

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS
POLICARBONATO/GRAFENO: CORRELAÇÃO ESTRUTURA E
PROPRIEDADES DE TRANSPORTE”**

Lucas Mendonça da Rocha Oliveira*

**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA.**

Orientador: Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva

*** bolsista CAPES**

São Carlos - SP
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Lucas Mendonça da Rocha Oliveira, realizada em 05/03/2018:

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva
UFSCar

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
UFSCar

Prof. Dr. Nelson Marcos Larocca
UFSCar

Prof. Dr. Daniel Komatsu
Fatec-SO

Prof. Dr. Paulo Henrique de Souza Picciani
UFRJ



Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado força e tranquilidade para a execução deste trabalho.

Agradeço meus pais e irmãos, pelo suporte e confiança, sempre me apoiando em todas as decisões.

Agradeço meu companheiro, Marcos, por estar sempre ao meu lado, me apoiando e sendo um ouvinte para todos os momentos e etapas enfrentadas nesse percurso, tornando-o mais fácil.

Agradeço ao Prof. Dr. Caio Paranhos pela orientação, amizade e confiança.

Agradeço ao Dr. Edney Firmiano (DQ-LIEC/UFScar) pelos auxílios nas sínteses de GO e ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite (DQ-LIEC/UFSCar) por fornecer o espaço do laboratório para a realização das sínteses.

Agradeço a Dra Ana Catarina e ao Prof. Dr. Paulo Henrique de Souza Picianni (UFRJ) pelas análises em DMTA.

Agradecimento aos mestres, futuros doutores, M. Sc. Ivo Pinatti e M. Sc. Andressa Kubo, pelas análises de microRaman, e também à M. Sc. Renata Sala, pelas análises em SAXS e mais que isso, agradeço-os pelas conversas, apoios e risadas, nesses 10 anos da mais sincera amizade.

Agradeço a Profa. Dra Elaine Cristina Paris (Embrapa Instrumentação, São Carlos) e a técnica Viviane Soares pelas análises morfológicas em FEG.

Agradeço ao pesquisador Dr. Carlos Alberto Rodrigues Costa (LNNano – CNPEM) pelas análises em AFM.

Agradeço ao Prof. Dr. Caetano (UFMG) pelas análises de aniquilação de pósitron.

Agradeço ao Dr. José Arnaldo, também amigo de laboratório, pela amostra de matéria orgânica para avaliação de *fouling*.

Agradeço todo o Grupo de Polímeros do DQ, o “LabPol Legal” pela amizade, pela ótima convivência, pelas risadas, pelas conversas, pelas discussões técnicas e filosóficas, pelas ajudas e pelos cafezinhos às 15:30 (horário mágico). Sem dúvida alguma, vocês fizeram a diferença nessa etapa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudo concedida.

E a todos que de forma direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

Lista de Tabelas

TABELA 1. 1- Propriedades gerais do policarbonato de bisfenol-A.	34
TABELA 3. 1-Razão entre bandas D e G e tamanho de cristalitos.	57
TABELA 3. 2- Valores calculados de distância interplanar (d) pela Lei de Bragg e tamanho de domínios cristalinos (D) pela Equação de Scherrer para a série PC/GO. .	69
TABELA 3. 3- Valores calculados de distância interplanar (d) pela Lei de Bragg e tamanho de domínios cristalinos (D) pela Equação de Scherrer para a série PC/G.	71
TABELA 3. 4- Valores calculados de distância interplanar (d) pela Lei de Bragg e tamanho de domínios cristalinos (D) pela Equação de Scherrer para a série PC/GOA.	73
TABELA 3. 5- Valores de raios de giro pequeno e grande e das dimensões do fractal para os compósitos GO.	76
TABELA 3. 6- Valores de raios de giro pequeno e grande e das dimensões do fractal para os compósitos G.	78
TABELA 3. 7- Valores de raios de giro pequeno e grande e das dimensões do fractal para os compósitos GOA.	79
TABELA 3. 8- Compilação das Tonset e T _{máx} para amostras dos grupos GO, G e GOA obtidas pela TGA.	81
TABELA 3. 9- Valores termodinâmicos obtidos pelas curvas em DSC para PC/GO.	91
TABELA 3. 10- Valores termodinâmicos obtidos pelas curvas em DSC para PC/G.	92
TABELA 3. 11- Valores termodinâmicos obtidos pelas curvas em DSC para PC/GOA.	94
TABELA 3. 12– Valores de módulo de perda e temperaturas de sub transições obtidas por tanδ e f.a.r. para PC/GO; G.	96
TABELA 3. 13- Tempo de meia vida (τ_3) e intensidade (I_3) do pósitron, raio e volume livre (V) dos compósitos PC/GO; G e GOA.	104
TABELA 3. 14- Compilação dos valores de rugosidade das superfícies para compósitos PC/GO, G e GOA.	107
TABELA 3. 15- Valores de Ângulo de Contato (°) para as membranas PC/GO.	118
TABELA 3. 16- Valores de Ângulo de Contato (°) para as membranas PC/G.	119
TABELA 3. 17- Valores de Ângulo de Contato (°) para as membranas PC/GOA.	121

TABELA 3. 18- Valores de Fluxo médio de Vapor de Água para Membranas PC/GO; G e GOA.....	123
TABELA 3. 19- Valores de Inchamento e Concentração de água.....	129
TABELA 3. 20- Quadro comparativo entre sorção de água e NaCl 0,1M para GO.....	135
TABELA 3. 21- Quadro comparativo entre sorção de água e NaCl 0,1M para G.....	136
TABELA 3. 22- Quadro comparativo entre sorção de água e NaCl 0,1M para GOA...	139
TABELA 3. 23- Compilação dos valores de resistência encontrados para PC/GO, G e GOA.	140
TABELA 3. 24- Valores de Fluxo e Permeabilidade de NaCl 0.5%.....	147
TABELA 3. 25- Parâmetros calculados para verificação do efeito de contra-fluxo para GO.....	150
TABELA 3. 26- Valores de Fluxo e Permeabilidade de NaCl 0.5%.....	150
TABELA 3. 27- Parâmetros calculados para verificação do efeito de contra-fluxo para G.	151
TABELA 3. 28- Valores de Fluxo e Permeabilidade de NaCl 0.5%.....	153
TABELA 3. 29- Parâmetros calculados para verificação do efeito de contra-fluxo para GO-A.	155
TABELA 3. 30- Índice de <i>fouling</i> (FRR) para GO. G e GOA.....	155

Lista de Figuras

FIGURA 1. 1- Região de ação da nanofiltração em relação a osmose reversa e a ultrafiltração.....	11
FIGURA 1. 2- Diagrama esquemático (a) osmose reversa e (b) osmose direta. As setas azuis indicam o fluxo de água e a seta vermelha o fluxo de retorno salino. A pressão hidráulica é usada como força motriz em OR. Na FO, a diferença de pressão osmótica entre a corrente de alimentação e a solução de arraste (maior concentração) atua como força motriz.....	13
FIGURA 1. 3- Esquema da polarização por concentração.....	15
FIGURA 1. 4- Exemplo de possível estrutura de substância húmica	18
FIGURA 1. 5- Principais propriedades de transporte em membranas.....	19
FIGURA 1. 6- Estrutura da grafite	24
FIGURA 1. 7- Grafeno e a obtenção de outros alótropos.....	24
FIGURA 1. 8- Métodos de Síntese de Grafeno.	25
FIGURA 1. 9- Modelos de estruturas propostos.....	28
FIGURA 1. 10- Estrutura química-morfológica de óxido de grafeno.....	29
FIGURA 1. 11- Policarbonato de bisfenol A (PC).	33
FIGURA 2. 1- Ambiente saturado de DCM ou CHCl_3 para formação dos filmes.....	44
FIGURA 2. 2- Membranas PC e PC/GO I, II, III e IV na ordem.....	44
FIGURA 2. 3 - Membranas PC e PC/G I, II, III e IV na ordem.....	44
FIGURA 2. 4- Membranas PC e PC/GOA I, II, III e IV na ordem.....	44
FIGURA 2. 5- a) Amostra solo úmida b) amostra solo seca c) fração solúvel em água das substâncias húmicas d) UV-Vis da fração solúvel.	51
FIGURA 2. 6- Copo de Payne e sistema de ensaio de WVT.	52
FIGURA 2.7- Cella para ensaio de resistência à migração iônica.....	53
FIGURA 2.8- Circuito do ensaio de resistência à migração iônica.	54
FIGURA 2.9- Cella transporte de sal.....	55
FIGURA 3. 1- Espectros microRaman de Grafeno e Óxido de Grafeno.....	58
FIGURA 3. 2- Espectro Raman de PC e PC/GO.....	58

FIGURA 3. 3- Deslocamentos Raman para PC e compósitos PC/G.....	60
FIGURA 3. 4- Deslocamentos Raman (500 – 1650 cm ⁻¹) para PC e compósitos PC/G.....	60
FIGURA 3. 5- Deslocamentos Raman para PC e compósitos PC/GOA.....	61
FIGURA 3. 6- Espectro IV na faixa a) 4000 – 2500 cm ⁻¹ e b) 2000 – 1000 cm ⁻¹ para GO e membranas.....	63
FIGURA 3. 7- Espectro IV para membranas PC-G na região entre 1600-1250 cm ⁻¹	64
FIGURA 3. 8- Espectro Infravermelho de GO e GO-APTES.....	64
FIGURA 3. 9- Possíveis sítios de reação entre GO e APTES formando a partícula silanizada.....	66
FIGURA 3. 10- Espectro IV na faixa entre 1350 – 600 cm ⁻¹ para PC/G.	67
FIGURA 3. 11- Espectro IV na faixa entre 2000 – 1350 cm ⁻¹ para PC/G.	68
FIGURA 3. 12- Difrátograma das amostras GO e PC/GO.....	69
FIGURA 3. 13- Difrátograma para grafeno (G) e membranas compósitos PC-G.	71
FIGURA 3. 14- Difrátograma das amostras GO e GO-APTES.....	72
FIGURA 3. 15- Difrátograma das amostras GO-APTES e PC/GO-A.	72
FIGURA 3. 16- Curva de SAXS para as membranas PC e PC/GO.....	74
FIGURA 3. 17- Gráfico de ln I versus q ² para determina de a) R _g grande e b) R _g	75
FIGURA 3. 18- Curva de SAXS para as membranas PC e PC/G.	77
FIGURA 3. 19- Gráfico de ln I versus q ² para determina de a) R _g grande e b) R _g pequeno para compósitos PC/G.....	78
FIGURA 3. 20- Curva de SAXS para as membranas PC e PC/GOA.	79
FIGURA 3. 21- Gráfico de ln I versus q ² para determina de a) R _g grande e b) R _g pequeno para compósitos PC/GOA.	80
FIGURA 3. 22- Curvas de perda de massa em função da temperatura: Grafeno e GO	82
FIGURA 3. 23- TGA e DTGA de GO e membranas PC/GO.....	82
FIGURA 3. 24- Região no FITR da carbonila para estudo da transesterificação.	83
FIGURA 3. 25- TGA e DTGA de G e membranas PC/G.	85
FIGURA 3. 26- Curvas TGA e DTGA de GO e GO-APTES.	87
FIGURA 3.27- TGA e DTGA de GO-APTES e PC/GOA.	89
FIGURA 3.28- Curva DSC para PC/GO: a) T _g e b) fusão cristalina.	90
FIGURA 3. 29- Curva DSC para PC/G: a) T _g e b) fusão cristalina.	93
FIGURA 3. 30- Curva DSC para PC/GOA: a) T _g e b) fusão cristalina.	94

FIGURA 3. 31- Curvas $\tan\delta$ compósitos PC a) GO e b) G	97
FIGURA 3. 32- Mecanismo de inversão do anel fenila após rotação da ligação C-O . .	98
FIGURA 3. 33- GO ocupando regiões responsáveis pela sub-transição gama e interações.....	99
FIGURA 3. 34- G esfoliado com interações do tipo Van der Waals com a matriz.	101
FIGURA 3. 35- GOA esfoliado com interações do tipo Van der Waals e ligação hidrogênio com a matriz e entre partículas.....	102
FIGURA 3. 36- Compilação das imagens por AFM a) topografia bidimensional; b) topografia tridimensional; c) contraste de fase.....	109
FIGURA 3. 37- MEV-FEG das partículas a-b) GO e c-d) G.....	112
FIGURA 3. 38- MEF-FEG partículas: <i>PC puro</i> : a) face ar; b) face vidro; c) fratura. <i>PC/GO IV</i> : d) face ar; e - f) face vidro; g – i) fratura. <i>PC/G IV</i> : j) face ar; k) face vidro; l) fratura e <i>PC/GOA II</i> : m) face ar; n) face vidro; o) fratura.	115
FIGURA 3. 39- Comparativo entre nível médio de fluxo de vapor de água e teor de nanopartículas para GO, G e GOA.....	123
FIGURA 3. 40- À esquerda, relação entre J ; T_g e teor de GO. À direita, relação entre J ; f.a.r. e teor de GO.....	124
FIGURA 3. 41- À esquerda, relação entre J ; T_g e teor de G. À direita, relação entre J ; f.a.r. e teor de G.	126
FIGURA 3. 42- À esquerda, relação entre J ; T_g e teor de GO-A. À direita, relação entre J ; f.a.r. e teor de GO-A.	127
FIGURA 3. 43- Comparação de fluxo entre membranas compósitas de GO, grafeno e GO-A.	128
FIGURA 3. 44- Comparativo entre as concentrações de água absorvida e o teor de incorporação para as membranas compósitos PC/GO, G e GOA.....	129
FIGURA 3. 45- a) curva de dessorção NaCl 0,1M em função do tempo; b) relação entre inchamento e dessorção para PC/GO.....	133
FIGURA 3. 46- Sorção de sal em membranas de polímeros neutros.....	134
FIGURA 3. 47- a) curva de dessorção NaCl 0,1M em função do tempo; b) relação entre inchamento e dessorção para PC/G.....	136
FIGURA 3. 48- a) curva de dessorção NaCl 0,1M em função do tempo; b) relação entre inchamento e dessorção para PC/GOA.	138

FIGURA 3. 49- a) curvas de ddp em função das correntes; b) relação entre resistência e teor de GO para PC/GO.	141
FIGURA 3. 50- a) curvas de ddp em função das correntes; b) relação entre resistência e teor de G para PC/G.....	143
FIGURA 3. 51- a) curvas de ddp em função das correntes; b) relação entre resistência e teor de GOA para PC/GOA.	144
FIGURA 3. 52- Deslocamento banda Si-O da membrana PC/GOA II após acondicionamento em substância húmica.....	158

RESUMO

MEMBRANAS POLIMÉRICAS HÍBRIDAS POLICARBONATO/GRAFENO: CORRELAÇÃO ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE TRANSPORTE. Membranas poliméricas são uma interessante alternativa para os processos de nanofiltração/dessalinização de corpos de água marítima e salobra visando o aumento da disponibilidade de água potável. Entretanto, estes processos são fortemente influenciados pela perda do desempenho de filtração em decorrência da formação de incrustações (*fouling*). Estas incrustações se formam como resultado de interações específicas decorrentes da polarização por concentração. Logo, o conhecimento sobre os mecanismos destas interações entre a estrutura/superfície da membrana e o fluxo permeado é fator fundamental para o entendimento do processo de formação de *fouling* e das possíveis alternativas no sentido de mitigá-lo. Este projeto de pesquisa visou à modificação da estrutura/superfície de membrana polimérica através da nanoestruturação com a adição de grafeno e grafeno modificado quimicamente. A natureza única do grafeno, tanto do ponto de vista estrutural como físico-químico, pode alterar favorável e sinergicamente a polarização superficial da membrana e a nanoestrutura interna influenciando as propriedades de transporte inerentes ao processo de nanofiltração/dessalinização com vistas a membranas com elevado desempenho anti-incrustação e elevado fluxo permeado. Para isso, realizaram-se ensaios espectroscópicos, morfológicos, térmicos e de transporte de sal e água. Observou-se que a presença das diferentes partículas mesmo em baixas concentrações é capaz de alterar as características destas membranas principalmente ao nível local. A estabilidade térmica aumentou na presença de GO e GO silanizado. FEG evidenciou a presença das partículas esfoliadas, aglomeradas e enoveladas. Os diferentes grupos da superfície do grafeno alteraram tanto a compatibilidade com a matriz quanto à afinidade frente a determinado permeante, assim como a tortuosidade da matriz. Assim, membranas contendo grafeno mostraram-se mais resistentes à permeação de sais e a formação de *fouling*.

Palavras-chave: Membranas poliméricas, Caracterização de sistemas poliméricos, Propriedades de transporte, Nanofiltração, Dessalinização.

ABSTRACT

HYBRID POLYCARBONATE/GRAPHENE POLYMERIC MEMBRANES: CORRELATION STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES. Polymeric membranes are an interesting alternative for the nanofiltration/desalination processes of marine and brackish water bodies, aiming to increase the availability of drinking water. However, these processes are actively influenced by the reduction of the filtration performance due to fouling. The fouling formation is a result of specific interactions arising from concentration polarization. Therefore, the knowledge about the mechanisms of interactions between the structure/surface of the membrane and the permeated flux is a fundamental point for the understanding the fouling process and the possible alternatives in the sense of mitigating it. This research aimed at the modification of the polymer membrane structure/surface through nanostructuring with the incorporation of graphene and chemically modified graphene. From the structural and physical-chemical point of view, the unique nature of graphene can favor and synergistically alter the surface polarization of the membrane and the internal nanostructure. Thus, the correlation between the obtained nanostructure and the transport properties inherent to the nanofiltration/desalination process as a function of the presence of the graphene was investigated, focusing on membranes with high antifouling performance and high permeate flow. For this, characterizations were carried out using spectroscopic, morphological, thermal and salt and water transport analyses. It was observed that the presence of the different particles even at low concentrations is able to alter the characteristics of these membranes mainly at local level with consequent changes in the transport properties. The thermal stability increased with GO and GOA presence. FEG showed the exfoliated, agglomerated and enovelled particles. The different graphene surface groups altered both matrix compatibilty and affnity between the given permeant as well as the matrix tortuosity. Thus, membranes containing graphene were more resistant to salt permeation and fouling formation.

Keywords: Polymeric membranes, characterization of polymeric systems, Transport properties, Nanofiltration, Desalination.

SUMÁRIO

Introdução.....	1
Objetivos.....	3
CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
1.1- A água no Mundo e no Brasil	5
1.2- Dessalinização e purificação de água: seus processos, as vantagens e os desafios.....	9
1.3- Transporte através de membranas densas	19
1.4- A partícula: Grafeno	22
1.5- O polímero: Policarbonato.....	32
1.6- Revisão bibliográfica sobre membranas de grafeno e compósitos de matrizes poliméricas nos processos de separação água-dependentes e <i>fouling</i>	37
CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
2.1- Sínteses das partículas.....	42
2.1.1- Síntese do Óxido de Grafeno (GO).....	42
2.1.2- Síntese do Grafeno (G).....	42
2.1.3- Síntese de Óxido de Grafeno funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano – (GO-A).....	43
2.2- Preparo das Membranas via evaporação de solvente – “ <i>casting</i> ”	43
2.3- Caracterizações	45
2.3.1- Espectroscopia microRaman	45
2.3.2- Espectroscopia no Infravermelho com Acessório de Reflectância Total Atenuada – ATR.....	45
2.3.3- Difração de Raios-X (DRX)	45
2.3.4- Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	46
2.3.5- Análise Termogravimétrica (TGA).....	46
2.3.6- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	46
2.3.7- Análise Termodinâmico- Mecânica (DMTA).....	47
2.3.8- Espectroscopia de vida média do pósitron (PALS)	48
2.3.9- Microscopia de Força Atômica (AFM)	49
2.3.10- Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).....	49

2.3.11- Ângulo de Contato.....	50
2.4- Ensaios de Transporte.....	51
2.4.1- Transporte de vapor de água (WVT).....	51
2.4.2- Inchamento em água.....	52
2.4.3- Absorção e Dessorção de sal	53
2.4.4- Resistência à migração iônica.....	53
2.4.5- Transporte de Sal.....	55
2.4.6- Transporte de Sal pós-acondicionamento em Substância Húmida – Avaliação <i>antifouling</i>	56
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1- Espectroscopia microRaman	57
3.2- Espectroscopia no Infravermelho com Acessório de Reflectância Total Atenuada – ATR.....	62
3.3- Difração de Raios-X (DRX).....	68
3.4- Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	73
3.5- Análise Termogravimétrica (TGA).....	80
3.6- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	89
3.7- Análise Termodinâmico-Mecânica (DMTA)	95
3.8- Espectroscopia de meia vida do pósitron (PALS).....	102
3.9- Microscopia de Força Atômica.....	105
3.10- Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo	111
3.11- Ângulo de Contato	116
3.12- Ensaios de Transporte.....	122
3.12.1- Transporte de Vapor de Água (WVT).....	122
3.12.2- Inchamento em água.....	128
3.12.3- Absorção e Dessorção de NaCl	131
3.12.4- Resistência à migração iônica.....	139
3.12.5- Transporte de Sal.....	144
3.12.6- Avaliação <i>antifouling</i>	155
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES.....	159
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

Introdução

O tema proposto nesta tese insere-se em uma temática bastante atual e discutida frequentemente por autoridades governamentais e não-governamentais, empresas, centros de pesquisas e no meio acadêmico, não apenas ao nível nacional, mas sim mundialmente. Questões envolvendo recursos hídricos, riscos de desabastecimentos de água potável, e o tratamento e reutilização de águas residuais são constantemente pautadas.

