

PROJETO DE GRADUAÇÃO

Produção de membranas de óxido de grafeno
usando *freeze casting* para captura de
micropoluentes

Por,

Augusto Oliveira Larrosa

Brasília, 16 de novembro de 2021

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

Produção de membranas de óxido de grafeno usando *freeze casting* para captura de micropoluentes

Por,

Augusto Oliveira Larrosa

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Mecânico

Banca Examinadora

Prof. Alysson Martins Almeida Silva, Dr. UnB/ENM _____

Prof. Daniel Monteiro Rosa, Dr. UnB/ENM _____

Prof. Edson Paulo da Silva, Dr. UnB/ENM _____

Brasília 16 de novembro de 2021

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente à minha família, meus pais Carlos Gonzalo e Kellen por toda a dedicação, apoio e exemplo que me deram por toda a vida. Ao meu irmão Álvaro, pelo suporte, amizade e companheirismo.

Aos meus amigos próximos por todo o companheirismo e amizade em bons e maus momentos, todas as experiências vividas e aprendizados decorrentes de tudo o que passamos.

Ao Prof. Dr. Alysson, pela oportunidade me dada em trabalhar em sua linha de pesquisa. Gostaria de agradecer, principalmente, pela sua disponibilidade, paciência, orientação e disposição de sempre me ajudar quando eu precisava.

Aos meus colegas de graduação por serem prestativos, pelo seu companheirismo e disposição em me ajudar a chegar onde estou, o que tenho certeza que não seria possível de se fazer sozinho.

Aos professores do Departamento de Engenharia Mecânica por todo o conhecimento passado e a formação rigorosa que me exigiram grande dedicação e esforço e me trouxeram até este momento.

Às empresas em que eu estagiei por todo o aprendizado prático e contribuição para a minha formação em engenharia mecânica.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que contribuíram de alguma forma para minha formação tanto no âmbito profissional quanto no pessoal e se sentem orgulhosos ou felizes com esta conquista.

Resumo

Tem havido crescente interesse em lidar com a questão da captura de micropoluentes em meios aquosos por conta dos danos que estes causam ao ser humano e ao meio ambiente. A captura de micropoluentes por membrana se destaca entre os processos desenvolvidos para resolver esse problema. E as membranas de óxido de grafeno apresentam excelente desempenho de separação para diferentes substâncias em meio aquoso. Relacionado à isto, o presente trabalho têm como objetivos produzir membranas de óxido de grafeno pelo processo de *freeze casting* para captura de micropoluentes em meios aquosos e fazer uma revisão de membranas de óxido de grafeno abarcando seus principais métodos de fabricação e aplicações. Este é, portanto, um trabalho experimental e de revisão. O óxido de grafeno utilizado para a produção das membranas foi obtido por meio da esfoliação em ultrassom de alta potência do óxido de grafite obtido pelo método de Hummers-Offeman, que é o mais largamente utilizado. Já a produção das membranas foi realizada por meio da técnica de *freeze casting*, pois esta é de execução relativamente simples e permite um certo controle sobre a morfologia da microestrutura porosa, já que é de conhecimento a direção de crescimento dos cristais. Fez-se uso de todas as etapas da técnica como preparação da suspensão, solidificação da suspensão, sublimação do solvente por meio de um processo de liofilização, porém não utilizou-se da etapa de sinterização, que é utilizada para a consolidação do corpo verde. Conseguiu-se produzir membranas até a etapa de solidificação da suspensão da técnica de *freeze casting* e realizou-se a etapa de liofilização com parâmetros que não foram capazes de sublimar completamente o solvente. Percebeu-se que o óxido de grafeno diminui significativamente o ponto de solidificação da água e que a velocidade de solidificação da solução de óxido de grafeno é baixa. Pôde-se perceber, a partir das amostras obtidas e dos trabalhos analisados na revisão bibliográfica, que o óxido de grafeno possui propriedades interessantes para este tipo de aplicação. Notou-se, também, o relativo baixo número de estudos acerca da produção de membranas de óxido de grafeno por *freeze casting*.

Palavras-chaves: membranas, óxido de grafeno, *freeze casting*, microestrutura

Abstract

There has been growing interest in dealing with the issue of capturing micropollutants in aqueous media due to the damage they cause to humans and the environment. The capture of micropollutants by membrane stands out among the processes developed to solve this problem. And graphene oxide membranes have excellent separation performance for different substances in aqueous media. Related to this, the present work aims to produce graphene oxide membranes by the freeze casting process to capture micropollutants in aqueous media and to review graphene oxide membranes covering its main manufacturing methods and applications . This is, therefore, an experimental and review work. The graphene oxide used for the production of the membranes was obtained by means of high-power ultrasound exfoliation of graphite oxide obtained by the Hummers-Offeman method, which is the most widely used. The production of membranes was carried out using the *freeze casting* technique, as this is relatively simple to perform and allows a certain control over the morphology of the porous microstructure, since the direction of growth of the crystals is known. All stages of the technique were used, such as suspension preparation, suspension solidification, solvent sublimation through a lyophilization process, but the sintering step, which is used for the consolidation of the green body, was not used. It was possible to produce membranes until the suspension solidification step using the freeze casting technique and the freeze-drying step was carried out with parameters that were not able to completely sublime the solvent. It was noticed that graphene oxide significantly lowers the solidification point of water and that the solidification rate of the graphene oxide solution is low. It could be seen, from the samples obtained and the works analyzed in the literature review, that graphene oxide has interesting properties for this type of application. It was also noted the relatively low number of studies on the production of graphene oxide membranes by freeze casting.

Key-words: membranes, graphene oxide, itsshape freeze casting, microstructure

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema do processo de separação por membranas [7].	4
Figura 2 – Ilustração de classificações de membranas [9].	5
Figura 3 – Espectro de filtração por membranas. Adaptado de Lee et al. [8].	6
Figura 4 – Preparação de sílica em pó pelo método sol-gel. Adaptado de Fard et al. [13].	12
Figura 5 – Diagrama do método de cristalização in-situ para síntese de membranas zeolíticas. Adaptado de Fard et al. [13].	14
Figura 6 – Três métodos típicos para fabricação de membranas compostas: (a) método de mistura física; (b) método sol-gel e: (c) método de infiltração. Adaptado de Ismail et al. [12].	16
Figura 7 – Mecanismo de remoção de micropoluentes (MPO) com membranas (a) Exclusão por tamanho; (b) Interação hidrofóbica; (c) Repulsão eletrostática; e (d) Adsorção. Adaptado de Ojajuni et al. [1].	19
Figura 8 – Imagens por microscopia eletrônica de transmissão. Em amarelo zonas gráficas, em azul defeitos e em vermelho grupos funcionais:(a) Grafeno; (b) Óxido de Grafeno e; (c) r-OG. Barra de escala: 2 nm [19].	20
Figura 9 – Modelos antigos de estrutura do OG [22].	22
Figura 10 – Modelo de Lerf-Klinowski para a estrutura do OG [22].	23
Figura 11 – Mecanismo de filtração das membranas de óxido de grafeno (OG) (A) Água, íons e moléculas, que são menores do que o espaço vazio entre nanofolhas empilhadas permeiam pela membrana OG; (B) O tamanho dos nanocanais pode ser ajustado para diferentes processos de separação; e (C) Diferentes métodos de síntese de membranas OG. Adaptado de Lee et al. [8].	24
Figura 12 – Diagramas esquemáticos da preparação de membranas baseadas em OG através de diferentes abordagens: (a) técnica de auto-montagem assistida por filtração e auto-montagem assistida por evaporação; (b) técnica PASA; (c) técnica modificada de <i>spin-coating</i> ; (d) Montagem LbL via interação eletrostática; (e) técnica de evaporação por pulverização. Adaptado de Ma et al. [25].	26

Figura 13 – Etapas da técnica de <i>freeze casting</i> : (a) Preparação da suspensão; (b) Solidificação da suspensão; (c) Sublimação e (d) Sinterização. Adaptado de Deville [32].	36
Figura 14 – As três morfologias possíveis com a variação da velocidade de solidificação: a) Frente plana com todas as partículas sendo empurradas; b) Frente lamelar, modelam as partículas; c) Partículas aprisionadas. Adaptado de FreezeCasting.net [34].	38
Figura 15 – Morfologia dos poros de amostras produzidas por <i>freeze casting</i> , quando se utiliza a) Partículas pequenas e b) Partículas grandes. Adaptado de Deville [32].	40
Figura 16 – Diferentes microestruturas encontradas em materiais produzidos a partir da técnica de <i>freeze casting</i> Adaptado de Santos et al. [37].	41
Figura 17 – Etapas da sinterização:(a) Partículas livres; (b) Inicial; (c) Intermediária e (d) Final. Adaptado de Lee & Rainforth [39].	43
Figura 18 – Mecanismos de sinterização:(a) Sinterização por densificação; (b) Sinterização por <i>coarsening</i> . Adaptado de Barsoum [38].	44
Figura 19 – Organograma com as etapas referentes à metodologia de produção do óxido de grafite.	46
Figura 20 – Representação esquemática da montagem utilizada na fabricação das amostras pela técnica de <i>freeze casting</i>	48
Figura 21 – Amostras obtidas após a etapa de solidificação.	48
Figura 22 – Exemplo de um liofilizador com componentes principais identificados.	49
Figura 23 – Amostras obtidas antes da realização da liofilização.	52
Figura 24 – Amostras obtidas após a etapa de liofilização com as condições adotadas inicialmente.	53

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contextualização e Motivação	1
1.2	Objetivos	2
1.2.1	Objetivo Geral	2
1.2.2	Objetivos Específicos	2
1.3	Diretrizes Metodológicas	2
1.4	Estrutura do Trabalho	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Membranas	4
2.2	Principais Métodos de Fabricação de Membranas Inorgânicas	7
2.2.1	Deposição de Vapor Químico	8
2.2.2	Membranas de Camada Fina Metálica (Filme Metálico)	9
2.2.3	Preparação de Membranas Cerâmicas	10
2.2.4	Preparação de Membranas de Sílica	11
2.2.5	Preparação de Membranas Zeolíticas	13
2.2.6	Preparação de Membranas Compostas/ Membranas de Matriz Mista	15
2.3	Captura de Micropoluentes com Membranas	16
2.4	Óxido de Grafeno	19
2.4.1	Síntese do Óxido de Grafeno	21
2.4.2	Estrutura do Óxido de Grafeno	21
2.5	Membranas de Óxido de Grafeno	23
2.5.1	Tipos de Membranas de Óxido de Grafeno	25
2.6	Métodos de Fabricação de Membranas de Óxido de Grafeno	25
2.6.1	Método Assistido por Filtração	26
2.6.2	Método assistido por fundição/revestimento	27
2.6.3	Método de montagem camada por camada	28
2.6.4	Outros métodos	28
2.7	Aplicações de Membranas de Óxido de Grafeno	29
2.7.1	Tratamento de Gases	30

2.7.2	Tratamento de Água	30
2.7.2.1	Filtração e Purificação de Água	30
2.7.2.2	Adsorção de Contaminantes Aquosos	31
2.7.2.3	Descontaminação Catalítica de Água	32
2.7.3	Dessalinização de Água do Mar	32
2.7.4	Antibacteriano	33
2.7.5	Membrana de Célula de Combustível	34
2.7.6	Membrana Íon-Seletiva para Baterias de Próxima Geração	35
2.7.7	Desidratação	35
2.8	<i>Freeze Casting</i>	36
2.8.1	Preparação da suspensão	37
2.8.2	Solidificação	37
2.8.3	Sublimação	41
2.8.4	Sinterização	42
	3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Processos de Fabricação das Amostras	45
3.1.1	Preparação da solução de óxido de grafite	45
3.1.2	Técnica de <i>freeze casting</i>	47
3.1.2.1	Liofilização	48
	4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1	Amostras Obtidas	51
	5 CONCLUSÃO	55
	6 TRABALHOS FUTUROS	57
6.1	Liofilização	57
6.2	Caracterização das amostras	57
6.2.1	Princípio de Arquimedes	57
6.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	58
6.2.3	Difração de raios X (DRX)	59
6.2.4	Ensaio de resistência à compressão	59
	Referências	60

1 Introdução

1.1 Contextualização e Motivação

Tem sido crescente o interesse em lidar com a questão da captura de micropoluentes em meios aquosos. Tal interesse surge devido, principalmente, a estes micropoluentes causarem grandes danos para a saúde do ser humano e do meio ambiente [1]. Como agravante geral, tem-se o fato de que tais micropoluentes estão presentes em diversos produtos utilizados, tanto no meio industrial quanto no residencial. Já no cenário brasileiro, ainda há o fato de que mais de 100 milhões de habitantes não têm acesso a um sistema de esgoto, enquanto 16% da população não tem acesso a água tratada [2]. Dito isto, diversos processos foram desenvolvidos para resolver esse problema. Entre estes processos, a captura de micropoluentes por membrana tem conquistado grande espaço devido à sua alta adaptabilidade, ampla gama de seletividade, menor uso de produtos químicos e simplicidade de uso [1].

Pode-se definir uma membrana como uma barreira física que separa duas fases e restringe o fluxo de uma ou mais substâncias presentes nas fases, de maneira parcial ou completa, dependendo de suas propriedades físicas e/ou químicas [3]. Os mecanismos de separação ocorrem por adsorção, difusão e peneiramento molecular [3]. As membranas apresentam diversos tipos de morfologia e são classificadas como: densas ou porosas, de modo geral. Existem membranas compostas de materiais orgânicos, inorgânicos e híbridos [4].

Atualmente os materiais à base de grafeno, especialmente o óxido de grafeno (OG), vêm aparecendo como excelentes materiais para produção de membranas [5]. O óxido de grafeno é um material bidimensional composto por folhas de óxido de grafite. Há grande interesse no estudo do óxido de grafeno como um precursor para a produção química em larga escala de grafeno. Contudo, o óxido de grafeno não se resume a um mero precursor do grafeno, ele é um material com suas próprias características interessantes. A abundância de grupos funcionais químicos presentes nas camadas de OG faz deste material uma plataforma química altamente versátil para a criação de produtos à base de grafeno, como as já citadas membranas [6].

A membrana de óxido de grafeno formada por folhas de OG empilhadas exhibe

um excelente desempenho de separação para diferentes moléculas e íons em uma solução aquosa, isto se deve a formação de uma rede de canais de permeação para que a água migre entre as folhas. As folhas bidimensionais de óxido de grafeno oferecem estabilidade mecânica, propriedades físico-químicas ajustáveis e poros em escala nanométrica bem definidos, o que as tornam especialmente promissoras para aplicações como nanofiltração e dessalinização. Outra grande vantagem destas membranas é poderem ser produzidas de forma econômica em grande escala [5].

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral consiste em produzir membranas de óxido de grafeno pelo processo de *freeze casting* para captura de micropoluentes em meios aquosos, além de fazer uma revisão de membranas de óxido de grafeno abarcando seus principais métodos de fabricação e aplicações.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produção da solução de óxido de grafite a partir do método de Hummers e Offeman e posterior esfoliação das camadas de óxido de grafeno para a confecção das membranas;
- Produção das membranas de óxido de grafeno por *freeze casting*, passando pelas etapas de preparação da suspensão em meio aquoso, solidificação da suspensão e por fim a sublimação do solvente pelo processo de liofilização. Porém não faz-se a etapa de sinterização;
- Revisão bibliográfica sobre membranas de óxido de grafeno, tendo em vista o entendimento de seu funcionamento, suas vantagens e desvantagens, suas principais aplicações e métodos de fabricação.

1.3 Diretrizes Metodológicas

O presente trabalho é experimental e de revisão. As etapas experimentais tratam da produção de membranas de óxido de grafeno por *freeze casting*. Inicialmente, produziu-se a solução de óxido de grafite pelo método de Hummers-Offeman e, posteriormente, fez-se a esfoliação das camadas de óxido de grafeno em ultrassom de alta potência. Para a produção das amostras, utilizou-se do óxido de grafeno produzido e de todas as etapas da

técnica de *freeze casting* com exceção da etapa de sinterização. A etapa de sublimação da técnica foi realizada por meio de um processo de liofilização.

Já para a parte de revisão do trabalho, utilizou-se bases de dados disponíveis como aluno da Universidade de Brasília e buscou-se os artigos que fossem relevantes para o trabalho.

1.4 Estrutura do Trabalho

O trabalho divide-se em seis capítulos, sendo estes a introdução, já apresentada, revisão bibliográfica, materiais e métodos, resultados e discussões, conclusão e trabalhos futuros.

O capítulo de revisão bibliográfica serve como suporte teórico para as discussões realizadas no capítulo de resultados e discussões, além disto ele tem como função apresentar uma extensa revisão teórica acerca das membranas de óxido de grafeno, como estabelecido nos Objetivos do trabalho.

O capítulo de materiais e métodos, tem como objetivo apresentar a série de procedimentos experimentais realizados para a obtenção das amostras de membrana de óxido de grafeno produzidas.

O capítulo de resultados e discussões tem como função apresentar os resultados obtidos ao se produzir as amostras e fazer observações e inferências acerca do que foi obtido.

O capítulo de conclusão tem como função finalizar o raciocínio, juntamente com todas as ideias e fatos apresentados no decorrer deste trabalho.

Por último o capítulo de trabalhos futuros tem como objetivo apresentar etapas posteriores que poderão ser tomadas para se continuar os estudos apresentados neste trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Membranas

Uma membrana pode ser definida, de maneira geral, como uma barreira física que separa duas fases e restringe total ou parcialmente o fluxo de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases dependendo de suas propriedades físicas e/ou químicas [3]. A Fig.1 apresenta um esquema para o processo de separação por membranas. As espécies químicas que permeiam a membrana fazem parte do permeado e as que tem menos afinidade com esta e, portanto, não a permeiam, fazem parte do retido (retentado, não permeado ou concentrado) [3].

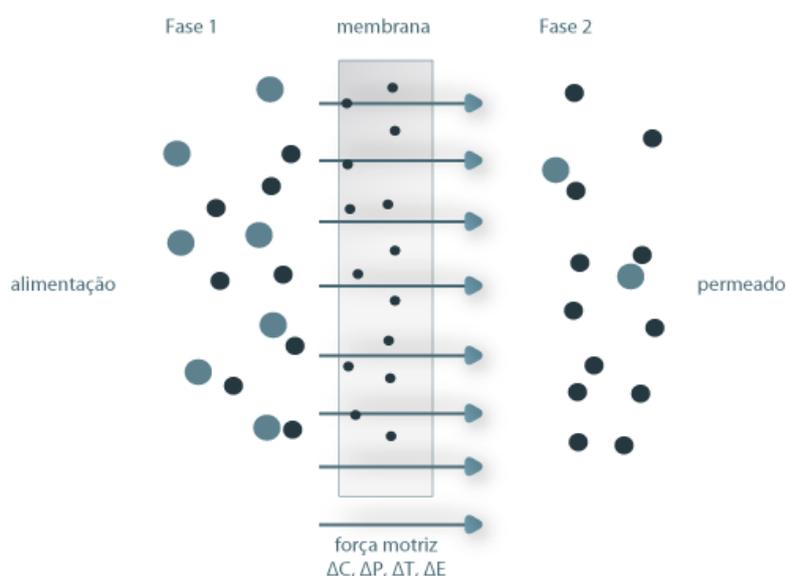


Figura 1 – Esquema do processo de separação por membranas [7].

Existem membranas de vários tipos de materiais sendo divididas em membranas orgânicas (e.g., polímeros), inorgânicas (e.g., cerâmicas, metais, óxido de grafeno, etc) e membranas híbridas orgânica-inorgânica (e.g., polímeros com partículas inorgânicas) [8]. As membranas apresentam diferentes morfologias para diferentes aplicações, de um modo geral são classificadas como: densas ou porosas. E os mecanismos de separação ocorrem por adsorção, difusão e peneiramento molecular. Membranas densas são aquelas

que tem como mecanismo de transporte a dissolução e difusão de substâncias através do material constituinte da membrana enquanto a seletividade de membranas porosas está diretamente associada à relação entre o tamanho das substâncias presentes na fase e o tamanho dos poros da membrana [9].

As membranas densas, bem como as porosas, podem ser classificadas como isotrópicas e anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas apresentam uma região superior muito fina ($\approx 1\mu m$) chamada de filme suportada em uma estrutura porosa. Se ambas as regiões da membrana são compostas do mesmo material, ela é do tipo anisotrópica integral, caso contrário ela é do tipo anisotrópica composta [3]. A Fig.2 ilustra as classificações de membranas apresentadas.



Figura 2 – Ilustração de classificações de membranas [9].

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos as suas propriedades de transporte. No caso de membranas porosas características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas os parâmetros importantes são as características físico-químicas envolvendo o material da membrana e as substâncias a serem separadas, e a espessura do filme. Enquanto para membranas compostas, as características do suporte também devem ser incluídas. Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva

são utilizadas como parâmetros característicos dos processos [3].

É necessário que haja uma força-motriz agindo sobre a membrana para que ocorra o transporte de uma espécie através desta. Os processos de separação com membrana utilizam como força motriz os gradientes de potencial químico, elétrico e de pressão hidrostática, que podem resultar em uma difusão de moléculas, uma migração de íons e uma convecção de massa, respectivamente. De acordo com a força motriz presente, os processos de separação por membranas podem ser classificados em: processos movidos por gradiente de pressão (ultra, micro e nanofiltração, osmose inversa, etc), processos movidos por gradiente de concentração (pervaporação, permeação de gases, diálise) e processos movidos pelo gradiente de potencial elétrico (eletrólise e eletrodialise) [10].

