuar como superfiltros em escala molecular para bloquear ânions Na e íons Cl simultaneamente da água do mar sob baixa pressão. Foi comprovado experimentalmente que uma membrana de GO de camada única com poros na escala de 2 nanômetros é capaz de filtrar o NaCl da água. Pois, além do tamanho dos poros, o fato de os grupos funcionais hidroxila serem hidrofílicos colabora para o bom fluxo de água. Isso pode ser atribuído ao transporte rápido de água dentro da camada de hidratação dos íons. Além disso, as membranas mostraram possuir integridade mecânica suficiente para suportar as altas pressões hidráulicas necessárias ao processo de dessalinização por osmose reversa. Simulações de dinâmica molecular mostram que uma membrana nanoporosa de GO com substrato com abertura de 1 μm seria capaz de suportar pressões superiores a 570 bar, o que é uma pressão muito superior às pressões suportadas por membranas de osmose reversa comerciais (SUN e LI, 2018).

Por serem capazes de realizar tanto processos de filtração física, quanto processos de adsorção essas membranas se tornam adequadas para dessalinização de água comercialmente viável. Tanto membranas porosas quanto as não porosas representam possibilidades reais em concorrência às técnicas de dessalinização atuais, isso porque sua produção é escalável e relativamente barata e ainda suas estruturas exercem o efeito de camada de separação inorgânica com alta permeabilidade à água e arquiteturas finas. Apesar disso, as membranas de GO atualmente ainda apresentam algumas dificuldades como a seletividade de espécies orgânicas e outros íons de metais pesados, o que faz com que seu uso seja mais restrito em comparação com as membranas orgânicas comerciais (SUN e LI, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar a metodologia experimental utilizada no trabalho. Basicamente, foram produzidas amostras por meio de um processo de freeze casting adaptado, onde não foi realizada a etapa de sinterização. Como matéria prima para a etapa de freeze casting, foi utilizado o óxido de grafeno, que foi previamente sintetizado no departamento de química da Universidade de Brasília e disponibilizado em forma de suspensão (5,86 g/l) para a produção das amostras.

Com relação a revisão bibliográfica, apresentada anteriormente. Essa foi realizada a partir de pesquisa através de bases de dados como “Google acadêmico” e “Web of science”. A busca foi feita por palavras chave de relevância para o tema do trabalho.

3.1 PESQUISA

A pesquisa foi realizada utilizando-se a base de dados bibliográficas Google Acadêmico, e foram selecionados artigos escritos em português e inglês.

Inicialmente, utilizou-se a estratégia de fazer a busca por termos mais amplos, garantindo a detecção da maioria dos trabalhos publicados dentro dos critérios pré-estabelecidos para a pesquisa.

A primeira palavra chave utilizada foi "óxido de grafeno". Com isso, foram encontrados 8.970 resultados. A partir daí, esse termo foi cruzado com as palavras-chaves listadas na tabela abaixo e foram realizadas novas pesquisas.

Palavra chave principal	Palavra chave combinada	Resultados
Óxido de grafeno	o que é	8.790 artigos
Óxido de grafeno	propriedades	3.920 artigos
Óxido de grafeno	síntese	3.120 artigos
Óxido de grafeno	desenvolvimento	3.710 artigos
Óxido de grafeno	caracterização	5.170 artigos
Óxido de grafeno	reduzido	2.650 artigos
Óxido de grafeno	membranas	3.600 artigos

Tabela 3.1: Palavras-chave utilizadas na pesquisa

Dentre os artigos encontrados, foram selecionados aqueles com maior relevância e quantidade de citações. Além de filtragem por idioma.

Após realizar a triagem dos artigos e remover os que estavam duplicados ou não atendiam aos critérios de elegibilidade, restaram **27 artigos**, que foram utilizados para a realização desta

pesquisa.

A partir da busca pelo conjunto de palavras “óxido de grafeno membranas”, que são as palavras-chave principais da pesquisa, foi gerado o gráfico abaixo, que mostra o aumento do interesse no âmbito da pesquisa científica no tema ao longo dos últimos anos. O que corrobora com a expectativa inicial da relevância da revisão em questão para a pesquisa acadêmica.

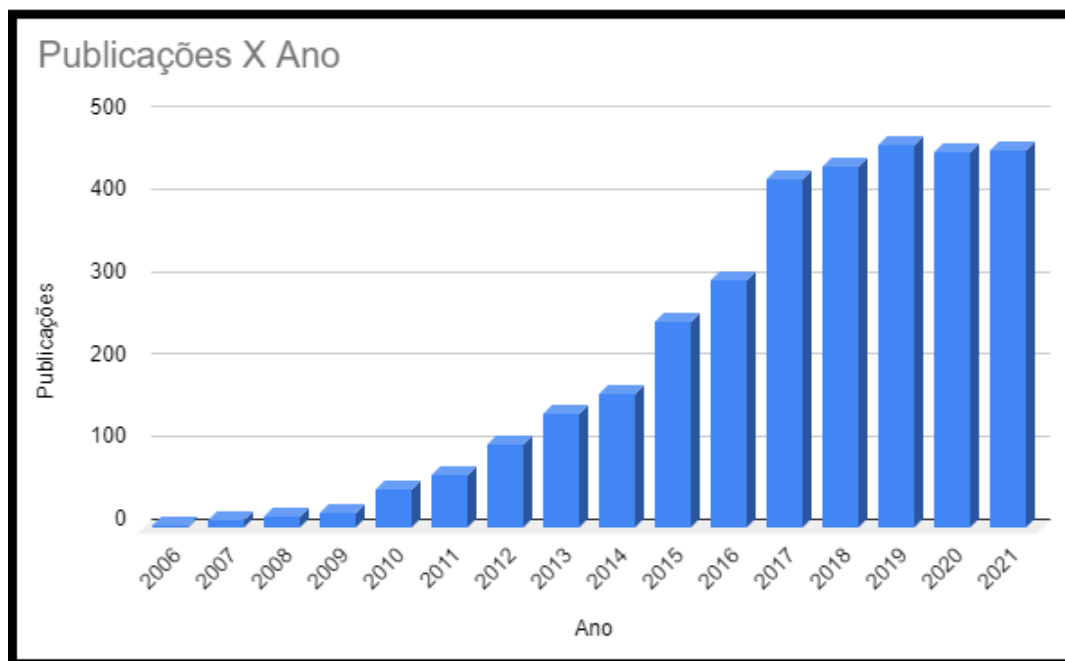


Figura 3.1: Gráfico: Interesse científico em membranas de óxido de grafeno - Fonte: Google acadêmico

3.2 SÍNTESE DE GO E PRODUÇÃO DE MEMBRANAS

3.2.1 Síntese do óxido de grafeno

Processo de fabricação das amostras

A seguir, serão descritos os processos referentes à confecção e preparação das amostras de óxido de grafite para a posterior síntese do óxido de grafeno, e finalmente produção da membrana de GO por meio do freeze casting.

Preparação da solução de óxido de grafeno

Para o preparo da solução de óxido de grafite a partir do grafeno foi utilizado o método de Hummers e Offeman, descrito anteriormente no capítulo 2. Para esta técnica, utiliza-se uma mistura de permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A imagem 3.2 apresenta um organograma com as etapas referentes à metodologia de produção do óxido de grafite.