O desenvolvimento de novas tecnologias para os processos de dessalinização e purificação de corpos marítimos e salobros envolvendo membranas poliméricas está em constante destaque, principalmente em regiões onde os recursos hídricos e a acessibilidade à água potável e de boa qualidade são limitadas, visando à melhora e o aperfeiçoamento das tecnologias já existentes.

Nesse sentido, busca-se não só a superação de aspectos técnicos frequentemente encontrados nesses processos como a polarização por concentração e a formação de *fouling* (incrustações), que reduzem a eficiência e o tempo de vida útil dessas membranas, mas também, prende-se ao aspecto mais social, ou seja, engloba o desenvolvimento de tecnologias economicamente mais viáveis com menores gastos energéticos e menores robustez tecnológica, para que estas possam ser aplicadas em países e regiões financeiramente mais carentes, por todo o mundo.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de membranas poliméricas de matriz mista com perspectivas para os processos de dessalinização de águas, visando principalmente membranas capazes de apresentar um maior fluxo de permeado, alta rejeição salina e resistência aos agentes de *fouling*. E também que as propriedades dessas membranas sejam capazes de superar as necessidades de gastos energéticos como na utilização de pressões hidráulicas para os processos de dessalinização convencionais como na osmose reversa.

Para isso, utilizou-se como matriz polimérica o policarbonato, principalmente, graças à sua estabilidade térmica, mecânica e facilidade de obtenção de filmes homogêneos, e o grafeno, material - inquestionavelmente - de grande destaque na “atualidade científica”, onde aqui a sua estrutura bidimensional e possibilidade de funcionalização de sua superfície o fazem mais interessante.

A estrutura bidimensional do grafeno (G), assim como, sua alta densidade de carga delocalizada na superfície, permite que o mesmo atue como maior barreira frente a determinado permeante alterando como consequência também a seletividade dessas membranas. Já a funcionalização da superfície do grafeno permite a produção de diferentes nanocompósitos de matrizes poliméricas pela ampliação da compatibilidade dessas partículas a base de grafeno com diferentes matrizes. Aqui, essa modificação pode alterar o perfil de polarização da superfície das membranas com consequente redução na formação de *fouling*, com a decoração a partir de grupamentos oxigenados, óxido de grafeno (GO) e a presença de grupamentos mais volumosos como do APTES (GOA) que além de alterarem o perfil hidrofóbico-hidrofílico da superfície das membranas podem por impedimento estérico, dificultar também a formação de incrustações.

Com isso pretende-se investigar a correlação entre a nanoestrutura obtida, o histórico do processamento e as propriedades de transporte inerentes ao processo de nanofiltração/dessalinização em função da presença da partícula, com vistas a membranas com elevado desempenho anti-incrustação.

Isto posto, esta tese está estruturada em Capítulos da seguinte forma:

Capítulo 1 – Fundamentação teórica: busca-se abordar os principais aspectos referentes à temática, contextualizando a disponibilidade e situações de recursos hídricos mundialmente e no Brasil, as tecnologias dos processos de dessalinização e purificação, assim como seus empecilhos e alternativas para a mitigação destes. Informações sobre o policarbonato e grafeno além de suas devidas contextualizações.

No Capítulo 2 – Metodologia Experimental: segue com a compilação das metodologias para a realização desse projeto. Vias de síntese das partículas, modo de preparo das membranas, caracterizações e ensaios de transporte buscando correlações estrutura-propriedades.

No Capítulo 3 – Resultados e Discussão: têm-se a reunião e discussão de todos os resultados, agrupados por técnicas e ensaios, para os três grupos de membranas produzidas.

No Capítulo 4 – Conclusões: argumentam sobre os resultados experimentais observados no Capítulo anterior juntamente com a fundamentação teórica, além de pontuar a respeito das perspectivas dessas membranas na ideia inicial a que se propõem, seguida das Referências Bibliográficas.

Objetivos

Têm-se, portanto, como objetivos principais deste projeto de pesquisa:

- Desenvolvimento de membranas poliméricas com ação anti-*fouling* e desempenho em nanofiltração/dessalinização através da modificação da matriz com grafeno e funcionalizados (óxido de grafeno e óxido de grafeno modificado com 3-aminopropiltriétoxisilano).
- Buscar alterações na membrana que permitam o processo direto de permeação, ou seja, que vençam o gradiente osmótico de concentração, superados normalmente pela utilização de pressão hidráulica.
- Avaliar as propriedades físico-químicas das membranas produzidas com as diferentes partículas à base de grafeno de modo a correlacioná-las com as propriedades de transporte.
- Avaliação da formação de *fouling* em função das alterações nas membranas nanoestruturadas focando-se na alteração do perfil hidrofóbico-hidrofílico da superfície.

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1- A água no Mundo e no Brasil

“Em um mundo no qual as demandas por água doce aumentam de forma contínua, e onde os já limitados recursos hídricos sofrem cada vez mais a pressão pela sobre-exploração, pela poluição e pela mudança climática, negligenciar as oportunidades que decorrem de uma melhor gestão das águas residuais é simplesmente inconcebível no contexto de uma economia circular” (UNESCO, 2017).

Nos últimos anos, o risco de desabastecimento de água potável ao nível global tem atraído enorme atenção por parte não somente de autoridades governamentais, mas também de organizações não-governamentais e grupos de pesquisa. Este interesse se deve ao problema crônico e iminente da insustentabilidade de fontes de água para consumo humano.

Dados recentes da Organização Mundial de Saúde, órgão das Nações Unidas (ONU, 2015), mostram que cerca de um terço da população mundial não tem acesso à água potável, essa fração corresponde a 2,4 bilhões de pessoas e estimativas para o ano de 2030 é que metade da população ficará sem acesso, onde a demanda por água vai superar a oferta em mais de 40%. Justificativas para essas estimativas estão além da escassez de água, o setor agrícola, que é o principal responsável pelas captações de água em todo mundo, correspondendo a 70% de toda essa captação. Além disso, grandes aumentos da demanda de água também estão previstos para a indústria e a produção de energia. E por último, o acelerado processo de urbanização e a expansão dos sistemas municipais de abastecimento de água e saneamento contribuirão para o aumento dessa demanda (UNESCO, 2017).

Dados ainda mais alarmantes são reunidos pela UNICEF (2013), onde reportam que cerca de 3,5 milhões de mortes no mundo são causadas por doenças associadas à baixa qualidade da água consumida, como cólera, amebíase, hepatite A e doenças diarreicas agudas, atingindo principalmente crianças, onde segundo dados estatísticos ocorre a morte de uma criança a cada quinze segundos. A UNICEF (2015) também mostra que mais de 180 milhões de pessoas não tem

acesso aos serviços básicos de água potável nos países em constantes conflitos de guerra como Síria, Iêmen, Nigéria, Somália e Sudão do Sul.

O Relatório das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento de Recursos Hídricos de 2017 (UNESCO, 2017) aponta que dois terços da população mundial vivem em áreas onde enfrentaram ao menos, uma vez ao ano, escassez de água. Além disso, 500 milhões de pessoas residem em áreas onde o consumo de água excede os recursos hídricos locais. São áreas altamente vulneráveis, onde os recursos não renováveis, isto é, as águas subterrâneas fósseis, continuam a diminuir, e assim, tornaram-se áreas dependentes de transferências de outras áreas com maior disponibilidade de água, e agora buscam fontes alternativas acessíveis.

Esse relatório tem como tópico principal a utilização de águas residuais e seu potencial como recurso ainda não explorado. O aumento da demanda geral por água leva de forma contínua, ao aumento de águas residuais produzidas e à poluição gerada por estas em todo o mundo. A maioria das águas residuais é lançada diretamente no meio ambiente sem tratamento adequado ocasionando impactos nocivos na saúde humana, na produtividade econômica, na qualidade das águas doces e nos ecossistemas. Países mais pobres tendem em média a tratar de forma adequada apenas 8% das águas residuais urbanas e industriais, contra 70% dos países ricos e 38-28% dos países de renda média. A motivação para o tratamento avançado de águas residuais, pelos países mais ricos principalmente, se deve à manutenção da qualidade do meio ambiente e a busca por uma fonte alternativa de água para fazer frente à escassez desse recurso. No entanto, o despejo de águas residuais não tratadas continua sendo uma prática comum, especialmente nos países em desenvolvimento, devido à falta de infraestrutura, de capacidade técnica e institucional, e de financiamento (UNESCO, 2017).

O uso de águas residuais pode acrescentar novos fluxos de receitas ao tratamento dessas águas em especial sob condições de escassez hídrica recorrente ou crônica. O reuso de água na agricultura pode também trazer benefícios para a saúde humana e ambiental, incluindo uma melhor nutrição.

Dessa forma, a maior eficiência nos tratamentos de águas residuais também tornou-se meta nos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM), a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável – A meta 6.3 do objetivo de desenvolvimento sustentável (ODS) 6:

“Até 2030, melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura globalmente” (ODM, 2017).

Outro ponto relevante referente à disponibilidade de recursos hídricos é a qualidade da água, assim a disponibilidade e a qualidade são intrinsecamente associadas. A poluição das fontes de água limita e direciona de certo modo o tipo de uso que esta terá. O aumento do despejo do esgoto não tratado, combinado ao escoamento agrícola e as águas residuais inadequadamente tratadas da indústria, levam a diminuição da qualidade da água em nível mundial.

Dessa forma a ONU alerta que a qualidade da água poderá continuar a se degradar nas próximas décadas, em particular, nos países mais pobres em recursos em áreas secas, colocando a saúde humana e os ecossistemas em situação prejudicada, contribuindo para a escassez de água e restringindo o desenvolvimento econômico sustentável e medidas urgentes precisam ser tomadas.

Neste quadro, o Brasil apresenta um papel antagônico. O país armazena cerca de 12% das reservas mundiais de água doce, segundo a Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente. O país detém 200 mil microbacias espalhadas em 12 regiões geográficas, como por exemplo, a mais conhecida, a bacia Amazônica que é a mais extensa do mundo sendo que 60% dela encontra-se em território brasileiro (PORTAL BRASIL, 2017). Com essa informação, pensamentos inequívocos estereotipam o país como um lugar que não sofrerá com a escassez de água, e essa ideia estende-se para o tratamento errôneo entre abundância e recurso inesgotável como sinônimos.

O problema no Brasil é que a disponibilidade de água nas regiões geográficas brasileiras é desigual. Segundo dados da OMS/UNICEF reportado pelo Instituto TRATA BRASIL (2014), a região Norte tem 6% da população e compreende a maior reserva de água doce com índice de 70%, já o Sudeste tem 40% da população e 6% da água doce, enquanto o Nordeste possui pouco mais de 3% da água doce e 29% da população. No Brasil, 83,3% da população tem acesso à água potável, embora seja um valor alto, em números absolutos, boa parcela da

população (34 milhões de brasileiros) não tem acesso à rede de abastecimento de água potável. (TRATA BRASIL, 2014). Dentro deste contexto, a Região Nordeste e os centros urbanos com mais de um milhão de habitantes são os mais diretamente afetados pela escassez e pela baixa qualidade da água (IBGE, 2000; FIOCRUZ, 2011).

No Brasil, apenas 42,67% do esgoto é tratado, onde os maiores índices encontram-se na região Centro-Oeste com 50,22% e o pior índice para o Nordeste com apenas 32,11% do esgoto tratado. Diariamente, o país joga na natureza cerca de cinco mil piscinas olímpicas de esgoto não tratado, isto é, em torno de 10 mil m³, prejudicando a saúde da população e alterações nos ecossistemas (TRATA BRASIL, 2014).

Tentativas de reverter esses números são tomadas há algum tempo. Em 1997, a Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente criou o Programa Água Boa, que em 2003 foi aperfeiçoado pelo Ministério do Meio Ambiente e então começou-se a chamar Água Doce. O Programa Água Doce, é uma ação do Governo Federal coordenada pelo Ministério do Meio Ambiente, por meio da secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano, em parcerias com instituições federais, estaduais, municipais e a sociedade civil. Basicamente, foi desenvolvida para atender prioritariamente, as populações de baixa renda residentes em localidades difusas do semi-árido brasileiro, como Alagoas, Bahia, Maranhão, Ceará, Pernambuco, Sergipe, Piauí, Rio Grande do Norte, Paraíba e Minas Gerais. O seu objetivo é estabelecer uma política pública permanente de acesso à água de boa qualidade para consumo humano, promovendo e disciplinando a implantação, a recuperação e a gestão de sistemas de dessalinização ambiental e socialmente sustentáveis, e assim, uma ampliação consequente da oferta de água com a devida qualidade para o consumo humano, de forma que sua escassez não se caracterizasse como um obstáculo para o desenvolvimento sustentável na região (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2012).

A volatilidade da capacidade de acesso à água potável e a gestão dos recursos hídricos ao nível global foi amplamente discutido dentro dos “Diálogos para o Desenvolvimento Sustentável: Água” durante a reunião das Nações Unidas Sobre Desenvolvimento Sustentável (Rio+20) que aconteceu em 2012 (RIO+20, 2012).

Outro ponto bastante característico brasileiro é o alto índice de desperdício de seus recursos hídricos, cerca de 20 a 60% da água tratada para o

consumo se perde na distribuição. Esse problema é aumentado com as perdas de água por vazamento, erros de leitura de hidrômetro e furtos. Além disso, no quesito de conscientização da população, dependendo da região, ocorre um volume desperdiçado de 45 -70%, onde os índices mais altos são encontrados nas áreas urbanas mais populosas, incluindo as principais capitais brasileiras (TRATA BRASIL, 2014).

Considerando o quadro acima exposto, a dessalinização de corpos de águas marítima e salobra ganha enorme importância como alternativa ao suprimento de água para consumo humano, uma vez que o território brasileiro possui ambos em elevadas quantidades. Além disso, fica evidenciada que o domínio da tecnologia de dessalinização se torna meta estratégica em médio prazo.

1.2- Dessalinização e purificação de água: seus processos, as vantagens e os desafios

Como comentado no tópico anterior o crescimento contínuo da população, urbanização e a industrialização estão aumentando a demanda por recursos hídricos confiáveis. A crescente conscientização sobre os impactos de longo alcance da escassez de água e a piora da qualidade da água sobre o meio ambiente e a humanidade envolve esforços para o desenvolvimento sustentável global. Entre as muitas estratégias adotadas para fornecer água potável, o tratamento e a dessalinização de águas residuais vem sendo considerado uma solução promissora para atender a crescente demanda (ELIMELECH, 2011).

GOH et al. (2016), em sua revisão de literatura reporta a importância da tecnologia de membranas envolvendo esses processos (dessalinização e o tratamento de águas residuais e salobras), onde a pesquisa e a comunidade industrial têm pensado efetivamente sobre o uso dessas tecnologias, que é vista como um candidato com destaque econômico e com um potencial crescente para aliviar problemas envolvendo a temática da água.

A membrana como núcleo dos processos de dessalinização de água a base de membranas é definida como uma barreira permeável entre duas fases homogêneas onde partículas ou moléculas são transportadas de uma fase para a outra devido a uma força motriz que atua nessas espécies, ou seja, um gradiente de potencial químico e, ou elétrico (MULDER, 1992). O potencial químico gerado a partir do gradiente de concentração entre as duas fases, faz com que uma molécula

ou partícula possam ser transportadas de uma fase para a outra. O fluxo de água e a rejeição e, ou seletividade da membrana caracterizará o seu desempenho (ZAIDI, 2015).

Assim, processos de filtração por membranas poliméricas são uma interessante alternativa dentre as técnicas disponíveis para a dessalinização de corpos de água. A retirada de sais em meios aquosos é geralmente realizada por membranas de osmose reversa (OR), já bastante consolidada nesse ambiente e também por membranas de nanofiltração.

O princípio da osmose reversa se baseia na retenção de moléculas de baixa massa molar e íons pela membrana através da passagem do fluxo permeado no sentido inverso ao do fluxo osmótico normal. O processo de OR usa uma pressão relativamente alta para superar essa pressão osmótica normal e o processo de polarização por concentração, ou seja, esse processo é permitido graças à aplicação de pressões elevadas no permeante para que assim consiga-se vencer o gradiente de concentração osmótico gerado pelas diferenças de concentrações entres os lados do permeado e fluxo de alimentação e então uma pressão hidrostática é necessária para evitar a pressão osmótica. Geralmente a pressão aplicada para água doce ou com alguma concentração de sais é de 2 a 17 bar (30 a 250 psi) e para a água do mar a pressão aplicada para vencer o gradiente de pressão osmótico natural de 24 bar (350 psi) é de 40 a 70 bar (600 a 1000 psi). As membranas de OR normalmente são produzidas depositando-se uma película fina sobre um polímero micro-poroso anisotrópico, essas membranas são constituídas tipicamente por três camadas: camada ativa, camada de suporte e camada de reforço. Atualmente a maioria é produzida a partir de poliamidas aromáticas devido sua alta estabilidade química em uma ampla faixa de pH (3-11) (ZAIDI, 2015).

Apesar de apresentarem uma elevada capacidade de retenção destas espécies, as membranas de osmose reversa apresentam algumas desvantagens importantes, fatores de recuperação de água relativamente baixos, dificuldades de dimensionamento, *(bio)fouling* ((bio)incrustações) e elevado custo quando comparadas às de nanofiltração em função da necessidade de resistirem a elevadas pressões de operação (JENSEN, 2015; KIM, 2011). Além disso, essas desvantagens tornam os processos de OR inviável em países pobres e o maior consumo de energia também está diretamente ligado a maior liberação de gases que contribuem para o aumento do aquecimento global (GOH, 2016).

POTIÉ et al. (2013) apresentam uma possibilidade para a substituição de membranas de OR por membranas de nanofiltração (NF) em processos de dessalinização de água do mar, realizando testes com alguns tipos de membranas comerciais com poros nanométricos e verificou que altos fluxos de água e rejeições salinas poderiam ser obtidas. KIM (2011) também verificou que membranas de NF poderiam apresentar alto fluxo de permeado em comparação às membranas de OR.

A nanofiltração (NF) vem sendo estudada desde os anos 80 e continua recebendo destaque atualmente (RADCLIFFE, 2017). As membranas de nanofiltração tipicamente com poros na ordem de um nm correspondem ao valor de corte de massa molar do permeante de 100 – 5000 Da, ou seja, permite a retenção de sais ou solutos orgânicos com massa molar maiores que 100 Da. Esta faixa de utilização situa-se entre os processos de osmose reversa (OR) e ultrafiltração (UF). A região de transição entre a OR e a UF pode ser visualizada na Figura 1.1.

A estrutura e propriedades físicas das membranas de nanofiltração determinam a sua permeabilidade a água, a seletividade a solutos, estabilidades térmica e mecânica, e propriedades de resistência à formação do *fouling* (JI, 2017). Além disso, membranas de NF operam sem mudança de fase e tipicamente possuem altas rejeições de sais inorgânicos multivalentes e pequenas moléculas orgânicas a pressões de aplicação moderadas, isso permite vantagens econômicas nos custos operacionais nas aplicações em NF e na redução do *fouling*, tornando-as competitivas com os processos de separação tradicionais. (JI, 2017; RADCLIFFE, 2017).

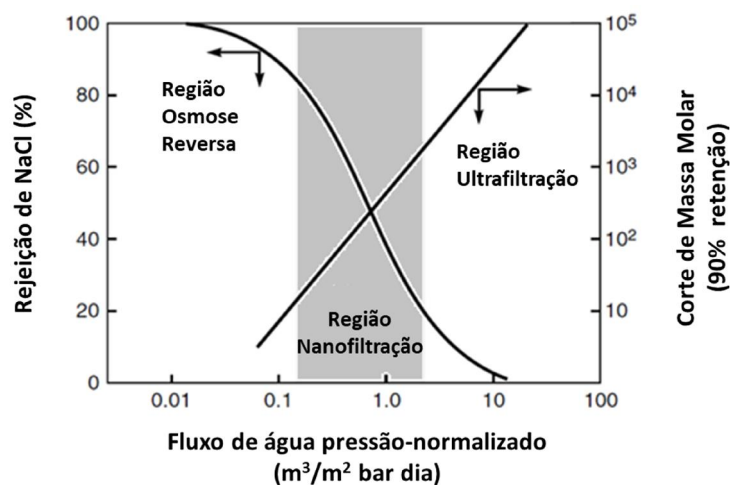


FIGURA 1. 1- Região de ação da nanofiltração em relação a osmose reversa e a ultrafiltração (Adaptado de BAKER, 2004).

A capacidade de seleção e rejeição a determinados solutos em membranas de nanofiltração, bastante consolidada, é regida pelo transporte dos solutos iônicos, tamanho dos solutos e pelos efeitos de exclusão de cargas (efeito Donnan), no caso da presença de grupos iônicos na cadeia polimérica (PETTERS, 1998). Em termos gerais, a seletividade das membranas de NF pode ser ajustada a partir da natureza do grupo iônico estrutural presente na matriz polimérica. Em suma, grupos aniônicos tendem a atrair cátions divalentes, enquanto grupos catiônicos atraem ânions. Estes diferentes níveis de interações podem favorecer a exclusão de moléculas e íons com massas molares menores que 100 Da. No caso de membranas neutras, a rejeição passa a ser predominantemente dada pelo tamanho molecular/iônico (BAKER, 2004).