A Fig.3 apresenta a capacidade de filtração da água para vários tipos de processos de separação por membranas, baseados no tamanho das partículas a serem filtradas, presentes nas fases. Ressalta-se que todos os processos de separação mostrados são de membranas que tem como força-motriz o gradiente de pressão hidrostática.

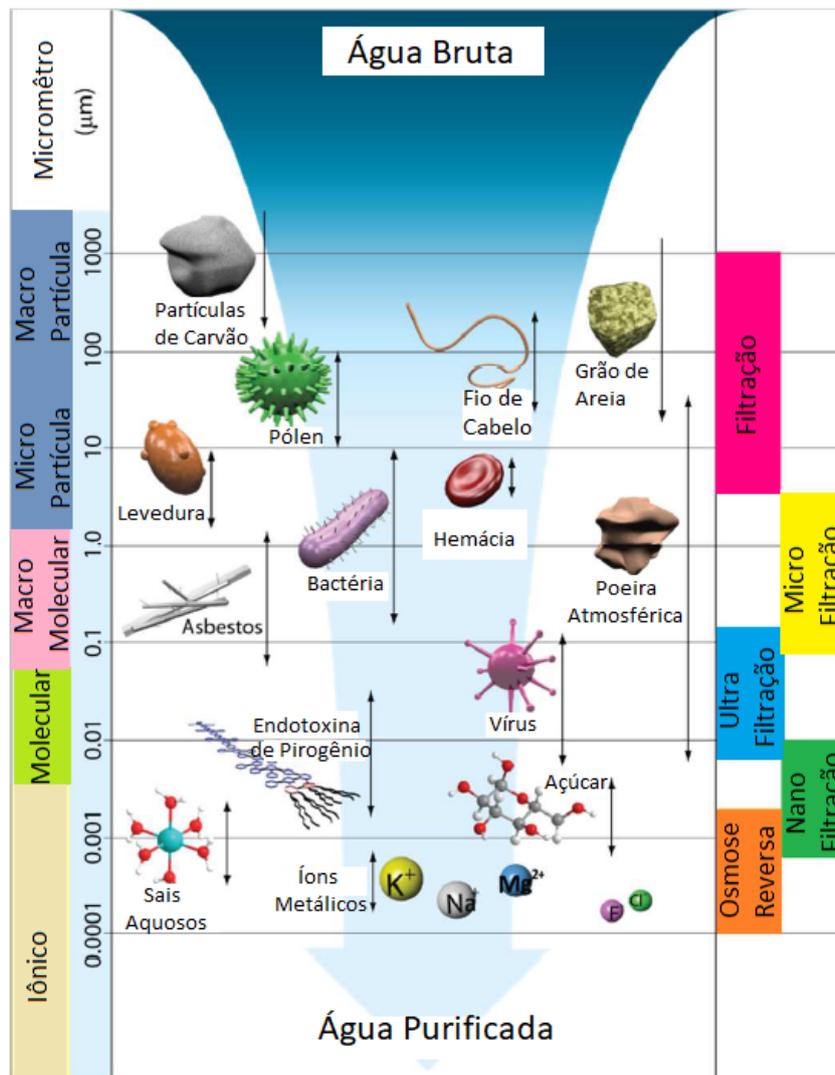


Figura 3 – Espectro de filtração por membranas. Adaptado de Lee et al. [8].

Membranas já são amplamente empregadas em vários processos, principalmente áreas em que se precise de alta seletividade como dessalinização de água, separação de misturas gasosas, alimentos processados e processos químicos, exercendo o papel de separar substâncias nesses processos [4]. Isto se deve à várias vantagens que elas possuem como: economia de energia, seletividade e simplicidade de operação e escalonamento.

2.2 Principais Métodos de Fabricação de Membranas Inorgânicas

A seleção adequada do material da membrana e o método de preparação dela são os fatores mais importantes para se alcançar um maior desempenho da membrana para atender aos requisitos de suas aplicações. Isto se deve ao fato dos métodos de preparação de membrana fornecerem estruturas de membrana, funções e propriedades de transporte significativamente diferentes. O valor comercial de uma membrana é determinado por suas propriedades de permeabilidade e seletividade [11]. As membranas podem ser fabricadas em formato de fibra oca *hollow fiber* ou enrolada em espiral. As membranas sintéticas são fabricadas em duas geometrias principais:

1. Folha plana: utilizada na construção de folha plana, disco, enrolado em espiral, placa, e módulos de quadro;
2. Cilíndrico: utilizado em módulos tubulares e capilares ou de fibra oca.

As membranas inorgânicas têm maior estabilidade química e térmica em comparação com membranas poliméricas, porém custos mais elevados que as membranas poliméricas [12].

A fabricação de membranas porosas inorgânicas pode ser efetuada por meio de vários métodos e a escolha entre estes depende do material desejado para a membrana e do tamanho dos poros. Uma vez que muitas membranas são compostas de várias camadas, diferentes métodos também podem ser usados para preparar o material do suporte e o filme de separação [12]. As técnicas principais de preparação e fabricação são as seguintes:

1. Extrusão;
2. Suspensão em pó;
3. Inclusão de sal fundido;
4. Separação de fases e lixiviação;
5. Gravura de trilha nuclear;
6. Deposição dinâmica;
7. Oxidação anódica;

8. Pirólise;
9. Dispersão de partículas/*slip casting*;
10. Deposição de filme fino.

Para a preparação de membranas comerciais, os métodos primários são a separação de fases e lixiviação, oxidação anódica, dispersão de partículas, dispersão de partículas/*slip casting* vazamento e pirólise [12].

Os métodos de pulverização catódica, evaporação térmica, fusão a arco, técnicas de fundição injetada e eletrodeposição estão sendo utilizados para a produção de membranas de novas ligas metálicas. No entanto, os métodos mais comuns de fabricação de ligas com estruturas variáveis e composições diversas são *melt-spinning* e *arc-melting* [12]. As membranas de liga nanocristalina são muito interessantes devido as suas altas resiliências à degradação. Emprega-se ligas metálicas principalmente devido as melhoras nas propriedades físicas em relação ao metal puro (por exemplo, resistência, durabilidade, resistência à degradação) ao mesmo tempo em que mantém uma microestrutura apropriada para os processos aos quais a membrana será empregada.

2.2.1 Deposição de Vapor Químico

A deposição de vapor químico (CVD) é um processo químico usado para produzir materiais sólidos com alta pureza e alto desempenho. A técnica de deposição de vapor químico (CVD) é usada para depositar finas camadas de óxido em suportes porosos. Nesse processo, os filmes desejados podem ser preparados em altas temperaturas evitando a secagem e calcinações necessárias na formação de película por outros métodos (precipitação por evaporação de solvente). A remoção de solventes ou produtos de condensação que acompanham a secagem e calcinações frequentemente causam encolhimento e formação de rachaduras. Assim, os filmes produzidos por CVD são geralmente mais densos e uniformes do que aqueles produzidos pela técnica de inversão de fases. No CVD, um componente orgânico de metal é vaporizado no gás transportador, de um lado da membrana (suporte poroso), e os outros reagentes entram pelo outro lado da membrana. O reagente se difunde nos poros e reage lá. O produto é depositado nos poros [12].

Baseado na configuração de fornecimento do precursores os métodos de deposição de vapor químico (CVD) para preparar uma membrana em suporte poroso são classificados em dois tipos. No primeiro tipo, os precursores são fornecidos de um lado do substrato, enquanto o outro lado do substrato é geralmente aspirado para obter uma superfície de membrana com poros desobstruídos. Já o segundo método é de contra-difusão, onde dois tipos de reagentes são fornecidos pelos lados opostos do suporte. O tamanho dos poros e a espessura efetiva da membrana podem ser controladas alterando os reagentes e as condições de reação. Um dos primeiros métodos de fase gasosa a ser desenvolvido

foi a geração de uma membrana modificada por sílica por um CVD atmosférico de alta temperatura em vidro Vycor. Gavalas et al. depositaram filmes de SiO_2 dentro das paredes de um tubo de Vycor por oxidação de SiH_4 em uma geometria de reagente oposta. Nesse método o SiH_4 foi posto dentro do tubo de Vycor (tamanho de poro 4 nm) enquanto O_2 passou para fora e reagiu na frente estreita dentro da parede do tubo para formar um filme fino de SiO_2 . Uma vez que os poros foram tampados, os reagentes não podiam alcançar uns aos outros e a reação parou [12]. Outros métodos CVD usam decomposição térmica simples ou oxidação do precursor com oxigênio ou ozônio.

Os metais podem ser depositados em um suporte por meio de deposição física de vapor (PVD). Neste processo, o material sólido a ser depositado é primeiro evaporado em um sistema de vácuo usando uma técnica física. O filme de espessura de fina a média é subsequentemente condensado e depositado no substrato mais frio [12].

2.2.2 Membranas de Camada Fina Metálica (Filme Metálico)

O revestimento metálico de camada fina (filme) foi classificado em quatro tipos [12]:

1. uma fina camada de metal (densa ou porosa) formada na superfície e estranha ao suporte;
2. uma fina camada de metal formada nas paredes dentro de um suporte poroso;
3. uma camada de cerâmica microporosa formada na camada de suporte distribuindo partículas de metal dentro dos poros do suporte;
4. uma camada de cerâmica microporosa formada na camada de suporte por sinterização de partículas revestidas de metal na superfície.

Membranas metálicas podem ser preparadas como camadas finas em vários suportes, como vidros, cerâmicas ou outros metais, em um esforço para aumentar o fluxo permeado, mantendo a resistência mecânica, estabilidade térmica e confiabilidade. Os métodos de deposição atuais são galvanoplastia, eletrodeposição, *spray* pirólise, revestimento por imersão em sol-gel, deposição física e química de vapor (PVD e CVD), ou pulverização catódica [12].

O método de *spray* pirólise também é usado para a preparação de membranas metálicas. Este método envolve pulverizar uma solução de sais metálicos em um gás aquecido onde essa solução é pirolisada. Este método foi aplicado com sucesso para a produção de metais finos ou partículas de óxido de metal [12].

2.2.3 Preparação de Membranas Cerâmicas

Comercialmente, três configurações de membranas cerâmicas estão disponíveis no mercado, a saber, monólito plano, tubular e multicanal. As membranas tubulares ganharam um interesse significativo devido a sua alta relação superfície-volume em comparação com outras configurações de membrana. A fabricação de membranas cerâmicas tubulares envolvem três estágios principais [13]:

1. preparação da pasta ou suspensão do pó cerâmico;
2. moldar a pasta ou suspensão em pó na geometria necessária (isto é, tubular ou plano);
3. tratamento térmico via calcinação e sinterização.

Podem ser efetuadas modificações em parâmetros das membranas, como controle de tamanho de poro e deposição de camada adicional, por meio de etapas de tratamento térmico adicional [13].

Durante a primeira etapa de fabricação, as membranas cerâmicas são preparadas a partir de uma dispersão de partículas finas. Os aditivos que são introduzidos no material cerâmico nesta fase afetam a microestrutura e a qualidade da membrana. Materiais como defloculantes ou dispersantes também são adicionados à pasta de cerâmica para estabilizar as partículas de cerâmica em suspensão para facilitar o trabalho com maior carga de partículas [13].

Durante a segunda etapa, a pasta é depositada em um suporte de membrana porosa pelo método de *slip casting*, no qual utiliza-se um molde poroso para dar a forma desejada à membrana cerâmica. Devido às forças capilares, os solventes são extraídos dos poros durante o *slip casting* deixando as partículas cerâmicas na superfície. O *slip casting* é geralmente usado para formar membranas cerâmicas com estrutura *hollow fiber* [13].

Semelhante à *slip casting*, a prensagem também é utilizada para a produção de membranas cerâmicas planas. Neste método, aplica-se uma carga equivalente a 10 a 100 MPa na superfície da membrana para produzir uma membrana simétrica com formas de disco. A principal desvantagem deste método é a dificuldade de controlar a microestrutura e a proporção espessura para diâmetro da membrana. Além disso, este processo é usado principalmente em escala laboratorial para a fabricação de membranas [13].

O método *tape casting* também é outra técnica de fabricação de membranas cerâmicas de folhas planas. Neste método, primeiramente, prepara-se uma suspensão e um meio de dispersão de líquido e aditivo orgânico são adicionados à suspensão para gerar uma pasta cerâmica com boa suspensão e comportamento pseudo-plástico. A pasta é então enviada para um reservatório e controlada por uma lâmina com altura ajustá-

vel para fundir a membrana seguida de secagem em ambiente controlado para posterior processamento [13].

A extrusão é outro método para produzir membranas cerâmicas com estrutura *hollow fiber*. No processo de extrusão, uma pasta inorgânica semi-seca é forçada através de um orifício circular para receber um forma tubular então compactada pela aplicação de força [13].

Durante a terceira e última etapa, após a membrana cerâmica ter assumido a forma desejada, os precursores da membrana cerâmica são fabricados. Nesta fase, as membranas cerâmicas são secas e tratadas termicamente em três etapas principais, a saber, pré-sinterização, termólise e sinterização. A pré-sinterização se dá a cerca de 200 °C para remover a água dos precursores da membrana. A termólise é o estágio onde todos os componentes orgânicos no precursor da membrana são removidos. A fase final de sinterização é necessária para se alterar/controlar a porosidade e tamanho dos poros da membrana criando, assim, a estrutura final da membrana e definindo as suas propriedades mecânicas [13].

A inversão de fase combinada à técnica de sinterização é uma alternativa ao método convencional. Neste método, uma suspensão mista de partículas de cerâmica e polímero ligante é preparada em um solvente, em seguida, a inversão de fase do polímero ligante ocorre por troca solvente-sobre-solvente, as partículas cerâmicas são imobilizadas em sua geometria desejada por fundição (membrana plana) ou fiação (membrana *hollow fiber*). Em seguida, a membrana passa por tratamento térmico para remover o polímero aglutinante e solventes orgânicos e é produzida a estrutura final da membrana. Esta técnica é considerada muito flexível e capaz de produzir membranas cerâmicas simétrica e assimétricas. A pesquisa de aplicação de técnicas combinadas de inversão de fase e sinterização para produzir membranas cerâmicas com diferentes faixas de porosidade e tamanhos de poros e geometria diferente tem recebido grandes incentivos [13].

2.2.4 Preparação de Membranas de Sílica

As membranas de sílica são bem conhecidas por suas altas seletividade, resistividade à temperatura e resistência química. Além disso, elas são menos caras que outras membranas inorgânicas ou poliméricas. A sílica amorfa é normalmente sintetizada com tamanhos de poro variando de 3 a 5 Å e é adequada para aplicações de dessalinização de água. Diversas técnicas têm sido relatadas para a síntese de derivados de membranas de sílica, incluindo sol-gel e deposição química de vapor (CVD). O método sol-gel é mais favorecido devido à sua simplicidade e relação custo-eficácia, o que proporciona mais flexibilidade para ajustar a porosidade necessária. Além disso, ele é frequentemente implementado na síntese de membrana ou modificação nos poro da membrana devido à sua controlabilidade e homogeneidade [12].

O processo sol-gel consiste em várias etapas, incluindo preparação de sol, formação de gel, secagem e tratamento térmico, conforme mostrado na Fig. 4. O tetraetoxisilano (TEOS) é o precursor mais utilizado para síntese de sílica nesta técnica. No método sol-gel, um suporte poroso é revestido com uma solução coloidal adequada (sol) seguida de secagem e tratamento térmico. O sol usado pode consistir em partículas coloidais densas (para membranas mesoporosas) ou de material do tipo polimérico (para membranas microporosas). As membranas de carbono com suporte também são preparadas usando este método por aquecimento de precursores, como álcool poli-furfurílico (PFA) ou resinas fenólicas em alta temperatura em um ambiente inerte levando à formação de reticulação não grafitizante carbono [13].

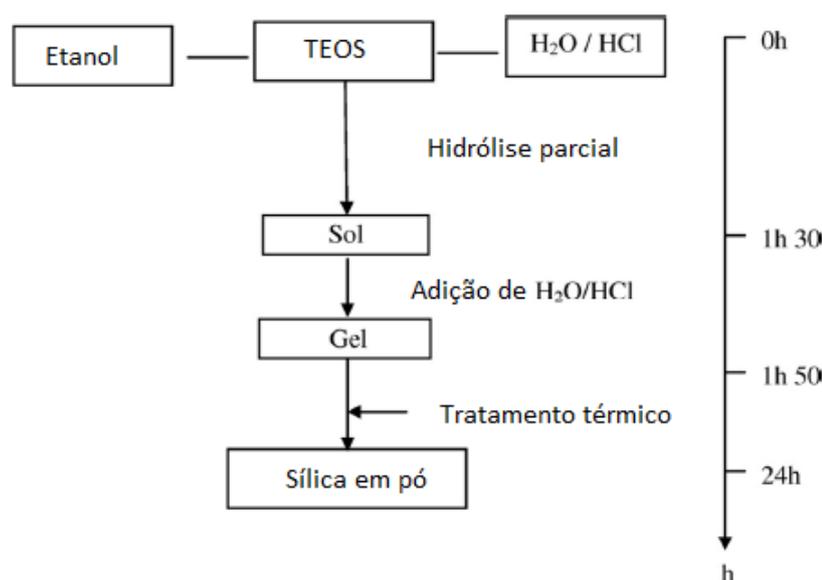


Figura 4 – Preparação de sílica em pó pelo método sol-gel. Adaptado de Fard et al. [13].

A síntese sol-gel de membranas de sílica consiste em reações de hidrólise e condensação com alcóxidos de metal para formar uma rede. Durante a reação de hidrólise, os grupos alcóxido são substituídos com grupos hidroxila (OH). Os grupos silanol formados (Si-OH) são subsequentemente envolvidos na reação de condensação produzindo ligações de siloxano (Si-O-Si), álcoois (R-OH) e água. A microestrutura porosa da membrana de sílica desejada é determinada não apenas pela reatividade e pelo tamanho dos precursores, mas também pela seleção apropriada do precursor, água, álcool e concentrações do catalisador [13].

No CVD, a deposição de sílica é formada por uma reação gasosa entre um precursor de sílica e outro reagente, como oxigênio, água ou ozônio. As reações do precursor de sílica podem envolver a oxidação de SiH_4 ou tetraetilortosilicato, hidrólise de SiCl_4 e *thermocracking*. A camada de sílica é geralmente colocada na superfície da membrana de cerâmica porosa como uma camada fina usando a técnica de sol-gel ou CVD. Exemplos de alguns suportes de camada de cerâmica amplamente relatados são Vycor vidro e alumina [12].

O revestimento do suporte durante o processo sol-gel é feito pelos métodos de *dip coating*, *spin coating* e de pêndulo. Devido à sua flexibilidade para revestir suportes pequenos ou grandes com várias geometrias, o *dip coating* tem recebido mais atenção como um processo para preparar à base de membranas de sílica. Scriven revisou extensivamente o processo de revestimento por imersão e resumiu o processo em cinco etapas principais, ou seja, imersão, inicialização, deposição, drenagem e evaporação. Quando o substrato é imerso em sol de sílica, o sol começa a aderir à superfície do substrato. Então, durante o etapa de retirada, o sol se deposita na superfície do substrato levando à drenagem do excesso de líquido e evaporação do sol para formar um gel na superfície de suporte. A velocidade de retirada do substrato do sol e a viscosidade do sol, são os dois principais parâmetros que determinam a espessura da sílica formação de filme. Em geral, as velocidades de retirada ideais estão entre 1 e 20 cm.min⁻¹ e um diluição de 20 vezes o volume original do sol foi relatada [13].

2.2.5 Preparação de Membranas Zeolíticas

Vários métodos de preparação foram relatados para a síntese de membranas zeolíticas. A maioria das membranas zeolíticas são preparadas em outro suporte para aumentar a estabilidade estrutural. Os suportes mais frequentemente usados na literatura são geralmente alumina (diâmetros de poro entre 5 e 200 nm) e tubos ou discos de aço inoxidável (diâmetros de poro entre 0,5 e 4,0 nm). Também há estudos sobre a utilização de suportes de titânia (TiO₂) com um diâmetro médio de poro de 0,12 nm. Durante a formação de membranas de zeolíticas suportadas, ocorre a nucleação no suporte seguida pelo crescimento do cristal para formar um filme contínuo de zeólita cobrindo o suporte. Membranas zeolíticas depositadas em suportes inorgânicos porosos oferecem algumas vantagens em comparação com as membranas poliméricas, como uniformidade, poros de tamanho molecular, alta estabilidade química e de temperatura [13].

A Fig. 5 apresenta a cristalização hidrotérmica, que é um método amplamente utilizado para sintetizar membranas zeolíticas. Alguns estudos relataram a síntese de membranas de zeólita por métodos de gel seco. Na cristalização hidrotérmica um gel, consistindo de água, sílica amorfa, uma fonte para átomos de estrutura tetraédrica diferentes do Si, uma estrutura que direciona o modelo orgânico e, às vezes, um agente mineralizante, como NaOH, é cristalizado em um suporte poroso usando um autoclave a uma temperatura e tempo especificados. A zeólita, quando formada, possui estrutura cristalina com poros bem definidos na faixa de vários nanômetros. Quando a proporção de alumínio para silício é aumentada, o cristal e especialmente o lúmen interno do poro, torna-se hidrofílico com melhor capacidade de sorção de água dentro dos poros [13].