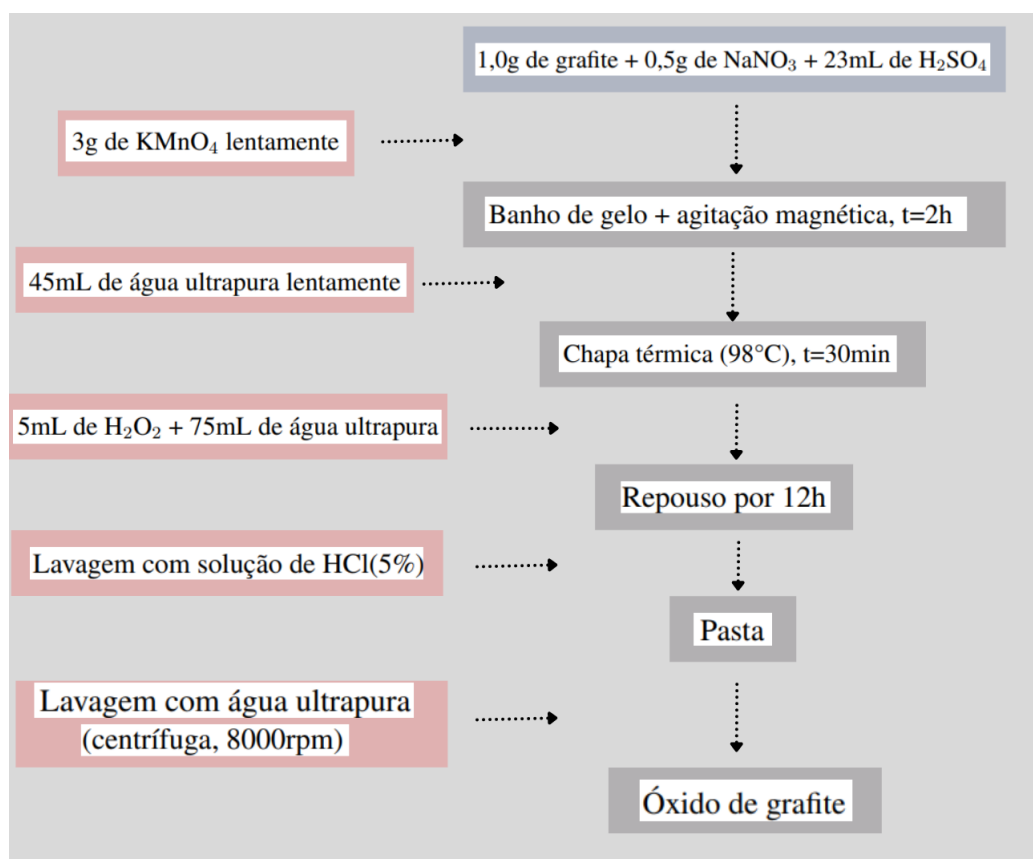


Figura 3.2: Organograma com as etapas referentes à metodologia de produção do óxido de grafite (LARROSA, 2021) adaptado

Basicamente, H_2SO_4 concentrado foi adicionado em um frasco de 250 mL com grafite, seguido por adição de NaNO_3 . Logo, KMnO_4 sólido foi gradualmente adicionado sob agitação. A mistura foi mantida abaixo de 20°C e agitada com uma barra de agitação mecânica por 2 h. Em

seguida, a temperatura foi elevada a 35°C e mantida por 30 minutos. O excesso de água destilada foi então acrescentado à mistura. Após a elevação da temperatura para 90°C agitou-se a mistura durante 30 minutos. Finalmente foi adicionado 30% de H₂O₂ até que a cor da mistura mudasse para amarelo brilhante e não houvesse produção de gás. Em seguida, a mistura foi lavada e filtrada três vezes com HCl aquoso a 5% para remover os íons metálicos e também lavada com água destilada para remover o ácido. Então, a pasta resultante passou por secagem ao ar e dispersão em água (Mi et al., 2012).

A solução de óxido de grafite obtida passou então por alguns procedimentos com a finalidade de realizar a esfoliação em ultrassom de alta potência, equipamento que se encontra no departamento de química da Universidade de Brasília. Esses procedimentos são necessários para que haja a obtenção das folhas de óxido de grafeno.

Esses processos são descritos na tabela a seguir:

Processo	Detalhamento
Sonicação;	135 W, pulsado, 1s on/1s off;
Centrifugação;	5000 rpm, por 30 min;
Diálise.	troca de água diária.

Tabela 3.2: Procedimentos para esfoliação do óxido de grafite.

A sonicação é o processo responsável pela esfoliação das folhas de óxido de grafeno e seu parâmetro resulta na distância entre estas camadas. Já a centrifugação e a diálise trabalham para que haja a separação adequada de moléculas de acordo com seu tamanho. Além disso, os parâmetros apresentados foram utilizados por permitirem a produção de amostras de qualidade e com espaçamento adequado entre as camadas de óxido de grafeno.

3.2.2 Produção de membranas de GO

Técnica de freeze casting

O óxido de grafeno produzido, em suspensão, foi vertido em molde de tecnil cilíndrico. Que por sua vez, estava sobre um suporte de cobre imerso em nitrogênio líquido. Dessa forma, tem início a etapa de solidificação da técnica de freeze casting, com gradiente térmico entre a base do suporte de cobre e o topo da amostra, já que a microestrutura é unidirecional.

Importante ressaltar que é necessário cuidado ao verter a suspensão de óxido de grafeno sobre a parede interna do molde. Isso deve ser feito num ritmo devagar e constante, a fim de se evitar a formação de bolhas de ar na amostra durante o processo de derramamento da suspensão.

A imagem 3.3 traz a representação esquemática da montagem experimental do freeze casting para produção das amostras de GO na bancada do laboratório.

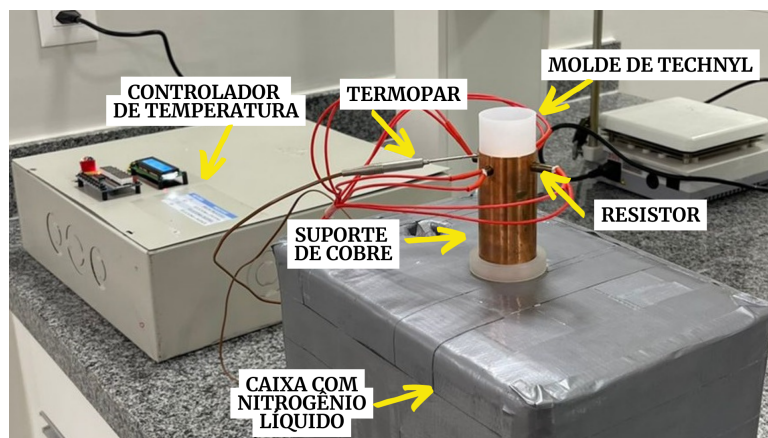


Figura 3.3: Montagem do freeze casting no laboratório. Fonte: Autor

Os quatro resistores funcionam através do controlador de temperatura para manter constante a temperatura desejada no topo da haste de cobre. Uma vez atingida a temperatura escolhida, essas resistências são ligadas de forma a não mais permitir que a temperatura caia devido a influência do nitrogênio. A temperatura no topo da haste de cobre pode ser acompanhada através de um visor eletrônico acoplado ao controlador de temperatura, esses dados são coletados por meio de um termopar inserido no suporte de cobre.

A fim de se analisar posteriormente o efeito da temperatura de congelamento na estrutura da membranas, o freeze casting é realizado em três temperaturas distintas, sendo elas: $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para cada temperatura foram produzidas duas amostras, totalizando 6 amostras. Nota-se que o tempo de congelamento, varia a depender da temperatura de solidificação do freeze casting como pode ser observado na tabela a seguir:

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Amostra	Tempo de solidificação
-130	1	5'21"
	2	5'09"
-150	1	4'11"
	2	4'36"
-170	1	4'09"
	2	3'05"

Tabela 3.3: Tempo de solidificação das amostras de acordo com a temperatura.

Além disso, é possível acompanhar em detalhes o processo de solidificação de uma das amostras de GO durante o freeze casting na sequência de imagens contida na figura 3.4 a seguir.