Membranas de osmose direta (forward osmosis – FO) também vêm sido estudadas como substitutas as membranas de OR e NF, onde a pressão de operação ainda constitui desvantagens tanto sobre as resistências dessas membranas ao fluxo quanto nos custos dessas tecnologias, nos processos de operação e no *fouling*.

O fenômeno osmótico é de interesse em várias áreas da ciência e engenharia desde os anos 60. Como já comentado a osmose é o transporte de água através de uma membrana seletivamente permeável de uma região de maior potencial químico da água para uma região de menor potencial químico da água, conduzido por uma diferença nas concentrações de soluto na membrana que permite a passagem da água, rejeitando a maioria das moléculas ou íons solutos. A pressão osmótica (π) é a pressão que, se aplicada à solução mais concentrada, evitaria o transporte de água através da membrana, ou seja, o fluxo osmótico normal. FO (Figura 1.2) usa o diferencial de pressão osmótica ($\Delta\pi$) através da membrana, em vez de diferencial de pressão hidráulica, como em OR, como a força motriz para o transporte de água através da membrana. O processo FO resulta em concentração de um fluxo de alimentação e diluição de um fluxo altamente concentrado (CATH, 2006). De outro modo, as principais vantagens nos processos de osmose direta são a baixa ou nenhuma pressão de operação hidráulica aplicada, permitindo um sistema de operação mais simples, com altas taxas de rejeição, e a menor formação de *fouling* do que nas membranas em processos pressão-dirigidos.

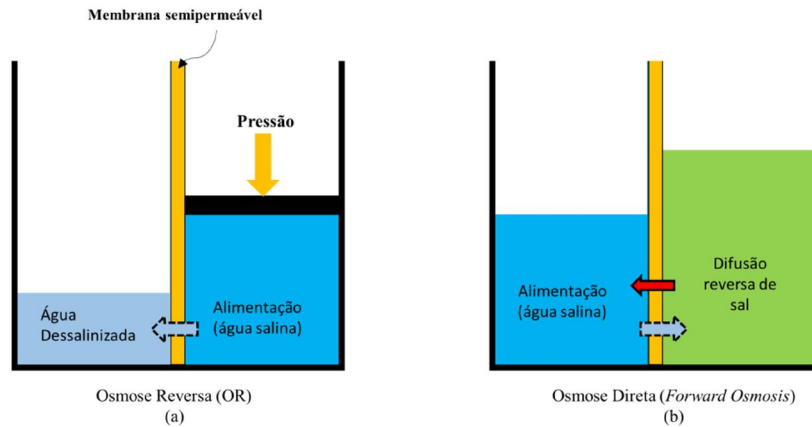


FIGURA 1. 2- Diagrama esquemático (a) osmose reversa e (b) osmose direta. As setas azuis indicam o fluxo de água e a seta vermelha o fluxo de retorno salino. A pressão hidráulica é usada como força motriz em OR. Na FO, a diferença de pressão osmótica entre a corrente de alimentação e a solução de arraste (maior concentração) atua como força motriz. (Adaptado de LI, 2016).

Sob esse aspecto, LINARES et al. (2014) realizaram uma revisão sobre a aplicação de membranas híbridas para FO em processos de dessalinização de água e reutilização de águas residuais, apresentando suas vantagens. Entre elas estão, o custo reduzido de operação e manutenção dos sistemas de armazenamento de produtos químicos e água de alimentação; melhor qualidade da água reciclada ou dessalinizada; custos de tubulação de processos reduzidos e unidades de tratamento mais flexíveis e maior sustentabilidade geral no processo de dessalinização e tratamento de águas residuais. No entanto, este tipo de membrana ainda não supera as de OR e NF, pois apresentam um fluxo de permeado pouco elevado, assim como não é capaz de manter uma elevada rejeição de sal, e não minimiza eficientemente o efeito da polarização por concentração, tornando essa tecnologia não comercialmente viável, mas com boas perspectivas.

Membranas de matrizes mistas (MMM) definidas como membranas híbridas contendo sólido, líquidos, ou ambas, as cargas inorgânicas (fase dispersa), em uma matriz polimérica, fase contínua (ALFAIA, 2015), tem sido estudadas visando aplicações em OF. LI et al. (2016) revisou este tema e reportou que estudos de MMM para OF é ainda recente em comparação para a utilização em OR e NF, apresentando um número limitado de publicações. Membranas contendo zéolitas e

nanotubos de carbono são sugeridos como potenciais para a produção dessas membranas e uso em tratamento de água (JIA, 2010).

Como parte dos objetivos desse trabalho, busca-se o desenvolvimento de membranas densas FO, com características de membranas de NF, ou que a utilização de pressão seja reduzida para um alto fluxo de permeado e alta seletividade no transporte de sais.

Normalmente, as membranas para aplicação em dessalinização de águas são desenvolvidas, projetadas e formuladas para obter-se um alto rendimento, ou seja, alto fluxo de permeado, alta capacidade de rejeição seletiva, alta resistência mecânica e resistência às incrustações. Porém, independente do tipo de membranas alguns desafios são comuns e compreendem a polarização por concentração e o processo de *fouling*, principalmente.

Durante o processo de dessalinização tanto nos processos de OR ou nanofiltração em membranas com baixo volume de poros e/ou densas (tamanhos menores que 10 Å), um dos inconvenientes, como já comentado é o fenômeno de polarização por concentração. Enquanto a água é permeada pela membrana os sais e solutos começam a acumular-se na superfície da membrana no lado da alimentação criando o fenômeno citado. Quando uma solução, contendo solutos dissolvidos total ou parcialmente, e sob pressão entra em contato com uma membrana, o soluto é levado à superfície desta por transporte convectivo. No caso do solvente e das partículas de dimensões menores do que o diâmetro dos poros da membrana, estes difundem-se, enquanto que macrossolutos hidrofóbicos ou maiores que o tamanho dos poros, são retidos na superfície. Observa-se que há um aumento da concentração destes solutos hidrofóbicos na região próxima à superfície da membrana, sendo superior a concentração da própria solução que está sendo filtrada (Figura 1.3). O acúmulo de solutos irá gerar um gradiente de concentração que afasta as moléculas dos solutos da membrana, fluxo de retorno do soluto. Uma vez atingido o estado estacionário, o fluxo de sal normalmente é muito pequeno, e então, o transporte de sal no *bulk* (corrente de alimentação) para a superfície da membrana é igual ao transporte de retorno difusivo. Conseqüentemente, esses sais estagnam-se na superfície da membrana. Este evento leva a outros efeitos negativos, como o aumento da pressão osmótica e a formação de incrustação, que por sua vez pode acarretar na queda no fluxo de água permeado e redução do tempo de vida útil da membrana. (ZAIDI, 2015)

Este fenômeno é conhecido como “polarização por concentração” e está na principal causa do processo de *fouling* em membranas densas (baixo volume de poros).

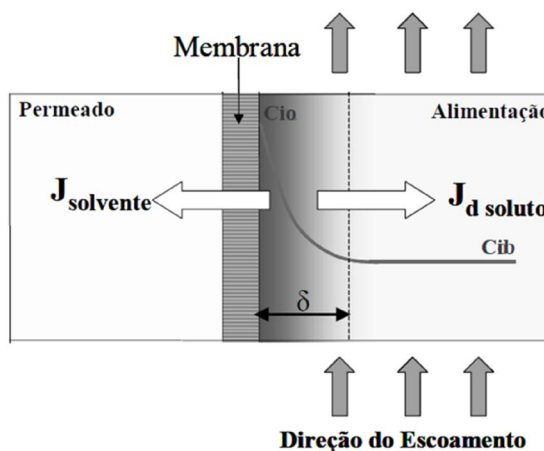


FIGURA 1. 3- Esquema da polarização por concentração (RAMOS, 2008).

Fouling pode ser descrito como a deposição de componentes presentes no permeante sobre a superfície das membranas, levando a uma contínua diminuição irreversível do fluxo transportado. Este fenômeno decorre da adsorção das partículas pela superfície da membrana (formação de gel) e/ou bloqueio dos poros (colmatagem) (MADAENI, 1999). Como resultado, as membranas perdem a capacidade de filtração em decorrência da queda no fluxo permeado. Normalmente, a incrustação representa um problema maior e complexo que diminui a vida útil da membrana e, portanto, apresenta uma séria ameaça à aplicação e popularidade da tecnologia de separação de membrana. Considerações adversas sobre os impactos da incrustação em membrana despertaram esforços dos meios de pesquisas buscando diferentes abordagens para a mitigação do processo de incrustação. Como parte das soluções, novos materiais de membrana estão sendo desenvolvidos para adaptar e otimizar os parâmetros que são conhecidos por influenciar os mecanismos e a propensão na formação da incrustação (GOH, 2016). Propriedades de membrana aprimoradas em termos de tamanho de poro e distribuição de tamanho de poro, carga, hidrofobicidade e rugosidade são aperfeiçoadas através de inovações tecnológicas e esforços multidisciplinares adotados a partir da interação integral entre engenharia de membrana e outros campos emergentes, como materiais avançados e nanotecnologia.

Desta forma, modificações visando o aumento do aspecto hidrofílico da superfície da membrana, conseqüentemente alterando a polarização por concentração, podem levar a uma efetiva redução no índice de *fouling* em membranas poliméricas para nanofiltração (KHULBE, 2010). O revestimento de membranas com camadas altamente hidrofílicas é uma estratégia amplamente utilizada: LEI e ULBRICHT (2014) propuseram a inserção de uma camada hidrofílica baseada em hidrogéis de poli(etileno glicol) sobre membranas comerciais para nanofiltração. Por sua vez, CHENG et al. (2012) revestiram membranas de poli(étersulfona) com polidopamina, simulando biomimeticamente a elevada hidrofilicidade observada em mexilhões. Outra estratégia é a direta modificação química da superfície de membranas por enxertia (graftização) de moléculas com elevada hidrofilicidade. YANG et al. (2010) modificaram a superfície de membranas microporosas de polipropileno via enxertia de poli(sulfobetaina metacrilato) – um polímero zwitteriônico - via iniciação UV, enquanto que a mesma técnica foi adotada por DAI et al. (2008) ao glicolisar a superfície de membranas de poliacrilonitrila.

Apesar de serem metodologias bastante difundidas, o recobrimento/graftização de membranas poliméricas apresenta desvantagens inerentes. A graftização de superfícies geralmente utiliza reagentes potencialmente tóxicos e poluentes, de difícil remoção do sistema; por sua vez, as técnicas de recobrimento de membranas são complexas e requerem etapas adicionais no processo de produção das membranas, que pode elevar o custo final em termos econômicos e industriais.

Nesta proposta, também objetiva-se procurar uma alternativa ao desempenho anti-*fouling* de membranas poliméricas através de uma metodologia que implica simultaneamente a modificação química e estrutural da membrana. Uma possibilidade de modificação é a inserção de grupos iônicos na matriz polimérica. Estes grupos podem alterar a hidrofilicidade e os efeitos de carga no sentido de afetar a capacidade de exclusão dos solutos de mesma carga (HWANG, 2012; BOWEN, 2011). A própria modificação dos grupos iônicos inseridos também pode alterar de forma ajustável as condições da polarização local das membranas, como a substituição do tipo do contra-íon (H^+ , Na^+ , K^+ , etc.) sobre grupos sulfonados, por exemplo (VAN DENBRINK, 2009; MARSHALL, 2003). Alguns autores propuseram a inserção de polieletrólitos na matriz polimérica para a modificação das interações coulômbicas com os solutos iônicos (YOON, 2005; LEE, 2007). Entretanto, apesar

desta alternativa demonstrar efeitos positivos sobre a redução da formação de *fouling* em membranas poliméricas, a permeabilidade da água e seu mecanismo de difusão não foram ainda correlacionados de forma a ser possível a preparação de membranas com elevado fluxo e elevada resistência ao *fouling*.

Simultaneamente, a incorporação de partículas com dimensões nanométricas na matriz polimérica, dependendo de sua natureza das nanopartículas, pode alterar a polarização da superfície da membrana e prevenir a formação de macrovazios. Esta alteração pode ser intensificada através da modificação química da própria nanopartícula, buscando conseqüentemente um efeito sinérgico sobre a redução do *fouling*. Ainda, a própria nanopartícula pode alterar o perfil de sorção/permeação em função do elevado fator de forma e área superficial (tortuosidade) e sua natureza iônica intrínseca (KIM, 2010). Desta forma, membranas poliméricas nanoestruturadas podem levar a um melhor desempenho do processo de dessalinização e simultaneamente uma redução na formação de incrustações.

O grafeno, dentre as partículas candidatas para a modificação nanoestrutural de membranas poliméricas é uma interessante opção, que será abordado com maior detalhe posteriormente.

O *fouling* em fontes naturais de água é atribuído a uma mistura de compostos orgânicos referidos como matéria orgânica natural (MON) quantificadas como “carbono orgânico dissolvido” (NAIDU, 2015 e 2014). É bem conhecido que substâncias húmicas e compostos orgânicos de baixa massa molar, que constituem parte dos componentes da MON, são os principais responsáveis pela formação do *fouling* nas superfícies das membranas e que substâncias húmicas adsorvem preferencialmente sobre superfícies com caráter mais hidrofóbico. As MON também são constituídas em menores quantidades por carboidratos incluindo polissacarídeos, proteínas, compostos ácidos e espécies de baixo peso molar. Características das MON como concentração, distribuição de massa molecular, carga e frações húmicas e não húmicas influenciam também na formação do *fouling* (NAIDU, 2014; CHO, 2000).

A MON pode também ser classificada em matéria orgânica dissolvida (MOD) e matéria orgânica particulada (MOP). A MOD presente em águas naturais como já comentado, possui vários compostos orgânicos, como proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, polímeros e as já citadas substâncias húmicas,

correspondendo a 50 -70% da MOD. A MOP é a matéria orgânica proveniente de zooplâncton e algas (AIKEN, 1985; THURMAN, 1982)

As substâncias húmicas (Figura 1.4) são formadas pela transformação de biomoléculas, durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente (BURBA, 2000). Parte dessa matéria atinge os corpos marítimos por lixiviação do solo.

As substâncias húmicas por sua vez podem ser categorizadas em frações de ácido húmico, ácido fúlvico e humina, baseados em suas solubilidades em diferentes pH . Devido à presença de substâncias aromáticas e alifáticas, a mistura de substâncias húmicas e ácidos fúlvicos é normalmente heterogênea de moléculas polidispersas com elevada massa molar. Grupos funcionais polares também caracterizam esse material, majoritariamente, ácidos carboxílicos, álcoois fenólicos e carbonilas (HAMID, 2011). Devido suas características estruturais, elas podem interagir ou quelar metais e outros compostos orgânicos, como pesticidas e herbicidas. Como os ácidos húmicos são o principal constituinte das substâncias húmicas, a maioria dos estudos sobre *fouling* se fazem com estas.

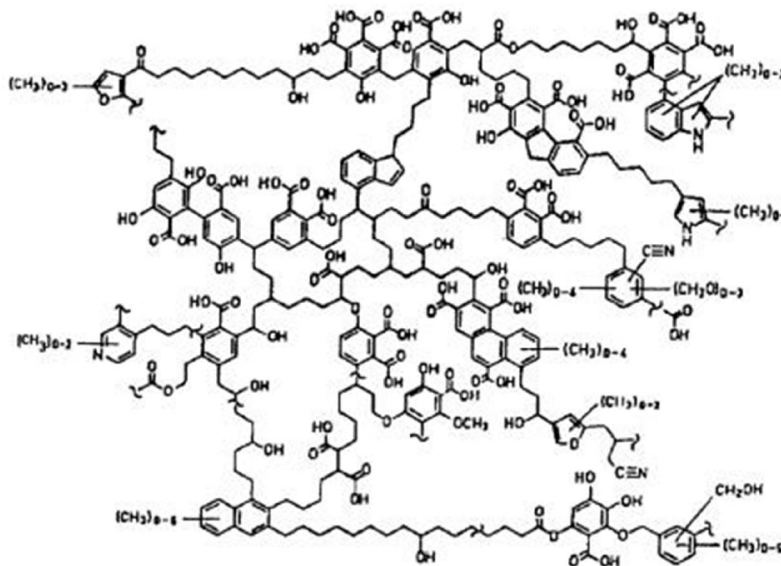


FIGURA 1. 4- Exemplo de possível estrutura de substância húmica (extraída de SCHULTEN, 1995).

Adiantando-se, neste trabalho buscou-se uma situação mais próxima da realidade e então não se fracionou a MON e as substâncias húmicas que a

constituem para os ensaios de *fouling* e para as medidas de ângulo de contato usou-se a fração solúvel da MON, obtida por simples filtração em água. .

1.3- Transporte através de membranas densas

Cabe, neste ponto, uma breve discussão sobre o mecanismo de transporte em membranas densas que constituem o tipo de membrana estudada neste trabalho.

De um modo geral, a afinidade entre líquidos e polímeros é muito maior que a afinidade de gases, isto é, a solubilidade de um líquido em um polímero é maior que a de um gás. Um alto valor de solubilidade, por sua vez, tem considerável influência na difusividade pelas membranas, fazendo as cadeias poliméricas mais flexíveis e resultando em um aumento da permeabilidade. Líquidos difundem-se através da membrana de forma não independente, pois apresentam uma correlação com a interação termodinâmica entre os componentes e com o fluxo acoplado, o que não é característico de gases.

O transporte de um permeante em uma membrana densa, seja gás, vapor ou líquido, consiste basicamente em um processo descrito por um mecanismo solução-difusão (Figura 1.5), neste os permeantes dissolvem-se no polímero difundem-se através da membrana sob um gradiente de concentração e, então, desorvem pelo lado oposto da membrana (MULDER, 1992). Assim, a permeabilidade pode ser dada por:

$$\text{Permeabilidade (P)} = \text{Solubilidade (S)} \times \text{Difusividade (D)}$$

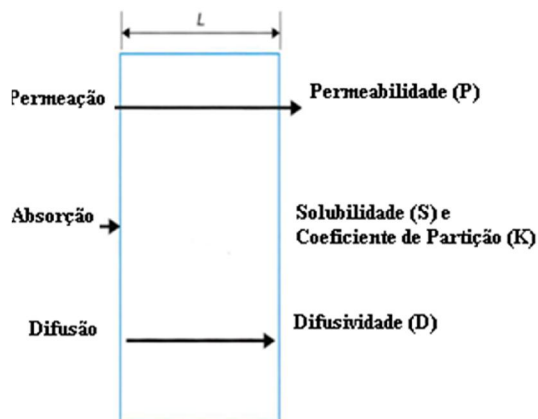


FIGURA 1. 5- Principais propriedades de transporte em membranas.

A solubilidade é um parâmetro termodinâmico e fornece uma medida da quantidade de penetrante que sorve na membrana sob condições de equilíbrio. A solubilidade de líquidos orgânicos e vapores podem ser relativamente alta dependendo da interação específica e o coeficiente de difusão é então, dependente da concentração, ou seja, a difusividade tende a aumentar com o aumento da concentração (MULDER, 1992). A solubilidade de gases em polímeros é normalmente baixa e é então assumido que o coeficiente de difusão do gás é constante, obedece, portanto, a Lei de Fick.

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

A Lei de Fick diz que o fluxo J de certo componente através de um plano perpendicular à direção da difusão é proporcional ao gradiente de concentração $\frac{dc}{dx}$. A constante de proporcionalidade é chamada de coeficiente de difusão D .

Já, a difusividade é um parâmetro cinético que indica quão rápido um permeante é transportado através da membrana. Algumas variáveis bem definidas influenciam a difusividade. Ela depende da geometria do penetrante, quanto maior o tamanho molecular do penetrante, menor será o coeficiente de difusão, embora o coeficiente de difusão também seja dependente da concentração e assim mesmo moléculas orgânicas grandes tendo habilidade para inchar o polímero podem ter altos coeficientes de difusão.

Dois casos devem ser considerados, os sistemas ideais e os sistemas dependentes da concentração. Nos sistemas ideais, tanto a solubilidade quanto a difusividade são constantes. A solubilidade é independente da concentração e assim a sorção isotérmica é linear, ou seja, obedece a Lei de Henry, a concentração dentro do polímero é proporcional à pressão aplicada. Quando uma forte interação acontece entre o penetrante, como vapores orgânicos e líquidos, e o material da membrana, as isotermas de sorção são altamente não-lineares. Tais comportamentos de sorção não-ideais podem ser descritos pelo modelo do volume livre e pela termodinâmica de Flory-Huggins e são os sistemas dependentes da concentração (MULDER, 1992).

Neste trabalho, embora os permeantes não sejam gases, será assumido o transporte como em sistemas ideais.

Em sistemas ideais, tanto a sorção quanto a difusão possuem comportamentos iguais. A solubilidade de determinado permeante pode ser descrito pela Lei de Henry, que indica uma relação linear entre a pressão externa e a concentração dentro da membrana:

$$c = Sp$$

Aplicando-se a Lei de Henry na primeira Lei de Fick, onde o estado estacionário foi atingido, e o fluxo de difusão é constante e independente da concentração, têm-se, através da espessura l da membrana:

$$J = \frac{SD}{l}(p_1 - p_2)$$

E se a permeabilidade é definida como:

$$P = DS$$

Têm-se:

$$J = \frac{P}{l}(p_1 - p_2)$$

Esta equação mostra que o fluxo de um componente através de uma membrana é proporcional a diferença de pressão através da membrana e inversamente proporcional a espessura da membrana.