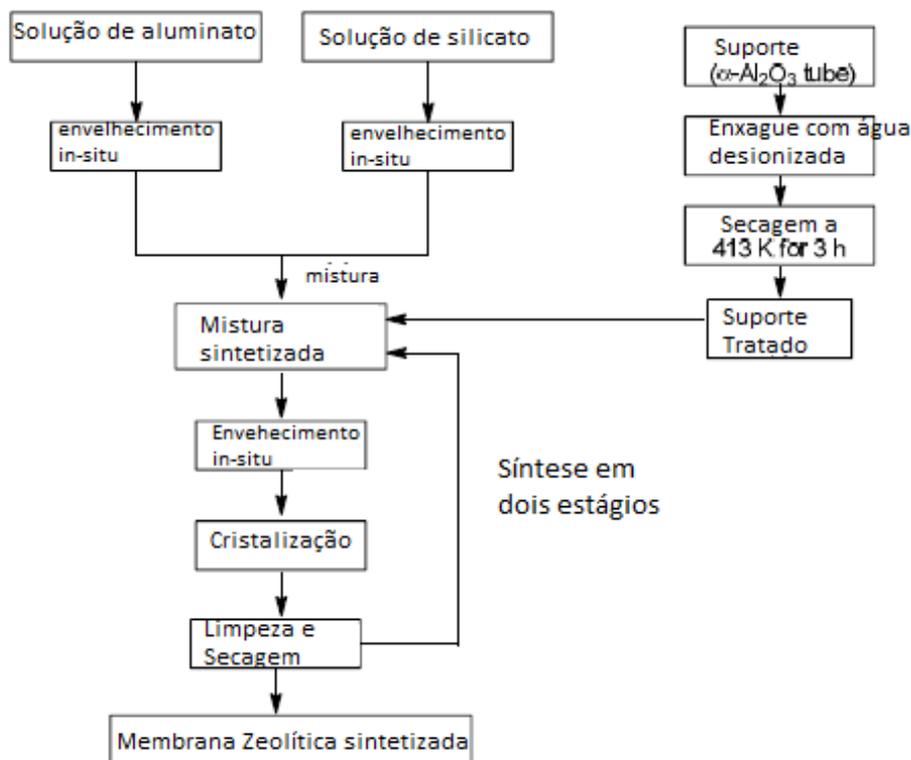


Figura 5 – Diagrama do método de cristalização in-situ para síntese de membranas zeolíticas. Adaptado de Fard et al. [13].

Às vezes, cristais de semente são adicionados (referido como cristalização em duas etapas) ao suporte durante cristalização para aumentar o número de locais disponíveis para o crescimento de cristais de zeólita e também para o controle do crescimento do cristal [13].

Embora o método de síntese hidrotérmica seja simples e fácil de operar, as características da membrana fabricada dependem significativamente das propriedades da superfície de suporte. Com o processo hidrotérmico, a fabricação de uma membrana densa de zeólita é bastante desafiadora. O processo de síntese hidrotérmica requer um longo tempo de cristalização de algumas horas até uns poucos dias. Conforme o tempo de cristalização se estende, a chance de formar zeólitas impuras também aumenta. Por exemplo, um longo processo de cristalização na síntese da membrana zeolítica NaA, resulta na produção de subprodutos como gmelinita, chabazita e faujasita. Além disso, devido à baixa taxa de aquecimento e ao aquecimento não uniforme, os cristais de zeólita formados via síntese hidrotérmica não são uniformes em tamanho, pois os núcleos da zeólita não se formam na superfície de suporte simultaneamente [13].

Outra abordagem na membrana de zeólita sintetizada é através do revestimento das sementes de zeólita em uma superfície de suporte antes da síntese hidrotérmica (método de crescimento secundário). Esta abordagem é para desenvolver um método mais eficaz para sintetizar uma membrana zeolítica de melhor qualidade. As vantagens deste método sobre o método hidrotérmico é um melhor controle sobre a microestrutura da

membrana (espessura, orientação) e maior reprodutibilidade. Com o método de crescimento secundário, um pacote fracamente embalado de camada de sementes de zeólita são fixadas à superfície de suporte antes do tratamento hidrotérmico. Quando a sementes de zeólita e o suporte são expostos ao processo hidrotérmico, uma membrana densa é formada da regeneração das sementes de zeólita. Métodos comuns foram introduzidos para depositar sementes de zeólita na superfície de suporte, tais como: semeadura a vácuo, revestimento deslizante, semeadura por atrito, e revestimento por imersão. Embora pode-se obter com esses métodos, um bom controle da localização do local de nucleação e a densidade, este é complicado e envolve várias etapas e em alguns casos o uso de um aglutinante, o que pode afetar as propriedades da camada [13].

Recentemente, uma nova abordagem foi introduzida por meio do método de síntese de fluxo contínuo para sintetizar membranas zeolíticas do lado interno. Foi relatado que devido à baixa acessibilidade ao lúmen de suportes tubulares, desenvolver uma camada de membrana no lado interno do suporte é uma tarefa estimulante para a síntese de membranas zeolíticas. No processo de síntese por fluxo contínuo, os reagentes são fornecidos à superfície de suporte continuamente. O processo contínuo de síntese é mais eficiente em termos de energia devido ao menor consumo de energia necessário para o repetido aquecimento e resfriamento dos em cristalizadores de lote. Em termos de custo de capital, o processo contínuo precisa de menos requisitos para equipamentos para a mesma taxa de produção. Finalmente, este método é capaz de produzir um produto mais uniforme por causa das condições operacionais prontamente controladas [13].

A síntese de microondas é outra abordagem para a síntese de membranas zeolíticas. Em comparação com a síntese hidrotérmica convencional, a síntese de microondas tem um tempo de síntese mais curto, composição de síntese mais ampla, pequeno tamanho de partícula de zeólita, distribuição estreita de faixa de tamanho de partícula e alta pureza. Devido ao fornecimento direto de um campo eletromagnético ao material, a energia é transferida de forma mais eficiente por meio de convecção, condução e radiação. Contudo, o número de publicações usando síntese de microondas é muito limitado [13].

2.2.6 Preparação de Membranas Compostas/ Membranas de Matriz Mista

Têm-se surgido nas últimas duas décadas, uma variedade de métodos de fabricação para membranas compostas/MMMs, dentre estes vários métodos desenvolvidos encontram-se o método de mistura física, o método sol-gel, o método de infiltração, o método de polimerização in situ, o método de polimerização interfacial, o método químico de deposição de camada atômica, o método de montagem camada por camada, etc. Dentre estes os métodos mais utilizados são o mistura física e o sol-gel [12].

- Método de mistura física: nesta técnica, o *filler* é preparado antes e, em seguida, fisicamente disperso na matriz de polímero por *solution blending* ou *melt blending*,

seguido pela solidificação do polímero (Fig. 6a).

- Método sol-gel: Nesta técnica, o polímero e o precursor de preenchimento são misturados no nível molecular em uma solução de fundição contendo uma certa quantidade de água, e a membrana composta é obtida através da simultânea reação sol-gel e solidificação do polímero (Fig. 6b).

Os métodos mencionados acima são baseados em duas estratégias diferentes. Fisicamente na mistura, o preenchimento é sintetizado antes da formação da membrana. Enquanto em sol-gel, o preenchimento é sintetizado durante a formação da membrana. Existe uma terceira estratégia onde o preenchimento é sintetizado após a formação da membrana e isso é chamado de método de infiltração. Nesta técnica, o precursor do enchimento pode infiltrar em uma membrana polimérica inchada ou nanoporosa e, em seguida, a membrana composta é obtida através do crescimento de enchimento in situ e cura do polímero (Fig. 6c) [12].

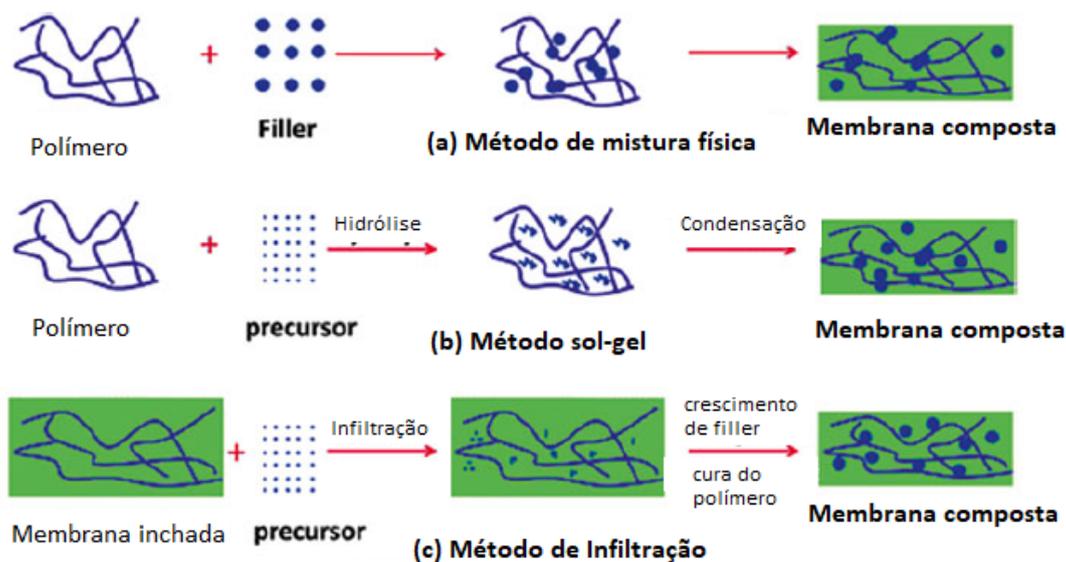


Figura 6 – Três métodos típicos para fabricação de membranas compostas: (a) método de mistura física; (b) método sol-gel e: (c) método de infiltração. Adaptado de Ismail et al. [12]

2.3 Captura de Micropoluentes com Membranas

Diversos produtos que usamos podem ser considerados micropoluentes (MPO), caso não sejam devidamente tratados, entre esta ampla gama de produtos químicos estão produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal e desreguladores endócrinos compostos que foram identificados como um risco potencial para vida aquática e humana e são, frequentemente, encontrados em fontes de água para o consumo humano, o que faz da captura destes micropoluentes uma grande questão a ser resolvida para melhora da

saúde humana e do meio ambiente. Agravando-se os problemas relacionados aos micropoluentes pode-se incluir o fato de que se trata de um espectro em expansão de compostos, principalmente com novos materiais sendo usados, que não se sabe, exatamente, a completa extensão de consequências que podem levar ao meio ambiente [14]. Considerando o cenário brasileiro, ainda tem-se como agravante o fato de que mais de 100 milhões de habitantes não têm acesso a um sistema de esgoto, enquanto 16% da população não tem acesso a água tratada, de acordo com dados fornecidos pelo Painel de Informações sobre o Saneamento [2].

Com o intuito de se resolver estes problemas foram desenvolvidos vários processos de captura de micropoluentes da água. Entre estes diversos processos, o processo de captura de micropoluentes por membrana envolvendo um único e/ou integração de processos com membrana tem conquistado grande espaço por ser considerada uma tecnologia de tratamento de ponta, especialmente em cenários onde o reúso de água é uma opção razoável e os efluentes devem estar livres de resíduos. Este tipo de processo tem apresentado um desempenho promissor para a remoção micropoluentes no tratamento de águas residuais em comparação com outros métodos devido à sua alta adaptabilidade, ampla gama de seletividade, menor uso de produtos químicos e simplicidade de uso [1].

Diferentemente do processo de filtração convencional que retém contaminantes dentro do filtro, a filtração por membrana atua com base na retenção superficial de contaminantes, o que torna os poros da membrana suscetíveis a incrustação. Os dois tipos de membrana mais comumente usados para esta aplicação são as membranas cerâmicas e as membranas poliméricas. A maioria das membranas usadas industrialmente é produzida com uma camada fina (filme), que fornece a retenção necessária ou seletividade permanente, que está no topo de um suporte mais aberto e poroso que fornece estabilidade mecânica e resistência. Os processos de membrana acionados por pressão são usados principalmente no tratamento de água e esgoto; os processos de membrana de baixa pressão são microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), enquanto a nanofiltração (NF) e osmose reversa (RO) são processos de membrana de alta pressão [15].

Um arranjo que é bastante usado na prática é a combinação dos processos de MF e UF como um pré-tratamento para NF e RO, pois apresenta a vantagem de mitigar a ocorrência de incrustação em NF/RO e melhorar a eficiência do processo de tratamento. Isso é aplicável a cenários de reutilização de água e processos de dessalinização.

As membranas são, geralmente, projetadas para funcionar como uma barreira física (semipermeável) que captura ou rejeita partículas maiores do que o tamanho de seu poro, enquanto permite que a água passe por ele. A captura de micropoluentes por membranas, contudo, é governada e influenciada por diferentes parâmetros com base nas características da membrana, características do soluto, condições de operação, incrustação da membrana, bem como características do micropolvente. Há vários estudos com o intuito de se conhecer com mais exatidão a influência destes vários parâmetros, porém já se consegue demonstrar alguns dos mecanismos básicos de remoção de micropoluentes da água por membranas

[1]. A Fig. 7 apresenta os mecanismos de remoção de micropoluentes com membranas, apresentados a seguir.

- **Exclusão pelo tamanho:** Este é o mecanismo fundamental de filtração por membrana, onde as partículas são retidas com base em seus tamanhos. Partículas com tamanho maior do que o tamanho do poro da membrana são retidas por causa do efeito de peneiramento. Este mecanismo é bem compreendido, especialmente em aplicações de MF e UF para remoção de partículas e sólidos em suspensão, que são grandes em tamanho. O mecanismo de exclusão pelo tamanho é mais observado com partículas sem carga (neutras).
- **Adsorção:** A adsorção de micropoluentes em superfícies de membrana polimérica desempenha um papel significativo na rejeição de micropoluentes. A adsorção é influenciada principalmente por interações de superfície hidrofóbicas e ligações de hidrogênio entre os poluentes e as membranas. A adsorção pode às vezes ser confundida com atividades de formação de depósitos, que geralmente causam incrustação. Esta pode aumentar as atividades de adsorção alterando as características da superfície da membrana e o tamanho dos poros. A química da solução, como o pH e as interações entre as partículas do soluto, também afetam a adsorção.
- **Interação hidrofóbica:** O fenômeno de adsorção pode ser afetado pela interação hidrofóbica entre micropoluentes e a superfície da membrana. A hidrofobicidade dos micropoluentes e das membranas promove a interação e adsorção do poluente à superfície da membrana. Geralmente, os compostos com hidrofobicidade relativamente alta são esperados para adsorver em fases sólidas ao invés de serem solúveis em água. A hidrofobicidade das superfícies da membrana pode ser afetada por incrustação, que pode tornar as superfícies hidrofílicas, e, assim, impactar na remoção de micropoluentes hidrofóbicos.
- **Exclusão eletrostática:** A carga superficial da membrana pode induzir interação eletrostática entre as moléculas carregadas dos micropoluentes e a superfície da membrana. A exclusão eletrostática pode ser o resultado da força repulsiva entre poluentes carregados negativamente e superfícies de membrana carregadas negativamente. Vários estudos demonstraram esse fenômeno e compararam a retenção com compostos não carregados.

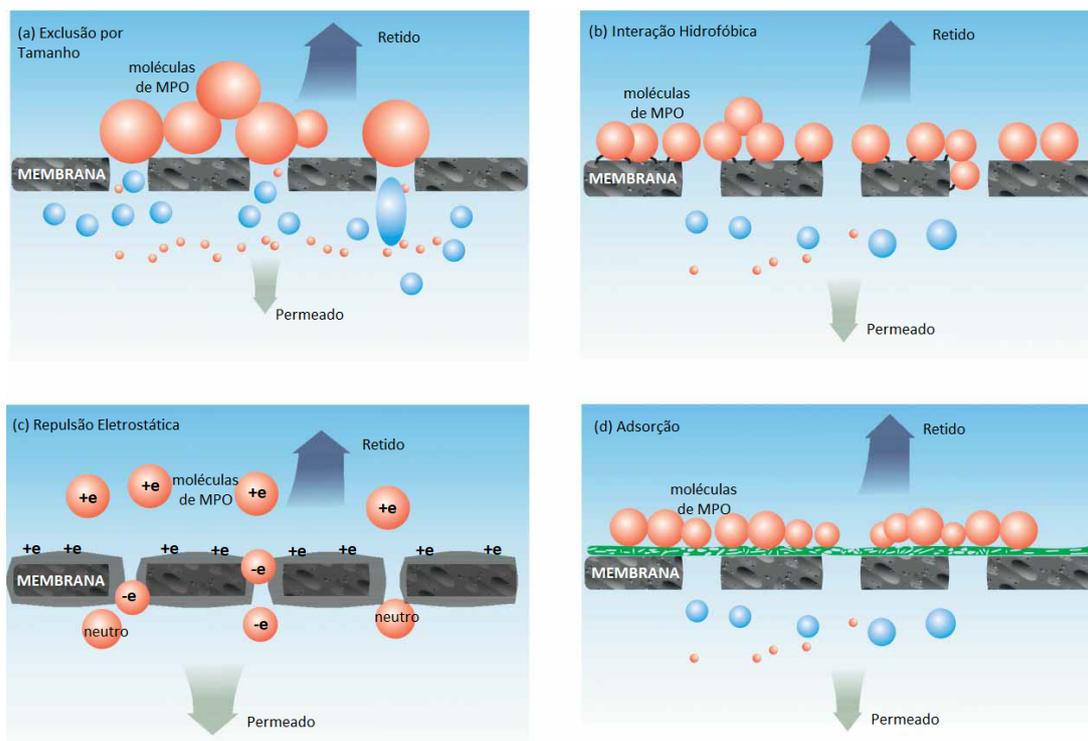


Figura 7 – Mecanismo de remoção de micropoluentes (MPO) com membranas (a) Exclusão por tamanho; (b) Interação hidrofóbica; (c) Repulsão eletrostática; e (d) Adsorção. Adaptado de Ojajuni et al. [1].

2.4 Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno (OG) é um material bidimensional derivado de grafeno pela introdução de ligações covalentes de C-O. O óxido de grafeno são as folhas de óxido de grafite, material que surge da oxidação do grafite e vem sendo estudado há mais de 150 anos, desde que for sintetizado pela primeira vez por Brodie em 1859 [16]. Após a descoberta histórica do grafeno em 2004 [17], tem-se ressurgido interesse no estudo do óxido de grafeno como um precursor promissor para a produção química em larga escala de grafeno. OG, como o grafeno, compreende folhas de carbono de camada única. No entanto, as propriedades químicas e físicas do OG são bem diferentes daquelas do grafeno. Por exemplo, o óxido de grafeno, diferentemente do grafeno, que é um excelente condutor térmico, é um material isolante. Com o intuito de restaurar algumas das propriedades elétricas, mecânicas e térmicas favoráveis do grafeno, o OG é comumente reduzido por recozimento térmico ou agentes redutores químicos. O produto reduzido de OG é comumente denominado como óxido de grafeno reduzido (r-OG). A condutividade elétrica do r-OG não se iguala à do grafeno puro porque os processos efetuados no r-OG para se fazer a redução afetam sua estrutura grafítica aumentando o número de defeitos [18]. A Fig.8 apresenta as imagens de microscopia eletrônica por varredura (MEV) do grafeno, OG e r-OG.

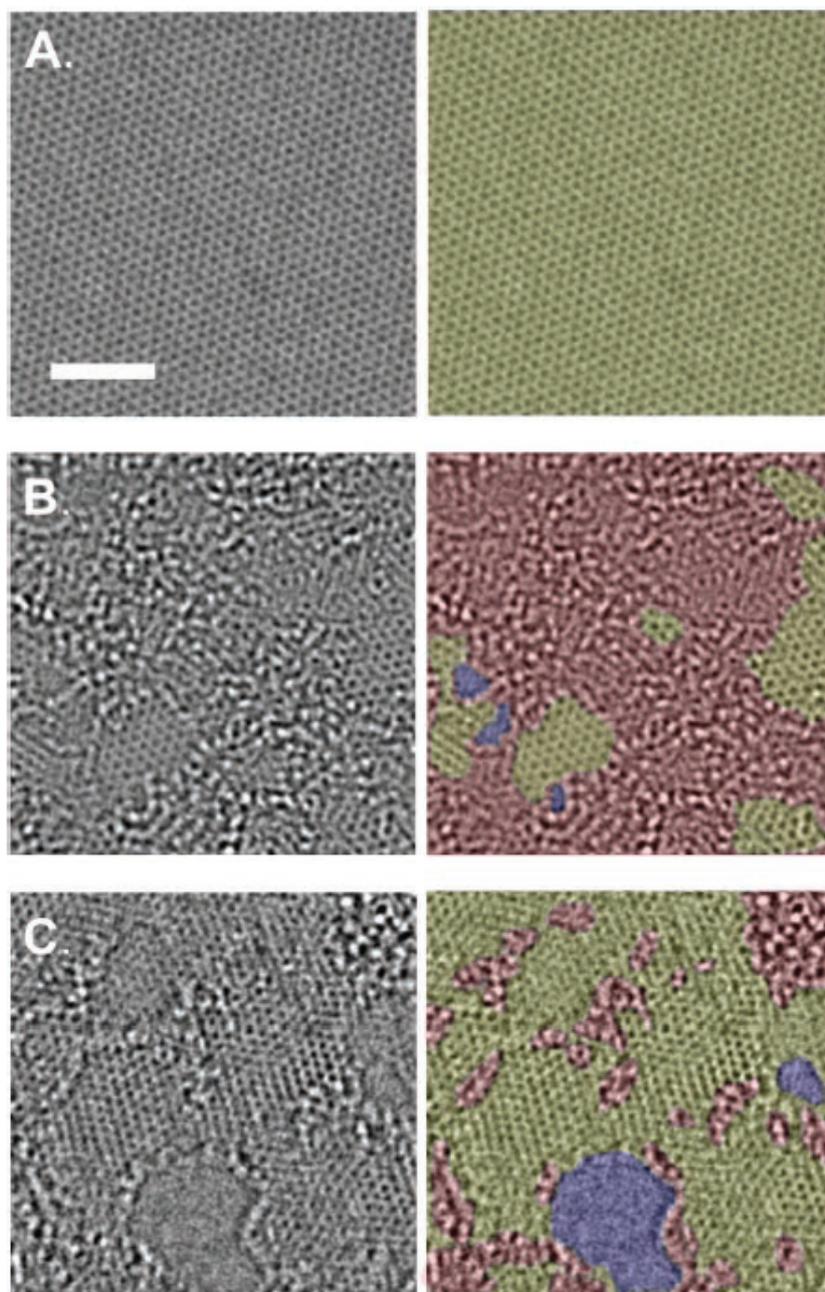


Figura 8 – Imagens por microscopia eletrônica de transmissão. Em amarelo zonas gráficas, em azul defeitos e em vermelho grupos funcionais: (a) Grafeno; (b) Óxido de Grafeno e; (c) r-OG. Barra de escala: 2 nm [19].