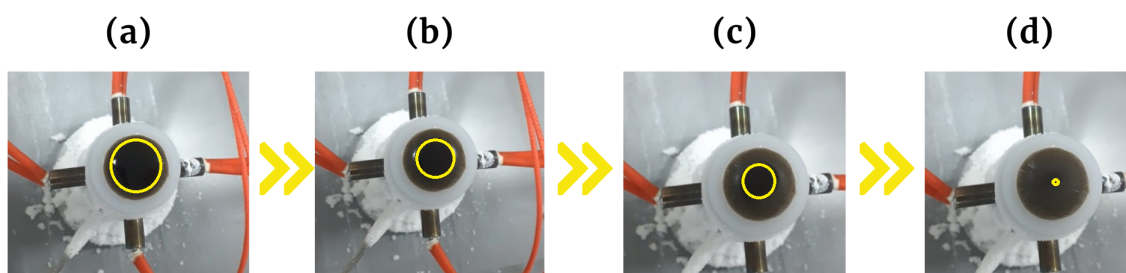


Figura 3.4: Amostra de GO durante o freeze casting. (a) Início da solidificação superficial \approx 280s. (b) Etapa intermediária \approx 290s. (c) Etapa intermediária \approx 300s. (d) Solidificação completa \approx 310s. Fonte: Autor

A primeira imagem 3.4 (a) marca o início do processo de solidificação, aproximadamente 280s após o início do freeze casting. As imagens (b) e (c) mostram momentos intermediários que ocorreram entre 290s e 300s aproximadamente. Já a imagem (d) mostra a amostra completamente solidificada e ocorreu cerca de 310s após a origem do freeze casting.

Após finalizada a etapa de solidificação do freeze casting, as amostras foram colocadas na bandeja da liofilizadora, que foi previamente resfriada em nitrogênio líquido, para seguir para a próxima etapa. Isso pode ser observado na imagem 3.5 a seguir.

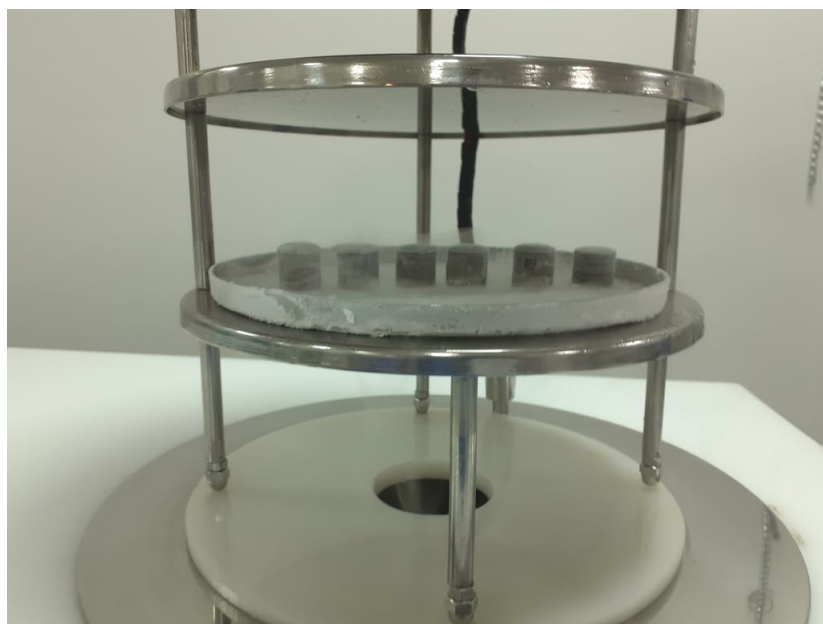


Figura 3.5: Amostras com estrutura rígida e bem definida na liofilizadora após resfriamento da bandeja. Fonte: Autor

Liofilização

A etapa de sublimação, devido às propriedades físico-químicas do solvente da solução, água, foi realizada por meio de liofilização.

A liofilização consiste em um processo de desidratação, onde o líquido presente na amostra é removido por sublimação. Sua principal vantagem sobre a desidratação convencional, feita por aquecimento, é a conservação das características, propriedades e estruturas físicas do produto. Nesse processo, somente o solvente é removido.

Para a realização do processo de liofilização, primeiramente a mostra passou pela etapa de solidificação do freeze casting, chegando a temperatura entre -130°C e -170°C . Feito isso, dentro da liofilizadora, a suspensão de GO passou por uma redução de pressão e elevação da temperatura até -110°C . Nesse estágio, o solvente (água) sublima. Restando apenas a estrutura porosa de óxido de grafeno.

A imagem 3.6 a seguir ilustra a liofilizadora utilizada nessa etapa. É o modelo LS3000 da marca Terroini.



Figura 3.6: Liofilizadora utilizada. Fonte: Autor.

Para a liofilização de qualquer produto, deve-se desenvolver um Protocolo de Liofilização. Esse protocolo varia a depender da composição e estrutura molecular da amostra. Para este caso em específico, utilizou-se as seguintes condições:

- Tempo do processo: 72h
- Temperatura: -110°C
- Pressão: $50 \mu\text{mHg}$

Tais condições foram estabelecidas tomando como base o trabalho de (WANG et al., 2018), que consistiam na produção de um aerogel de óxido de grafeno por freeze casting com uma estrutura radial e centro-simétrica. Além do histórico de liofilizações realizadas em outras amostras pela mesma liofilizadora no laboratório.

Membranas de GO/quitosana

Além das amostras de GO foram produzidas também membranas de GO e quitosana. Para isso, foi preparada uma solução aquosa de quitosana com 4% de ácido acético, esta foi combinada a suspensão de GO na proporção de 8:1.

Para o preparo da solução aquosa de quitosana, 0,4673g de quitosana foram diluídas em 32 ml de ácido acético 4% em agitação contínua por 15 minutos. Em seguida, a mistura passou por processo de sonicação por 10 minutos. A solução de GO também passou os mesmos 10 minutos na sonicação. Então, 10 ml da solução de GO (5,86 g/l) foi vertida na solução aquosa de ácido acético. Essa mistura foi colocada em agitação por 60 minutos, sendo aproximadamente 15 minutos a cerca de 30°C. Em seguida foi colocada em sonicação por 40 minutos. Por fim, a mistura é colocada em agitação por mais 60 minutos.

A figura 3.7 a seguir ilustra a mistura GO/quitosana durante o preparo no laboratório.



Figura 3.7: preparo GO/quitosana. Fonte: Autor.

Uma vez produzida a mistura GO/quitosana, foram realizados os mesmos processos de freeze casting e liofilização descritos anteriormente para a produção das amostras de GO.

As amostras de GO/quitosana, após finalizada a etapa de solidificação do freeze casting são mostradas na figura 3.8 a seguir.

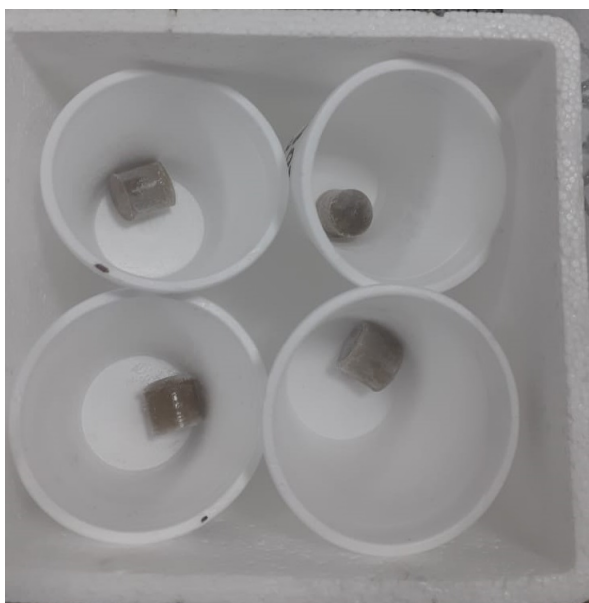


Figura 3.8: Amostras GO/quitosana após freeze casting. Fonte: Autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Difratometria de raios-x

Para a caracterização química do GO foi utilizada a difratometria de raio-x (DRX). Neste procedimento, é incidida radiação sobre a amostra, e captada a difração de raios-x . A finalidade é conseguir determinar, através do difratograma gerado, a identificação do GO e caracterização de sua estrutura.