O principal parâmetro que determina a solubilidade é a facilidade de condensação, com moléculas tornando-se mais condensáveis com aumento do diâmetro. Abaixo de certa temperatura, o gás pode ser liquefeito pelo aumento da pressão, então o volume é reduzido e as moléculas são comprimidas tão próximas umas das outras que a condensação ocorre. Quanto à permeabilidade, moléculas menores não garantem uma permeação mais rápida. A solubilidade relativa também deve ser levada em consideração. Moléculas pequenas podem ter altas permeabilidades decorrentes de suas altas difusividades, e, no entanto, moléculas maiores podem ser altamente permeáveis graças a sua alta solubilidade.

Normalmente altas permeabilidades acontecem em polímeros borrachosos enquanto menores permeabilidades em vítreos (MULDER, 1992).

A concentração, tamanho, formato e distribuição dos volumes livres em matrizes poliméricas não influenciam apenas as propriedades mecânicas e físico-químicas, mas também as propriedades de transporte. MARCONE (2007) reporta que considerações sobre volume livre explicam relações entre estrutura e propriedade, como valores nas temperaturas de transições vítreas. Os movimentos das cadeias poliméricas acontecem devido à existência de vazios ou vacâncias próximas a elas, assim para um segmento polimérico se mover de uma posição para outra, um valor crítico de vazios deve existir antes que esse movimento aconteça. Essa movimentação relaciona-se de forma diretamente proporcional com a capacidade difusiva dos permeantes.

Polímeros no estado vítreo, a mobilidade dos segmentos é extremamente limitada e a energia térmica insuficiente para permitir rotações em torno do eixo da cadeia principal. Poucos segmentos têm energia para que a mobilidade aconteça, embora alguma mobilidade possa acontecer nos grupos laterais. Em temperaturas acima da T_g , o volume livre ao redor das moléculas é alto favorecendo rápidos movimentos brownianos dessas moléculas.

1.4- A partícula: Grafeno

Grafeno atingiu grande destaque nos últimos anos devido seu potencial uso em diversas áreas da ciência. Isso fica evidente na grande quantidade de trabalhos publicados sobre as características desta partícula, seus métodos de síntese e suas inúmeras propriedades e possibilidades de aplicações.

Diversas revisões de literatura envolvendo grafeno vêm sido reportadas. Em uma dessas revisões, GHANY et al. (2017), diz estar-se vivendo uma “Revolução do Grafeno” visto o aumento do número de publicações quantificadas por estes autores em diferentes plataformas.

De acordo com a plataforma *Science Direct*, de 24 artigos em 2004 para 11326 em 2016, ou seja, um aumento de mais de 45000% em um intervalo de pouco mais de uma década, o que corresponde uma expressiva marca de 2,6 artigos publicados a cada dia. Nessa década de intervalo, em 2010, há a entrega do

Prêmio Nobel de Física, para os pesquisadores Andre Geim e Konstantin por suas inovações sobre o grafeno, justificando ainda mais o interesse pelo material.

RAO et al. (2009a) mostraram as diversas características estruturais, morfológicas e propriedades do grafeno. Mais tarde, no mesmo ano, este mesmo autor reporta outras características do material (RAO, 2009b). HUANG, et. al. (2011) realizaram uma revisão sobre diferentes materiais a base de grafeno, suas aplicações e propriedades, com foco nas propriedades elétricas desse material, assim, compilaram trabalhos sobre a utilização de grafeno como *templates* para a síntese de nanopartículas metálicas e síntese de semicondutores a base de grafeno. NAJAFABADI (2015) reuniu uma série de trabalhos sobre o potencial uso de grafeno e seus derivados na captura e conversão de carbono, evidenciando assim, uma de suas possibilidades quando refere-se às questões ambientais atuais. Revisões dos materiais baseados em grafeno e suas perspectivas também são revisadas na literatura (SINGH, 2011).

O grafite apresenta-se na forma de cristais em arranjo hexagonal estruturados em camadas, onde cada camada empilhada é constituída por lâminas de grafeno (FIM, 2012). Grafeno pode então ser definido como uma monocamada plana (folha) de átomos de carbono empacotados bi-dimensionalmente (2-D), formado por ligações covalentes entre carbonos hibridizados sp^2 de modo hexagonal, cuja morfologia se assemelha a favos de mel (*honeycomb*) (Figura 1.6). (GHANY, 2017; HUANG, 2011; RAO, 2009). Diz-se ser a “mãe” das formas alotrópicas gráficas incluindo os fulerenos (0-D), nanotubos de carbono (1-D) e grafite (3-D) (Figura 1.7), pois a partir desta pode-se obter as demais (RAO, 2009).

Embora o grafeno seja definido como sendo de camada única (SLG), obtém-se materiais com maiores níveis de empilhamento, os grafenos de bicamada e os de poucas camadas (3-10 folhas empacotada) (FLG). Todas as variedades têm potencial aplicação nos campos da eletrônica, biotecnologia, sensores, e armazenamento de energia, muito embora o SLG tenha o maior apelo científico. As propriedades desses materiais mudam de acordo com o nível de empacotamento, o SLG apresenta propriedades elétricas muito atrativas para aplicações em eletrônica, enquanto o FLG apresentam maiores áreas superficiais sendo mais interessantes na adsorção de gases (CHOI, 2010). A identificação do tipo de grafeno e o número de camadas pode ser obtido pela espectroscopia Raman através da forma,

deslocamento e a relação entre as intensidades das bandas D e G características do espectro (CHOI, 2010).

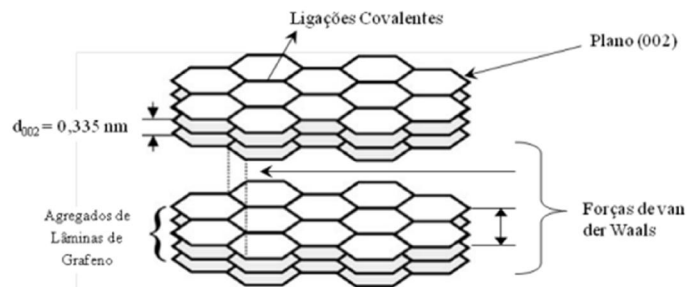


FIGURA 1. 6- Estrutura da grafite (FIM, 2012)

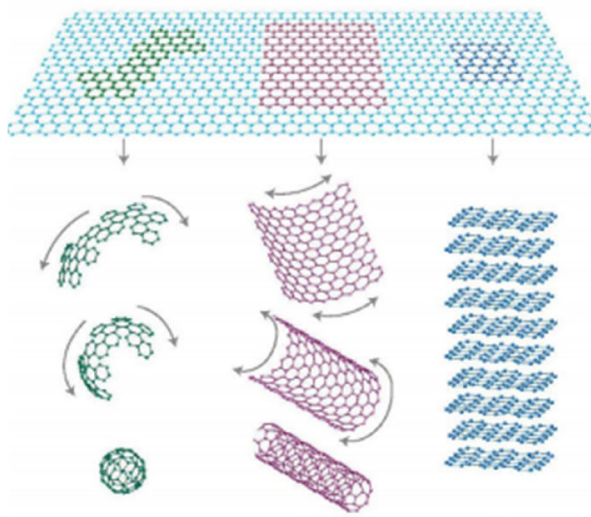


FIGURA 1. 7- Grafeno e a obtenção de outros alótropos (GEIM, 2007 *apud* RAO, 2009).

As rotas de síntese do grafeno (Figura 1.8) constituem-se em dois grupos de processos: os *bottom-up* relacionados com a síntese do material propriamente dita, e os *top-down*, com a fragmentação do material até obtenção da escala desejada (FIM, 2012).

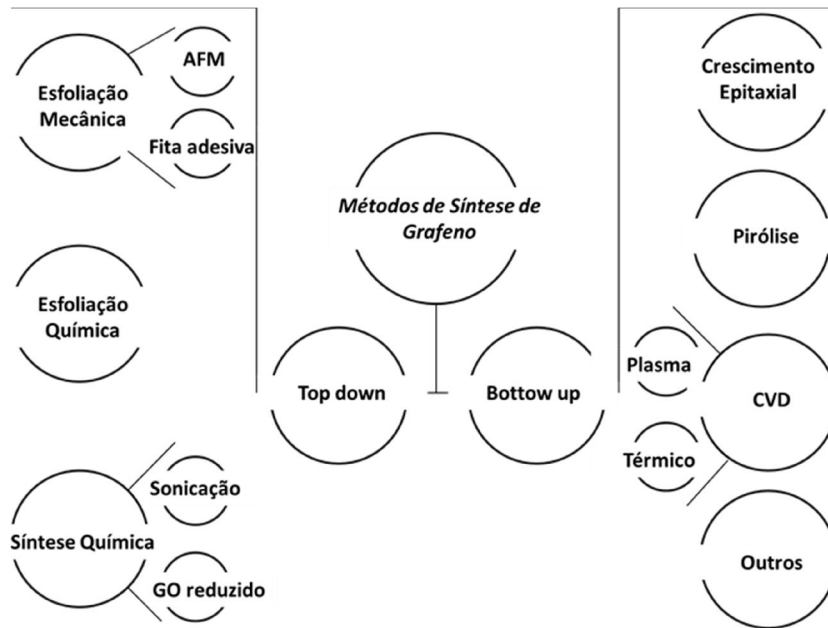


FIGURA 1. 8- Métodos de Síntese de Grafeno (Adaptado de GHNAY, 2017).

Dentre os métodos *bottom-up* incluem o crescimento epitaxial em substrato isolante e a deposição química da fase vapor (CVD). De acordo com a revisão reportada por KIM (2010), esses dois métodos produzem folhas finas de grafeno de espessura controlada com baixo teor de defeitos, podendo ser mais interessante que um método de clivagem mecânica. No entanto, esses métodos não conseguiriam atender uma demanda em compósitos poliméricos, visto a baixa quantidade de grafeno produzida e para a maioria dos compósitos poliméricos baseados em grafeno, uma necessidade de funcionalização da partícula é necessária.

O crescimento epitaxial em substrato isolante como SiC, consiste basicamente na sublimação dos átomos de silício, permitindo que os átomos de carbono restantes se reorganizem na estrutura do grafeno. Já o método CVD, possibilita o crescimento de grafeno sobre superfícies metálicas como Ni. Nesse método a superfície metálica é exposta a gases de hidrocarbonetos que nas condições adequadas de temperatura e pressão, os átomos de carbono dissociados, incorporam-se no substrato. O posterior resfriamento da superfície permite que os átomos de carbono migrem para a superfície organizando-se na estrutura do grafeno (NASCIMENTO, 2013).

Os métodos *top-down* incluem os métodos de obtenção de grafeno baseados na esfoliação ou separação do grafite ou derivados do grafite, como por

exemplo, o óxido de grafite. São métodos mais vantajosos no contexto de compósitos poliméricos, pois são convenientes para uma possível produção em maior escala (KIM, 2010).

Como já mencionado, o grafite é formado por uma pilha empacotada de folhas de grafeno, que se mantem unidas por interações fracas de van der Waals. Dessa forma a possibilidade de se obter grafeno a partir do grafite puro aconteceria basicamente rompendo essas interações entre as folhas e camadas (CHOI, 2010). Nos processos de esfoliação utiliza-se energia mecânica ou química para as separações dessas folhas.

Um mecanismo de esfoliação mecânica bastante curiosa é a obtenção de grafeno pela descamação das lâminas de grafeno do floco de grafite pirolítico altamente orientado com o uso de uma fita adesiva, método este utilizado pelos ganhadores do Nobel de Física em 2010, ao estudarem propriedades elétricas a partir da obtenção do grafeno (SINGH, 2011). Essa separação micromecânica, no entanto, fornece um número muito limitado de folhas de grafeno, sendo na sua maioria interessante apenas em contextos e aplicações eletrônicas (KIM, 2010).

A esfoliação química direto do grafite pode ser uma alternativa para a obtenção de grafeno de camada única ou multicamadas em maiores quantidades. Esse procedimento consiste basicamente da utilização de um solvente orgânico sobre qualquer tipo de grafite (natural, expandido, oxidado, etc.) submetido a uma fonte de energia para a obtenção de uma polidispersão de grafeno (NASCIMENTO, 2010; KIM, 2010). Normalmente a fonte utilizada são ondas ultrassônicas. A exposição desse grafite às ondas permite o rompimento das interações do tipo van der Waals e conseqüentemente a esfoliação do grafite formando grafeno de número de camadas variadas. A polidispersão resultante passa por um processo de centrifugação sequencial, onde consegue-se remover agregados de grafite não esfoliados e sequencialmente, possibilitam a separação de amostras com menor distribuição da dimensão e do número de camadas (NASCIMENTO, 2010), no entanto, KIM (2010) reporta que esse processo de separação das folhas de grafeno esfoliado do grafite na sua forma *bulk* o maior desafio, em contra partida, refere-se a esse método como potencial uso em produção de larga escala, com grandes vantagens na produção de compósitos poliméricos.

Entre os solventes mais utilizados estão o N-metilpirrolidona (NMP) e dimetilformamida (DMF), surfactantes também vêm sido utilizados para evitar que as

folhas de grafeno nas dispersões voltem a se agregar, reduzindo a diferença da energia superficial entre solvente e partícula (SINGH, 2011; NASCIMENTO, 2010; KIM, 2010).

Outro método de esfoliação em fase líquida para a obtenção de grafeno é a partir do óxido de grafite. Esse método tem sido bastante estudado por possuir uma rota de síntese viável na obtenção de boas quantidades de grafeno (SINGH, 2011). Primeiramente obtém-se o óxido de grafite, em sequência o óxido de grafeno (GO) pode ser obtido por esfoliação e, então, a seguida redução do GO leva-se a produção do grafeno.

A primeira etapa, de oxidação do grafite, mais utilizada, é a via de síntese proposta por Hummers (HUMMERS, 1958), onde o grafite é oxidado pelo tratamento com um forte agente oxidante, o permanganato de potássio (KMnO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) em ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) ou uma mistura com ácido nítrico (HNO_3). Atualmente modificações dessa via são reportadas na literatura (CONTRERAS & BRIONES, 2015).

O óxido de grafeno de forma análoga ao grafeno é constituído por folhas de óxido de grafeno empilhadas (FIM, 2012). Comparado ao grafite, o óxido de grafite apresenta uma hidrofiliabilidade imensamente maior devido à presença de grupos polares contendo oxigênio na sua superfície, tais como, hidroxilas, carboxilas, carbonilas e grupos epóxi (SINGH, 2010). Essas reações de oxidação rompem a estrutura eletrônica delocalizada do grafite (sp^2) o que permite então as funcionalizações da superfície. Uma vez funcionalizado, a superfície do óxido de grafite ou futuro óxido de grafeno, torna-se reativa para outras diversas funcionalizações (KIM, 2010), como por exemplo, com grupos silanóis (ROGHANI-MAMAQANI, 2015).

O óxido de grafite então pode ser obtido por dois métodos bastantes conhecidos, o primeiro trata-se da esfoliação à base de solventes, utilizando ultrassom ou agitação. A oxidação da superfície permite a esfoliação do material em uma gama muito maior de solventes, tais como água, DMF, tetrahidrofurano (THF), NMP e etilenoglicol, onde formam dispersões mais estáveis (SINGH, 2011; PAREDES, 2008), parte dessa maior possibilidade de dispersões além de estarem relacionados com o grau de oxidação da superfície, também relacionam-se com o aumento do espaçamento interlamelar devido a oxidação, dependendo do teor de umidade (FIM, 2010). O segundo método de obtenção, trata-se da esfoliação

térmica com a utilização de um rápido tratamento térmico a altas temperaturas (1000°C, 30 segundos) e atmosfera inerte, onde a rápida elevação da temperatura seria capaz de eliminar pequenas moléculas como CO₂ e CO, devido à decomposição de grupos epóxi e sítios hidroxilas e água, forçando as lâminas do óxido de grafite a se separarem. Esse processo, leva não apenas a esfoliação do óxido de grafite como a sua redução a grafeno (KIM, 2010). A redução do óxido de grafeno pode também ser obtida por rotas químicas com utilização de agentes redutores como hidrazina, dimetilhidrazina e hidroquinona (KIM, 2010; SINGH, 2011).

Do ponto de vista eletrônico e também considerando as inúmeras aplicações dos compósitos poliméricos, o GO pode apresentar certas desvantagens, considerando o contexto de aplicação desses materiais, devido à perda da sua capacidade de condução elétrica, graças à perda de sua rede hibridizada sp², causada também pelos defeitos em sua rede, além da menor estabilidade térmica adquirida pelo processo de oxidação (KIM, 2010; SINGH, 2010).

GAO et al. (2009) realizaram um estudo sobre a determinação da estrutura do GO por RMN e verificaram a presença de grupo hidroxila, epóxi, cetonas e anéis lactol de seis membros, com razão atômica C/O/H de 2/1/0.8. No entanto, não há um modelo totalmente aceito sobre as possíveis estruturas do GO discutidos na literatura. As Figuras 1.9 e 1.10 representam algumas dessas estruturas.

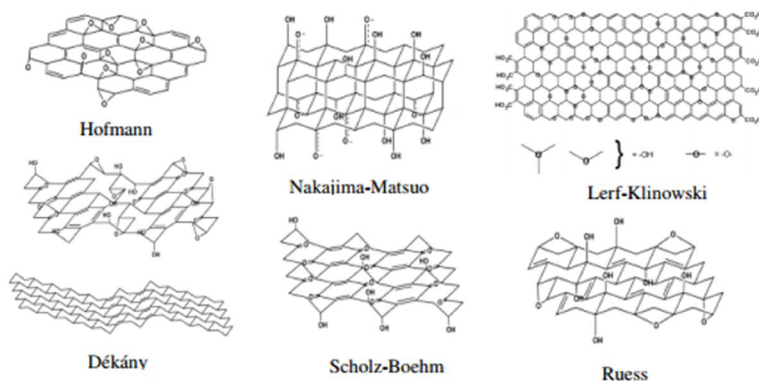


FIGURA 1. 9- Modelos de estruturas propostos (DREYER, 2010).

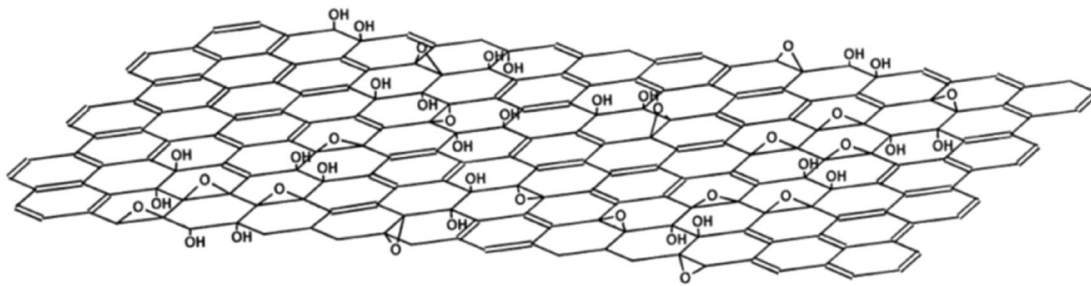


FIGURA 1. 10- Estrutura química-morfológica de óxido de grafeno (HE, 1998).

Como pontuado anteriormente, o grafeno e seus derivados atingiram grande destaque devido suas enormes possibilidades de aplicações graças às suas diversas propriedades. No campo de dispositivos eletrônicos, uma busca rápida na plataforma “*Science Direct*” realizada no mês de novembro de 2017, com as palavras chaves “*graphene electronic devices*” mostrou mais de 20 mil resultados, evidenciando sua gama de aplicações na área. Sob esse contexto, os estudos com grafeno em dispositivos de armazenamento de energia como em baterias e supercapacitores vem sendo reportado e frequentemente revisado na literatura. Em baterias de íons lítio, o grafeno atua como ânodo evitando a segregação de nanopartículas, contribuindo para o aumento na capacidade eletrônica e iônica da bateria e pode também aumentar a integridade mecânica e o desempenho com sua alta flexibilidade durante os processos de carga-descarga (ATABAKI, 2013). Em sensores e biossensores, onde o princípio de utilização do grafeno consiste na variação da resistividade elétrica dele sob a influência da adsorção de gases ou biomoléculas em sua superfície, devido a sua alta condutividade elétrica, térmica, alta área superficial e alta sensibilidade devida sua espessura. O grafeno é eficiente em responder a diferentes adsorventes em diferentes concentrações, aumentando assim o limite de detecção desses sensores (LEE, 2008). Em dispositivos ópticos e optoeletrônicos, como eletrodos transparentes, pois estes a bases de grafeno exibem alta condutividade elétrica e boa transparência óptica (GHANY, 2017). Sua alta área superficial, alta mobilidade como carreador e estabilidade frente à água e oxigênio, deixam ainda mais interessante nessa aplicação (NAIR, 2008).