O óxido de grafeno não se resume a um mero precursor do grafeno, ele é um material com suas próprias características interessantes. A abundância de grupos funcionais químicos presentes nas camadas de OG (e.g., carbonilas, hidroxilas e grupos epóxi) faz desse material uma plataforma química altamente versátil para a criação de materiais interessantes à base de grafeno. O óxido de grafeno foi testado com sucesso em diversas aplicações em eletrônica, filmes condutores, materiais de eletrodo, membranas e compostos [6].

2.4.1 Síntese do Óxido de Grafeno

Óxido de grafeno é sintetizado, de maneira geral, pelos três seguintes métodos: método de Brodie [16], Staudenmaier [20], ou Hummers [21]. Todos os três envolvem a oxidação da grafite. Após a oxidação da grafite se faz a esfoliação das camadas, para obtenção das folhas de óxido de grafeno, por esfoliação ultra-sônica. Brodie e Staudenmaier usaram uma combinação de clorato de potássio (KClO_3) com ácido nítrico (HNO_3) para oxidar a grafite, enquanto o método de Hummers envolve o tratamento da grafite com permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

O método de Brodie foi desenvolvido enquanto ele estudava a reatividade da grafite em flocos. A reação realizada por ele envolveu a adição de clorato de potássio (KClO_3) a uma pasta de grafite em ácido nítrico (HNO_3). Brodie determinou que o material resultante era composto de carbono, hidrogênio e oxigênio, e que a reação resultava em um aumento na massa total da grafite. Ele, também, descobriu que o material era dispersível em água pura ou básica, mas não em meio ácido.

Staudenmaier aprimorou o processo de Brodie adicionando o clorato em múltiplas porções ao longo da reação (além de adicionar ácido sulfúrico concentrado, para aumentar a acidez da mistura), em vez de uma única adição. Esta ligeira mudança no procedimento resultou em uma oxidação semelhante ao método de Brodie, mas com vantagens de praticidade para elaboração do método.

O método desenvolvido por Hummers e Offeman envolve reagir grafite com uma mistura de permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), novamente, alcançando níveis semelhantes de oxidação. Outros métodos e adaptações destes foram desenvolvidos, porém esses três seguem como as principais maneiras de se obter óxido de grafeno. Percebeu-se com a prática que os produtos obtidos por essas reações dependem de outros fatores além dos oxidantes usados, como também da fonte de grafite e das condições de reação. A fonte mais comum de grafite usada para reações químicas, incluindo sua oxidação, é a grafite em flocos, que é um mineral de ocorrência natural. Este mineral, contém vários defeitos em sua microestrutura que servem de pontos para os processos de oxidação [22].

2.4.2 Estrutura do Óxido de Grafeno

Ainda hoje não há um modelo inequívoco para a estrutura química do óxido de grafeno, mesmo que o material já tenha sido desenvolvido a mais de 150 anos. Há diversos motivos para isto e, entre os principais, se encontram: a complexidade do material (inclusive com variabilidades entre amostras) devido ao seu caráter amorfo, composição atômica não estequiométrica (caráter *berthollide*) e a falta de técnicas analíticas precisas para caracterização destes materiais (ou misturas de materiais). Contudo, mesmo com estas dificuldades já houve um grande avanço no entendimento da estrutura do OG

[23].

Várias investigações iniciais propuseram modelos estruturais de OG como uma rede de reticulados regulares compostos de unidades de repetição discretas, Fig. 9. A estrutura de Hofmann e Holst consistia em grupos epóxi espalhados pelos planos basais de grafite, com uma fórmula molecular líquida de C_2O . O modelo de Ruess propôs uma variação, que incorporou grupos hidroxila no plano basal, contabilizando o conteúdo de hidrogênio do OG, ele também alterou a estrutura do plano basal para um sistema hibridizado sp^3 , em vez do modelo hibridizado sp^2 de Hofmann e Holst. Já o modelo de Scholz e Boehm removeu completamente os grupos epóxido e éter, substituindo-os por espécies quinóide regulares em uma estrutura ondulada. Outro modelo notável de Nakajima e Matsuo baseou-se na suposição de uma estrutura de rede semelhante ao poli (fluoretileno), $(C_2F)_n$ [22].

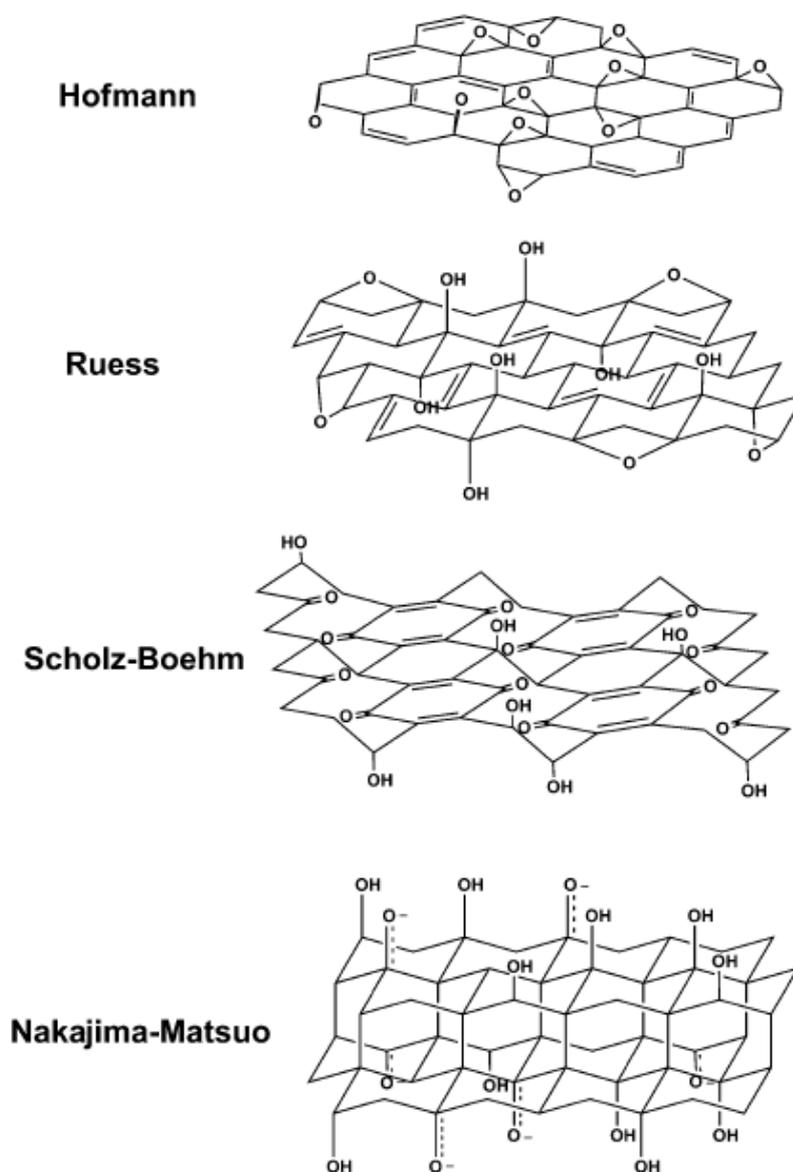


Figura 9 – Modelos antigos de estrutura do OG. [22]

Os modelos mais recentes de OG rejeitaram o modelo baseado em rede e se concentraram em uma alternativa amorfa e não estequiométrica. O modelo mais conhecido e amplamente adotado é o de Lerf e Klinowski, Fig. 10. Este é um modelo não estequiométrico, em que o plano de carbono é composto de grupos funcionais hidroxila e epóxi (1,2-éter). Grupos carbonila também estão presentes, principalmente como ácidos carboxílicos ao longo da borda da folha, mas também como parte de defeitos no interior da folha. Anton Lerf e Jacek Klinowski publicaram vários artigos sobre a estrutura e o comportamento de hidratação do OG, sendo estes os mais citados na literatura contemporânea [22].

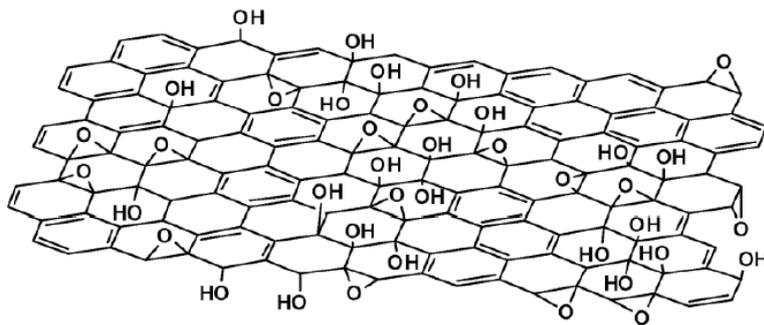


Figura 10 – Modelo de Lerf-Klinowski para a estrutura do OG. [22]

2.5 Membranas de Óxido de Grafeno

Os materiais à base de grafeno, especialmente o óxido de grafeno (OG), surgiram, recentemente, como um excelente material para confecção de membranas. Nair et al. demonstraram que a membrana OG permite a permeação desimpedida de água, enquanto que bloqueia todo o resto na forma de vapor [5]. O grafeno, em geral, não deixa passar nada, isto se deve aos orbitais π do grafeno formarem uma nuvem de elétrons densa e deslocalizada que bloqueia os vazios dentro de seus anéis aromáticos [24]. As camadas de OG são hidrofílicas, devido à presença de grupos funcionais contendo oxigênio (por exemplo, grupos hidroxila, carboxila, carbonila e epóxi). As folhas bidimensionais de OG oferecem estabilidade mecânica, propriedades físico-químicas ajustáveis e poros em escala nanométrica bem definidos, tornando-as promissoras para aplicações nesta área, em especial para nanofiltração e dessalinização.

A membrana de óxido de grafeno formada por folhas de OG empilhadas exhibe um excelente desempenho de separação para diferentes moléculas e íons em uma solução aquosa, isto se deve a formação de uma rede de canais de permeação para que a água migre entre as folhas. A Fig.11 demonstra este mecanismo de separação das membranas de OG. O meio de transporte para as moléculas de água acontece preferencialmente sobre superfícies não oxidadas (hidrofóbicas) que possuem um baixíssimo atrito com estas moléculas em oposição às regiões hidrofílicas oxidadas. Outra propriedade das folhas de OG

é o transporte iônico controlados elétrica e/ou magneticamente. Observou-se, em vários estudos, que o campo elétrico aplicado pode influenciar na migração de íons e controlar a seletividade iônica das membranas OG, enquanto os campos magnéticos alteram a estrutura dos nanocapilares nas membranas OG e aumentam o transporte de íons [8].

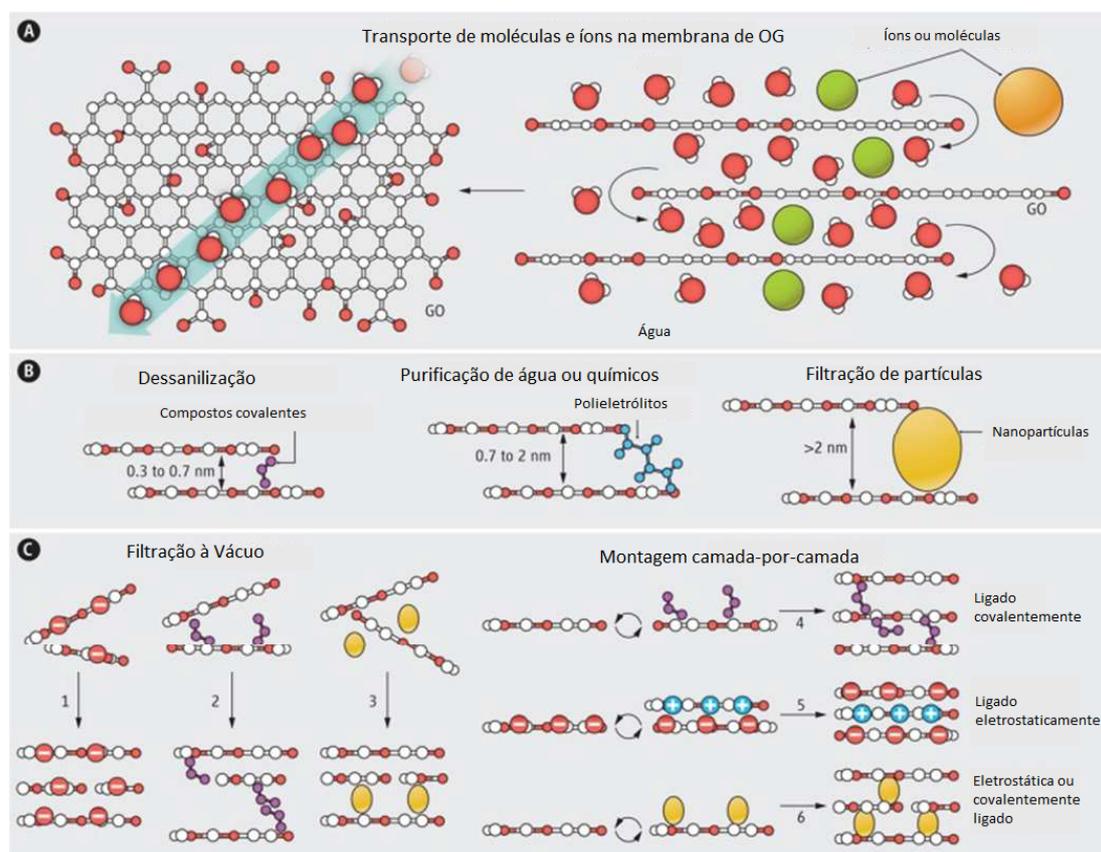


Figura 11 – Mecanismo de filtração das membranas de óxido de grafeno (OG) (A) Água, íons e moléculas, que são menores do que o espaço vazio entre nanofolhas empilhadas permeiam pela membrana OG; (B) O tamanho dos nanocanais pode ser ajustado para diferentes processos de separação; e (C) Diferentes métodos de síntese de membranas OG. Adaptado de Lee et al. [8].

O óxido de grafeno (OG) está sendo muito estudado atualmente por conta de suas excelentes características e propriedades que oferecem um grande potencial para aplicações reais em várias áreas, entre estas como membrana. As membranas OG têm outra grande vantagem, além de suas propriedades, que é que podem ser produzidas de forma econômica em grande escala, o que as leva a poderem ser aplicadas em diversas áreas, entre elas: em aplicações de tratamento de água, dessalinização, anticorrosão, resistência química e revestimentos de liberação controlada [5].

Mesmo com todas as vantagens apresentadas pelas membranas de óxido de grafeno, ainda há algumas questões que devem ser resolvidas e aprimoradas por exemplo, o OG, por ser um tipo de nanomaterial, foi relatado como tendo riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde humana. A citotoxicidade deste material depende do seu tamanho, grau de oxidação e das quantidade absorvida pelas células ou bactérias, etc. Outro pro-

blema é que a esfoliação das folhas de OG da membrana pode ser uma fonte potencial de poluição em meios aquosos, logo é crucial atentar-se para a estabilidade da membrana de óxido de grafeno em solução aquosa. Contudo, devido à alta hidrofília da nanofolha OG, a membrana posta em meio aquoso se desintegrará ao longo do tempo. Logo, faz-se necessário, a continuação de desenvolvimento de pesquisas nessa área para o aprimoramento da estabilidade da membrana OG ao longo do tempo em meio aquoso [24].

2.5.1 Tipos de Membranas de Óxido de Grafeno

As membranas baseadas em óxido de grafeno desenvolvidas até então podem ser divididas em três tipos principais: a membrana OG independente, a membrana OG suportada e a membrana composta modificada por óxido de grafeno [25]. Especificamente, para a membrana independente, a membrana OG é usada diretamente como uma camada de separação. Com relação à membrana OG suportada, a membrana é suportada por um substrato polimérico ou inorgânico com o filme de óxido de grafeno como a camada de separação ativa. Embora as membranas OG independentes tenham alcançado grandes avanços nas aplicações de separação por membrana, ainda é necessário para aplicação de alta pressão uma membrana OG suportada em um suporte mecânico adequado. Além disso, o depósito de camadas de óxido de grafeno em certas superfícies de membrana polimérica ou inorgânica também pode melhorar o desempenho de separação e a propriedade anti-incrustação de membranas cristalinas [25]. A membrana composta modificada por OG é obtida por meio de dois métodos. No primeiro método, as nanofolhas OG são incorporadas diretamente às soluções de fundição polimérica durante o processo de fabricação da membrana. Já no segundo, nanofolhas OG foram utilizadas para funcionalizar membranas poliméricas por meio da técnica de modificação de superfície. Até agora, várias membranas compostas poliméricas modificadas com óxido de grafeno foram desenvolvidas e apresentaram melhor permeabilidade à água, seletividade e desempenho antimicrobiano [25].

2.6 Métodos de Fabricação de Membranas de Óxido de Grafeno

As membranas de óxido de grafeno podem ser fabricadas por meio de diversos métodos por conta de alguns fatores como a sua dispersão estável em meio aquoso, bem como a alta razão de aspecto de sua estrutura. Entre estes métodos se encontram o método assistido por filtração, método de fundição/montagem de revestimento e método de montagem camada por camada (LbL). Além disso, o método assistido por evaporação, o método de modelagem, o método de alinhamento induzido por cisalhamento e o método híbrido também são aplicados para preparar membranas de óxido de grafeno [25]. A Fig. 12 apresenta alguns dos métodos de fabricação de membranas OG que serão explicados a seguir.