O DRX foi feito utilizando-se o equipamento modelo **Shimadzu XRD-6000** que encontra-se no departamento de engenharia mecânica da Universidade de Brasília, operando a 40 kV e 20 mA com ângulo de varredura de 10° a 90°.



Figura 3.9: Equipamento DRX. Fonte: Autor.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Além disso, para a caracterização das amostras também foi empregado o método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que consiste em disparar um feixe de elétrons de forma contínua sobre a amostra, realizando uma varredura em sua superfície. Então, utiliza-se da interação entre os elétrons e a matéria para produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra. Através dessas imagens é possível realizar a análise da microestrutura da membrana, obtendo-se informações sobre a sua morfologia e arranjo de poros.

Para que seja possível a microscopia eletrônica de varredura nas amostras de GO, que não são condutoras, antes é necessário que elas passem por processo de metalização. Nesse caso foi realizado com ouro através da metalizadora modelo **Quorum Q 150R ES plus**, que se encontra no laboratório de geocronologia - Instituto de geociências da Universidade de Brasília.



Figura 3.10: Equipamento metalização. Fonte: Autor.

Uma vez feita a metalização, a microscopia foi realizada nas amostras utilizando-se o microscópio de varredura eletrônica modelo **Quanta 450** com voltagem entre 10 e 15kV, que também está localizado no laboratório de geocronologia da Universidade de Brasília.

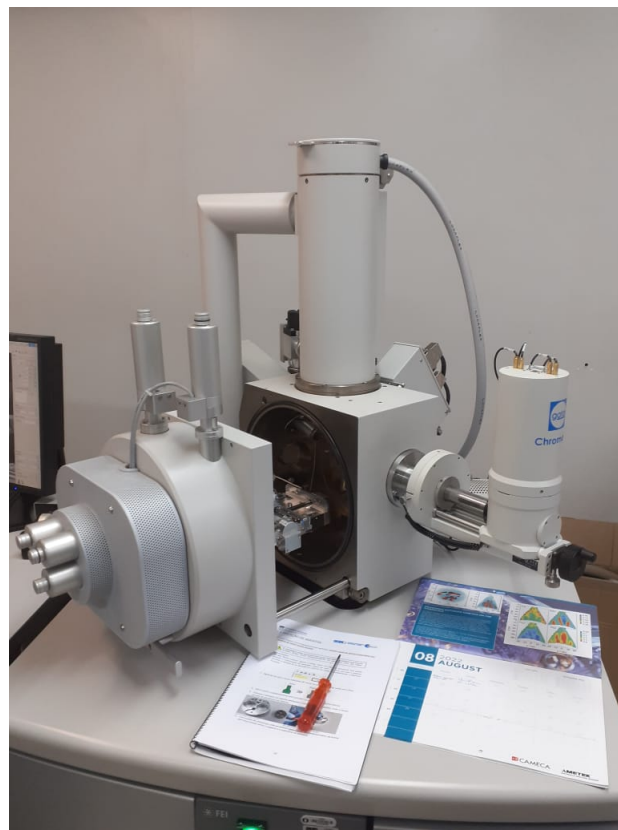


Figura 3.11: Microscópio de varredura eletrônica. Fonte: Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados resultados e levantadas discussões acerca da produção de membranas de GO realizada durante a etapa experimental deste trabalho.

4.1 AMOSTRAS OBTIDAS

Como descrito no capítulo anterior, foram produzidas por meio da técnica de freeze casting amostras de membranas de GO e amostras de membranas de GO/quitosana. Em ambos os casos foram geradas 6 amostras, sendo duas para cada temperatura de solidificação (-130°C , -150°C e -170°C).

Após o freeze casting, em ambas as situações, as amostras apresentaram boa integridade física, sem rachaduras ou trincas. Aparentaram também boa homogeneidade. Essas amostras, após a etapa de solidificação, são ilustradas nas imagens presentes no capítulo anterior. Figura 3.5, para as amostras de GO, e figura 4.3, para as amostras de GO/quitosana, onde é possível observa essas características.

Quando a solidificação, explorando melhor os dados da tabela 3.3, o gráfico a seguir, figura 4.1, evidencia que o aumento da temperatura de solidificação durante o freeze casting resultou em elevação do tempo de solidificação das amostras de GO.

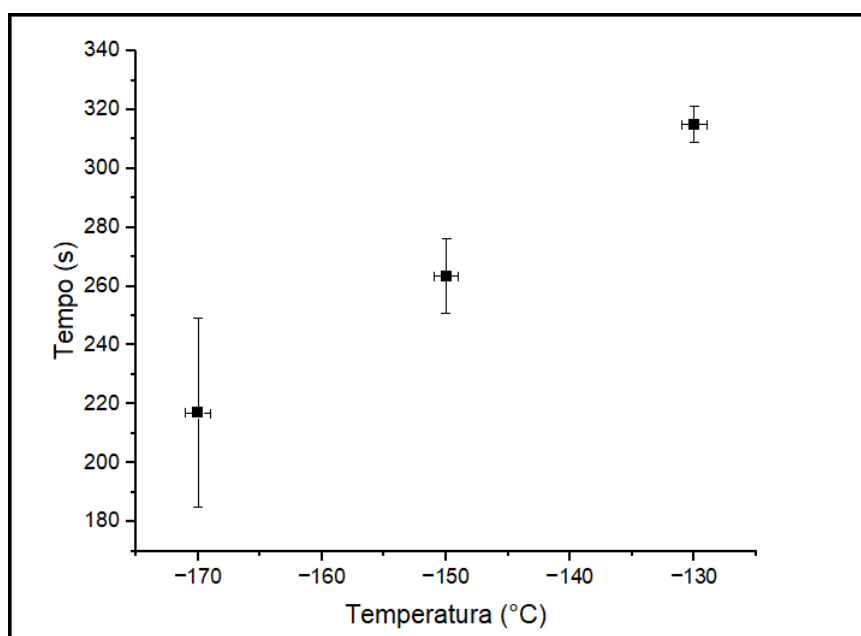


Figura 4.1: Gráfico Temperatura x Tempo de solidificação do GO. Fonte: Autor

É notável, ao analisar-se o gráfico da figura 4.1, que retrata o tempo de solidificação para

as amostras de GO, que este tempo é proporcional a temperatura de solidificação das amostras. Logo, à temperatura de -170°C , menor temperatura de solidificação, as amostras solidificaram-se mais rapidamente. Em seu trabalho, (WANG et al., 2018) realiza a fase de solidificação do freeze casting de diferentes formas, utilizando diferentes temperaturas. São realizados testes com nitrogênio líquido (-195°C), gelo seco (-78°C) e até mesmo um refrigerador (-24°C). Sendo este último, o caso onde se apresentou a taxa de congelamento mais lenta. Não por acaso, também é ele o teste onde se atinge a maior temperatura solidificação. Dito isto, a constatação a que se chega, que corrobora com a literatura, é a de que a temperatura influencia diretamente a taxa de solidificação da amostra.

Seguindo para a etapa de liofilização, após às 72h de processo as amostras obtidas de GO apresentavam aparência esponjosa e haviam perdido a homogeneidade de forma e sua aparência variava a depender da temperatura de solidificação utilizada no freeze casting. Além disso, as amostras eram pouco robustas e de difícil manuseio uma vez que não possuíam deformação elástica e portanto uma vez comprimidas não voltavam mais a sua forma original. As amostras de GO após finalizada a etapa de liofilização são mostradas na figura 4.2 a seguir.