Aproximando-se do contexto desse trabalho, utilizando a mesma plataforma de busca de periódicos, o termo “*polymer graphene*” apresentou o expressivo número de 31827 trabalhos reportados. KIM et.al. (2010) citam mais de 200 autores em sua revisão sobre nanocompósitos poliméricos contendo grafeno,

evidenciando as metodologias de sínteses e propriedades dos diversos tipos de materiais produzidos. HU et al. (2014) também compila diversos estudos sobre as propriedades e aplicações de nanocompósitos poliméricos contendo a partícula, e PHIRI et al. (2017) reportam uma revisão mais recente sobre as propriedades e aplicações desses materiais compósitos.

HU et al. (2014) incorporaram GO e GO reduzido em policloreto de vinila e observaram aumento no módulo de armazenamento em relação à matriz pura, assim como melhor resistência térmica, justificando pelas interações interfaciais entre os componentes. Uma investigação focada no reforço de polímeros não-polares utilizando grafeno e derivados foi realizada por LIN (2011), onde produziram materiais híbridos de polietileno ligado covalentemente a GO e GO funcionalizado com APTES. XUE et al. (2013) reportaram que a funcionalização do grafeno pode aumentar o valor das temperaturas de transição vítreas (T_g) dos compósitos devido à supressão da mobilidade das cadeias poliméricas, uma vez que os valores de T_g experimentais concordaram com as simulações realizadas pelos mesmos autores. Outra recente revisão (JI, 2016) encontrada na literatura, é a da utilização de grafeno na produção de fibras poliméricas compósitos. Nesta revisão, diferentes fibras apresentaram melhoras em suas propriedades na presença de grafeno, grafeno reduzido e GO, como por exemplo, nas fibras de polipropileno/grafeno (condutividade e hidrofobicidade) e PVA/GO (resistência térmica e mecânica). YANG et. al. (2010) dispersaram óxido de grafeno no biopolímero quitosana e obtiveram filmes por inversão de fase com maior resistência mecânica.

Porém, embora haja um grande número de trabalhos envolvendo este tema, a utilização de grafeno em matrizes poliméricas apresenta alguns empecilhos, que podem interferir na utilização dessa partícula como uma carga adequada. O principal fator é a baixa adesão interfacial entre grafeno e polímero, devido à ausência de interações fortes, como ligações de hidrogênio o que pode acarretar em uma piora das propriedades mecânicas da matriz devido à baixa eficiência nos processos de transferências de tensão (MUKHOPADHYAY, 2013). Assim, a maioria dos estudos reporta a utilização de grafeno oxidado e por sua vez funcionalizados, na incorporação em matrizes poliméricas polares, como fica evidenciado pelos trabalhos anteriormente citados aqui.

Ainda mais, os seguintes resultados para “*graphene membranes*”, 16874 e “*polymer graphene membranes*”, 10896 foram encontrados. Quando aborda-se a possível aplicação de grafeno como barreira, a principal propriedade da partícula declarada é a sua impermeabilidade. YOO et al. (2014) compila as possibilidades de atuação de grafeno e óxido de grafeno como barreiras nas suas formas isoladas e em compósitos poliméricos. Nesta revisão os autores apresentam diferentes membranas compósitos de matrizes poliméricas, com diferentes tipos de grafeno, como grafeno de folha única, grafeno expandido, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido entre outros, em diferentes concentrações de partícula, numa ampla faixa que varia de 0,01% a 20% (m/m) resultando em alterações nas propriedades de transporte dessas membranas.

BERRY (2016) em sua revisão reporta que a impermeabilidade da partícula é basicamente dada em função dos orbitais π que formam uma densa e delocalizada nuvem eletrônica criando um campo de repulsão capaz de impedir a passagem de até pequenas moléculas até mesmo a pressões elevadas. A habilidade do grafeno suportar pressões elevadas é resultado do seu alto módulo de Young (1 TPa). Além disso, na síntese de grafeno existe a possibilidade da presença de poros intrínsecos do material, assim, muitos estudos reportam a utilização de membranas puramente de grafeno como sendo de potencial uso em processos de separação seletivos. Dessa forma, alguns estudos visam produzir peneiras de grafeno com poros de tamanho controlado por diferentes métodos, como irradiação por bombeamento de elétrons, ataque químico oxidativo induzido por radiação ultravioleta e gravura por plasma de oxigênio (YOO, 2017). Estudos também reportam a influência do número de camadas de grafeno como reportado por SUN & BAI (2017) que estudaram a difusão de moléculas gasosas em membranas de grafeno e verificaram que o coeficiente de difusão superficial diminui com o aumento no número de camadas, devido a maior adsorção de moléculas nas superfícies de grafeno de mais camadas.

Estudos sobre membranas compósitos de matrizes poliméricas contendo grafeno e seus derivados também estão em destaque. ROILO et al. (2017) estudaram a permeabilidade de gases H_2 , N_2 e CO_2 , em membranas compósitos de grafeno de poucas camadas disperso em resinas epóxi modificadas e verificaram que a permeabilidade dos gases diminui com o aumento da quantidade de partícula devido o aumento da tortuosidade no caminho difusional. ZHU et al. (2014)

prepararam membranas de poliamida e GO reduzido *in situ* e verificaram aumento da resistência mecânica em 282% e diminuição da permeabilidade ao O₂. JIANG et al. (2013) prepararam membranas compósitos de poli(éter éter cetona) sulfonada com GO e GO funcionalizado com grupos organossilano buscando propriedades adequadas para utilização em células a combustível e verificaram melhoras nas propriedades mecânicas e um aumento nas capacidades de troca iônica, absorção de água e condutividade de prótons. ZARRIN et al. (2011) também estudaram a viabilidade de membranas baseadas em grafeno em células a combustível, para isso incorporaram GO modificado com 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS) em Nafion® via *casting* e verificaram uma alta condutividade protônica a altas temperaturas mesmo com o teor de umidade reduzido. A utilização de grafeno e polímeros se estende até a aplicações biológicas, como em engenharia tecidual, como o trabalho publicado por DIBAN et al. (2017). Neste trabalho os autores propuseram o preparo de membranas de matriz de poly(ϵ -caprolactona) com GO e GO reduzido e observaram que as membranas apresentaram maior biocompatibilidade com as células neurais do glioblastoma comparadas à matriz pura.

Destacando-se a matriz polimérica, PEPONI (2014) em sua revisão diz que embora exista um grande interesse em nanocompósitos poliméricos baseados em grafeno, a maioria dos trabalhos reportados não envolvem matrizes termoplásticas. As matrizes termoplásticas estão encontrando grande interesse por parte da Academia e das indústrias, principalmente devido apresentarem melhores fatores como em relação aos custos de manufatura, resistência ao impacto e sua melhor compatibilidade com questões ambientais (reciclabilidade) em relação aos compósitos poliméricos de matrizes termofixas.

1.5- O polímero: Policarbonato

Polímeros de condensação contendo grupos ésteres (-COO-) podem ser obtidos via reações entre poli-hidroxi e ácidos polibásicos, classificando-se como poliésteres devidos à formação do respectivo grupo funcional. Pela reação de poli-hidroxi com derivados de ácidos carbônico, uma série de polímeros podem ser formados então, com ligações carbonato (-OC(=O)O) (BRYDSON, 1999). Os policarbonatos são uma variedade de poliésteres termoplásticos e sua constituição

baseia-se em ácido carbônico, substituído pelos mais convencionais dos compostos como o adípico, sebácico ou ácido ftálico e o difenol (MURAKAMI, 2000).

Policarbonato (PC) foi sintetizado pela primeira vez em 1898. Em 1941, Whinfield e Dickson anunciaram a descoberta de uma fibra de poli(etileno tereftalato), que obteve grande sucesso, levando ao interesse na pesquisa e desenvolvimento de outros polímeros contendo anéis aromáticos na cadeia principal principalmente por pesquisadores da antiga Farbenfabriken Bayer. Surge então, um policarbonato aromático a partir do bisfenol A, tratando-se do primeiro policarbonato com potencial aplicação industrial. Em 1958, o policarbonato de bisfenol A (Figura 1.11) estava então sendo produzido também pela General Electric Company nos EUA (MURAKAMI, 2000; BRYDSON, 1999).

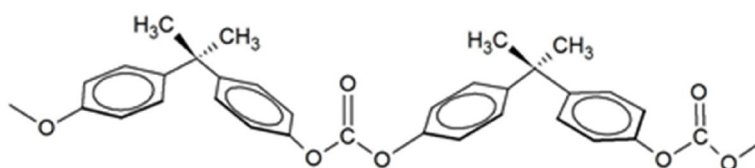


FIGURA 1. 11- Policarbonato de bisfenol A (PC).

Polimerização por reação de transesterificação e polimerização via reação direta, são as vias de síntese mais conhecidas para a obtenção do PC com alta massa molar (MURAKAMI, 2000; BRYDSON, 1999).

A estrutura molecular do PC permite previsões bastante precisas das propriedades do polímero. A molécula possui estrutura simétrica e questões envolvendo estereoespecificidade não são justificadas; grupos carbonatos polares estão separados por hidrocarbonetos aromáticos; a presença de anéis aromáticos restringe a flexibilidade da cadeia e a unidade de repetição da molécula é bastante longa (BRYDSON, 1999).

O PC é um material de natureza tipicamente amorfa, sendo necessário um longo período de tempo para o ordenamento, devido seu tipo de configuração e simetria, assim, recebe a classificação de polímero cristalizável. O grau de cristalinidade e o tamanho das estruturas cristalinas diminuem com o aumento da massa molar do polímero, esses efeitos estão associados tanto com a rigidez da molécula quanto pelas longas unidades de repetição. Ao nível conformacional, este

polímero é do tipo helicoidal torcido. Quanto às superestruturas, podem ser encontrados estruturas ordenadas do tipo lamelas, fibrilas e esferulitos, esse processo de cristalização é demorado visto a alta rigidez da cadeia do PC que garante uma natureza majoritariamente amorfa no material (BRYDSON, 1999; LAMERS, 1992; PAUL, 1991; POLIKS, 1990).

Graças às propriedades do PC, este é classificado como um Polímero de Engenharia. Entre elas estão sua estabilidade térmica, transparência óptica, elevada resistência mecânica, tenacidade e propriedades elétricas (FENG, 2012; LIAO, 2011; JANG, 2004). Estas propriedades são contribuições da ordem relativa na região amorfa e considerável desordem na região cristalina. O PC apresenta propriedades (Tabela 1.1) físicas semelhantes aos polímeros amorfos à temperatura ambiente, porém suas propriedades de resistência ao impacto e módulo elástico estão muito acima dos polímeros similares. Esta característica é incomum visto que termoplásticos amorfos são normalmente vítreos e rígidos abaixo da Tg (DULCINI, 1994).

TABELA 1. 1- Propriedades gerais do policarbonato de bisfenol-A (MURAKAMI, 2000).

Propriedades	Valores
Densidade (g/cm ³)	1,20 (amorfo) 1,30 (cristalino)
Resistência à flexão (kg/cm ²)	1100 – 1200
Resistencia ao impacto (cm. kg/ cm ²)	Não quebra
Resistencia à compressão (kg/cm ²)	790-840
Módulo de elasticidade (kg/cm ²)	25
Absorção de água (%)	0,15

Policarbonato tem sido utilizado em chapas, lâminas peças transparentes, em blendas poliméricas e em compostos, como cargas minerais e fibras de vidro (FENG, 2012; DULCINI, 1994), na indústria automobilística, como na produção de faróis, lanterna e painéis (HEMAIS, 2003) e também nas áreas de eletrônica, óptica e médica (FENG, 2014; KOIVULA, 2012; DIEPENS, 2007). Quanto a sua aplicação como membranas o policarbonato também tem sido reportado na literatura há algum tempo até a atualidade em diferentes propostas. HACARLIOGLU

(2003) estudou como os diferentes métodos e parâmetros no preparo de membranas densas de policarbonato poderiam influenciar na separação de gases. Entre essas variáveis a concentração do polímero e o tipo de solvente das soluções de *casting* influenciaram a permeação e a seletividade das misturas gasosas. A maior concentração de PC evidenciou redução na permeabilidade, mas aumento na seletividade. A permeabilidade de CO₂; H₂; CH₄ e N₂ e O₂ foi maior nos filmes produzidos a partir de menores concentrações de solventes tanto para o clorofórmio quanto para o diclorometano. Verificaram também que as propriedades das membranas dependiam também das propriedades físico-químicas dos solventes nos casos em que houve retenção dos solventes na matriz, solventes com alto volume molar e alto ponto de ebulição resultam em maiores permeabilidades.

SMITHA et al. (2003) realizaram sulfonação de PC e prepararam membranas via *casting* e encontraram propriedades desejáveis requeridas para sua utilização em células a combustíveis, como alta capacidade de troca iônica, alta estabilidade térmica e baixa afinidade para metanol.

WANG et al. (2005) também se preocuparam em estudar diferentes metodologias no preparo de membranas de policarbonato e sua influência na pervaporação e permeação de vapor de água. Prepararam membranas por inversão de fase seca e úmida produzindo membranas simétricas e assimétricas respectivamente. Pelos resultados observados verificou-se que a concentração do polímero tem maiores efeitos na pervaporação nas membranas assimétricas que simétricas. Reportam que moléculas de água dissolvem preferencialmente em membranas de PC simétricas e também difundem-se mais facilmente através dessas membranas.

SEN et al. (2007) produziram membranas de policarbonato e zeólitas e observaram maiores seletividades em presença das zeólitas para H₂ e CO₂ do que para CH₄, justificado pela diminuição de volume livre devido ao aumento na adesão entre o polímero e a zeólita. Também relatam que um compatibilizante pode melhorar essa adesão e então as propriedades de transporte.

ARTHAM et al. (2009) estudaram, em escala laboratorial tentando simular condições ambientais reais, a estabilidade de membranas de PC em água do mar e também frente a agentes de *biofouling*, como microorganismos, tais como *pseudomonas*, que excretam enzimas extracelulares capazes de depolimerizar os

polímeros. Afirmam que o processo de degradação é lento, e que após um ano de exposição, iniciou-se a degradação com perda de 9% de massa.

OLIVEIRA et al. (2017) verificaram a influência de líquidos iônicos (LI) nas propriedades de transporte de vapor de água de membranas de policarbonato obtidas via *casting*, e identificaram que LIs podem alterar a mobilidade macromolecular dos polímeros em dois sentidos, plastificando e antiplastificando a matriz levando em consideração a própria natureza e quantidade do LI incorporado, o que leva a alteração nas propriedades de transporte incluindo o fluxo de vapor de água através das membranas.

BEHBOUDI et al. (2017) produziram blendas de poli(cloreto de vinila) (PVC) com diferentes teores de policarbonato (PC) para utilização como membranas de ultrafiltração para tratamento de águas residuais. Estes verificaram que houve uma melhora nas propriedades mecânicas na presença de PC. Relatam o aumento na hidrofiliçidade das membranas na presença de PC sendo positivo aumento do fluxo de água e no combate ao agente de *fouling*, como também foi observado visto ao aumento à rejeição de albumina sérica bovina, comparado com as membranas puras de PVC. No entanto, estes autores atentam ao pesquisador-leitor que a estabilidade química das blendas ao NaOH é diminuída com o aumento do teor de PC. Outro tipo de blenda também foi desenvolvido recentemente para o tratamento de águas residuais. Blendas de policarbonato (PC) e poliuretano termoplástico nas proporções 85/15 respectivamente mostraram melhor resistência ao lodo ativado como agente de *fouling* (TPU). (NAZEMIDASTHARJANDI, 2017)

No entanto poucos estudos têm sido reportados na literatura a respeito de policarbonato e grafeno como membranas e ainda menos em processos de purificação e dessalinização de água. KIM et al. (2009) incorporaram grafeno em matriz de PC e observaram maior rigidez e estabilidade dimensional com a incorporação da partícula obtida por esfoliação térmica e verificaram redução na permeabilidade de gases N₂ e H₂ devido o aumento da tortuosidade no processo difusional desses gases. Encontra-se algumas poucas referências à respeito das propriedades que a partícula oferece ao polímero. GEDLER et al. (2013) incorporaram baixa concentração 0,5% g/g de grafeno em PC e na presença de CO₂ verificaram aumento do ordenamento da matriz polimérica. O mesmo autor um ano mais cedo, verificou a estabilidade térmica de espumas de policarbonato contendo grafeno verificando aumento na estabilidade térmica justificado pelo fato de que a

presença das partículas cria uma barreira física, dificultando o escape dos voláteis durante a decomposição térmica (GEDLER, 2012).

1.6- Revisão bibliográfica sobre membranas de grafeno e nanocompósitos de matrizes poliméricas nos processos de separação água-dependentes e *fouling*

Delimitando-se agora a revisão de literatura a aplicações de membranas nanocompósitos a base de grafeno em processos aquosos e que envolvam a remoção de sais e dessalinização de água, pode-se iniciar com alguns trabalhos que estudaram a utilização de membranas puramente de grafeno ou GO.

MANAWI et al. (2016) logo no título do trabalho, faz-se refletir se poderia o uso de materiais baseados em carbono revolucionar a fabricação de membranas para o tratamento e dessalinização de água. Para isso compilaram 144 estudos da literatura incluindo membranas de grafeno e GO suportadas e não suportadas, membranas poliméricas com suas superfícies modificadas com as partículas e a incorporação em membranas mistas evidenciando resultados como aumento no fluxo, rejeição de determinado permeante, baixo índice de *fouling*, além das melhoras nas propriedades térmicas e mecânicas dessas membranas.

TANUGI & GROSSMAN (2012) através de simulações computacionais identificaram que grafenos de camada única com poros em escala nanométrica podem evitar a passagem de sal e permitir o fluxo de água dependendo do tamanho desses poros. Ainda verificaram que com a funcionalização com grupos oxigenados no grafeno, o fluxo de água aumenta, mas com a diminuição da rejeição salina devido à competição entre água livre e água da esfera de hidratação dos íons com a superfície oxidada.

CHO et al. (2017) estudaram os processos de difusão, sorção e transporte de água e íons em membranas de GO. Neste trabalho os autores dizem que mesmo havendo uma concordância entre as espessuras das amostras, o formato e o tamanho das folhas de GO, estas podem não ser uniformes, levando às variações nos caminhos difusionais dos penetrantes. Além disso, a distância entre as camadas de GO devido à presença de umidade graças ao grau de oxidação do grafeno ou grafite pode alterar o perfil difusional. Assim, tanto a sorção quanto a dessorção de água é dificultada quanto maior a umidade dessas membranas, devido as fortes ligações de hidrogênio que ocorrem. Observaram também que a absorção

de água das membranas GO a uma solução de baixa concentração de NaCl, foi maior do que a exposição dessas membranas a água pura. Justificaram essa observação pelo fato de que uma pequena quantidade de íons hidratados pode aumentar a camada hidratada, pois os íons monovalentes hidratados possuem maiores raios de hidratação fazendo com que seu tamanho seja maior do que das próprias moléculas de água, dessa forma levando a uma maior acomodação das moléculas de água. Reportam também, que os penetrantes não podem penetrar a membrana se forem maior que a distância intercamadas do GO, e que embora íons monovalentes tenham maiores raios de hidratação que íons multivalentes, estes últimos podem sofrer um efeito de *crosslinking* ou quelato pela superfície de GO pelas interações eletrostáticas com a superfície oxigenada do GO, reduzindo a distância interlamelar e assim a permeabilidade.

AN et al. (2017) compilou uma série de estudos referentes a compostos a base de grafeno e seus comportamentos na molhabilidade, dessalinização e purificação em interfaces aquosas. Reportam que o tamanho dos poros é fator crucial para manter um alto fluxo de água com retenção do sal e que deve ser menor que um nanômetro e que a presença de grupos hidrofílicos na superfície dessas membranas podem aumentar a permeação. Nas membranas de grafeno o mecanismo de rejeição de sal é dado pela exclusão de tamanho, ou seja, para íons com maiores raios de difusão que os poros da membrana e pela repulsão eletrostática. Para as membranas de GO, a capacidade de adsorção do íon por ligação eletrostática, interação ou coordenação do íon, pode funcionar positivamente na rejeição salina dessas membranas. Estes autores reportam também uma série de membranas mistas contendo grafeno.

YANG et al. (2017) prepararam membranas de osmose direta baseadas em óxido de grafeno reduzido com uma camada de polidopamina (PDA) para aumentar o aspecto hidrofílico e verificaram seu desempenho em processos de dessalinização. Descreveram que o nanocanais após a modificação com PDA foram mantidos e que a seletividade e o fluxo de água melhorados, com um fluxo de água e rejeição salina de 0,06 M de NaCl de 92%, atribuídos a camada superficial hidrofílica que atrai moléculas de água, mas a sorção e difusão dos sais solvatados é limitado pelo tamanho dos poros, além da repulsão eletrostática devido a carga delocalizada de grafeno e os ânions dos sais. Também se atentam para a redução no fluxo de sal ser devido a um possível processo de polarização por concentração

que aconteceria na camada de revestimento de PDA. Os sais rejeitados pela membrana de GO poderiam acumular-se no revestimento de PDA, dificultando seu retorno à solução permeante.

PEI et al. (2016) incorporaram óxido de grafeno reduzido em matriz de polidopamina (PDA) e foi observado um aumento no fluxo de água doze vezes maior e rejeição salina (NaCl) quinze vezes maior que as membranas puras de PDA e de GO reduzido, justificado pelo aumento da interação entre os grupos funcionais do GO reduzido e os íons e moléculas de água.