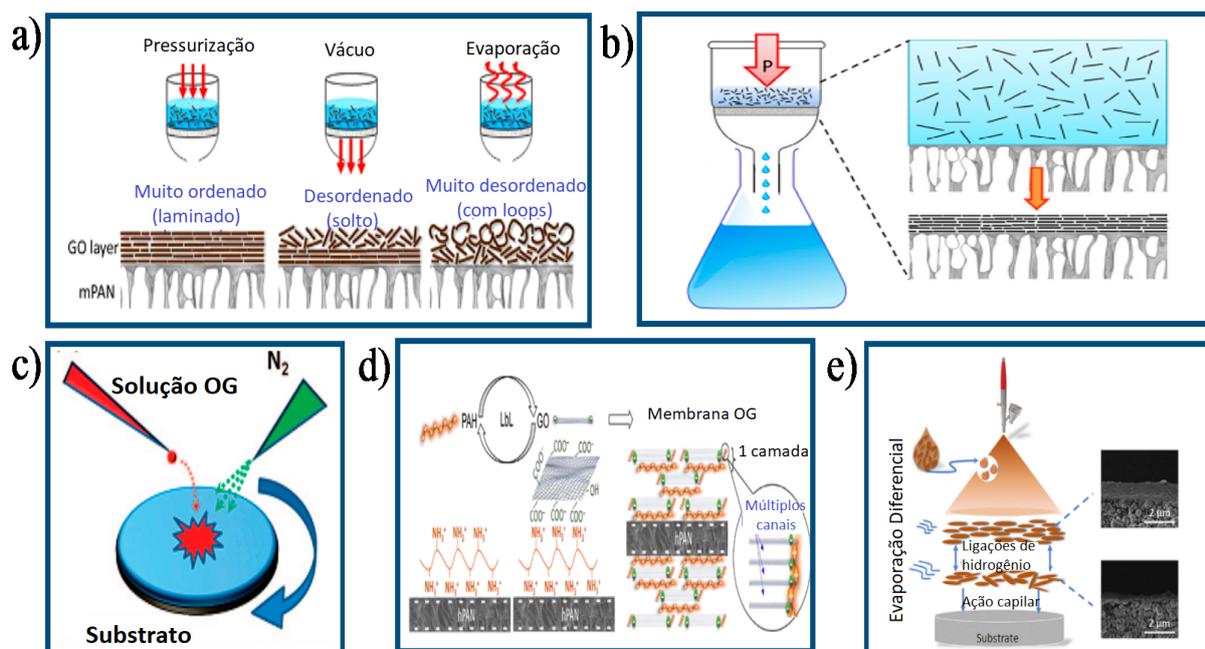


Figura 12 – Diagramas esquemáticos da preparação de membranas baseadas em OG através de diferentes abordagens: (a) técnica de auto-montagem assistida por filtração e auto-montagem assistida por evaporação; (b) técnica PASA; (c) técnica modificada de *spin-coating*; (d) Montagem LbL via interação eletrostática; (e) técnica de evaporação por pulverização. Adaptado de Ma et al. [25]

2.6.1 Método Assistido por Filtração

O método assistido por filtração, incluindo filtração a vácuo e filtração assistida por pressão, é uma abordagem amplamente usada para preparar membranas de óxido de grafeno atualmente, especialmente para as membranas OG independentes. Dikin et al. fabricaram uma membrana de óxido de grafeno independente por filtração a vácuo, na qual as nanofolhas OG foram unidas de maneira quase paralela. Eles relataram que a propriedade físico-química das nanofolhas não mudaram durante o processo de preparação [25]. Tsou et al. investigaram a influência da estrutura da membrana de óxido de grafeno preparada por meio de três métodos distintos de automontagem (técnica assistida por pressão, vácuo e evaporação) no desempenho de separação por membrana, métodos apresentados na Fig. 12a. Os resultados mostraram que a membrana obtida por meio da técnica assistida por pressão exibiu um desempenho excepcional de pervaporação (PV) e estabilidade operacional superior em alta temperatura (70°C) devido ao seu empacotamento denso e estrutura laminada altamente ordenada [25]. Em outro estudo, uma membrana composta OG/mPAN (poliacrilonitrila modificada) altamente solicitada foi preparada por meio da técnica de auto-montagem assistida por pressão (PASA), apresentado na Fig. 12b. A membrana composta OG/mPAN resultante exibiu excelente desempenho PV para uma mistura de álcool isopropílico (IPA)/água. Eles relataram que a espessura da membrana

pode ser facilmente ajustada alterando a concentração e o volume da solução de óxido de grafeno [25].

Mais especificamente sobre a filtração a vácuo, esta é amplamente usada para preparar membranas de óxido de grafeno porque é fácil de operar e controlar a espessura das membranas. A sucção a vácuo pode fornecer a compressão que estreita o espaçamento entre camadas. Além disso, é fácil controlar as membranas OG alterando a quantidade de OG filtrado. Verificou-se que a pressão de filtração pode afetar a microestrutura e a regularidade da nanofolha de óxido de grafeno. O desempenho das membranas e a microestrutura também se relacionam a outros fatores, como o tamanho dos laminados OG e a introdução de reticulantes ou nanopreenchimentos. Uma taxa de deposição adequada é outro fator importante, que pode resultar na montagem ordenada dos laminados OG e na maior seletividade [26]. Sun e cols. fabricaram compósito de nanopartículas de prata/GO em membrana de acetato de celulose por meio de filtração a vácuo. Eles controlavam a espessura variando o volume da solução filtrada [26]. Li e cols. prepararam membranas de óxido de grafeno ultrafinas com espessura de apenas 1,8 nm, e os experimentos mostraram alta permeabilidade ao gás. Embora a filtração a vácuo tenha muitas vantagens, ainda tem-se algumas limitações, especialmente quanto a fabricação em larga escala, que precisa de maior desenvolvimento [26].

2.6.2 Método assistido por fundição/revestimento

Tem-se desenvolvido, atualmente, muitas membranas de óxido de grafeno com base nos métodos assistidos por fundição/revestimento, que inclui as abordagens *drop-casting*, *dip-coating*, *spray-coating/casting* e *spin-coating* [25]. Entre estes métodos citados, o método *spin-coating* apresenta vantagens como método de deposição para fabricar membranas. Isto deve-se a simplicidade de controlar a espessura ajustando o tempo do processo, a velocidade de rotação, além de outros parâmetros. Durante o processo de preparação, a secagem e a velocidade de rotação são etapas cruciais [26]. Park et al. fabricaram uma membrana de várias camadas de OG através do método de *spin-coating* sobre um substrato de polietersulfona (PES) e estudaram seu desempenho na separação de gases. Eles relataram que a alta seletividade de separação de gás poderia ser alcançada controlando os canais de fluxo de gás por meio do ajuste da maneira de empilhamento de nanofolhas de óxido de grafeno [25]. Robinson et al. obtiveram membranas OG ultrafinas e de grande área superficial com excelentes propriedades mecânicas a partir de um método de *spin-coating* modificado, apresentado na Fig. 12c. Neste procedimento, nitrogênio seco foi utilizado para acelerar a evaporação da solução de óxido de grafeno e, a partir deste processo, obteve-se membranas contínuas com uma forte força de adesão interfacial entre as nanofolhas de óxido de grafeno e a superfície do substrato. Enquanto isso, a espessura da membrana pode ser controlada em escalas nanométricas por meio da variação da concentração de OG na solução ou do volume da solução de OG [25]. Pham et al. desen-

volveram um método para fabricar membrana OG por *spray-coating*. Eles pré-aqueceram o substrato de quartzo e, em seguida, pulverizaram a dispersão OG-hidrazina sobre ele por um sistema de aerógrafo. O N_2 foi escolhido para ser um gás de arraste e a pressão de entrada foi de 2 bar. A taxa de pulverização foi de $3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Operar a válvula de N_2 pode controlar a deposição do *spray* [26]. As nanofolhas OG individuais, dentro de membranas de óxido de grafeno fabricadas pelo método assistido por fundição/revestimento, são mantidas fortemente unidas por meio de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals [25].

2.6.3 Método de montagem camada por camada

A montagem camada por camada (LbL) é outro método comum para fabricar membranas de óxido de grafeno. Este é um método econômico e ecologicamente correto porque todo o processo é realizado em soluções aquosas, não em solventes orgânicos que podem causar poluição. Em comparação com a filtração a vácuo, o LbL pode unir as camadas OG mais firmemente para que a integridade da membrana possa ser garantida, enquanto as membranas produzidas por método de filtração têm maior probabilidade de se difundir em um ambiente aquoso devido à sua super-hidrofilicidade. Uma força estabilizadora inter-camada pode ser convenientemente introduzida nas membranas laminadas OG por interação eletrostática ou ligação covalente através deste método, sendo que a interação eletrostática tem mais vantagens, como reação mais simples e menor geração de subprodutos [26]. Hu et al. desenvolveram um novo tipo de membrana de purificação de água por meio dessa abordagem, mostrado na Fig. 12d. As nanofolhas de OG carregadas negativamente foram interconectadas com poli (cloridrato de alilamina) (PAH) carregadas positivamente por meio de interação eletrostática e, em seguida, montadas em um suporte de poliacrilonitrila (PAN) poroso. Os resultados mostraram que a membrana resultante reservou uma estrutura compacta em soluções de baixa força iônica e apresentou excelente desempenho de separação. Normalmente, a espessura da membrana pode ser facilmente ajustada alterando o número de ciclos de deposição LbL [25]. Zhu et al. prepararam compósito de nanopartículas de prata/OG por montagem via interação eletrostática e usaram poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDDA) como agente adesivo. Este novo material demonstrou aumentar a atividade antibacteriana das partículas de prata. Além disso, o LbL pode ser renovável, portanto, esse método tem potencial para ser amplamente utilizado [26].

2.6.4 Outros métodos

Existem alguns novos métodos de preparação, além dos mais convencionais citados anteriormente, para a fabricação de membranas de óxido de grafeno, como o método assistido por evaporação, o método assistido por *template*, o método de montagem

Langmuir-Blodgett, o método híbrido, e o método de alinhamento induzido por cisalhamento. Recentemente, Guan et al. foram capazes de desenvolver um processo simples para a produção de membranas OG por meio de uma abordagem híbrida, em que foram incluídas as técnicas de *spray-coating* e de montagem induzida por evaporação de solvente, apresentada na Fig. 12e. Eles relataram que poderia-se obter membranas finas e convenientemente manipular a estrutura da membrana ajustando-se os tempos de pulverização e a taxa de evaporação. As membranas resultantes possuíam uma estrutura ordenada e compacta e apresentaram excelente desempenho de separação de gases, que excedeu o limite superior da maioria das membranas poliméricas. Além disso, esse processo consumia menos tempo e era mais produtivo em comparação com o método de filtração. Este estudo forneceu uma abordagem muito simples e produtiva para a preparação em larga escala de membranas de óxido de grafeno sem a presença de defeitos [25].

Chen et al. fabricaram membranas de óxido de grafeno independentes de grande área por meio de um método de automontagem acionado por evaporação. Eles relataram que pode-se ajustar parâmetros como, a espessura e a área superficial da membrana controlando o tempo de evaporação e a área da interface líquido/ar. Esta é uma abordagem fácil e que pode ser aplicada em larga escala para a preparação da membrana OG [25]. Akbari et al. forneceu um método rápido, escalável e adaptável industrialmente, este é o método de alinhamento induzido por cisalhamento, para produzir membranas baseadas em óxido de grafeno de grande área superficial, aproveitando-se as propriedades de fluxo de um fluido nemático OG discótico. As membranas resultantes apresentam um grande fator de empilhamento de nanofolhas de óxido de grafeno planas e mostraram aumento notável na permeabilidade à água com um fator de retenção comparável ou até mesmo superior para pequenas moléculas orgânicas e íons por peneiramento molecular e repulsão eletrostática. Enquanto isso, as membranas obtidas mostraram boa estabilidade em ambientes aquosos e excelente resistência à incrustação devido aos grupos hidrofílicos na membrana OG. O método de processamento de alinhamento por cisalhamento para produção de óxido de grafeno parece ter o potencial de atender à produtividade industrial e apresentar várias perspectivas de desenvolvimento de pesquisa [25].

2.7 Aplicações de Membranas de Óxido de Grafeno

Devido as membranas de óxido de grafeno apresentarem uma série de propriedades que as destacam em relação aos outros tipos de membranas como sua produção fácil e em larga escala, hidrofília, excelente resistência mecânica e boa flexibilidade, elas podem ser usadas para diversos tipos de aplicações diferentes. Há destaque, contudo, para aplicações em setores ambientais [27] e de tecnologia de ponta [28], como as aplicações descritas a seguir.

2.7.1 Tratamento de Gases

Os grupos contendo oxigênio em uma membrana OG determinam seu comportamento de transporte molecular. Devido às suas características hidrofílicas e natureza polar, as misturas de grupos de hidroxila, carboxila e epóxi favorecem as interações com as ligações C–O polares individuais de CO₂. Esta vantagem fornece um local preferencial para a adsorção e remoção de CO₂. Além disso, as membranas de óxido de grafeno podem ser candidatas ideais para a separação de misturas de gases devido à sua espessura infinitesimal, resistência mecânica desejável, robustez química, permeação e transporte de massa favoráveis [29]. Estudos demonstraram que membranas de OG com nanofolhas porosas, membranas laminadas densas de OG e membranas compostas baseadas em OG foram capazes de separar H₂ e CO₂ da mistura de gás e podem até mesmo alcançar a separação de oxigênio/nitrogênio [27].

Outra aplicação de adsorção proeminente de membranas de óxido de grafeno é remover contaminantes gasosos (por exemplo, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio) para aliviar a crise climática global e poluição atmosférica. Extensos estudos forneceram evidências de que, além das funcionalidades do oxigênio que desempenham um papel vital nos comportamentos de adsorção, a química da superfície do óxido de grafeno é bem compatível com o mecanismo teórico de adsorção. O consenso é que a integração de mais grupos ativos nas membranas OG pode aumentar ainda mais a capacidade de adsorção desses gases do aquecimento global [27].

As membranas baseadas em OG apresentam um grande potencial para uso na separação e purificação de gases e podem substituir a solução aquosa convencional para captura de misturas gasosas. No entanto, as tecnologias gasosas das membranas OG também podem levar a problemas com relação a robustez estrutural da membrana sob as condições muito adversas do tratamento de gás industrial. É de grande interesse o desenvolvimento de membranas de óxido de grafeno com folhas "soltas", mas de forte interação, e aumentar a área de contato devido ao princípio da reação gás-sólido [27].

2.7.2 Tratamento de Água

2.7.2.1 Filtração e Purificação de Água

A permeabilidade à água desimpedida por filtração de pressão incentiva o uso de membranas baseadas em OG adequadas para filtração e purificação de água. Utilizam-se polímeros porosos (e.g., policarbonato, fluoreto de polivinilideno, polissulfona e poliacrilonitrila) como suporte para deposição de filme de óxido de grafeno em processos de filtração de pressão com membranas OG para obter os desejáveis fluxo de permeado e resistência mecânica. Os nanocanais resultantes entre as camadas de OG determinam a rejeição dos solutos permeados, como corantes de grande peso molecular e sais inorgânicos com dife-

rentes raios iônicos hidratados. Portanto, a retenção física desempenha o papel dominante para a permeabilidade em termos de ajuste do fluxo de água ajustando o espaço entre camadas de OG e controlando a rejeição de sal ao coordenar o tamanho dos espaços entre camadas formadas [29]. Por exemplo, quando as distâncias entre camadas aumentam para mais de uma dúzia de nanômetros, as membranas OG provaram ser eficientes para rejeitar vários corantes, incluindo corantes catiônicos (por exemplo, azul de metileno, vermelho do congo e rodamina b) e corantes aniônicos (por exemplo, laranja de metila). Em contraste, apenas quando a distância diminui para menos de 5 nm, a membrana laminada OG pode facilitar a rejeição de sal, embora com uma taxa de rejeição relativamente baixa (<50 %) para monovalentes (Na^+ , K^+ e Cl^-) e divalentes (Sales de Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-}). Evidentemente, uma redução adicional no tamanho dos poros (na ordem dos angstroms) e na espessura da membrana é importante para a obtenção de permeado de água de alta pureza e com grande rejeição iônica. Além disso, a criação de estruturas mais exclusivas e grupos químicos funcionais são abordagens eficazes [27].

2.7.2.2 Adsorção de Contaminantes Aquosos

Dentre as tecnologias de ponta para remoção de contaminantes, a técnica de adsorção baseada em óxido de grafeno é considerada um método rápido, de baixo custo e altamente eficiente para a remoção de contaminantes de ambientes aquáticos [27].

Geralmente, óxido de grafeno é preferível ao grafeno para adsorção de íons metálicos devido ao seu alto conteúdo de grupos funcionais de oxigênio disponíveis para interagir com os íons metálicos. Parâmetros de adsorção, como pH, força iônica, grau de oxidação do óxido de grafeno e existência de matéria orgânica natural (NOM) na solução, podem ocasionalmente afetar o desempenho de adsorção do OG. O pH fornecerá uma superfície fortemente carregada negativamente para as superfícies OG à medida que diminui para valores mais baixos (2 a 4) devido à desprotonação dos grupos carboxila e hidroxila. Isso certamente prejudicaria a interação eletrostática entre os íons metálicos e o óxido de grafeno. Além disso, o pH altera a natureza existente dos íons alvo em solução aquosa, alterando o equilíbrio de carga dos adsorbatos, evitando assim a afinidade dos metais com o OG [27].

Além de íons, poluentes orgânicos incluindo corantes, hidrocarbonetos aromáticos, óleo mineral e matéria orgânica natural foram estudados para a adsorção por membrana baseada em OG. O mecanismo de adsorção de compostos orgânicos depende fortemente de suas propriedades estruturais. Por exemplo, a presença de grupos amino, hidroxila e carboxila na estrutura do adsorbato melhorará a eficiência de adsorção. Consequentemente, a área de superfície, molhabilidade e polaridade da membrana também afetam os mecanismos de adsorção em termos de diferentes interconexões moleculares, que são realizadas por meio de interação eletrostática, efeito hidrofóbico, interações π - π , ligação de hidrogênio e ligação covalente. No entanto, deve-se notar aqui que embora o óxido de

grafeno mostre excelente capacidade de adsorção para uma grande variedade de poluentes, a adsorção é principalmente irreversível, sugerindo uma dificuldade para a recuperação e regeneração do material de adsorção em comparação com tecnologias e materiais convencionais (carvão ativo). Portanto, é de grande interesse o estudo quanto a reciclagem de materiais de adsorção à base de óxido de grafeno [27].

2.7.2.3 Descontaminação Catalítica de Água

Membranas compostas baseadas em OG com várias estruturas e morfologias têm sido amplamente exploradas para a descontaminação de poluentes aquosos. Por exemplo, Dionysiou et al. sintetizaram um catalisador híbrido de magnetita/OG (Mn-MGO) revestido com manganês estável que exibiu alta eficácia na geração catalítica *in situ* de radicais de sulfato via decomposição de peroximonossulfato (PMS) para a remoção de poluentes orgânicos refratários típicos de uma solução de água. A transferência eficiente de elétrons de catalisadores à base de grafeno para PMS acelerou substancialmente a geração de radicais sulfato. A evolução dos radicais ativos também pode ser alcançada por processos catalíticos baseados em OG. Os resultados revelam que a atividade catalítica do óxido de grafeno dopado com N foi mais de 80 vezes maior do que a do não dopado para a eficiência de ativação e degradação de PMS [27].

A fotocatalise heterogênea provou ser uma boa alternativa para a degradação robusta de poluentes. O *gap* apropriado de materiais semicondutores permite a absorção de luz, gerando elétrons (e^-) e lacunas (h^+), que podem subsequentemente induzir reações de redução. Várias caracterizações mostraram que o grafeno introduzido pode modular tanto a capacidade de adsorção quanto a absorção óptica da radiação da luz visível, promovendo a fotoatividade da luz visível. É notável que o uso de catalisadores de membrana OG forneceu vantagens, incluindo área de contato altamente eficiente para a exposição de sítios ativos e a fácil reciclagem de catalisadores em solução [27].

A reação heterogênea do tipo Fenton, como um processo de oxidação avançado, é considerada uma estratégia eficiente para garantir a remoção catalítica de contaminantes da água. A oxidação semelhante a Fenton, mediada por radical hidroxila (OH), mostrou-se eficiente devido ao seu alto potencial de oxidação (E° (OH, H₂O) vs NHE = 2,18 V, pH 7,0). Recentemente, catalisadores semelhantes a Fenton baseados em OG foram desenvolvidos para superar alguns problemas emergentes, como diminuir reações colaterais em pH de trabalho mais alto e prevenir a perda de redox de ferro, proporcionando assim um processo de remoção mais simples e estável do que os catalisadores convencionais [27].

2.7.3 Dessalinização de Água do Mar

Em teoria, o óxido de grafeno ideal possui nuvens deslocadas de elétrons orbitais- π e nanofolhas impermeáveis de grafeno, que bloqueariam a maioria das vias formadas

nas redes de carbono aromático e serviriam como barreiras ideais para a separação de pequenas espécies moleculares como o Na^+ e Cl^- da água do mar para obter uma extensa e promissora dessalinização por membrana. Comparado com suas contrapartes, o OG oferece outras propriedades superiores para transporte rápido de água, como superfície lisa e sem atrito, espessura ultrafina e resistência mecânica superior, todos os quais aumentam a permeabilidade à água por meio de transição de fase especial nos canais moleculares de água. Em um trabalho representativo, uma membrana OG de espessura sub-micrométrica foi preparada por processos de *spray* ou *spin-coating*, alcançando desempenho promissor de dessalinização por meio do processo de filtração de pressão. Esta membrana OG provou ser completamente impermeável a líquidos (hexano e etanol), vapores e gases (hélio), mas permitiu a permeação desimpedida de H_2O . Seguindo este trabalho pioneiro, os estudos se concentraram na fabricação de membranas finas de óxido de grafeno para dessalinização por filtração de pressão, trabalhando na montagem induzida por polímero, no ajuste de porosidade, na composição de nano-objeto e em novos modelos de fabricação [27].

Além da dessalinização por filtração de fluxo direto, as membranas porosas de óxido de grafeno atuam no modo de fluxo cruzado, como osmose direta (FO), osmose reversa (RO) e processos de RO de alta pressão, para separar os sais da água do mar. Membranas de RO nano-porosas baseadas em OG podem permitir o fluxo rápido de água em nanocanais bem definidos, superando as abordagens existentes para dessalinização de água do mar. Devido ao desempenho do processo de osmose reversa, combinando-se com a estrutura porosa, o óxido de grafeno atuou como superfiltro em escala molecular para filtrar íons Na e Cl simultaneamente da água do mar sob baixa pressão. Grossman et al. experimentalmente e computacionalmente descobriram que uma membrana OG de camada única com poros em escala nanométrica de 2 nm pode filtrar efetivamente o NaCl da água. Além do papel do diâmetro do poro, verificou-se que a hidroflicidade vantajosa dos grupos funcionais hidroxila contribui muito para o fluxo de água [27].

Ambas as membranas OG empilhadas não porosas e as nanoporosas representam alternativas atraentes às técnicas de dessalinização atuais porque sua produção é escalonável e relativamente barata e porque suas estruturas exercem o efeito de camada de separação inorgânica com alta permeabilidade à água e arquiteturas finas. Até o momento, as membranas OG enfrentam questões relativas à seletividade de espécies orgânicas e outros íons de metais pesados, que limitam seu uso em comparação com as membranas orgânicas comerciais usadas para ultrafiltração (UF) ou nanofiltração (NF). Tais questões são objetos de pesquisa importantes para que sejam resolvidos futuramente [27].