Figura 4.2: Amostras GO após a liofilização. Fonte: Autor.

Já as amostras de GO/quitosana mantiveram sua homogeneidade de forma após a liofilização, as amostras ficaram mais robustas se comparadas às de GO, o que facilitou o manuseio. Além disso, elas possuíam uma característica elástica e até mesmo certa resistência mecânica a compressão. As amostras de GO/quitosana, após finalizada a etapa de liofilização são mostradas na figura 4.3 a seguir.

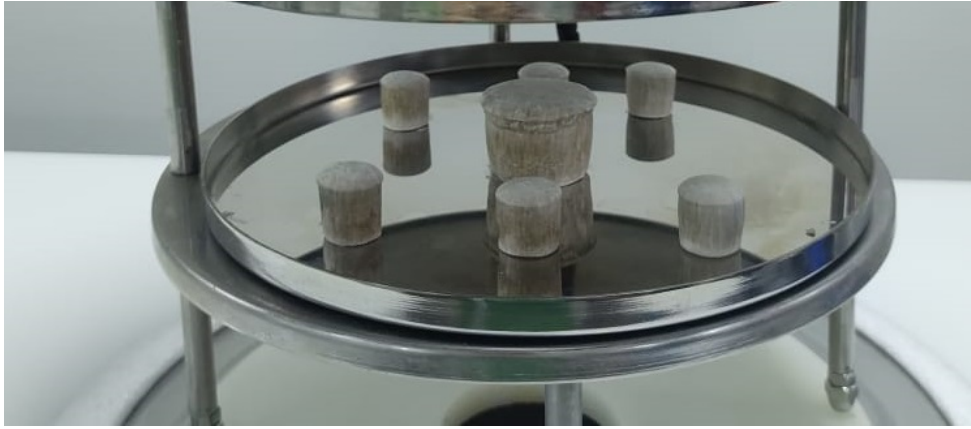


Figura 4.3: Amostras GO/quitosana após a liofilização. Fonte: Autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Como citado no capítulo anterior, para a caracterização das amostras foram utilizados os métodos de difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

4.2.1 DRX

Em teoria a espessura de uma lâmina de grafeno é de 0,335 nm. Porém, para o GO os átomos de grafeno estão ligados agora a grupos funcionais em ambos os lados da superfície. Então, isso leva a um aumento na espessura se comparado à grafite (Sun, Yang e Huang, 2011).

Os difratogramas obtidos por meio da análise de DRX para a grafite e para o óxido de grafeno são ilustrados nas imagens 4.4 e 4.5 a seguir.

O difratograma da grafite, retirado do trabalho de (Bradder et al., 2011). Figura 4.4.

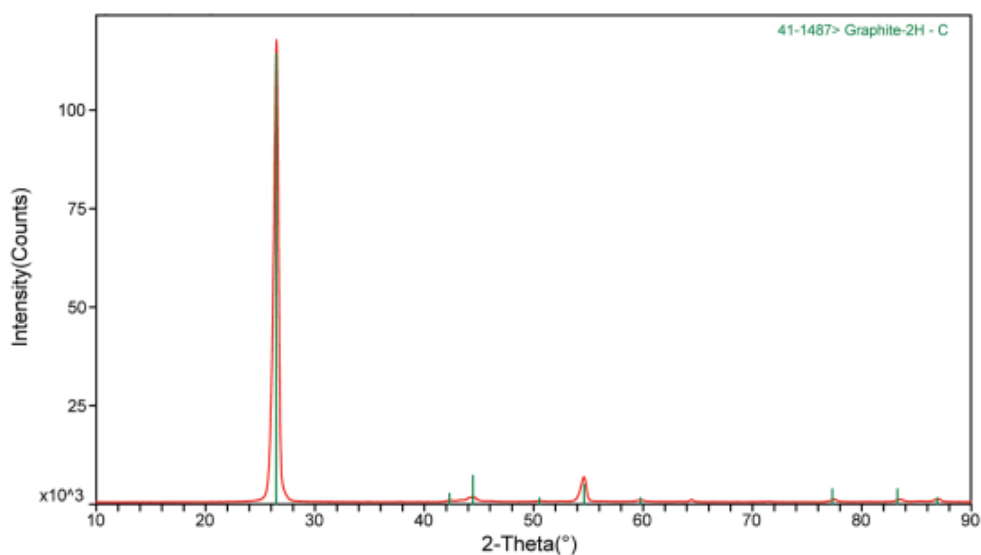


Figura 4.4: Difratograma grafite. Fonte:(Bradder et al., 2011)

E o difratograma do óxido de grafeno, obtido na análise de DRX descrita no capítulo anterior com o auxílio do software Origin. Figura 4.5.

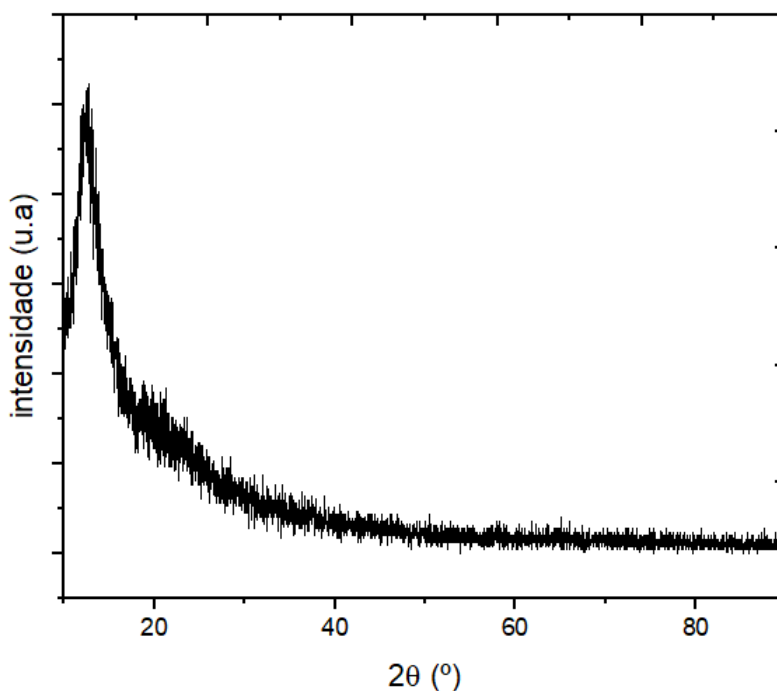


Figura 4.5: Difratograma GO. Fonte: Autor.

Com os dados obtidos a partir da difração de raio x é possível, ao se consultar a ficha cristalográfica JCPDS, estabelecer a composição química do material. Neste caso, segundo o difratograma apresentado na Figura 4.4, pode-se notar que a amostra é cristalina e apresenta picos característicos de grafite, de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS No. 41-1487) (LI et al., 2009).

No difratograma da grafite é possível observar-se a presença de um pico característico em $2\theta = 26,5^\circ$. Já no difratograma do GO, figura 4.5, percebe-se o desaparecimento deste pico e o surgimento de um novo pico em $2\theta = 11^\circ$.

A Lei de Bragg, Eq.4.1, traz a relação entre o comprimento de onda λ , o espaçamento interplanar d_{hkl} e o ângulo de difração θ para os quais tem-se uma interação de onda construtiva na difração.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$

Através da análise desta equação é possível perceber-se que uma diminuição no ângulo de difração significa um aumento no espaçamento interplanar. Logo, isso mostra que de fato existe um afastamento entre as camadas interplanares do material inicial (grafite) após sofrer oxidação (GO).

Ainda sobre a lei de Bragg, quando não satisfeita a interação entre as ondas gera interferência destrutiva, o que gera um feixe de baixa intensidade e resulta em ruídos no difratograma. Isso pode ser observado para o óxido de grafeno na figura 4.5, pois diferente da grafite ele é um material amorfo.