GANESH et al. (2013) prepararam membranas de GO e polissulfona por inversão de fase e estudaram o desempenho destas em relação ao transporte de água e rejeição salina. Assim, verificaram um aumento na rejeição de Na_2SO_4 com a presença de 2000 ppm da partícula e a rejeição de sal tende a aumentar com o aumento do pH da corrente de alimentação, devido a ionização dos grupos contendo oxigênio do GO e, também, referiram que a natureza mais hidrofílica favorece a troca de solventes no processo de inversão de fase.

ETMIMI et al. (2013) estudara o efeito de GO reduzido em poli(estireno-co-butil acrilato) na resistência à permeação de água. Verificaram que no geral, as presenças tanto de nanoplaquetas de GO e GO reduzido evidenciaram uma redução no transporte de água quando comparados à matriz pura, devido ao aumento da tortuosidade do caminho difusional, mas que o reduzido tem maior resistência à água, assim como maior hidrofobicidade de sua superfície e apresenta menor inchamento em água. Medidas de ângulo de contato mostraram um menor molhabilidade das gotas de água sobre a superfície para os compósitos com GO, o valor observado foi em média de 65° contra os 91° observados para os contendo GO reduzido, que auxiliaram os pesquisadores em suas conclusões.

Em 2014, ZHAO e coautores verificaram que o fluxo de água em membranas de fluoreto de polivinilideno com GO via inversão de fase apresenta um aumento na permeação em comparação com a membrana pura, no entanto esse fluxo é limitado pelo nível de incorporação da partícula. Maiores níveis de incorporação diminuem o fluxo permeado pelo bloqueio dos poros da membrana e/ou redução no tamanho desses poros, isso é observado porque a alta concentração de GO aumenta a viscosidade da solução, retardando a precipitação e levando ao desenvolvimento de uma camada densa.

XU et al. (2014) incorporaram GO e GO funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) na preparação de membranas de microfiltração de fluoreto de polivinilideno obtidas por inversão de fase. Observaram que a funcionalização do GO levou ao aumento do aspecto hidrofílico da superfície com consequente redução na formação do *fouling*, tendo como agente albumina sérica bovina (BSA). Isso foi verificado através das medidas de força de adesão entre membranas e o agente de incrustação. Verificaram também o aumento da estabilidade mecânica, justificada pela cadeia de silano graftizada na superfície do GO que poderia prevenir a aglomeração das partículas, favorecendo sua dispersão na matriz, além disso, as cadeias longas do APTES poderiam entrelaçar-se na matriz polimérica e favorecer a interação interfacial entre os componentes, com consequente aumento da estabilidade mecânica, como foi observado.

ZINADINI et al. (2014) prepararam membranas de matriz mistas de polietersulfona e nanoplaquetas de GO e observaram que a presença de GO foi responsável pelo aumento do fluxo de água e da diminuição dos ângulos de contato das gotas de água, devido ao aumento da hidrofiliabilidade da membrana e devido à migração das partículas à superfície da membrana permitindo maior quantidade de sítios ativos de interação, visto a maior exposição dos grupamentos contendo oxigênio, e também verificaram resistência à formação do *fouling* mesmo em baixas concentrações de GO

ZAMBIANCHI et al. (2017) expandiram a utilização de membranas polimérica com óxido de grafeno para a sua capacidade de adsorção de diferentes contaminantes comumente presentes em água, como medicamentos, pigmentos, surfactantes e produtos de cuidado pessoal, como componentes de protetores solares. Assim, prepararam membranas porosas de polisulfona (PS) com GO e verificaram que a maioria dos poluentes foram adsorvidos pelas membranas compósitas justificado pela solubilidade, hidrofiliabilidade e polaridade desses compostos, sendo ainda possíveis de serem reutilizadas.

Por fim, após esse levantamento bibliográfico, observa-se que o óxido de grafeno mantém uma estrutura similar ao grafeno, mas a decoração da superfície com grupos oxigenados (hidroxilas, carbonilas, etc.) eleva consideravelmente o caráter hidrofílico do material, além de proporcionar sítios adicionais para posteriores modificações químicas.

Grupos químicos específicos para posterior decoração do GO podem contribuir de forma significativa na alteração do perfil iônico local e contribuir para a mitigação do *fouling* a partir da redistribuição de cargas superficiais decorrentes do elevado grau de dispersão das folhas de grafeno na matriz polimérica.

Apesar de vários trabalhos na literatura demonstrarem o enorme potencial do uso de grafeno e seu óxido nas áreas de eletrônica e óptica, entre outras, sua utilização na modificação estrutural de membranas poliméricas é ainda pouco estudada e a correlação nanoestrutura-propriedade-história de processamento em sistemas polímero-grafeno apresenta uma excelente oportunidade de pesquisa. Dentro deste contexto, o presente trabalho visa o desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas com grafeno/óxido de grafeno e a correlação entre a estrutura interna e a capacidade anti-*fouling* sob a ação de dessalinização.

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1- Sínteses das partículas

2.1.1- Síntese do Óxido de Grafeno (GO)

Realizou-se a síntese do óxido de grafeno (GO) segundo a rota modificada de síntese à proposta por Hummers (HUMMERS, 1958). Cinco gramas de grafite em pó (Synth[®]) foram tratadas com 200 mL de HNO₃ e 300 ml de H₂SO₄ em um béquer em banho de gelo. Após agitação por 20 minutos, 25 gramas de KMnO₄ foram adicionados gradualmente, e mantidos em agitação por mais 2 horas. Então, 200 mL de água deionizada e 25 mL de H₂O₂ foram adicionados na solução até cessar a liberação de gases. A mistura resultante foi mantida em repouso por um dia. Centrifugou-se o sobrenadante a 10000 rpm por 10 minutos e armazenou-se o precipitado (GO) resultante. O produto foi disperso em 75 mL de solução de HCl 15% em vortex, seguida de centrifugação a 10000 rpm por 10 minutos, para eliminação de possíveis metais presentes. Descartou-se a solução ácida e o produto foi lavado exaustivamente com água deionizada até obtenção de pH 7. Por fim, adicionou-se água novamente ao produto seguido de sua dispersão em vortex e liofilizado durante quatro dias.

2.1.2- Síntese do Grafeno (G)

Brevemente, 40,0g de grafite (Synth) foram adicionadas em 900 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP) e sonicada em ultrassom 50W e 40Hz por quatro dias. Centrifugou-se a suspensão obtida a 5000 rpm por 15 minutos, coletou-se o sobrenadante, adicionou-se n-hexano e clorofórmio (CHCl₃) até floculação. Esse processo foi atingido com a adição cautelosa de pequenos volumes de CHCl₃. Após um dia em repouso, colocou-se a polidispersão de grafeno em centrifuga 7000 rpm por 10 minutos e armazenou-se o precipitado preto obtido, “*bulk*” de grafeno.

2.1.3- Síntese de Óxido de Grafeno funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano – (GOA)

A síntese de GO-APTES, aconteceu em duas etapas. Primeiro a oxidação da grafite, seguida da silanização da superfície com APTES.

A primeira etapa já foi descrita anteriormente. Para a silanização seguiu-se a rota de síntese proposta por ROGHANI-MAMAQANI (2014). Em um balão de fundo redondo de três bocas adicionou-se 0,05g de GO e 20 mL da mistura de etanol e dimetilformamida (10:10) sonicado por 30 minutos. Em seguida adicionou-se 4 mL de NH₄OH sob agitação mecânica por 2 horas em banho de óleo de silicone a 40°C. Posteriormente adicionou-se gota-a-gota uma solução de 10mL de etanol e 0,250mL de APTES. Manteve-se o meio reacional em refluxo, sob atmosfera de N₂ a 40°C, *overnight*. Ao produto obtido adicionou-se 100mL de n-hexano, disperso em vortex e centrifugado a 8000 rpm por 10 minutos. Descartou-se o sobrenadante e adicionou-se 8mL de acetona, dispersou-se e novamente centrifugou-se a 8000 rpm por 5 minutos. Descartou-se o sobrenadante, adicionou-se 40mL de n-hexano, dispersou-se e centrifugou-se a 8000 rpm por 10 minutos. Descartou-se o sobrenadante e o produto (GO-A) foi acondicionado à estufa a 60°C para secagem.

2.2- Preparo das Membranas via evaporação de solvente – “casting”

Soluções de policarbonato (Lexan 101[®] da GE Plastics) 15% (g/g) em diclorometano ou clorofórmio foram mantidas sob agitação mecânica a temperatura ambiente por um período de 12 horas. Já as membranas que sofreram o processo de incorporação de GO, G ou GOA, frações mássicas de 0,0375; 0,075; 0,150 e 0,225% em relação à massa de policarbonato foram utilizadas para o preparo das soluções. Recebendo a denominação de PC/GO ou PC/G ou PC/GOA I, II, III e IV na ordem crescente de partícula incorporada.

Primeiramente dispersou-se a partícula em diclorometano (GO e G) ou em clorofórmio (GOA) em ultrassom Thornton[®], modelo T14, seguida da adição do polímero com seguinte agitação mecânica por período de 12 horas.

As membranas (Figuras 2.2; 2.3 e 2.4) foram preparadas, pelo método de evaporação de solvente – *casting*. As soluções obtidas anteriormente foram

dispersas em placas de vidro com velocidade de 2 cm/s (MURAKAMI, 1995) previamente limpas com acetona PA com auxílio de um extensor para 40 μ m de espessura úmida, isoladas em atmosfera saturada de diclorometano ou clorofórmio e pentóxido de fósforo (P₂O₅), até a formação do filme (Figura 2.1), período em torno de 2 - 6h e posteriormente por um processo de secagem de 12 horas a 60°C.

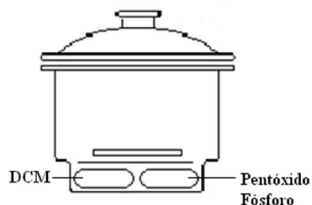


FIGURA 2. 1- Ambiente saturado de DCM ou CHCl₃ para formação dos filmes.



FIGURA 2. 2- Membranas PC e PC/GO I, II, III e IV na ordem.



FIGURA 2. 3 - Membranas PC e PC/G I, II, III e IV na ordem.



FIGURA 2. 4- Membranas PC e PC/GOA I, II, III e IV na ordem.

2.3- Caracterizações

2.3.1- Espectroscopia microRaman

Com o intuito de verificar a funcionalização da grafite e a presença das partículas na matriz polimérica, assim como alterações nos modos ativos do polímero, obteve-se os espectros microRaman utilizando-se um espectrômetro Horiba Jobin LabRam HR 800 nm (T64000), modelo iHR 550. Laser de excitação de ion argônio foi de 514,5 nm (model CCD DU420A00E-325) na janela entre 100-800 cm^{-1} , com potência máxima de 8mW. O microscópio usado foi Olympus BX 41.

2.3.2- Espectroscopia no Infravermelho com Acessório de Reflectância Total Atenuada – ATR.

Funcionalizações das partículas e interações entre a matriz polimérica e as partículas foram observadas em um FTIR Varian model 3100 com ATR com resolução de 2cm^{-1} e 20 scans a temperatura ambiente. Para a análise da partícula foi usado o modo transmitância.

2.3.3- Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X foram obtidos usando um difratômetro LabX XRD-6000 Shimadzu operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ na faixa 2θ de $5-80^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 10s. A distância interplanar foi calculado pela Lei de Bragg e o tamanho dos domínios cristalinos do polímero pela Equação de Scherrer:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

Como informação adicional, para materiais carbonosos desordenados, os planos basais são aproximadamente paralelos e equidistantes, porém orientados aleatoriamente entre si, e então informações a respeito do tamanho do cristalito na

direção paralela aos planos do grafeno também podem ser obtidas pela equação abaixo (VIEIRA, 205).

$$L_a = \frac{1,84 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

O grau de cristalinidade foi realizado após a deconvolução dos difratogramas obtidos, utilizando-se a aproximação para uma função *Lorentz*.

$$X_c(\%) = \frac{\sum A_{cristalina}}{\sum (A_{cristalina} + A_{amorfa})} \times 100$$

2.3.4- Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS)

Informações a respeito do mecanismo de cristalização e agregações sob as influências das partículas foram estudadas através dos cálculos dos raios de giro e das dimensões fractal. As medidas foram feitas em um Bruker AXS 2D Nanostar (EUA) com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando a 40 Kv/35 mA na faixa de 0,01-0,23 \AA^{-1} . A distância detector-amostra foi fixada a 107cm, e os espectros foram tomados em 1200s de análise, com resolução mínima de $q = 0.00628 \text{ \AA}^{-1}$.

2.3.5- Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das membranas e partículas foram avaliadas pela temperatura de decomposição inicial, T_{onset} , em um TGA Netzsch Tarsus F3 Q50 sob fluxo de N_2 a uma taxa de 20°C/min na faixa entre 30-800°C.

2.3.6- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

O comportamento térmico foi avaliado em um equipamento da Netzsch Maia F3 sob fluxo de N_2 . Ciclos de aquecimento e resfriamento foram usados de 20 – 280°C em uma taxa de aquecimento de 20°C/min. A T_g foi determinada pelo método do ponto de inflexão na segunda curva de aquecimento. Os valores de X_c

foram obtidos pela razão entre entalpia de fusão da amostra e do valor teórico para policarbonato 100% cristalino ($\Delta H/\Delta H_{100\%}$) sendo este último igual a 109,8 J/g (HU, 2004). Para a determinação da fração amorfa rígida (f.a.r.), primeiramente estabeleceu-se a fração amorfa móvel (f.a.m.) que foi estimada pela razão entre as capacidades caloríficas das amostras com a referência de ΔC_p^0 (PC amorfo) = 0,25 J/g K (MM > 20000 g/mol), considerando-se também a existência de apenas uma fase amorfa móvel no bulk. E então, de acordo com o modelo de três fases a f.a.r. foi determinada conforme relação abaixo (ZUZA, 2008):

$$f.a.r = 1 - \chi_c - f.a.m$$

2.3.7- Análise Termodinâmico- Mecânica (DMTA)

Com o intuito de obter informações quanto à rigidez do material e relacioná-las às suas transições e relaxações secundárias, que ocorrem abaixo da T_g e dessa forma envolvem movimentos moleculares mais localizados, visto a menor mobilidade das cadeias, valores de módulo elástico (E'), de módulo de dissipação viscosa ou módulo de perda (E'') e $\tan\delta$ foram verificadas pela técnica de DMTA.

A razão adimensional entre a energia dissipada na forma de calor por ciclo pela energia potencial armazenada por ciclo é denominada amortecimento ou fator de perda ($\tan\delta$).

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

Segundo KOMATSU (2013), a temperatura de transição de uma fase é função das características internas da fase, como a plastificação. Essa temperatura é identificada através dos picos máximos na $\tan\delta$. Esta deslocar-se-á para valores maiores se as características da fase interna impedirem ou dificultarem a movimentação molecular, e caso contrário, se houver maior facilidade de movimentação, haverá redução na temperatura de transição.

As análises foram realizadas através de um equipamento TA instruments modelo Q800, a uma frequência de 1 Hz no modo de tensão; as amostras em forma de filme foram cortadas com dimensões médias de 40 mm de

comprimento, 9 mm de largura e espessura de aproximadamente 0,5 mm; as varreduras ocorreram na faixa de temperatura de -120°C até 200°C a uma taxa de aquecimento de 2°C/min. As amostras foram submetidas a uma amplitude de deformação de 25 µm, de modo a se assegurar que os ensaios foram realizadas dentro do regime viscoelástico linear. A análise não foi realizada para o grupo de membranas contendo GOA por indisponibilidade do equipamento.

2.3.8- Espectroscopia de vida média do pósitron (PALS)

Os espectros de tempo de vida do pósitron foram obtidos utilizando-se um circuito de coincidência rápida-rápida ORTEC com 280ps de resolução temporal, a partir da curva do ^{60}Co (Laboratório de Espectroscopia de Aniquilação de Pósitron – LEAP, Universidade Federal de Minas Gerais). Foi utilizado como fonte de pósitrons $^{22}\text{NaCl}$ com aproximadamente 4×10^5 Bq de atividade, inserido entre duas finas folhas de Kapton com 7 µm de espessura. As amostras foram colocadas em dois suportes acrílicos e entre estas, a folha de Mylar contendo $^{22}\text{NaCl}$. Os experimentos foram realizados a 21,5°C. Os espectros de tempo de vida foram analisados satisfatoriamente em três componentes usando o programa POSITRON FIT EXTENDED, levando aos valores de intensidade (I_i) e tempos de vida (τ_i) dos vários estados do pósitron: subscritos 1, 2 e 3 se referem ao para-positrônio (p-Ps), pósitron livre e ortho-positrônio (o-Ps), respectivamente. Os tempos de vida (τ_3) e as intensidades (I_3) do o-Ps foram determinados a partir da análise espectral com todos τ_i livres e com τ_2 fixado em 120 ps.

TAO (1972) e ELDRUP (1981), a partir de evidências da localização preferencial do ortho-positrônio nas cavidades de volume livre, assumiram que esta cavidade pode ter um formato esférico com raio R e cujo potencial de energia é igual a zero no centro da esfera (R=0). Este modelo do poço de potencial esférico rígido permite, então, a correlação entre o tempo de vida para a aniquilação do ortho-positrônio e o raio da cavidade, segundo:

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + R_0} + \frac{1}{2\pi} \text{sen} 2\pi \frac{R}{R + R_0} \right]^{-1}$$

onde R_0 é um valor empírico associado a espessura da camada de elétrons presente na superfície da esfera e é igual a 1,66 Å. JEAN (1995) mostrou, entretanto, que o

formato da cavidade associada ao volume livre não é perfeitamente esférica, principalmente sob condições anisotrópicas e considerou um fator de forma para corrigir a equação acima baseada no fato de que a cavidade apresenta uma forma elipsoidal. Entretanto, a correção é muito pequena e na prática o resultado da Equação acima não é corrigido e o volume da cavidade associada ao volume livre pode ser calculado por:

$$V_f = \frac{4}{3}\pi R^3$$

2.3.9- Microscopia de Força Atômica (AFM)

AFM foi realizada para investigar a morfologia e topografia das membranas. As características da superfície como rugosidade são importantes no desempenho dos processos de filtração e na ação do *fouling*. As análises de AFM foram realizadas apenas para as amostras puras de policarbonato em DCM e clorofórmio e para os compósitos nas menores e maiores concentrações de partículas incorporadas.

Utilizou-se um microscópio AFM do fabricante PARK Systems, modelo NX-10, com a técnica de contato intermitente (*tapping mode*), sendo obtidas imagens de topografia e contraste de fase. As sondas foram do fabricante Nanosensors, modelo NCHR, ressonância nominal de 320 kHz e constante de força (mola) de 42N/m.

2.3.10- Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)

Imagens de alta resolução e magnificação e tridimensionais podem ser obtidas via essa técnica microscópica. Feixes de elétrons provenientes de uma fonte atingem a amostra, e assim os elétrons secundários e retroespalhados atingem então o detector que converterá o sinal em imagem. As imagens foram obtidas a partir do microscópio da marca JEOL® modelo 6701F.

Os pós foram dispersos em acetona em banho de ultrassom por 15 minutos, gotejados em wafer de silício 100 e não foram recobertas. Para as análises

de superfície das membranas as amostras foram recobertas com carbono utilizando fio de carbono em um Sputter Coater SCD 050 da Leica®. Para as imagens das fraturas, as membranas foram imersas em nitrogênio líquido por três horas, para a fratura e então também recobertas.

Apenas as membranas que apresentaram maior potencial como uso em dessalinização de água foram caracterizadas, adiantando-se, as amostras são: PC; PC/GO IV; PC/G IV e PC/GOA II.

2.3.11- Ângulo de Contato

As medidas dos ângulos de contato foram realizadas com um goniômetro Ramé-Hart, modelo 260 conectado a uma câmera. Mediram-se os ângulos de contato de gotas de água deionizada, soluções salinas de NaCl 0,5% e 3,5% e soluções de substâncias húmicas. Foram realizadas para cada amostra, em média oito gotas em diferentes regiões da membrana, onde para cada gota foram obtidos três valores com intervalo de um segundo entre cada medida.

Para as medidas com substâncias húmicas, filtrou-se convencionalmente a dispersão obtida da amostra do solo coletada no Parque Nacional Serra de Itabaiana, no município de Itabaiana-SE, garantindo assim, que apenas a parte solúvel constituísse as gotas (Figura 2.5). A presença da fração solúvel foi comprovada por absorção molecular no UV-Vis, identificada pelas absorções na região entre 260-280nm devido à presença de lignina e quinona (PURMALIS, 2013).