2.7.4 Antibacteriano

O controle da bioincrustação no tratamento de água por membrana é um grande desafio, pois a adesão e o subsequente crescimento do biofilme a partir dos microrganismos acumulados são os principais obstáculos para uma operação ideal em aplicações

industriais. A investigação de materiais baseados em óxido de grafeno para efeito antimicrobiano contou com o revestimento de metais, biocidas ou antibióticos para controlar o crescimento bacteriano. O mecanismo adicional de inativação bacteriana do grafeno foi estudado. Como resultado, as interações OG-bactérias sempre se originam da adesão direta da nanofolha de grafeno, punção de forma e penetração através das membranas celulares e oxidação de componentes celulares essenciais por espécies reativas de oxigênio (ROS) [27].

A forte atividade antibacteriana pode ser atribuída principalmente ao estresse da membrana induzido por bordas afiadas de uma estrutura em forma de folha, que pode resultar em destruição física por perfuração no corpo celular, levando à perda da integridade da membrana bacteriana e ao vazamento de matéria viva. Os poucos estudos de citotoxicidade em materiais baseados em OG sugerem algumas atividades antimicrobianas relacionadas à sinergia de efeitos não apenas “físicos”, mas também “químicos”. Quando as bactérias entram em contato direto com materiais de grafeno, interações físicas intensas podem causar danos físicos às membranas celulares e resultar na liberação de matéria intracelular. As membranas de OG podem aumentar quimicamente o estresse oxidativo celular e os radicais ativos, que podem interromper um processo microbiano específico [27].

2.7.5 Membrana de Célula de Combustível

Em geral, cada célula de combustível consiste em um ânodo, um cátodo e um eletrólito. Atualmente, as células de combustível de eletrólito de polímero (chamadas PEMFC) são uma das tecnologias de célula de combustível mais disponíveis comercialmente devido à sua simplicidade, partida rápida e baixa temperatura de operação. Uma membrana de eletrólito de polímero (PEM) é um componente chave em um PEMFC, e a maioria dos PEMs são ionômeros sulfonados, como o Nafion, porque eles têm alta condutividade de prótons e agem como um separador entre o ânodo e o cátodo. Considerou-se, recentemente, o uso do óxido de grafeno como uma membrana de troca de prótons para células a combustível, seja usando membranas de OG puras (independentes) ou incorporando óxido de grafeno em ionômeros convencionais. Tateishi et al. relataram o desempenho da célula de combustível empregando uma membrana OG espessa, mostrando condutividades de prótons de 10^{-2} a 10^{-1} S cm⁻¹ a 60-100 % UR em temperatura ambiente, que é comparável às atuais membranas Nafion. Contudo, os mecanismos de condução de prótons através de membranas secas ou hidratadas ainda não estão claros e a redução parcial durante a reação eletroquímica ou em temperatura elevada é potencialmente problemática. Além disso, a estabilidade química, mecânica e de longo prazo em condições severas de operação de célula de combustível deve ser verificada para aplicações práticas, mas o resultado inicial é muito promissor para explorar um novo tipo de célula de combustível baseado em óxido de grafeno [28].

2.7.6 Membrana Íon-Seletiva para Baterias de Próxima Geração

Os sistemas de armazenamento de energia eletroquímica, como baterias recarregáveis, têm sido amplamente usados para armazenar energia elétrica. Cada dispositivo de armazenamento de energia eletroquímica geralmente consiste em eletrodos (ou seja, cátodo e ânodo), eletrólitos e separadores (ou seja, membrana seletiva de íons). Muitos dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos foram desenvolvidos desde o estabelecimento das baterias de íon-lítio e, no futuro, o desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia recarregáveis com alta densidade de energia será de grande necessidade para todos os desenvolvimentos tecnológicos, especialmente com relação ao setor energético. Recentemente, as baterias de lítio-ar e lítio-enxofre foram consideradas para baterias de alta densidade de próxima geração. No entanto, essas baterias sofrem de rápida degradação de capacidade e baixa estabilidade de ciclo. Para resolver esse problema, Huang et al. usaram membranas de óxido de grafeno permseletivas em uma configuração de bateria de lítio-enxofre para alta estabilidade. Eles relataram que a alta permseletividade de íons de lítio sobre ânions polissulfeto de membranas de OG ajuda a melhorar as propriedades anti-auto-descarga, principalmente devido ao efeito de barreira física e ao efeito de barreira química com grupos funcionais oxigenados dessas membranas [28].

2.7.7 Desidratação

A pervaporação (PV) é um processo eficaz de separação por membrana para diluir soluções contendo vestígios ou pequenas quantidades do componente a ser removido. Com base no mecanismo de difusão de solução, o processo PV pode separar misturas de líquidos por vaporização parcial através de membranas não porosas. Normalmente, as membranas poliméricas hidrofílicas são utilizadas para a desidratação de álcoois contendo pequenas quantidades de água, enquanto as membranas poliméricas hidrofóbicas são utilizadas para a remoção de vestígios de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas [29]. Huang et al. prepararam membranas de fibra oca (*hollow fiber*) de cerâmica revestidas com óxido de grafeno por um método de sucção a vácuo e tentaram separar água de misturas de carbonato de dimetila (DMC)/água usando um processo PV. Como resultado, as membranas de fibra oca revestidas com OG mostraram desempenho eficiente de permeação de água seletiva para DMC degradável e de baixa toxicidade. Para explicar a alta seletividade água/DMC, eles aplicaram um mecanismo de difusão de solução típico, ou seja, óxido de grafeno pode sorver água mais preferencialmente do que DMC por causa da presença de grupos polares para ligação de hidrogênio com água, e também a difusividade da água é muito mais rápida do que para outras moléculas; assim, a permeação seletiva e mais rápida de água é o resultado de contribuições de difusividade e solubilidade aprimoradas. Ou seja, os permeantes se dissolvem no material da membrana e então se difundem através da membrana em um gradiente de concentração. Uma separação eficaz pode ser alcançada entre diferentes permeantes devido às diferenças na quantidade de material que

se dissolve na membrana e na taxa na qual o material se difunde através da membrana. Aqui, a difusão através da membrana é a etapa limitante da taxa no transporte de massa através dela [28].

2.8 Freeze Casting

Freeze casting é uma técnica de solidificação para fabricação de materiais porosos. Esta técnica foi usada pela primeira vez em 1954 [30] quando foi apontada como uma possibilidade de fabricação de refratários por conformação úmida. *Freeze casting* foi desenvolvida inicialmente como uma técnica de se produzir produtos praticamente acabados e resultava em cerâmicas densas [31]. Caso os cristais de gelo produzissem alguma porosidade, isto era visto como um defeito que deveria ser evitado. Somente mais tarde que se percebeu o potencial da maneira como se crescem os cristais de gelo e como se explora a porosidade. Desde os anos 2000 têm-se visto grandes avanços na área [32].

A técnica consiste de, primeiramente, se preparar uma suspensão contendo partículas sólidas em meio líquido que pode ser aquoso ou solvente orgânico (e.g., canfeno, álcool terc-butílico, entre outros). Seguida da solidificação da suspensão e posterior sublimação em pressão reduzida. A última etapa é a sinterização, que promove a consolidação do corpo verde, preservando a estrutura porosa, onde os poros são iguais aos cristais de gelo do solvente. A Fig.13 ilustra as quatro etapas da técnica de *freeze casting*.

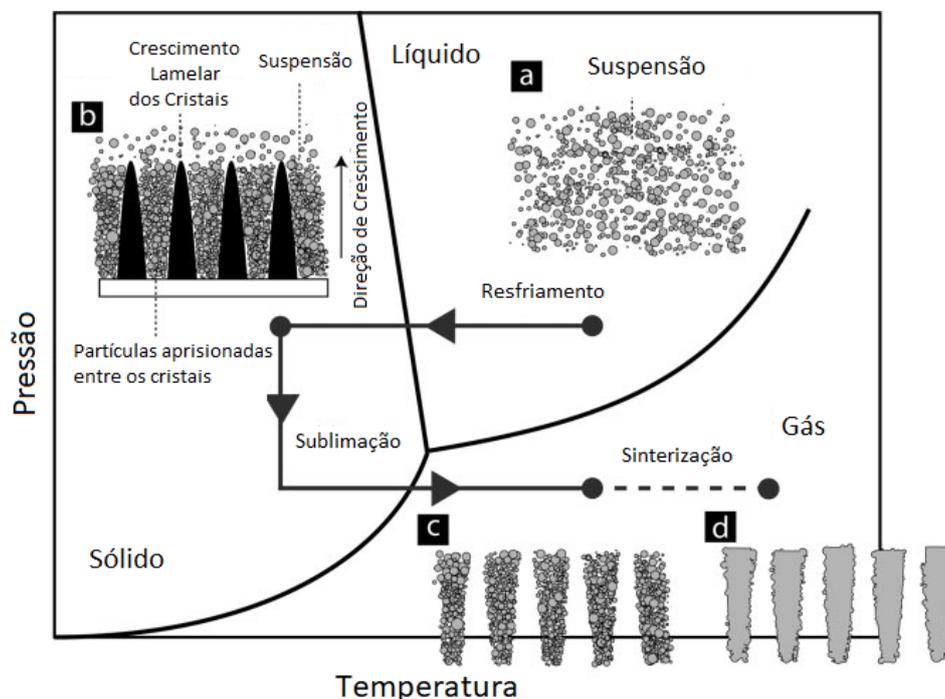


Figura 13 – Etapas da técnica de *freeze casting*: (a) Preparação da suspensão; (b) Solidificação da suspensão; (c) Sublimação e (d) Sinterização. Adaptado de Deville [32].

A técnica de *freeze casting* possui aplicabilidade em diversas áreas, pois seu uso não está limitado a poucos tipos de material a que se pode produzir ou poucos tipos de solvente a que se pode usar. Esta característica torna a técnica muito interessante do ponto de vista de desenvolvimento de novos materiais e tecnologia para solução de problemas atuais e futuros.

2.8.1 Preparação da suspensão

A etapa de preparo da suspensão é similar aos processos mais convencionais de preparação de materiais cerâmicos, nos quais se utiliza partículas dispersas em um meio líquido, como *slip casting* e *tape casting*. O pó cerâmico deve ser corretamente disperso no solvente, pois a homogeneidade da suspensão afeta significativamente na homogeneidade e quantidade de defeitos na microestrutura do material, então para se obter o melhor resultado possível se faz uso de dispersantes e plastificantes [32].

Para que ocorra o processo o meio deve ser líquido, logo a temperatura de trabalho deve estar numa margem na qual o solvente é líquido. Esta temperatura é a ambiente para o caso de meio aquoso, porém para o caso de meio-aquoso deve-se atentar para a temperatura de fusão do solvente, que é de cerca de 50 °C para o canfeno, por exemplo.

A escolha pela carga de partículas dispersadas se deve a quantidade de porosidade desejada para o material, porém se enquadra, geralmente, em cerca de 10-40% do volume. A estabilidade da suspensão deve ser cuidadosamente controlada para evitar uma alta diluição na etapa de solidificação, produzindo gradientes de densidade e porosidade na microestrutura final. Isto pode ser particularmente problemático para suspensões com baixa quantidade de partículas sólidas, já que percebeu-se em vários trabalhos que a quantidade de partículas é inversamente proporcional a porosidade. Por fim, a presença de um aglutinante é necessária, para manter a conformidade da estrutura após a sublimação. Embora o solvente desempenhe o papel de agente estruturante, aglutinante e agente formador de poros, este é removido durante a etapa de sublimação, de modo que os corpos verdes colapsam na ausência de um aglutinante [32].

2.8.2 Solidificação

Solidificação é a etapa mais crítica da técnica de *freeze casting*, pois é a morfologia dos cristais do solvente que determina a microestrutura porosa do material e a mudança de volume, resultante da mudança de fase, influencia significativamente na integridade do material. A nucleação e crescimento dos cristais, interação entre o movimento da frente de solidificação e das partículas, bem como o modo de solidificação (homogêneos (multidirecional) ou direcionais), são questões-chave que determinam o comportamento de solidificação do solvente.

Com o crescimento dos cristais do solvente no interior da suspensão, as partículas sólidas presentes na suspensão são repelidas por esse movimento durante a solidificação e se acumulam nos vazios formados pelos cristais, tal movimento pode ocorrer de três modos diferentes para o caso de solidificação unidirecional. O primeiro modo ocorre caso a velocidade de solidificação seja muito baixa, o que faz com que as partículas sejam empurradas por uma frente plana, dando origem a uma estrutura densa, sem poros. Com o aumento moderado da velocidade da solidificação, ocorre o segundo resultado possível, em que as interações entre os cristais do solvente com as partículas tornam-se substanciais. Como resultado, a frente de solidificação plana torna-se lamelar e as partículas são ejetadas pelo avanço da frente e se acumulam entre os cristais em crescimento. Este é o tipo ideal de interação para materiais produzidos por *freeze casting*. Finalmente, a terceira possibilidade ocorre com o aumento adicional da velocidade de solidificação, que faz com que as partículas comecem a ficar presas nos cristais do solvente devido à rápida solidificação e, eventualmente, ao se passar de uma certa velocidade crítica de solidificação, elas ficam completamente presas (aprisionadas) nos cristais solidificados. Isso leva a uma perda completa da morfologia lamelar e a suspensão solidificada atinge uma morfologia celular. Portanto, para garantir o desenvolvimento da morfologia dos poros lamelares, deve-se atentar para a velocidade da frente de solidificação que devem estar em uma faixa de $1-100 \mu \text{ m/s}$ [33]. A Fig.14 apresenta as morfologias possíveis para a microestrutura com as diferentes velocidades de solidificação.

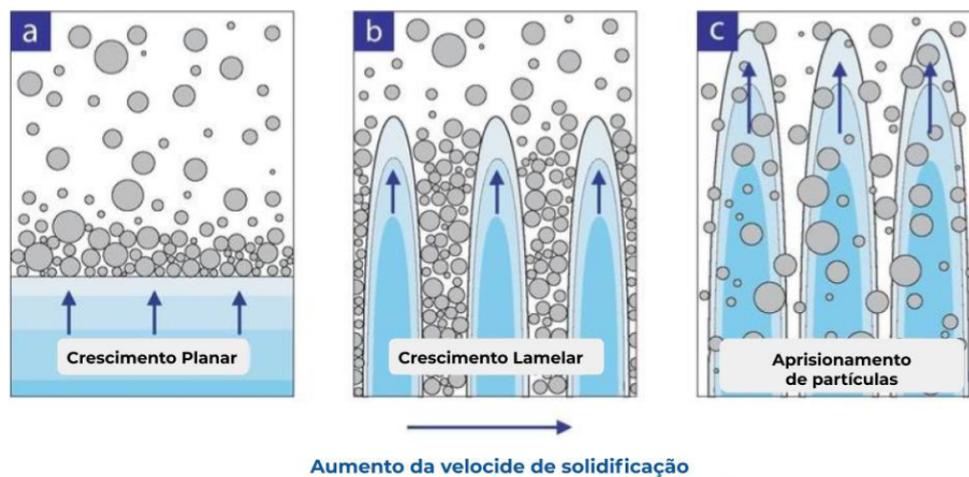


Figura 14 – As três morfologias possíveis com a variação da velocidade de solidificação: a) Frente plana com todas as partículas sendo empurradas; b) Frente lamelar, modelam as partículas; c) Partículas aprisionadas. Adaptado de FreezeCasting.net [34].

Para a análise das questões-chave do processo de solidificação, anteriormente estabelecidas, utiliza-se a termodinâmica com o intuito de se analisar a interação entre as partículas e chega-se a Eq.2.1 que mostra que a energia de interação entre a frente de solidificação e as partículas deve ser superior à soma das energias livres de interação sólido-líquido e partícula-líquido para que as partículas sejam repelidas pela frente de

solidificação e, conseqüentemente, ocupem os espaços entre os vãos dos cristais. [35].

$$\Delta\sigma = \sigma_{sp} - (\sigma_{sl} + \sigma_{pl}) > 0. \quad (2.1)$$

Em que σ_{sp} é a energia livre de interação entre a frente de solidificação e as partículas; σ_{sl} é a energia livre de interação entre a frente de solidificação e o líquido; e σ_{pl} é a energia livre de interação entre as partículas e o líquido.

Há forças de interação entre as partículas, durante o avanço da frente de solidificação, entre as partículas mais próximas dos cristais do solvente. Entre estas forças estabelecidas, as mais importantes para repelir as partículas são as forças repulsivas e as forças de arrasto, que podem ser determinadas através das Eqs. 2.2 e 2.3 [35].

$$F_\sigma = 2\pi R\Delta\sigma_0\left(\frac{a_0}{d}\right)^n, \quad (2.2)$$

$$F_\eta = \left(\frac{6\pi\eta\nu R^2}{d}\right). \quad (2.3)$$

Em que R é o raio da partícula; a_0 é a distância intermolecular média; d é a distância entre a partícula e o frente de solidificação; η é a viscosidade da suspensão; ν é a velocidade da frente de solidificação; e n é uma constante variando de 1 a 4.

A velocidade das partículas é, como já pôde-se perceber, um fator muito importante no processo de solidificação. Ela é afetada diretamente pela relação de forças exercidas durante o processo de congelamento. Esta velocidade é afetada principalmente pelo raio das partículas e a densidade relativa entre o meio e as partículas, enquanto também é afetada, em menor magnitude pelo gradiente de temperatura, como já foi atestado em diversos modelos [35]. A Eq. 2.4 apresenta um dos modelos para a velocidade crítica da frente de solidificação. As partículas são enclausuradas pela fase sólida caso a velocidade de solidificação seja maior que a velocidade crítica. O aumento da velocidade de solidificação acarreta na diminuição da espessura do filme líquido que existe entre a frente de solidificação e as partículas. Este filme é responsável por alimentar o cristal fazendo a transferência de moléculas do solvente para o cristal em crescimento. Quando a velocidade excede a crítica a espessura do filme tende a zero [32].

$$v_c = \frac{\rho_l}{9\nu\rho_s} \left[-\frac{A}{2\pi Dd_0} - gDd_0(\rho_p - \rho_l) \right]. \quad (2.4)$$

Em que D é o diâmetro da partícula; A é a constante de Hamaker do sistema aquoso; η é a viscosidade da fase líquida; d_0 é a distância mínima entre as partículas e a frente de solidificação; ρ_p é a densidade da partícula; ρ_s é a densidade das fase sólida; ρ_l é a densidade das fase líquida; e g é a constante gravitacional.

A Eq. 2.4 apresentada anteriormente é aplicável a sistemas aquosos em que a forma de crescimento dos cristais é lamelar, para o caso de processos que usam o canfeno, que

a geometria da microestrutura é dendrítica, utiliza-se a Eq. 2.5.

$$v_c = 0,018 \frac{\kappa \Delta S \Delta H}{9 \Omega \gamma C_p} \Delta \theta^{2,5}. \quad (2.5)$$

Em que κ é a difusividade térmica; ΔS é a entropia molar de fusão; ΔH é a entalpia molar de fusão; Ω é o volume molar; γ é a energia interfacial sólido/líquido; C_p é a capacidade térmica molar do líquido; e $\Delta \theta$ é o subresfriamento adimensional [$\Delta \theta = \frac{\Delta T}{\Delta H/C_p}$].

A homogeneidade da estrutura porosa é afetada pelo tamanho das partículas sólidas e é perdida caso estas partículas sejam de tamanho muito semelhante aos cristais do solvente. As características morfológicas do cristal não podem ser bem replicadas na estrutura final caso o tamanho das partículas seja de mesma ordem dos vazios entre os cristais. Portanto, o tamanho das partículas deve ser mantido abaixo do da estrutura desejada. A variação do tamanho das partículas usadas também deve ser levado em conta pelas mesmas razões, pois a presença de grandes partículas ou aglomerados de partículas são prejudiciais à homogeneidade da estrutura final. Finalmente, a velocidade crítica para o aprisionamento das partículas é inversamente proporcional ao tamanho delas. O uso de partículas maiores irá diminuir esta velocidade crítica e as condições de processamento podem cair em uma faixa onde não é possível usar taxas de resfriamento elevadas, que são úteis caso almeje-se a obtenção de poros pequenos [32]. A Fig. 15 apresenta a influência do tamanho das partículas.