4.3 MEV

Na técnica de freeze casting unidirecional os cristais de gelo crescem de forma verticalmente alinhada. Isso ocorre devido ao fato de o gradiente de temperatura durante a etapa de solidificação ser unidirecional, da base ao topo da amostra (WANG et al., 2018). A figura 4.6 ilustra como ocorreria este processo. Como ocorre nucleação heterogênea, devido a presença de superfície, a formação dos cristais de gelo ocorre aleatoriamente em todo o fundo, e conseqüentemente os cristais de gelo crescem para cima em várias orientações distintas.

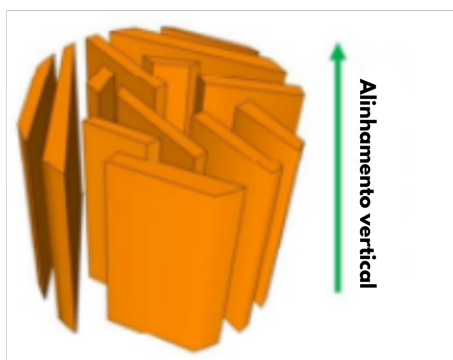


Figura 4.6: Ilustração do crescimento vertical dos cristais de gelo. Fonte:(WANG et al., 2018) adaptado.

Através da análise das imagens de microscopia eletrônica por varredura é possível observar-se este crescimento unidirecional vertical dos cristais de gelo, que posteriormente deram origem aos poros da amostra. Esses poros ficam evidentes nas amostras de GO e de GO/quitosana nas imagens 4.7 e 4.8, respectivamente, a seguir.

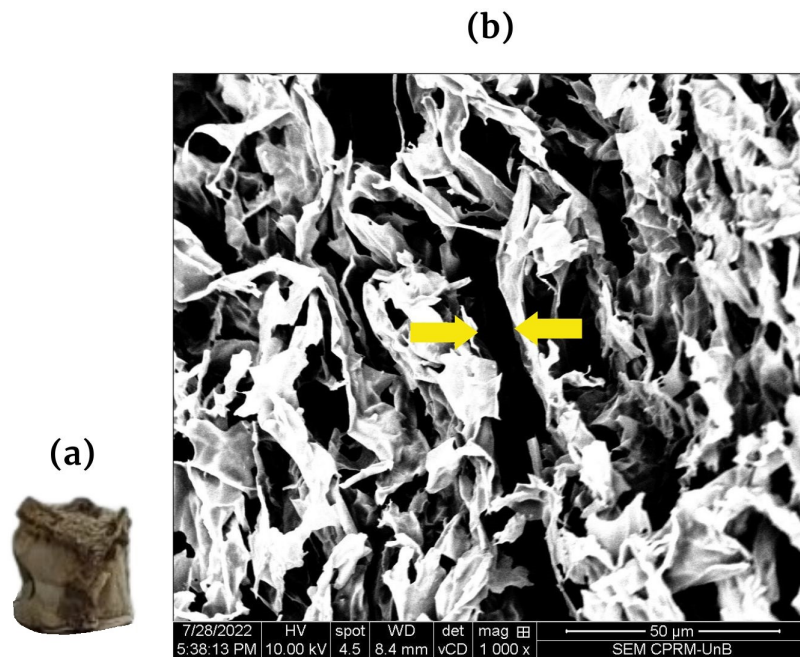


Figura 4.7: (a) Vista frontal da amostra de GO. (b) MEV vista vertical amostra de GO evidenciando os poros. Fonte: Autor

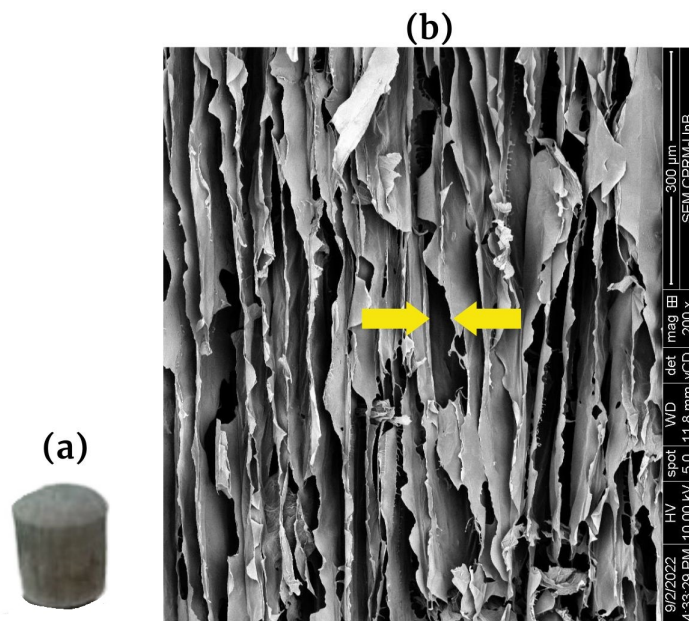


Figura 4.8: (a) Vista frontal da amostra de GO/quitosana. (b) MEV vista vertical amostra de GO/quitosana evidenciando os poros. Fonte: Autor

Além disso, ao analisar-se a amostra por meio de uma imagem com alta ampliação é possível observar-se as folhas de GO paralelas entre si. A figura 4.9, MEV com magnitude de 750x, mostra em detalhes o arranjo dessas folhas na amostra de GO/quitosana.

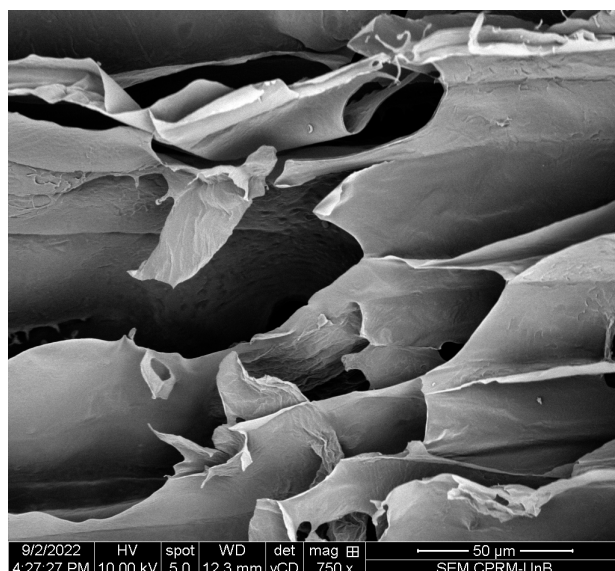


Figura 4.9: MEV vista horizontal GO/quitosana com magnitude de 750x, evidenciando as folhas de GO Fonte: Autor

Se observado com cuidado, é possível notar a existência de algumas fibrilas de GO torcidas ligando camadas paralelas de GO. Tais fibrilas são formadas devido as tensões irregulares promovidas durante a liofilização e são mostradas na figura 4.10 (WANG et al., 2018).

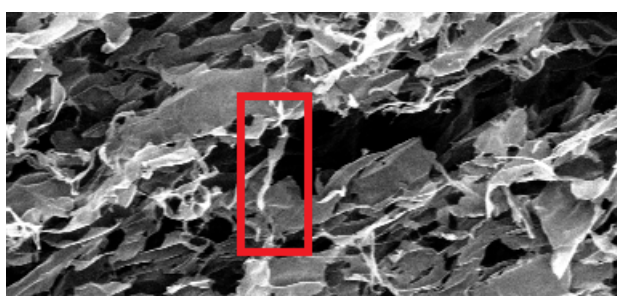


Figura 4.10: MEV evidenciando as fibrilas entre as camadas de GO Fonte: Autor

Efeitos do aditivo quitosana na estrutura da amostras

Quitosana e celulose têm sido descritos como excelentes agentes direcionadores de estrutura. No processo de produção das membranas de grafeno, esses biopolímeros agem diminuindo a interação entre o GO e o gelo, provavelmente devido à alta presença de grupos hidroxila em sua molécula. Sendo assim, esses aditivos interagem com o GO e com os cristais de gelo, o que resulta em diminuição da interação GO/gelo (AZEVEDO et al., 2007).