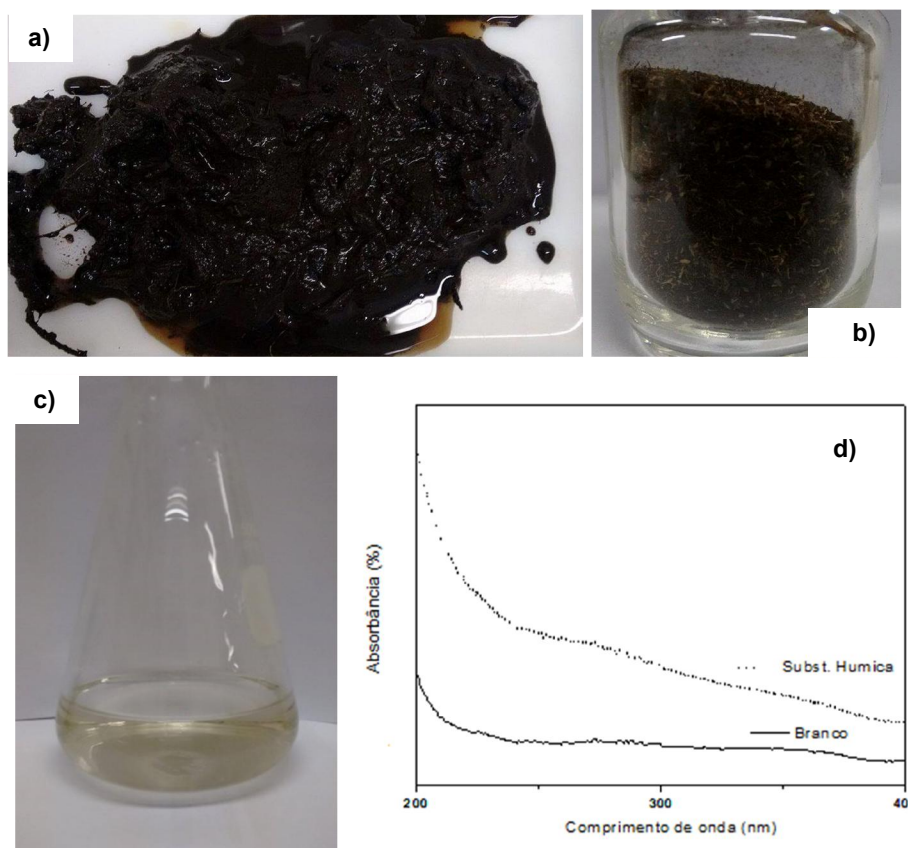


FIGURA 2. 5- a) Amostra solo úmida b) amostra solo seca c) fração solúvel em água das substâncias húmicas d) UV-Vis da fração solúvel.

2.4- Ensaios de Transporte

2.4.1- Transporte de vapor de água (WVT)

Para a determinação do fluxo de vapor de água utilizou-se a norma ASTM E96. Assim, o fluxo através das membranas foi determinado com o uso de copos de Payne (Figura 2.6) mantidos em câmara isopiéstica a 25°C. Ao longo de duas semanas o conteúdo de água evaporada foi monitorado e esta perda é proporcional ao conteúdo de água que foi transportado pela membrana. O ensaio foi realizado em triplicata, com amostras de diâmetro médio $30,09 \pm 0,29$ mm e espessura seca média $0,078 \pm 0,11$ mm. Calculou-se então o valor de WVT e do fluxo, a partir da regressão linear dos pontos experimentais pela variação temporal da massa corrigida pela área do filme exposta e com o uso da primeira Lei de Fick obtendo-se as equações abaixo:

$$WVT = \frac{\Delta m}{\Delta t A_d} \left(\frac{g}{dia\ m^2} \right)$$

$$P = \frac{WVT\ Espessura}{\Delta P_v(T)} \left(\frac{g}{Pa\ s\ m} \right)$$

O denominador é a diferença de pressão de vapor numa dada temperatura, sendo 4159,8 Pa a 30°C.

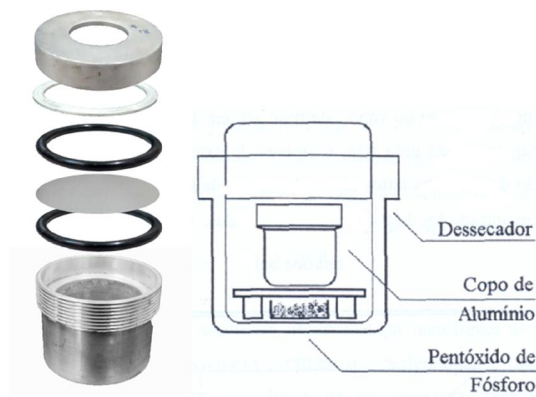


FIGURA 2. 6- Copo de Payne e sistema de ensaio de WVT.

2.4.2- Inchamento em água

As membranas previamente pesadas (massa seca, m_d) foram mantidas imersas em água deionizada por um período de duas semanas à temperatura de 30°C. Após o período de imersão, as membranas foram pesadas determinando-se a massa úmida, m_s . A porcentagem e a concentração (C_w) de água nas membranas podem ser calculadas através das seguintes equações:

$$\% H_2O = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100$$

$$C_w = \frac{m_s - m_d}{V_m} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Onde, V_m é o volume da membrana, sendo considerado o volume geométrico (área x espessura). Sendo área de 2cm^2 e espessura em torno de $40\mu\text{m}$. O ensaio foi realizado em triplicata, tomando-se como resultados os valores médios.

2.4.3- Absorção e Dessorção de sal

Amostras de 2 cm^2 foram imersas em solução de cloreto de sódio (NaCl) de concentração $0,1\text{ mol L}^{-1}$ em tubos de ensaio. O experimento foi realizado em banho térmico a 30°C . A condutividade da solução foi medida por meio de um condutivímetro Micronal modelo B330 com eletrodo de cela $0,962\text{ cm}^{-1}$, duas vezes ao dia, totalizando 330 horas. Após esse período retirou-se o excesso de solução da superfície das membranas com papel de filtro levemente umedecido e foram imersos em aproximadamente 100 mL de água deionizada para que ocorresse a dessorção do sal absorvido anteriormente. Mediu-se a condutividade com o mesmo aparelho previamente calibrado e posteriormente determinou-se a concentração da solução salina no interior da membrana pelos valores finais de dessorção, utilizando uma curva de calibração realizada anteriormente. O ensaio foi realizado em triplicata, tomando-se os valores médios calculados.

2.4.4- Resistência à migração iônica

Os filmes foram utilizados como diafragmas entre as meias celas confeccionados em poliamida Technil, conforme Figura 2.7 abaixo. Adicionou-se em ambos os lados da cela, solução de NaCl 3,5% (g/g). As amostras foram cortadas em forma circular com diâmetro médio de 30,0 mm. Colocou-as entre as meia celas lubrificadas com graxas de silicone e prendeu-as com elástico para melhor sustentação e vedação.

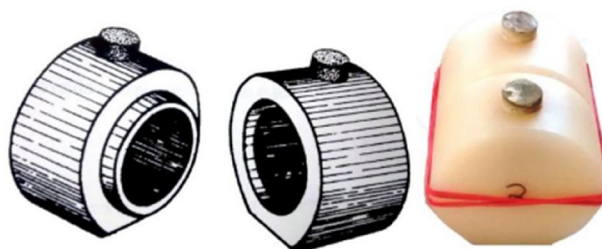


FIGURA 2.7- Cella para ensaio de resistência à migração iônica.

Aplicou-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos de platina variando-se a tensão de 0 a 5 V com incremento de 0,5 V, em corrente contínua por meio da fonte marca Labo, modelo FR1515 e ligado a este um multímetro digital da marca Minipa, modelo ET-2231A que permitiu monitorar o potencial, e em série ligou-se outro multímetro digital Minipa, modelo ET-1002 para obter as medidas de corrente. Como a corrente que passa através do polímero é muito pequena, pode-se considerar que os eletrodos não são polarizados e as medidas em corrente contínua podem ser consideradas (Figura 2.8).

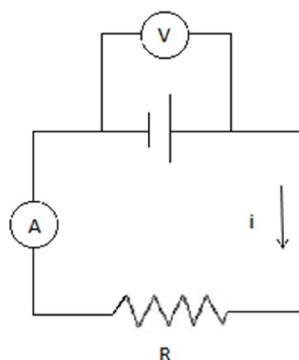


FIGURA 2.8- Circuito do ensaio de resistência à migração iônica.

As amostras em duplicata foram acondicionadas nas soluções salina *overnight* antes do início dos ensaios. Foi-se necessário a realização de um pequeno “furo” no centro de cada membrana, para que passagens de corrente fossem verificadas. Esses valores foram tomados até obtenção de resultados constantes.

Como a resistência da solução é muito menor que a resistência medida com o filme, a primeira pode ser desprezada da forma que a resistência equivalente é a resistência do filme.

O valor da resistência à migração iônica de equilíbrio no filme média (R_f^{eq}) foi calculado pela seguinte equação:

$$R_f^{eq} = \frac{\Delta V}{I} A \quad (\Omega cm^2)$$

Onde I é a corrente medida e A é a área exposta do filme. A razão entre I e ΔV é tomada pelo coeficiente angular das curvas após ajuste linear.

2.4.5- Transporte de Sal

Previamente a cela produzida pelo laboratório foi imersa em água deionizada para limpeza e então diminuir possíveis interferências de outros sais e as membranas foram imersas em água deionizada *overnight*.

Os valores de fluxo de sal foram obtidos utilizando a cela como representada na Figura 2.9 abaixo. A solução salina 0,5% e água deionizada são isoladas por uma membrana. O fluxo de sal foi medido através da condutividade da solução contendo água deionizada por meio de um condutivímetro Micronal modelo B330 com eletrodo de cela 0,962 cm⁻¹. Inicialmente foi utilizada uma solução de 3,5% NaCl, e então, o processo osmótico convencional ocorreu, sendo necessária a diminuição no gradiente de atividade e portanto redução da concentração da solução salina. Os ensaios foram realizados em duplicata.

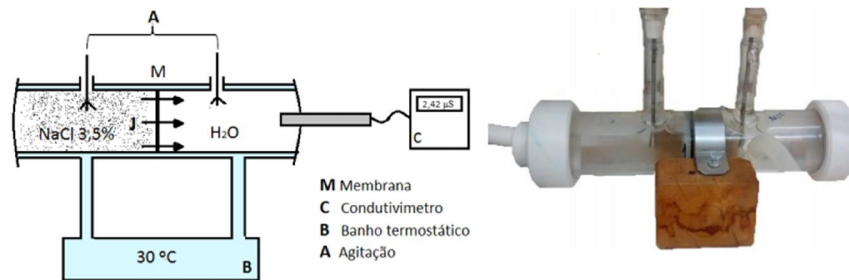


FIGURA 2.9- Cella transporte de sal.

Para a conversão da condutividade observada em concentração, utilizou-se uma curva padrão em escala logarítmica, determinada através de soluções padrão de NaCl (0, 10⁻⁷, 10⁻⁶, 10⁻⁵ e 10⁻⁴ mol/L) e suas respectivas condutividades.

O fluxo de sal é obtido através da inclinação da curva da concentração em função do tempo, onde o estado estacionário é atingido, onde A é a área de transporte do filme em metros, V é o volume de solução em litros e MM é a massa molar do NaCl.

$$J_i = \frac{1}{A} \frac{\partial C}{\partial t} MM_{NaCl} V \left(\frac{g}{m^2 h} \right)$$

O coeficiente de permeabilidade é obtido através da relação abaixo, onde l é a espessura do filme em metros e ΔP_v é a pressão de vapor da água a 22°C, igual a 2643, 77526 Pa.

$$P = \frac{J_i l}{\Delta P_v} \left(\frac{g}{Pa \cdot m \cdot h} \right)$$

2.4.6- Transporte de Sal pós-acondicionamento em Substância Húmica – Avaliação *antifouling*

A amostra de solo foi coletada no Parque Nacional Serra de Itabaiana, no município de Itabaiana-SE na profundidade entre 0-20 cm após remoção da camada superficial (grama) da terra. Escolheu-se essa amostra devido trabalhos anteriormente realizados por integrantes do Laboratório, estando esse material bem caracterizado. Primeiramente, a amostra foi secada a 70°C por 48 horas e em seguida macerada com auxílio de um almofariz e pistilo e por fim peneiradas.

Soluções aquosas 1g/L foram preparadas por agitação mecânica a temperatura ambiente. Obtém-se então, uma solução contendo a fração de matéria orgânica dissolvida (MOD) da MON, formada majoritariamente pelas substâncias húmicas. As membranas foram acondicionadas nessas soluções por quatro dias em agitação em um shaker a 300rpm. Após esse período, as membranas foram lavadas rapidamente com jatos de água deionizada e então as medidas de transporte de sal foram realizadas como descrito no tópico anterior. Este ensaio foi realizado apenas para as membranas que obtiveram menor fluxo de sal de cada grupo, realizado no experimento de transporte de sal, adiantando-se, são elas: PC puro em diclorometano, PC puro em clorofórmio, PC/GO IV, PC/G IV e PC/GO-A II.

O índice de *fouling* foi dado a partir da razão entre os fluxos de sal anterior e após o acondicionamento “*Flux recovery ratio*” (FRR) ou recuperação de fluxo.

$$FRR = \frac{J'_{sal}}{J^o_{sal}} 100 (\%)$$

Onde: J'_{sal} é o fluxo de sal após acondicionamento das membranas; J^o_{sal} é o fluxo de sal sem acondicionamento.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Espectroscopia microRaman

A ordem e desordem das estruturas cristalinas de grafeno e GO foram estudados por análises do espectro microRaman (Figura 3.1) que mostram duas bandas largas. Essas bandas são características dos materiais e são extensamente utilizadas para informar a extensão da oxidação da superfície do grafeno dada pela mudança de hibridização sp^2 a sp^3 (SADASIVUNI, 2014). A banda D em 1355 cm^{-1} está relacionada aos defeitos, perda da hibridização sp^2 , e normalmente visualizada em grafenos funcionalizados (ROGHANI-MAMAQANI, 2014; SHEN, 2012) e a banda G em 1590 cm^{-1} esta relacionada aos modos de estiramentos no plano de carbonos sp^2 na estrutura de grafeno (ROGHANI-MAMAQANI, 2014). Dessa maneira pode-se ver a maior intensidade e alargamento da banda D referente à funcionalização do material. A razão entre as intensidades das bandas D e G (SHEN, 2012) tem sido amplamente utilizadas (SHEN, 2013) para fornecer informações do grau de ordem-desordem do material e tamanho de cristalitos, segundo a equação abaixo, onde o $\lambda = 514,5\text{ nm}$ é o comprimento de onda de excitação e L_a é o tamanho de cristalito.

$$L_a = 2,4 \cdot 10^{-10} \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}$$

A razão encontrada para o GO foi de 1,50 enquanto que para o grafeno o valor encontrado foi de 0,64. O maior valor encontrado indica o aumento no número de defeitos durante o processo de funcionalização e a maior desordem das camadas de grafeno. O tamanho de cristalito encontrado foi de 11,21 e 26,27 nm para GO e grafeno respectivamente (Tabela 3.1).

TABELA 3. 1-Razão entre bandas D e G e tamanho de cristalitos.

Amostra	I_D/I_G	L_a (nm)
Grafeno	0,64	26,27
GO	1,50	11,21

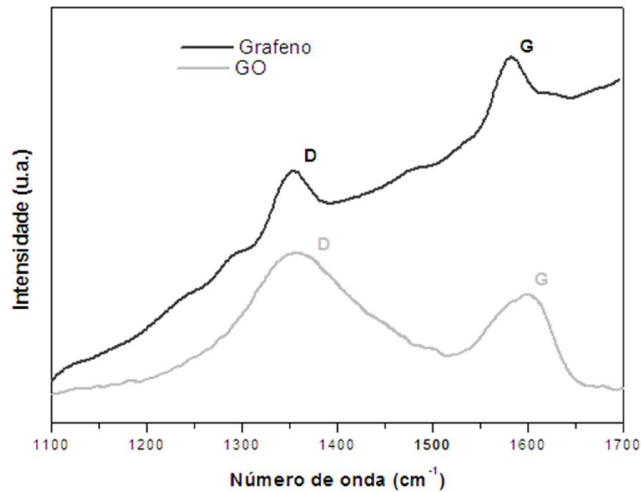


FIGURA 3. 1- Espectros microRaman de Grafeno e Óxido de Grafeno.

A Figura 3.2 mostra as bandas no Raman mais ativas do policarbonato. Em 636 cm^{-1} deformação do plano dos anéis aromáticos, 721 cm^{-1} , flexão de CH fora do plano ; 708 cm^{-1} deformação fora do plano dos anéis, 823 cm^{-1} flexão fora do plano de CH; 887 cm^{-1} estiramento de C-CH₃; 1009 cm^{-1} estiramento do anel; 1181 cm^{-1} CH no plano; 1239 cm^{-1} estiramento de C-O; 1462 cm^{-1} deformação de CH; 1600 cm^{-1} estiramento do anel; 1770 cm^{-1} estiramento de C=O; 2942 cm^{-1} estiramento assimétrico de CH₃; estiramento de C-H em 3072 cm^{-1} (GEDLER, 2013; LEE, 2008).

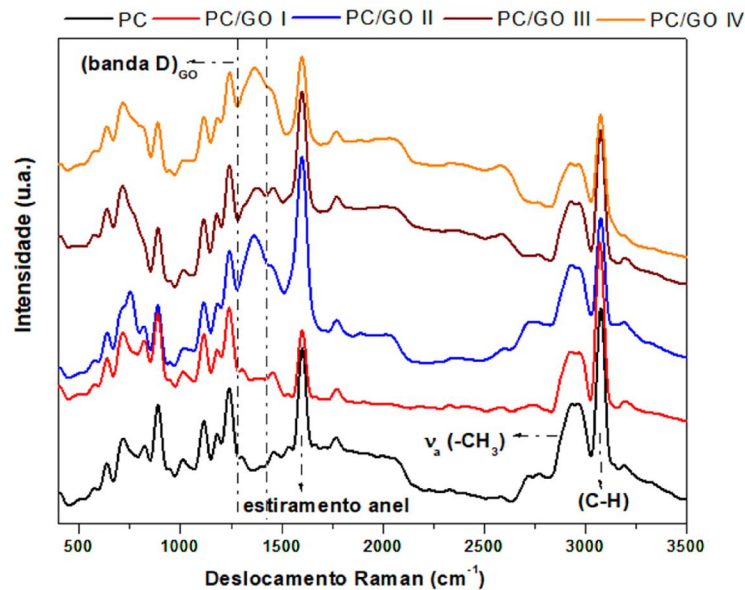


FIGURA 3. 2- Espectro Raman de PC e PC/GO.

Mudanças sutis são observadas nos espectros Raman das membranas com a incorporação de GO (PC/GO). A região na Figura 3.2 indicada por volta de 1350 cm^{-1} , referindo-se a banda D do GO, tem diferentes perfis com o grau de incorporação indicando alterações locais de curto alcance no polímero. Na mesma região dos estiramentos dos anéis estão localizadas as bandas G do GO, 1600 cm^{-1} , que não podem ser observadas, mas a intensidade dessas bandas é diferente indicando mais uma vez a influência local das partículas. Pode ser também visualizado que as bandas ativas referentes aos anéis do PC mudam mais que as referentes aos grupos carbonil e carboxilato, então mesmo com a oxidação da grafite, há preferências de interação entre os anéis de PC e a região não polar do GO.

A análise das membranas compósitos de PC/grafeno mostrou pouca alteração no perfil dos espectros (Figura 3.3). Com o intuito de verificar a influência de possíveis interações π - π entre o grafeno e os anéis aromáticos do polímero, procurou-se observar mudanças referentes a estes modos ativos com a incorporação (Figura 3.4). Verificou-se que o nível de incorporação não alterou os modos ativos no Raman, com a manutenção dos deslocamentos em 573 cm^{-1} deformação do anel no plano, 708 cm^{-1} deformação do anel fora do plano; 1009 cm^{-1} estiramento do anel e em 1600 cm^{-1} estiramento do anel (GELDER, 2013). GELDER et al. (2013) verificaram a influência de 0,5% em massa de grafeno em PC nos deslocamento Raman, e verificaram o maior deslocamento em 1602 cm^{-1} com aumento de $2,6\text{ cm}^{-1}$, justificando como sendo devido as interações π - π e outros pequenos deslocamentos também foram observados. Os mesmos autores justificam tais mudanças pelo possível ordenamento intracadeias ou intercadeias ou um tipo de ordenamento relacionado às regiões interfaces da fase amorfa e cristalina, sugerindo a presença de uma terceira fase não-cristalina ordenada.

As possíveis alterações entre os anéis aromáticos poderiam afetar os modos ativos de outros grupos como estiramentos C-O e das metilas entre os anéis do PC. Não foi possível a observação de alterações para estes níveis de incorporação de grafeno. Porém, como visualizado na espectroscopia no infravermelho, técnica de curto alcance, a presença da partícula altera as vibrações referentes aos anéis aromáticos. Dessa forma, têm-se pelas duas técnicas espectroscópicas, que acontece alteração local na matriz pela presença da partícula.