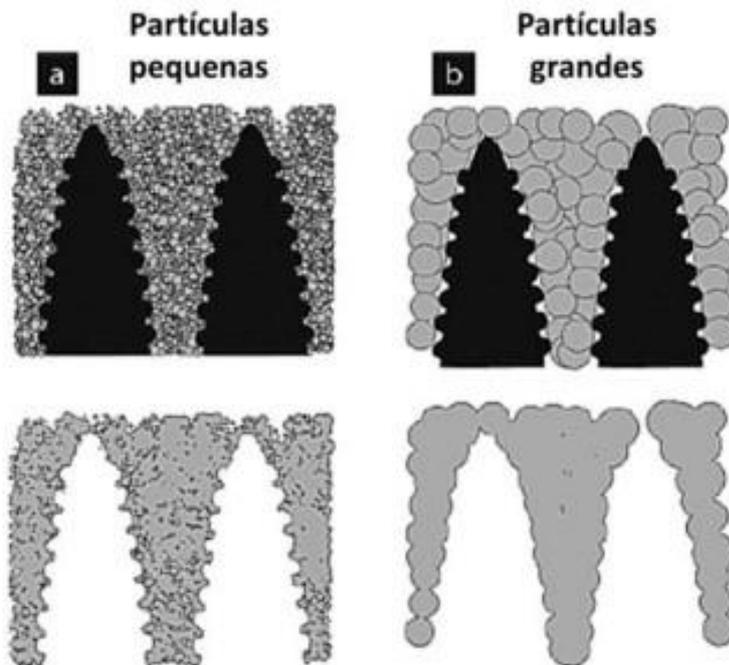


Figura 15 – Morfologia dos poros de amostras produzidas por *freeze casting*, quando se utiliza a) Partículas pequenas e b) Partículas grandes. Adaptado de Deville [32].

A redução da taxa de resfriamento estabelece um ordenamento e um empacotamento de maneira mais eficiente das partículas, pois caso a taxa de resfriamento seja elevada a nucleação se torna preferencial em relação ao crescimento dos cristais. Isto leva a uma microestrutura com poros de menor diâmetro. Outro fator térmico importante para obtenção de um bom material é um gradiente de temperatura elevado para a suspensão, pois isto resulta em uma direção de crescimento dos cristais do solvente muito bem estabelecida, enquanto que a diminuição do gradiente térmico resulta em um crescimento aleatório dos cristais da suspensão [35].

2.8.3 Sublimação

Esta etapa corresponde a sublimar, passagem do estado sólido para o gasoso, nesse caso, o solvente que foi utilizado no processo. A sublimação é influenciada pelo tipo de solvente que foi utilizado no processo. Para os sistemas aquosos é necessário que a amostra seja mantida em baixas pressões e temperatura. Já para o caso de solventes não-aquosos, há aqueles que permitem o uso de temperatura e pressão ambiente, como o canfeno [32].

A sublimação do solvente gera uma peça cerâmica cuja microestrutura dos poros é uma réplica da estrutura formada pelos cristais do solvente. A porosidade gerada apresenta uma morfologia exclusiva dependendo do solvente utilizado. No caso da água, a solidificação estabelece uma estrutura lamelar, no do canfeno uma estrutura dendrítica, e no caso do álcool terc-butílico uma estrutura de canais prismáticos, entre outros. O material após a etapa de sublimação possui uma estrutura de poros organizada [36]. A Fig. 16 apresenta as diferentes morfologias para a microestrutura de materiais produzidos a partir da técnica de *freeze casting*.

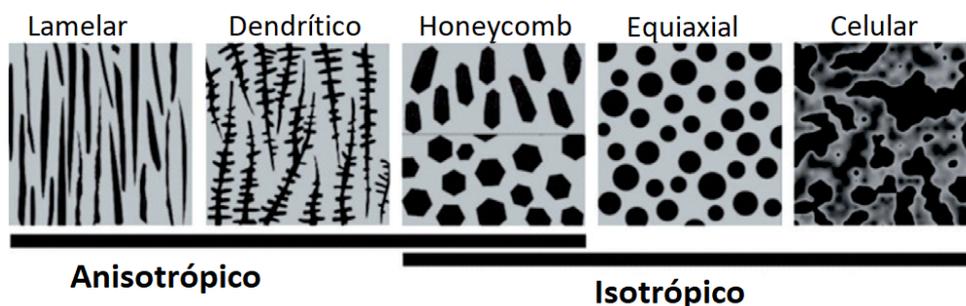


Figura 16 – Diferentes microestruturas encontradas em materiais produzidos a partir da técnica de *freeze casting*. Adaptado de Santos et al. [37].

O tempo de sublimação está diretamente relacionado ao tamanho da amostra produzida. No caso de amostras pequenas, o processo pode ocorrer durante a noite. Deve se levar em conta que é necessário manter o controle sobre o processo para se evitar a formação de defeitos durante a transição sólido-vapor, e que esse controle é mais difícil quanto maior forem as amostras.

2.8.4 Sinterização

A sinterização é um processo no qual pós compactados, são submetidos a temperaturas elevadas, ligeiramente inferiores a sua temperatura de fusão. Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base. A finalidade deste processo é estabelecer uma forte ligação entre as partículas, transformando o conjunto de partículas do material em um corpo estável e com maior resistência mecânica. Na técnica de *freeze casting*, após a sublimação do solvente, o corpo verde pode ser sinterizado por métodos convencionais de sinterização, mas a baixa resistência do corpo verde impede o uso de pressão mais elevada. A pouca quantidade de aglutinante não requer nenhum processo específico para sua remoção [32].

O processo de sinterização ocorre, de maneira geral, em três etapas chamadas de: estágio inicial, estágio intermediário e estágio final [38]. A Fig.17 ilustra as etapas.

- Estágio inicial: A área de contato entre partículas aumenta pelo surgimento e crescimento do pescoço com aumento de 60 para 65% na densidade relativa;
- Estágio intermediário: A densidade relativa cresce de 65 para 90% pela difusão de matéria, estabelece-se um aumento do contato somado a uma diminuição da porosidade, não existem poros fechados e vai até o momento que os poros apresentam-se isolados;
- Estágio final: Os poros isolados são fechados. Uma característica importante dessa etapa é o aumento da mobilidade da fronteira de grãos e de poros.

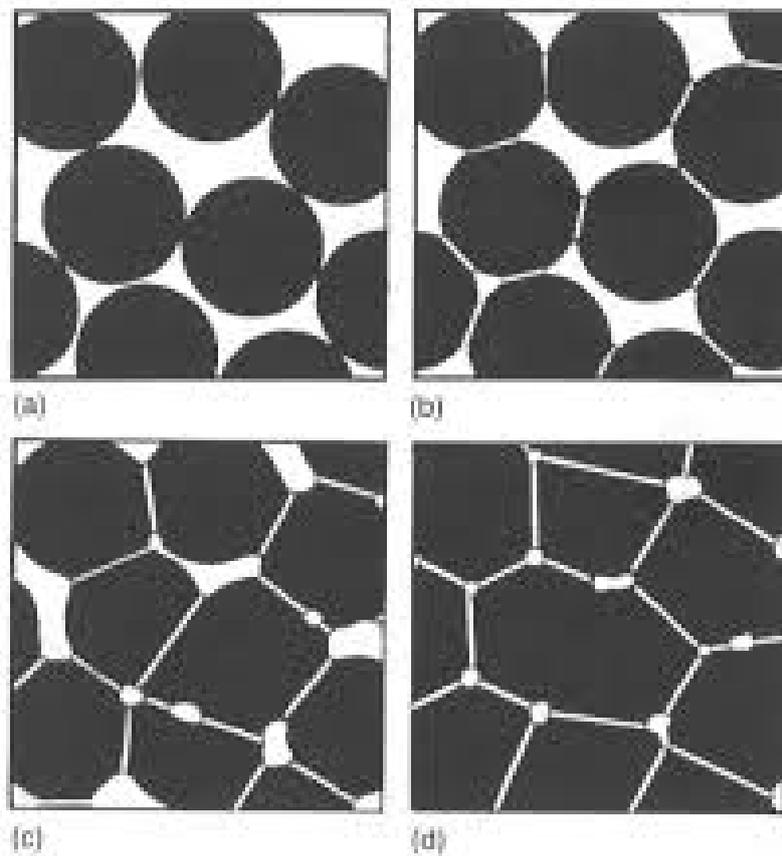


Figura 17 – Etapas da sinterização:(a) Partículas livres; (b) Inicial; (c) Intermediária e (d) Final. Adaptado de Lee & Rainforth [39].

A força motriz macroscópica responsável pela sinterização é a redução do excesso de energia entre as superfícies [38]. Isto pode ocorrer devido a dois mecanismos: *coarsening*, em que ocorre devido a redução da área total de superfície com um aumento do tamanho das partículas; ou a densificação, devido a eliminação das interfaces sólido/vapor e a criação de uma área de fronteira de grãos, seguida pelo crescimento dos grãos, levando à densificação do corpo cerâmico. A Fig.18 apresenta ambos os mecanismos.

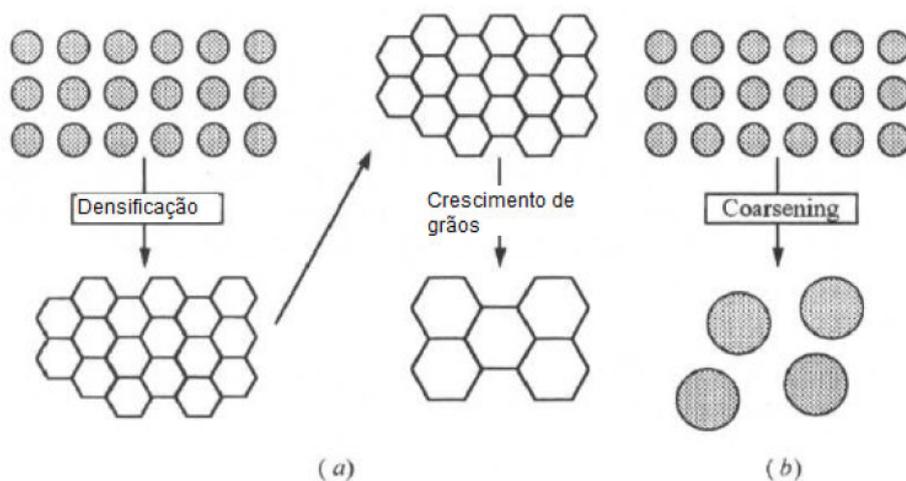


Figura 18 – Mecanismos de sinterização:(a) Sinterização por densificação; (b) Sinterização por *coarsening*. Adaptado de Barsoum [38].

Normalmente estes mecanismos de sinterização são excludentes. Caso os processos atômicos levem à densificação, os poros diminuem de tamanho e desaparecem com a compactação do corpo cerâmico. Porém caso os processos atômicos levem ao *coarsening*, tanto os poros quanto os grãos irão crescer com o tempo.

É necessário evidenciar que a etapa de sinterização, mesmo que amplamente usada na técnica de *freeze casting* não será usada neste trabalho. Isto se deve ao fato da metodologia adotada para a produção de membranas de óxido de grafeno não se fazer o uso desta etapa.

3 Materiais e Métodos

O presente capítulo apresenta a metodologia experimental utilizada neste trabalho. Esta consiste, basicamente, de amostras produzidas por um processo adaptado de *freeze casting*, no qual não se consta a etapa de sinterização. Como matéria prima foi utilizado o óxido de grafite, sintetizado pelo grupo de alunos de Química grupo sob a supervisão do Prof. Dr. Leonardo Paterno, do Instituto de Química da Universidade de Brasília, IQ/UnB.

Quanto, a parte da revisão bibliográfica, apresentada no Cap. 2, foi realizada a partir de pesquisas em bases de dados de artigos disponíveis como aluno da Universidade de Brasília. Utilizou-se termos-chave para que se localiza-se artigos de relevância de impacto e que estivessem dentro do tema proposto para o trabalho.

3.1 Processos de Fabricação das Amostras

Apresenta-se neste subitem os diferentes processos referentes à confecção e preparação das amostras de óxido de grafeno utilizados para a realização deste trabalho.

3.1.1 Preparação da solução de óxido de grafite

Foi utilizado o método de Hummers e Offeman para a preparação da solução de óxido de grafite. Este método foi descrito na subseção 2.4.1 e nele utiliza-se uma mistura de permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A Fig. 19 apresenta a metodologia utilizada para produção da referida solução:

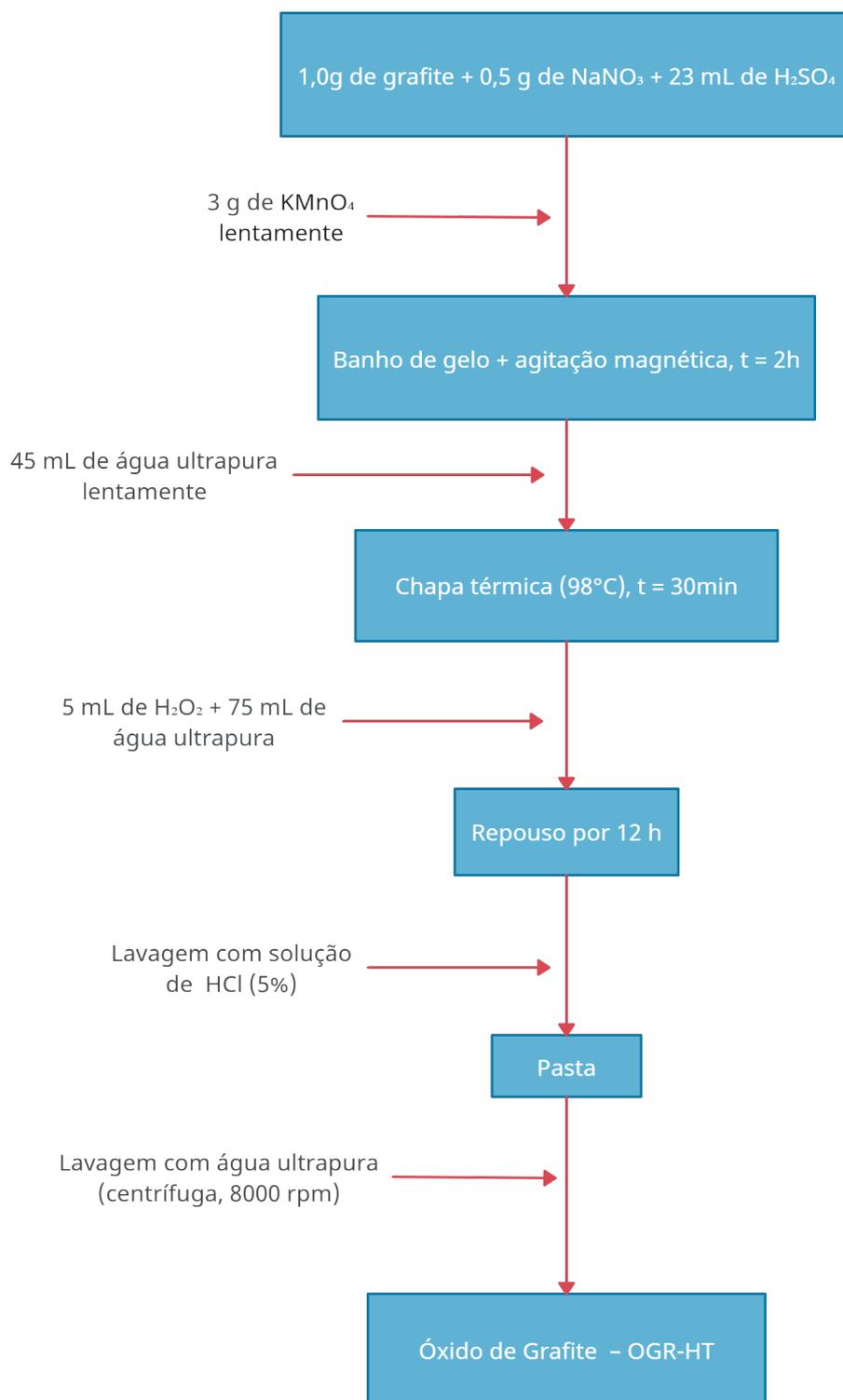


Figura 19 – Organograma com as etapas referentes à metodologia de produção do óxido de grafite.

Após a obtenção do Óxido de Grafite, a solução passa pelos procedimentos descritos a seguir:

- Sonicação: 2h (135 W, pulsado, 1s on/1s off);

- Centrifugação: (5000 rpm, por 30 min);
- Diálise: 7 dias (troca de água diária).

Estes procedimentos têm como objetivo a esfoliação do óxido de grafite em ultrassom de alta potência, tendo em vista a obtenção de folhas de óxido de grafeno e a posterior redução deste. O processo de sonicação é o responsável pela esfoliação das folhas de óxido de grafeno e seu parâmetro influencia na distância entre estas camadas. Já a diálise e centrifugação servem para a devida separação de moléculas de acordo com seu tamanho. Tais parâmetros apresentados foram utilizados, pois permitem a obtenção de um material de qualidade e com uma distância entre camadas de óxido de grafeno adequada.

3.1.2 Técnica de *freeze casting*

As amostras da solução de óxido de grafite produzida foram vertidas em molde de nylon cilíndrico, colocado sobre um suporte de cobre imerso em nitrogênio líquido. Assim, deu-se início a etapa de solidificação da técnica de *freeze casting*, com gradientes térmicos entre a base do molde e o topo (eixo-z), já que a microestrutura é unidirecional. A Fig.20 apresenta a representação esquemática da montagem experimental. Tomou-se o cuidado de verter a solução de óxido de grafite sobre a parede interna do molde, num ritmo devagar e constante, com o intuito de se evitar a formação de bolhas de ar na amostra durante o processo de derramamento da solução no molde. Devido a temperatura de solidificação desta solução ser muito baixa, teve-se que fazer um derramamento de nitrogênio líquido na tampa do recipiente isolante térmico, após fazer isto, o processo de solidificação levou cerca de 5 minutos. Foi utilizada uma graxa, antes do derramamento da solução no molde, para facilitar o processo de remoção destas amostras do molde.

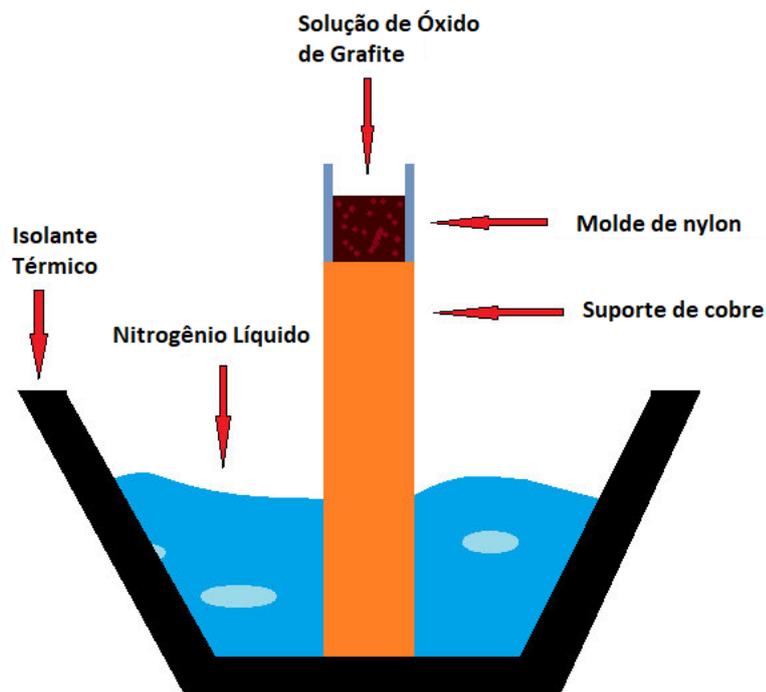


Figura 20 – Representação esquemática da montagem utilizada na fabricação das amostras pela técnica de *freeze casting*.

Após a etapa de solidificação, as amostras foram removidas e medições de suas alturas foram realizadas. A Fig.21 mostra duas amostras de óxido de grafeno obtidas pelo processo de *freeze casting* antes da liofilização.

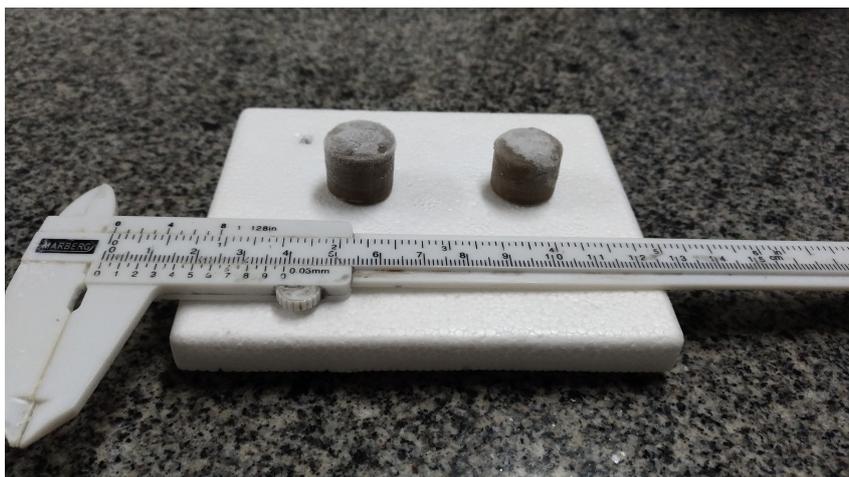


Figura 21 – Amostras obtidas após a etapa de solidificação.

3.1.2.1 Liofilização

Para se fazer a etapa de sublimação da técnica de *freeze casting* é necessário utilizar um liofilizador, devido às propriedades físico-químicas do solvente da solução.

A liofilização é o processo de desidratação no qual o líquido presente é removido por sublimação. A principal vantagem de liofilizar sobre a desidratação convencional (por aquecimento) é a manutenção de todas as características, propriedades e estruturas físicas do produto, ou seja, apenas o solvente é removido.

O processo em linhas gerais é de fácil compreensão primeiro congela-se o produto até que a água existente nele esteja totalmente congelada (maturado), em seguida, o produto é colocado em uma câmara de vácuo até que a água presente sublima, ou seja, passe do estado sólido diretamente para o gasoso. O fundamental para uma perfeita liofilização é o ponto de equilíbrio entre vácuo, frio e calor.