Para a produção das membranas, a quitosana é utilizada então como um direcionador de estruturas, uma vez que ao diminuir as interações entre o GO e os cristais de gelo durante o crescimento desses cristais no freeze casting proporciona uma membrana com paredes de GO mais uniformes. Isso fica claro na comparação entre as imagens de MEV das amostras de GO e GO/quitosana, figuras 4.7 e 4.8, respectivamente. Pois nas amostras que contém quitosana é mais evidente a estrutura de alinhamento de poros da membrana. Além disso, nas amostras de GO/quitosana não

se observa mais, por exemplo, a presença de fibrilas como nas amostras de GO, evidenciadas na imagem 4.10, cuja amostra continha apenas GO.

Efeito da variação da temperatura de solidificação do freeze casting nas amostras

Existe uma energia associada a transformação de fase. Essa energia (G) é conhecida como energia livre ou energia livre de Gibbs. Para que uma transformação de fase ocorra de forma espontânea a variação da energia livre (ΔG) deve assumir valor negativo, ou seja, $\Delta G < 0$.

A variação da energia livre é composta por duas partes. A primeira é a variação da energia livre entre as fases e está associada a energia livre de volume, ΔG_v . A segunda contribuição de energia vem da formação da interface entre as fases durante a transformação e está relacionada à energia livre de superfície, γ . Sendo assim, a expressão para a variação da energia livre para uma nucleação homogênea seria:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (4.2)$$

Onde r é o raio do núcleo esférico.

Existe um raio crítico (r^*) e um ΔG crítico (ΔG^*), que são valores para acima dos quais tem-se um núcleo estável. ΔG^* , energia livre de ativação, pode ser considerada uma barreira de energia para que o processo de nucleação aconteça. Como ΔG_v é uma função da temperatura, o raio crítico e o ΔG crítico que são função de ΔG_v também serão dependentes da temperatura. Através da equação 4.2 é possível obter-se as equações para r^* e ΔG^* , dadas a seguir:

$$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_f} \right) \left(\frac{1}{T_f - T} \right) \quad (4.3)$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3 T_f^2}{3\Delta H_f^2} \right) \frac{1}{(T_f - T)^2} \quad (4.4)$$

Onde T é a temperatura da transformação, T_f é a temperatura de solidificação em equilíbrio e H_f é o calor latente de fusão.

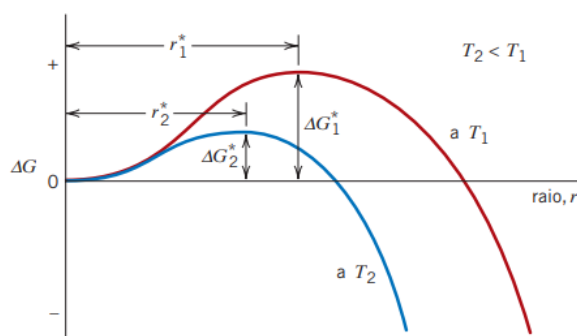


Figura 4.11: Gráfico energia livre em função do raio para duas temperaturas Fonte:(Callister, 2020)

Através da análise do gráfico na imagem 4.11, que traz a relação raio do núcleo (r) x variação da energia livre (ΔG) para duas temperaturas distintas é possível concluir-se que o aumento da temperatura resulta em aumento para r^* e ΔG^* . Logo, se a energia crítica para formação de novos núcleos é mais alta, então se torna mais difícil a formação desses núcleos e tem-se como consequência um menor número de núcleos estáveis sendo formados. O gráfico, contido na figura 4.12 mostra a relação do número de núcleos estáveis formados (n^*) em comparação com a temperatura.

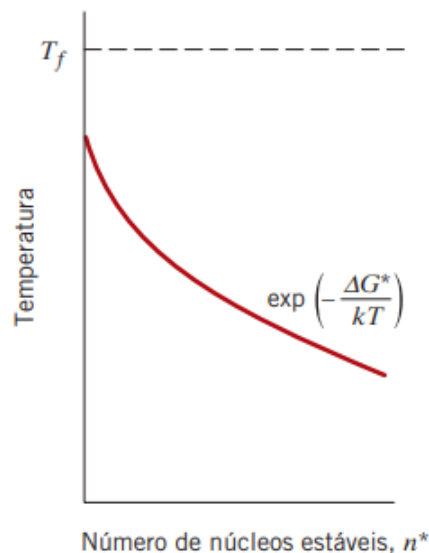


Figura 4.12: Gráfico número de núcleos estáveis e temperatura. Fonte:(Callister, 2020)

Como esses núcleos crescem até que as partículas da nova fase se encontrarem. Quanto mais núcleos estáveis formados, mais rapidamente eles se encontram durante a fase de crescimento, o que resulta em menor crescimento para esta situação.

Agora, tratando-se da nucleação que ocorre com a suspensão de GO durante o freeze casting. Segundo (WANG et al., 2018), a geometria e o tamanho dos poros são função dos formatos e tamanhos dos cristais de gelo que cresceram durante a etapa de solidificação do freeze casting. Sendo assim, dado que o tamanho do cristal de gelo que cresceu após a nucleação é o que determina o tamanho do poro após a sublimação do gelo (liofilização), se esse cristal cresce pouco, os poros originados por ele serão consequentemente menores. Logo, temperaturas mais baixas no freeze casting corroboram para a formação de quantidade maior de núcleos estáveis, portanto menos espaço para o crescimento dos cristais de gelo, resultando em poros mais estreitos.

Isso pode ser observado a partir da análise das imagens de MEV feitas nas amostras de GO/- quitosana para as temperaturas de -130°C , -150°C e -170°C a seguir na figura 4.13. É possível notar que quanto menor a temperatura, menor a distância entre as paredes de GO, pois os cristais de gelo que originam os poros são menores.

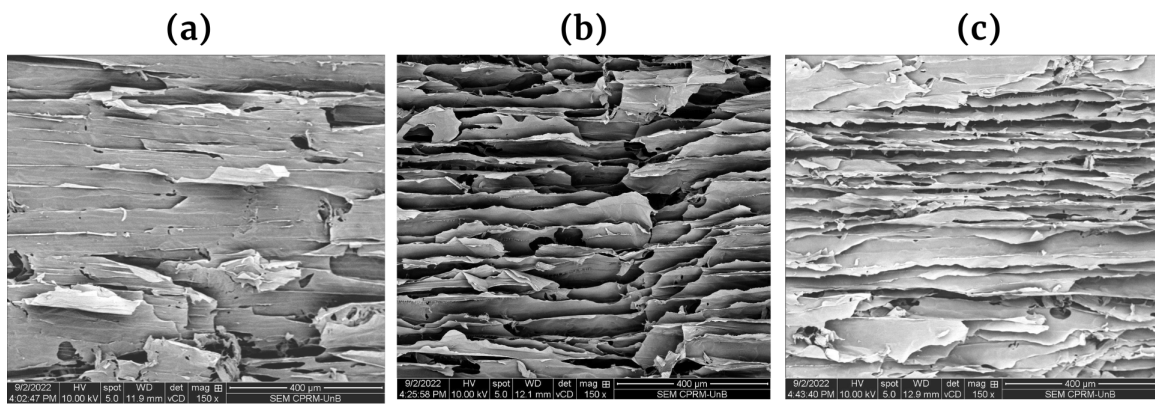


Figura 4.13: MEV amostras de GO/quitosana - Vista horizontal x150 (a) -130°C.(b) - 150°C.(c) -170°C. Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno/quitosana foram produzidas através do método de freeze casting. A técnica mostrou-se eficaz uma vez que possibilitou a produção de amostras com boa integridade e homogeneidade física. Através da produção e posterior análise dessas membranas, foi possível identificar características como a microestrutura e composição química das amostras.

A diminuição da taxa de resfriamento das amostras durante o freeze casting resulta em membranas com poros maiores, levando a aumento da distância entre as paredes de GO na membrana. O que fica evidente nas imagens comparativas de microscopia eletrônica para as três temperaturas analisadas (-130°C , -150°C e -170°C).

Além disso, o uso da quitosana como aditivo também demonstrou influenciar a estrutura das amostras, gerando membranas com estrutura de poros mais alinhadas se comparada a das amostras sem o aditivo.

Quanto à identificação química da amostra de GO, foi possível identificar por meio da análise de DRX que o processo de oxidação do grafeno para produzir o GO provoca mudança significativa em sua microestrutura. É constatado através de uma análise da lei de Bragg e do ângulo de difração que há afastamento entre as camadas interplanares do material. Ademais, foi possível identificar que o GO, diferentemente do grafeno, é um material amorfo.

Sendo assim, foi possível constatar que apesar de o desenvolvimento de pesquisa sobre membranas de óxido de grafeno ter aumentado perceptivelmente nos últimos 10 anos, e ter havido muitos avanços nesse período, ainda existe a expectativa de desenvolvimento de novas tecnologias nesta área, e por isso, há razão para desenvolver-se pesquisa nesse assunto. Conclui-se ainda que a técnica de freeze casting devido ao baixo custo e impacto ambiental, controle da porosidade e produção de material poroso com boa integridade e estrutura bem definida mostra-se como uma excelente alternativa para a produção deste tipo de membrana, que se apresenta como uma opção viável diante da ineficiência no emprego de outros tipos de membrana, como o modelo de membranas poliméricas consolidado atualmente, para as mais diversas aplicações.

6 TRABALHOS FUTUROS

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram levantados questionamentos e possibilidades para novos estudos. Sendo assim, a seguir são listadas propostas que poderão ser realizadas em trabalhos futuros acerca do assunto:

- Análise de microtomografia computadorizada (microCT) das amostras;
- Freeze casting bi-direcional para produção das membranas;
- Teste de outros aditivos ao GO, além da quitosana;
- Variação da proporção de quitosana nas amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, D. C. B. Estudo e aplicações de nanomateriais multifuncionais: Propriedades de transporte de nanotubos de titanato e novos materiais baseados em Óxido de grafeno. *Universidade Federal de Minas Gerais, MG*, p. 1–127, 2013.
- AN, D.; YANG, L.; WANG, T.-J.; ; LIU, B. Separation performance of graphene oxide membrane in aqueous solution. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 55, p. 4803–4810, 2016.
- ARAKI, K.; HALLORAN, J. W. Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, p. 1108–1114, 2005.
- AZEVEDO, V.; CHAVES, S.; BEZERRA, D.; FOOK, M. L.; COSTA, A. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista eletrônica de Materiais e processos*, v. 2, n. 3, p. 27–34, 2007.
- BERNARDINI, G. F. Estudo bibliométrico sobre os processos de separação por membranas no brasil. *Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC*, p. 51, 2021.
- BRADDER, P.; LING, S. K.; WANG, S.; LIU, S. Dye adsorption on layered graphite oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 56, n. 1, p. 138–141, 2011.
- BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 149, p. 249–259, 1859.
- CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução, 10ª edição. *Rio de Janeiro: LTC*, 2020.
- DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, v. 10, p. 155–169, 2008.
- DEVILLE, S.; SAIZ, E.; NALLA, R. K.; TOMSIA, A. P. Freezing as a path to build complex composites. *Science*, v. 311, p. 515–518, 2006.
- DIKIN, D. A.; STANKOVICH, S.; ZIMNEY, E. J.; PINER, R. D.; DOMMETT, G. H. B.; EVMENENKO, G.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, p. 457–460, 2007.
- DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, p. 228–240, 2010.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p. 183–191, 2007.
- GRANDVIEWRESEARCH. Membrane separation technology market size, share trends analysis report by technology (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration), by application, by region, and segment forecasts, 2020-2027grand view research. *GRAND VIEW RESEARCH*, 2020.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. *Editora E-papers*, p. 180p, 2006.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, p. 1339–1339, 1958.

- JIA, F.; XIAO, X.; NASHALIAN, A.; SHEN, S.; YANG, L.; HAN, Z.; QU, H.; WANG, T.; YE, Z.; ZHU, Z. et al. Advances in graphene oxide membranes for water treatment. *Nano Research*, Springer, v. 15, n. 7, p. 6636–6654, 2022.
- JOSHI, R.; ALWARAPPANB, S.; YOSHIMURAC, M.; SAHAJWALLAA, V.; NISHINA, Y. Graphene oxide: the new membrane material. *Applied Materials Today*, v. 1, p. 1–12, 2015.
- KIM, H. W.; YOON, H. W.; YOON, S.-M.; PARK, H. B. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes. *Science*, v. 342, p. 91–95, 2013.
- LARROSA, A. O. Produção de membranas de óxido de grafeno usando freeze casting para captura de micropoluentes. *Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF*, p. 72, 2021.
- LEE, A.; ELAM, J.; DARLING, S. Membrane materials for water purification: Design, development, and application. *Environmental Science: Water Research Technology*, v. 2, p. 17–42, 2016.
- LI, H.; ZHU, Y.; MAO, Z.; GU, J.; ZHANG, J.; QIAN, Y. Synthesis and characterization of carbon fibrils formed by stacking graphite sheets of nanometer thickness. *Carbon*, Elsevier, v. 47, n. 1, p. 328–330, 2009.
- MA, J.; PING, D.; DONG, X. Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review. *Membranes*, v. 7, p. 52, 2017.
- MARÇAL, R. L. S. B.; LOURO, L. H. L. Freeze casting: uma alternativa moderna ao processamento cerâmico. *REVISTA MILITAR DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA*, v. 33, p. 28–32, 2016.
- MI, X.; HUANG, G.; XIE, W.; WANG, W.; LIU, Y.; GAO, J. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for cu²⁺ ions. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 13, p. 4856–4864, 2012.
- MORITZ, T.; RICHTER, H. J. Ceramic bodies with complex geometries and ceramic shells by freeze casting using ice as mold material. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, p. 2394–2398, 2006.
- ROBINSON, J. T.; ZALALUTDINOV, M.; BALDWIN, J. W.; SNOW, E. S.; WEI, Z.; SHEEHAN, P.; HOUSTON, B. H. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices. *Nano letters*, v. 8, p. 3441–3445, 2008.
- SHEN, J.; LIU, G.; HUANG, K.; JIN, W.; LEE, K.-R.; XU, N. Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient co₂ capture. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 127, n. 2, p. 588–592, 2015.
- SOFIE, S. W.; DOGAN, F. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, p. 1459–1464, 2001.
- STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, v. 31, p. 1481–1487, 1898.
- SUN, H.; YANG, Y.; HUANG, Q. Preparation and structural variation of graphite oxide and graphene oxide. *Integrated Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 128, p. 163–170, 2011.
- SUN, M.; LI, J. Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications. *Nano Today*, v. 20, p. 121–137, 2018.
- WANG, C.; CHEN, X.; WANG, B.; HUANG, M.; WANG, B.; JIANG, Y.; ; RUOFF, R. S. Freeze-casting produces a graphene oxide aerogel with a radial and centrosymmetric structure. *ACS Nano*, v. 12, p. 5816–5825, 2018.

YANG, T.; LIN, H.; LOH, K. P.; JIA, B. Fundamental transport mechanisms and advancements of graphene oxide membranes for molecular separation. *Chemistry of Materials*, v. 31, p. 1829–1846, 2019.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono. *Quim. Nova*, v. 36, p. 1533–1539, 2013.