As fases da liofilização podem ser tipicamente divididas em duas:

1. Fase inicial, caracterizada como sendo de preparo de matéria-prima a ser processada, na qual é realizado o congelamento a uma temperatura inferior à temperatura de solidificação.
2. Fase final, caracterizada pela secagem. Podem ser consideradas duas etapas na secagem, a saber: secagem primária, que é efetuada a uma temperatura de fusão obtida por sublimação do gelo; secagem secundária, em que a secagem é efetuada a uma temperatura inferior à da degradação do produto, com a finalidade de eliminar os últimos vestígios de líquido retido por absorção.



Figura 22 – Exemplo de um liofilizador com componentes principais identificados.

Para liofilizar qualquer produto é preciso desenvolver um Protocolo de Liofilização que varia de acordo com a composição do mesmo e sua estrutura molecular. Para este

caso utilizar-se-á as seguintes condições para a realização do processo:

- Tempo do processo: 48h;
- Temperatura: -54 °C;
- Pressão: 38 μ mHg (0,05 mbar).

Percebeu-se que era necessária uma temperatura e pressão de trabalho muito baixas para a realização do processo. Estas condições adotadas, contudo, não foram capazes de sublimar completamente o solvente, o que levou ao desfalecimento (colapso estrutural) das amostras produzidas, como será visto no Cap. 4 (Resultados e Discussões).

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos a partir das etapas de análise que foram concluídas dentre as descritas na metodologia e, em seguida, faz-se implicações sobre esses resultados. As etapas da metodologia que foram realizadas são a produção de amostras de membranas de óxido de grafeno por *freeze casting* e a liofilização dessas amostras com parâmetros iniciais que haviam sido propostos. A partir dessas etapas concluídas, já se pode inferir alguns parâmetros e propriedades interessantes acerca das membranas de óxido de grafeno.

4.1 Amostras Obtidas

Primeiramente, foram produzidas amostras de membranas de óxido de grafeno para a realização de todas as etapas de análise. Para isso, seguiu-se a metodologia a técnica de *freeze casting*, mostrada na seção 3.1. Então, obteve-se duas amostras após a etapa de solidificação da técnica de *freeze casting*, tais amostras obtidas são apresentadas na Fig.23. Observou-se que a velocidade de solidificação era muito baixa, pois teve-se que esperar cerca de 3 minutos para a completa solidificação da amostra, que tinha dimensões relativamente pequenas. Isso mesmo considerando que a solidificação foi efetuada a temperaturas muito baixas, já que utilizou-se nitrogênio líquido. Apenas como comparação de velocidades de solidificação, quando despejou-se água no suporte de cobre, houve formação instantânea de gelo ao redor do suporte. Também pode-se ressaltar que estas amostras obtidas apresentaram, neste estágio, uma boa integridade física, já que não haviam trincas ou rachaduras, e uma boa homogeneidade aparente, tanto em questão de forma quanto de coloração.



Figura 23 – Amostras obtidas antes da realização da liofilização.

Após esta etapa, partiu-se para a liofilização, em que sublima-se os cristais de gelo das amostras e forma-se a microestrutura porosa do material como uma réplica da antiga estrutura cristalina de gelo. Inicialmente, fez-se a etapa de liofilização com condições distintas das apresentadas na subseção 3.1.2.1. As condições adotadas foram as seguintes:

- Tempo do processo: 48h;
- Temperatura: $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Pressão: $38\mu\text{mHg}$ (0,05 mbar).

Com estas condições para o processo de liofilização, obteve-se como resultado o desfalecimento das amostras. Isto prova que os parâmetros adotados para o processo não foram suficientes para realizar a completa sublimação da água, então parte desta se encontrava no estado líquido, o que justifica o desfalecimento ocorrido. As amostras após este processo de liofilização são apresentadas na Fig. 24:



Figura 24 – Amostras obtidas após a etapa de liofilização com as condições adotadas inicialmente.

Tem-se como temperaturas típicas para processos de liofilização com água como solvente, temperaturas de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ [40] até $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [41] (esta que é geralmente utilizada para processos da indústria farmacêutica), ou seja adota-se temperaturas de 10 a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abaixo do ponto de fusão da água. Contudo, pode-se perceber que para esse caso, em que o solvente é a água, que mesmo adotando-se uma temperatura de cerca de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ abaixo do ponto de fusão, ainda não foi suficiente para a remoção completa do líquido. Então, pode-se inferir que o óxido de grafeno afeta significativamente o ponto de solidificação da água causando uma grande diminuição deste.

Tal constatação, tornou evidente a necessidade de estabelecer outro Protocolo de Liofilização, pois o anteriormente estabelecido não se mostrou capaz de sublimar todo o gelo presente na membrana. Logo, estabeleceu-se as seguintes condições para o processo:

- Tempo do processo: 48h;
- Temperatura: $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Pressão: 0,001 mbar.

Tais condições foram estabelecidas tomando como base o trabalho de Wang et al. [42] que consistiam na produção de um aerogel de óxido de grafeno por *freeze casting* com

uma estrutura radial e centro-simétrica. Considerou-se a semelhança entre os trabalhos como uma boa justificativa para a adoção destes parâmetros de liofilização.

A utilização das condições estabelecidas, bem como etapas seguintes que poderão ser realizadas no futuro se encontram no Cap. 6 (Trabalhos Futuros). Neste capítulo faz-se uma apresentação de etapas que levarão a uma maior compreensão acerca das membranas de óxido de grafeno e permitirão a comparação com outros trabalhos presentes na literatura.

5 Conclusão

A produção de membranas de óxido de grafeno pela técnica de *freeze casting* como descrita no Cap. 3 foi realizada. Foi observado durante as etapas realizadas que a velocidade de solidificação para a suspensão era muito baixa, já que mesmo que as dimensões das amostras de membrana fossem pequenas, estas ainda levaram um tempo relativamente longo para se solidificar completamente. O processo de liofilização utilizado, que não foi capaz de sublimar o solvente, também permitiu a observação de que o óxido de grafeno diminui significativamente o ponto de solidificação da água. Já que mesmo a temperatura do processo sendo muito abaixo do ponto de solidificação da água e a pressão de trabalho sendo baixa, este processo ainda levou ao desfalecimento das amostras produzidas.

Com a produção das amostras de membrana de óxido de grafeno produzidas, pode-se deduzir que o óxido de grafeno tem algumas características físico-químicas bem distintas daquelas do solvente (água), principalmente por conta da influência significativa que este teve sobre os estados de fase da água.

Com os estudos analisados na revisão bibliográfica, pôde-se perceber que o desenvolvimento de pesquisa sobre membranas de óxido de grafeno é muito recente e que este é um campo com um número grande de aplicações. Isto deve-se as membranas de óxido de grafeno apresentarem uma série de propriedades que as destacam como sua produção fácil e em larga escala (dependendo do método de fabricação escolhido), hidrofília, excelente resistência mecânica e boa flexibilidade. Contudo, há um destaque especial para aplicações em setores ambientais e de alta tecnologia. Também verificou-se que elas podem ser fabricadas por meio de diversos métodos. Entre estes métodos se encontram o método assistido por filtração, o método de fundição/montagem de revestimento, o método de montagem camada por camada (LbL), o método assistido por evaporação, o método de *template*, o método de alinhamento induzido por cisalhamento e o método híbrido. Nota-se que a escolha do método de produção tem impacto sobre as propriedades da membrana produzida.

É notável o relativo baixo número de estudos acerca da produção de membranas de óxido de grafeno por *freeze casting*, isto pode ser decorrente de diversos fatores como esta aplicação para a técnica ser muito recente, bem como ela já ter se mostrado não muito adequada em alguns estudos. Dito isto, a técnica de *freeze casting* apresenta alguns aspectos importantes, principalmente relacionados ao controle da microestrutura das membranas

produzidas, o que parece muito adequado em membranas de alta permeabilidade como as de óxido de grafeno. Entre os estudos acerca do assunto, destaca-se o trabalho de Wang et al. [42] em que obtiveram uma membrana com estrutura bidirecional de óxido de grafeno. As membranas produzidas por eles apresentaram uma grande elasticidade ao serem comprimidas e uma configuração superior para atuarem como adsorventes, por exemplo para o tratamento de água, quando comparadas às membranas produzidas por outros métodos. Dito isto, uma comparação entre métodos de produção é difícil, pois cada tipo de aplicação tem um método de fabricação mais apropriado.

6 Trabalhos Futuros

Neste capítulo faz-se uma apresentação de etapas que poderão ser realizadas após a liofilização das amostras com o parâmetro estabelecido com base nos estudos de Wang et al. [42] ou outro protocolo que se mostre capaz de sublimar o solvente das amostras. As etapas descritas são as que permitem a caracterização físico-química das amostras. Isto permitirá uma maior compreensão acerca das membranas de óxido de grafeno e também a comparação com outros trabalhos presentes na literatura.

6.1 Liofilização

O Protocolo de Liofilização adotado com base no trabalho de Wang et al. [42] seria o seguinte:

- Tempo do processo: 48h;
- Temperatura: -101 °C;
- Pressão: 0,001 mbar.

Deve-se levar em conta que tais condições para a liofilização são bem mais exigentes que a média dos processos de liofilização geralmente adotadas. Logo, deve-se atentar se o liofilizador disponível será capaz de realizar essa operação dentro da faixa operacional mais adequada. Caso esses parâmetros adotados ainda não levem à completa sublimação do solvente, deve-se estabelecer novas condições para a liofilização. Ao se chegar, contudo, a um parâmetro de liofilização que seja capaz de realizar a remoção completa da água, pode-se prosseguir com as etapas de caracterização físico-química apresentadas neste capítulo.

6.2 Caracterização das amostras

6.2.1 Princípio de Arquimedes

A determinação das porosidades total, aberta e fechada de todas as amostras é efetuada utilizando metodologia descrita na norma ASTM [43], baseada no princípio

de Arquimedes. Inicia-se o processo com a medição da massa seca das amostras. Em seguida, estas são inseridas em água destilada e mede-se o valor da massa imersa. Por último remove-se as amostras da água, retira-se o excesso de água por meio de papel seco e mede-se o valor da massa saturada com água. Com esses dados, pode-se determinar o valor do volume aparente e o volume de poros abertos conforme as Eqs. 6.1 e 6.2:

$$V_{aparente} = \frac{m_u - m_i}{\rho_{H_2O}}, \quad (6.1)$$

$$V_{aberto} = \frac{m_u - m_s}{\rho_{H_2O}}. \quad (6.2)$$

Em que $V_{aparente}$ = volume aparente da amostra (inclui os volumes do sólido, dos poros abertos e dos poros fechados); V_{aberto} = volume de poros abertos; m_u = massa da amostra saturada; m_i = massa da amostra imersa; e m_s = massa da amostra imersa.

Calcula-se o volume da fração de sólidos (livre de poros) através da Eq. 6.3, com o intuito de se definir o volume de poros fechados e o volume total de poros:

$$V_{sólido} = \frac{m_s}{\rho_x}. \quad (6.3)$$

Em que $V_{sólido}$ = volume da fração de sólidos (livre de poros) e ρ_x = massa específica do elemento principal na amostra.

Desta forma pode-se calcular o volume total de poros (V_{total}) e o volume de poros fechados ($V_{fechado}$) através das Eqs. 6.4 e 6.5, respectivamente:

$$V_{total} = V_{aparente} - V_{sólido}, \quad (6.4)$$

$$V_{fechado} = V_{total} - V_{aberto}. \quad (6.5)$$

Conhecendo-se o valor de cada um dos volumes a quantidade relativa dos mesmos é dada pela razão entre cada volume e o volume aparente ($V_{aparente}$), como mostrado na Eq. 6.6:

$$\%V_x = \frac{V_x}{V_{aparente}} \quad (6.6)$$

6.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. O princípio de funcionamento do ensaio está relacionado com a interação entre os elétrons e a matéria. O MEV contém uma fonte geradora de um feixe de elétrons que é disparado continuamente na amostra durante o ensaio, realizando uma varredura em sua superfície. Assim, através

de um detector presente no equipamento, é possível analisar as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com a superfície, que são interpretadas pelo equipamento e geram imagens com alta definição.

As análises da microestrutura das amostras são realizadas através da visualização da microestrutura por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em que utilizaria-se o equipamento JEOL JSM-7100F, presente na UnB. Antes da realização destes ensaios, as amostras precisaram ser clivadas e metalizadas com uma camada de ouro.

6.2.3 Difração de raios X (DRX)

Difração de raios X é um fenômeno no qual os átomos de um cristal, em virtude de seu espaçamento uniforme, causam um padrão de interferência das ondas presentes em um feixe incidente de raios X. É uma técnica usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, na qual os átomos cristalinos fazem com que um feixe de raios X incidentes difracte em muitas direções específicas. Medindo os ângulos e as intensidades dos feixes difratados, um cristalógrafo pode produzir uma imagem tridimensional da densidade de elétrons dentro do cristal. A partir desta densidade de elétrons, as posições médias dos átomos no cristal podem ser determinadas, bem como suas ligações químicas, sua desordem e várias outras informações.

As difrações de raios X seriam realizadas utilizando difratômetro D8 FOCUS da marca Bruker. A identificação das fases do óxido de grafeno seria efetuada utilizando software Origin e para comparação usaria-se o banco de dados obtido do ICDD (International Center Diffraction Data).

6.2.4 Ensaio de resistência à compressão

Para avaliar as propriedades mecânicas das amostras, como limite de escoamento, limite de resistência e tensão de ruptura, além da definição do módulo de elasticidade são realizados ensaios de resistência à compressão. Os ensaios devem seguir à norma ABNT – NBR 5739-2018 [44] e seriam realizados em prensa elétrica/hidráulica pertencente ao laboratório do departamento.

A resistência à compressão σ_c , medida em temperatura ambiente, das amostras testadas é obtida através da Eq.6.7:

$$\sigma_c = \frac{P}{A}. \quad (6.7)$$

Em que P = carga máxima atingida no momento da ruptura e A = área de aplicação da carga.

Referências

- 1 OJAJUNI, O.; SAROJ, D.; CAVALLI, G. Removal of organic micropollutants using membrane-assisted processes: a review of recent progress. *Environmental Technology Reviews*, v. 4, n. 1, p. 17–37, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 1, 17, 18 e 19.
- 2 SANEAMENTO, S. N. D. I. S. *PAINEL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO*. Ministério do Desenvolvimento Regional, 2021. Acesso em: 25 de outubro de 2021. Disponível em: <<http://snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 17.
- 3 HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação por Membranas*. [S.l.]: Editora E-papers, 2006. 180 p. Citado 4 vezes nas páginas 1, 4, 5 e 6.
- 4 BURGGRAAF, A. J.; COT, L. *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. [S.l.]: Elsevier, 1996. 690 p. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 7.
- 5 JOSHI, R. K. et al. Graphene oxide: the new membrane material. *Applied Materials Today*, v. 1, n. 1, p. 1–12, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 1, 2, 23 e 24.
- 6 DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 20.
- 7 COIMBRA, U. de. *Membranas*. Universidade de Coimbra, 2021. Acesso em: 03 de maio de 2021. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=57&Itemid=206>. Citado na página 4.
- 8 LEE, A.; ELAM, J.; DARLING, S. Membrane materials for water purification: Design, development, and application. *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 2, n. 1, p. 17–42, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 4, 6 e 24.
- 9 AMARAL, R. A. *Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural por Contactadores com Membranas*. Tese (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009. Citado na página 5.
- 10 LI, X.; LI, J. Fluxes and driving forces in membrane separation processes. *Encyclopedia of Membranes*, Encyclopedia of Membranes, p. 1–3, 2015. Citado na página 6.
- 11 URAGAMI, T. *Science and Technology of Separation Membranes*. John Wiley & Sons Ltd, 2017. 800 p. Acesso em: Acesso em: 10 de ago. de 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118932551>>. Citado na página 7.
- 12 ISMAIL, A. F.; KHULBE, K. C.; MATSURA, T. *Gas Separation Membranes*. Springer, 2015. 331 p. Acesso em: Acesso em: 10 de ago. de 2021. Disponível em: <<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-01095-3>>. Citado 7 vezes nas páginas 7, 8, 9, 11, 12, 15 e 16.

- 13 FARD, A. K. et al. Inorganic membranes: Preparation and application for water treatment and desalination. *Materials*, v. 11, n. 1, p. 74, 2018. Citado 6 vezes nas páginas 10, 11, 12, 13, 14 e 15.
- 14 SCHWARZENBACH, R. P. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, v. 313, n. 5790, p. 1072–1077, 2006. Citado na página 17.
- 15 RIBEIRO, M. L. *REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ÁGUAS POR ULTRA E NANOFILTRAÇÃO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS*. Tese (Tese de Doutorado) — Instituto de Pesquisas Hidráulicas, 2002. Citado na página 17.
- 16 BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 149, p. 249–259, 1859. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- 17 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. Citado na página 19.
- 18 RAIDONGIA, K.; TAN, A. T. L.; HUANG, J. Graphene oxide: Some new insights into an old material. In: TANAKA, K.; IJIMA, S. (Ed.). *Carbon Nanotubes and Graphene*. 2. ed. [S.l.]: Elsevier, 2014. cap. 14, p. 341–374. Citado na página 19.
- 19 ERICKSON, K. et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced Materials*, v. 22, n. 40, p. 4467–4472, 2010. Citado na página 20.
- 20 STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898. Citado na página 21.
- 21 HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958. Citado na página 21.
- 22 DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 23.
- 23 PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012. Citado na página 22.
- 24 AN, D. et al. Separation performance of graphene oxide membrane in aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 17, p. 4803–4810, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- 25 MA, J.; PING, D.; DONG, X. Recent developments of graphene oxide-based membranes: A review. *Membranes*, v. 7, n. 3, p. 52, 2017. Citado 5 vezes nas páginas 25, 26, 27, 28 e 29.
- 26 YANG, K. et al. Graphene oxide/nanometal composite membranes for nanofiltration: Synthesis, mass-transport mechanism and applications. *New Journal of Chemistry*, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- 27 SUN, M.; LI, J. Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications. *Nano Today*, v. 20, p. 121–137, 2018. Citado 6 vezes nas páginas 29, 30, 31, 32, 33 e 34.
- 28 DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. 454 p. Citado 4 vezes nas páginas 29, 34, 35 e 36.

- 29 HUANG, H.; YING, Y.; PENG, X. Fundamental transport mechanisms and advancements of graphene oxide membranes for molecular separation. *Chemistry of Materials*, v. 31, n. 6, p. 1829–1846, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 35.
- 30 MAXWELL, W.; GURNICK, R.; FRANCISCO, A. Preliminary investigation of the freeze-casting method for forming refractory powders. *NACA Research Memorandum*, 1954. Citado na página 36.
- 31 SOFIE, S. W.; DOGAN, F. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 7, p. 1459–1464, 2004. Citado na página 36.
- 32 DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, v. 10, n. 3, p. 155–169, 2008. Citado 6 vezes nas páginas 36, 37, 39, 40, 41 e 42.
- 33 DHAVALA, N. D. *A Comparison of Microstructure and Uniaxial Compressive Response of Ice-Templated Porous Alumina Scaffolds Fabricated from Two Different Particle Sizes*. Tese (Master of Science (MS) thesis) — Aerospace Engineering, 2016. Citado na página 38.
- 34 FREEZECASTING.NET. *Freeze-Casting*. FreezeCasting.net, 2021. Acesso em: 27 de fev. de 2021. Disponível em: <<http://www.freezecasting.net/freezecast.html>>. Citado na página 38.
- 35 LI, W. L.; LU, K.; WALZ, J. Y. Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution. *International Materials Reviews*, Taylor & Francis, v. 57, n. 1, p. 37–60, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 41.
- 36 DEVILLE, S. Freezing as a path to build complex composites. *Science*, v. 311, n. 5760, p. 515–518, 2006. Citado na página 41.
- 37 SANTOS, L. N. R. M. et al. Freeze-casting applied to ceramic materials: a short review of the influence of processing parameters. *Cerâmica*, v. 67, p. 1–13, 2021. Citado na página 41.
- 38 BARSOUM, M. W. *Fundamentals of Ceramics*. 2. ed. [S.l.]: CRC Press, 2019. 648 p. Citado 3 vezes nas páginas 42, 43 e 44.
- 39 LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. *Ceramic microstructures : property control by processing*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1994. 590 p. Citado na página 43.
- 40 KAMBOJ, N. et al. Lyophilization process - an overview. *Pharmatutor*, p. 19, 2013. Citado na página 53.
- 41 LATORRE-SNYDER, M. Lyophilization: The basics. *Pharmaceutical Processing*, v. 32, n. 1, p. 3, 2017. Citado na página 53.
- 42 WANG, C. et al. Freeze-casting produces a graphene oxide aerogel with a radial and centrosymmetric structure. *ACS Nano*, v. 12, n. 6, p. 5816–5825, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 53, 56 e 57.
- 43 ASTM. *B962-17: Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle*. Tese (Standard) — ASTM, West Conshohocken, PA, 2017. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/B962>>. Citado na página 57.

44 ABNT. *NBR 5739 - Concreto — Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos*. 9 p. Tese (Norma Brasileira. Terceira Edição) — ABNT, Rio de Janeiro, 2018. Citado na página 59.