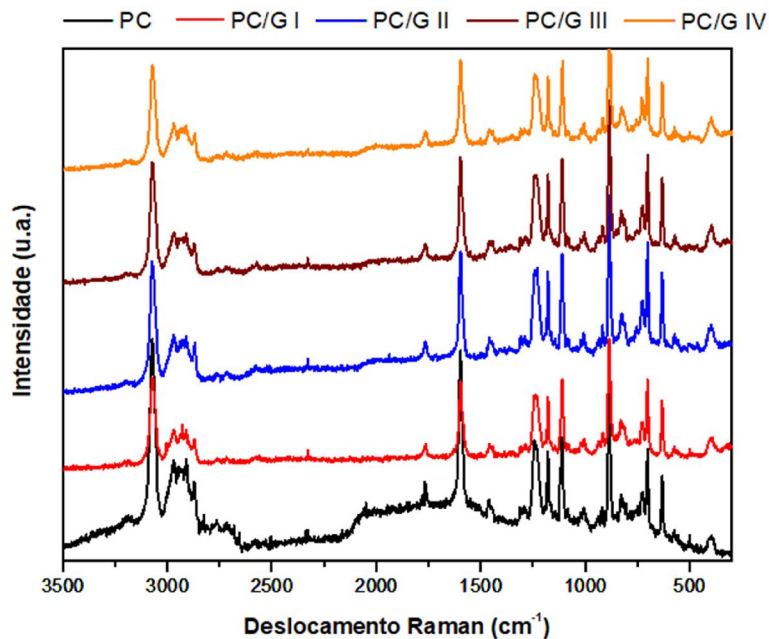


FIGURA 3. 3- Deslocamentos Raman para PC e compósitos PC/G.

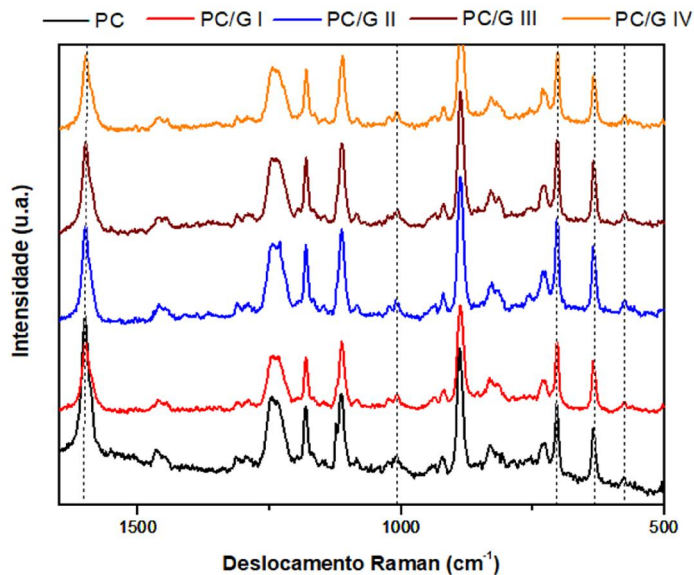


FIGURA 3. 4- Deslocamentos Raman (500 – 1650 cm⁻¹) para PC e compósitos PC/G.

Para o grupo de compósitos PC/GOA o perfil dos espectros obtidos (Figura 3.5), mais uma vez, não mostrou grandes variações com as incorporações das partículas. Como já comentado anteriormente, os deslocamentos característicos do PC aqui não foram alterados.

A região características da banda D em 1355 cm^{-1} relacionado aos defeitos normalmente ocasionados devido o grau de funcionalização do grafeno não aparece nos perfis obtidos para as membranas compósitos. Alguns autores reportam que a funcionalização do GO com APTES ainda mantém certa característica do grafite original utilizadas na síntese de GO, mas um deslocamento dessa banda D para maiores frequências, devido a funcionalização com APTES pode ser observada (ROGHANI-MAMAQ, 2014 e 2015). Dessa forma, alguma alteração poderia ser vista também nessas regiões, fato não ocorrido. Soma-se a isso que essa região é uma região coincidente com deslocamentos da matriz, o que dificulta a análise. Da mesma forma que aqui, como será visto a seguir, a espectroscopia no infravermelho também foi inconclusiva para o grupo PC/GOA, com intuito de mostrar alguma modificação ou interação matriz-carga.

No geral, as pequenas alterações nos espectros obtidos para todos os casos, evidencia que estas partículas nos níveis incorporados atuam muito localmente, de modo que visualizações de caráter mais conclusivas são dificultadas. Considera-se também que as baixas concentrações de partículas incorporadas possam estar dificultando a análise.

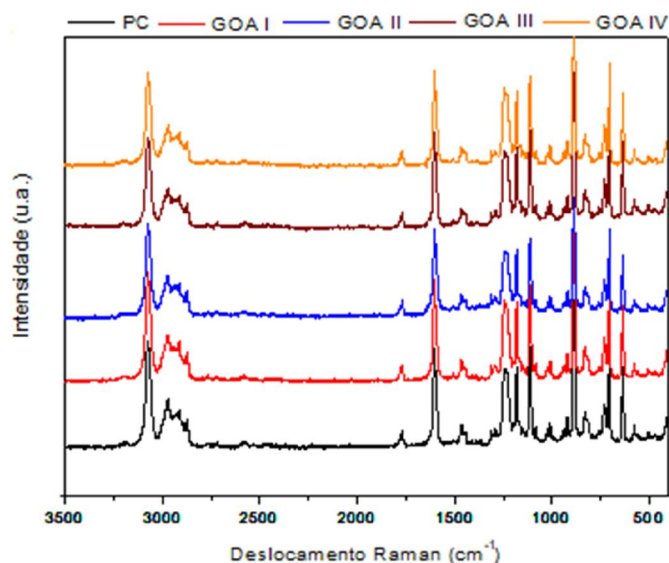


FIGURA 3. 5- Deslocamentos Raman para PC e compósitos PC/GOA.

3.2- Espectroscopia no Infravermelho com Acessório de Reflectância Total Atenuada – ATR

O espectro no infravermelho mostrou para o GO bandas ativas, indicando a presença de grupos funcionais contendo oxigênio, e então a oxidação da grafite. A funcionalização pode ser vista primeiro pelo estiramento de O-H em torno de 3400 cm^{-1} e estiramento de C=O em 1730 cm^{-1} , apresentando também, estiramentos dos picos simétricos dos grupos carboxílicos em 1620 cm^{-1} ; estiramentos assimétricos do grupo carboxílico em 1380 cm^{-1} , flexão dos grupos epóxi em 1070 cm^{-1} e estiramentos C-O em 1217 cm^{-1} . A maioria dos picos está indicada no espectro abaixo (Figura 3.6 a-b) (DESHMUKH, 2014; RAMACHANDRAN, 2013; SHEN, 2012).

Para as bandas de PC é observado em $2913 - 2845\text{ cm}^{-1}$ combinação dos estiramentos assimétricos de metil; 1765 cm^{-1} estiramento carbonila (C=O); 1597 e 1502 cm^{-1} estiramento C-C do anel; 1458 cm^{-1} deformação CH; 1363 cm^{-1} flexão CH_3 ; $1232, 1190$ e 1160 cm^{-1} estiramentos de CO; 1778 cm^{-1} deformação referentes aos modos de flexão do (C-C-C); 1014 cm^{-1} estiramento simétrico de (O-C-O) (FENG, 2014; KRAUSS, 2007; LEE, 2000).

A incorporação de GO no polímero não mostrou grandes mudanças nas frequências de absorção das membranas comparadas às membranas puras de PC. É interessante notar que em 3400 cm^{-1} região de estiramento do grupo O-H do GO não aparece para as membranas, indicando interações entre os grupos polares de ambos os componentes. As outras frequências de absorção do GO são comuns aos grupos do PC tornando-se difícil a distinção. Ainda assim, é possível também, que essa absorção não apareça devido a baixa concentração de GO na matriz polimérica.

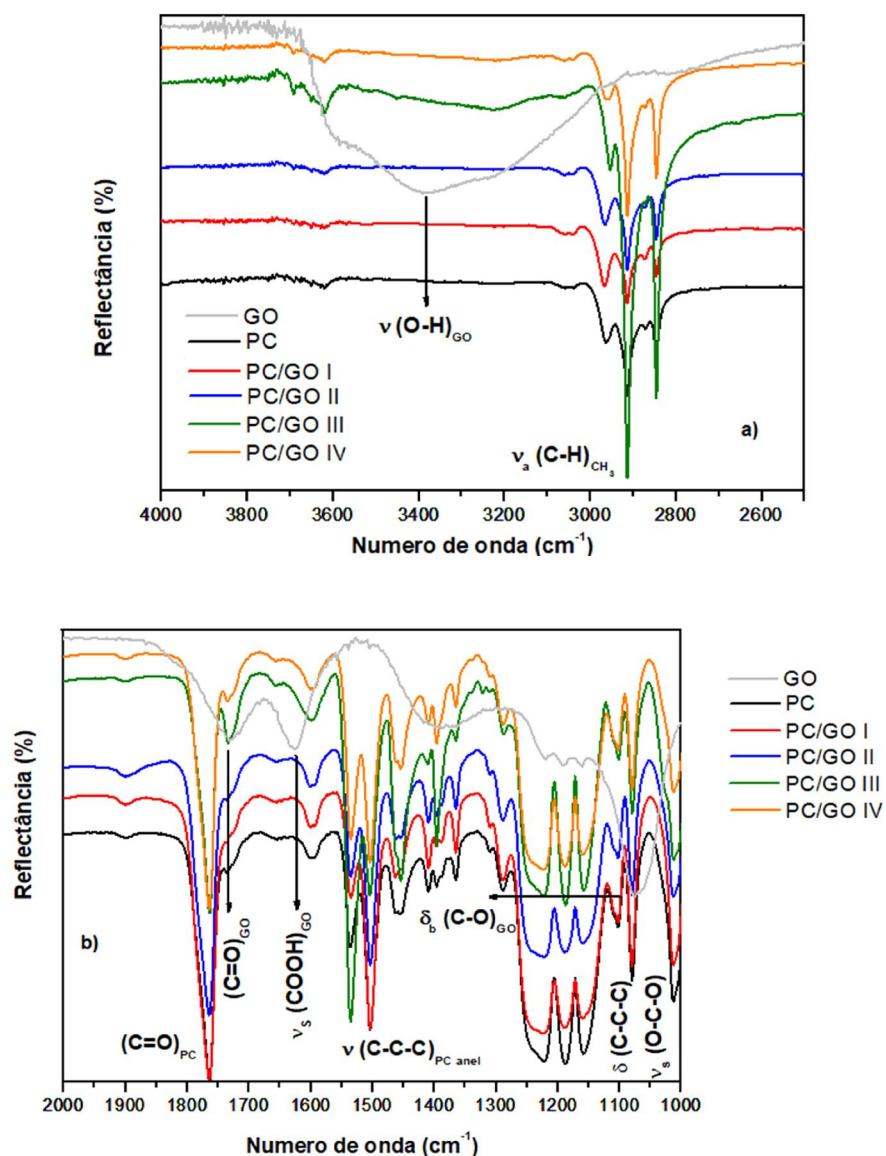


FIGURA 3. 6- Espectro IV na faixa a) 4000 – 2500 cm⁻¹ e b) 2000 – 1000 cm⁻¹ para GO e membranas.

Para o grupo de membranas contendo grafeno, a análise dos espectros no infravermelho mostrou que a incorporação de grafeno para todos os níveis encontra-se nas regiões principalmente apolares do polímero, confirmado pelas alterações nas bandas referentes à combinação dos estiramentos dos anéis aromáticos em torno de 1536 e 1502 cm⁻¹ e das deformações nas metilas em 1362, 1385 e 1462 cm⁻¹ (Figura 3.7).

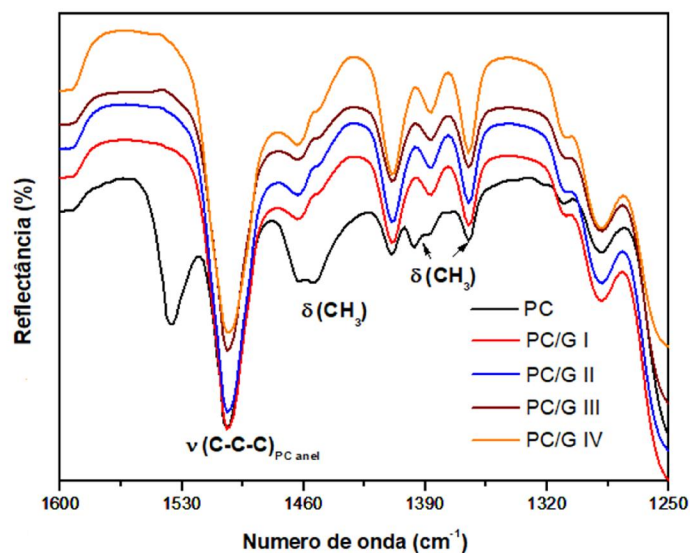


FIGURA 3. 7- Espectro IV para membranas PC-G na região entre 1600-1250 cm^{-1} .

Para a partícula GOA, o espectro no infravermelho (Figura 3.8) confirmou a funcionalização do GO com APTES com a presença das bandas referentes ao composto silano. Em 2938 cm^{-1} estiramentos simétricos e assimétricos em CH_2 ; 759 cm^{-1} deformação grupo Si-O-Si; 1030 cm^{-1} estiramentos referentes aos grupos (Si-O-Si) e (Si-O-C); 1121 cm^{-1} estiramento Si-O; 1556 cm^{-1} estiramento N-H; 1656 cm^{-1} (C=O) (ROGHANI-MANAQANI, 2015 e 2013; ZHANG, 2013; YANG, 2009).

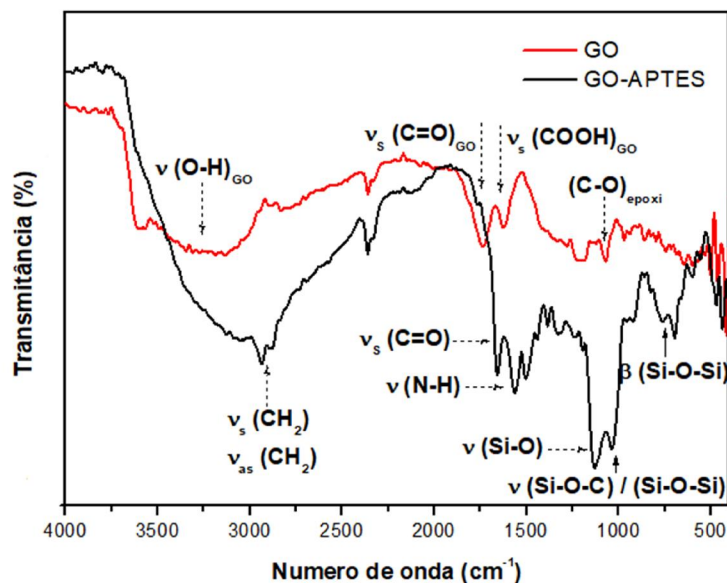


FIGURA 3. 8- Espectro Infravermelho de GO e GO-APTES.

O deslocamento da banda referente ao estiramento C=O do GO pode ser utilizado como indicativo também de reação com o APTES. ZHANG et al. (2017) justificaram o deslocamento da banda C=O no produto funcionalizado com APTES, devido a reação entre ácido carboxílico e a amina, onde a ligação formada leva ao efeito de ressonância entre a C=O e NH reduzindo a frequência de absorção da carbonila. Os valores de comprimento de onda observados mostram que o estiramento da carbonila diminui de 1734 cm^{-1} a 1656 cm^{-1} . Assim, espera-se observar estiramentos do grupo amida, resultante da reação e alterações na faixa de vibração do grupo -COOH. Verifica-se pelo espectro obtido que os estiramentos do ácido carboxílico em torno de 1620 cm^{-1} desaparecem no GO-APTES e YANG et al. (2009) reportam que o estiramento assimétrico N-H da amida, aconteceria em 3300 cm^{-1} , valor este compreendido em uma larga e intensa faixa do espectro obtido. Dessa forma, não sendo possível a observação dessa banda, mesmo com a redução da vibração carbonila e a ausência da vibração do ácido. Os mesmos autores reportam que a ausência da vibração da amida indica que a reação aconteça via substituição S_N2 entre grupos epóxi do GO e amina do APTES. Dessa forma não se pode concluir com certeza que a reação entre APTES e a superfície do GO tenha acontecido não apenas pela reação dos grupos epóxi, mas também com os grupos de ácidos carboxílicos (Figura 3.9). ZHI et al. (2015) reportam que a reação ainda pode acontecer entre os grupos epóxi do GO e a amina terminal do APTES.

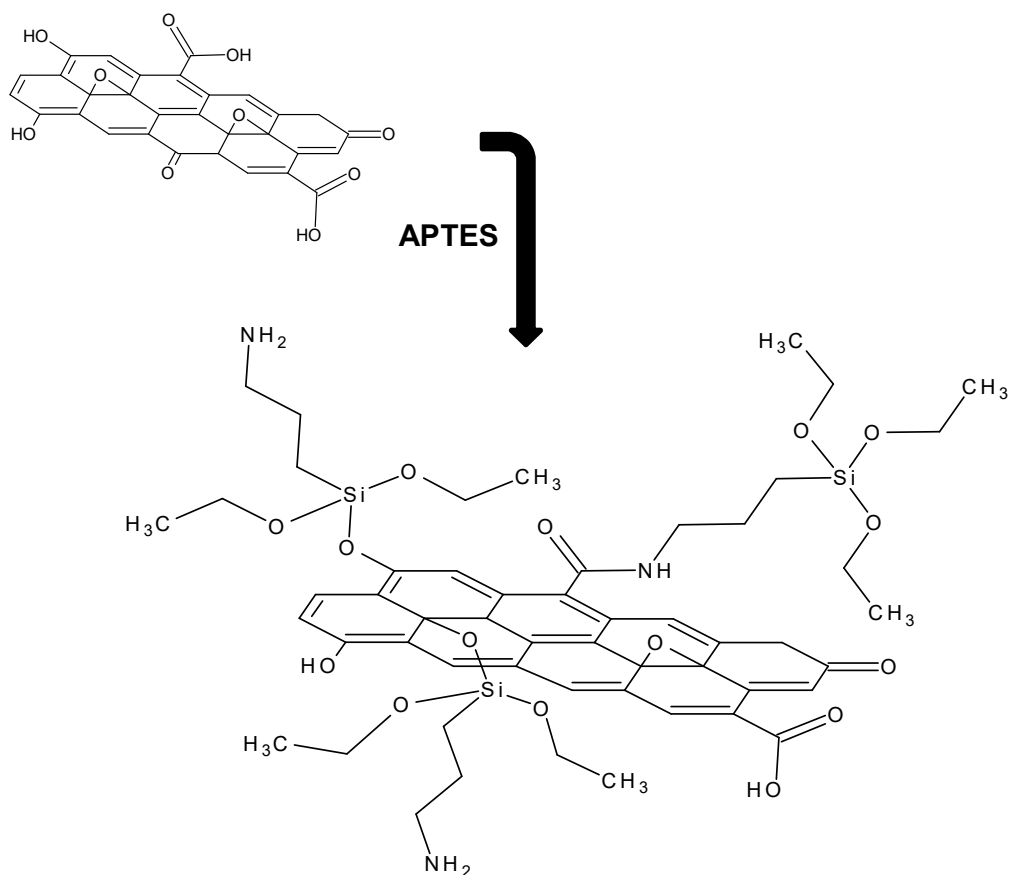


FIGURA 3. 9- Possíveis sítios de reação entre GO e APTES formando a partícula silanizada.

Os espectros no infravermelho para os compósitos PC/GOA (Figura 3.10) mostraram pouca alteração nos deslocamentos dos picos. As bandas características, como já citado, do grupo silício em 1030 cm^{-1} referente aos estiramentos dos grupos (Si-O-Si) e (Si-O-C); 1121 cm^{-1} estiramento Si-O 1556 cm^{-1} , não são visíveis nos espectros, pois coincidem com algumas bandas intensas e largas características do PC (também já citadas) como em 1014 cm^{-1} estiramento simétrico de (O-C-O) e em $1232, 1190$ e 1160 cm^{-1} estiramentos de CO.

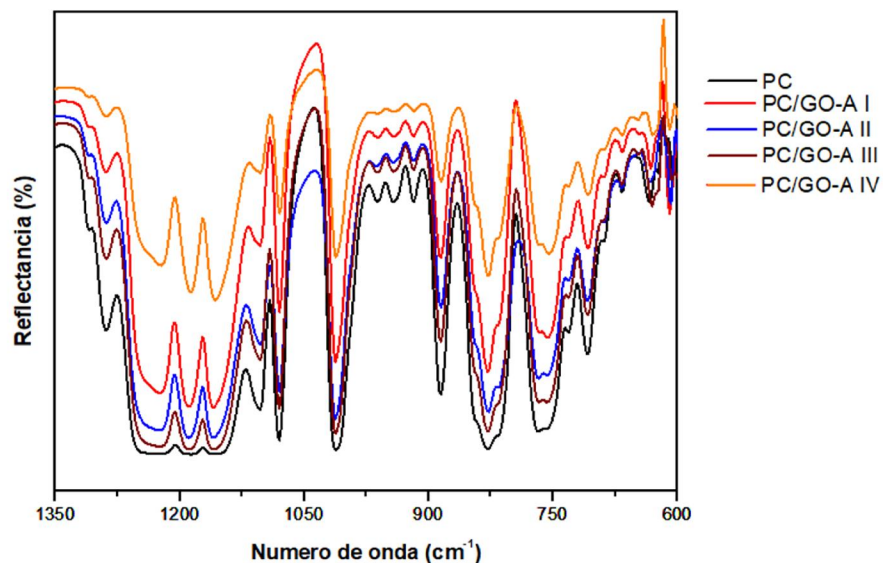


FIGURA 3. 10- Espectro IV na faixa entre 1350 – 600 cm^{-1} para PC/GOA.

Não se verifica a banda de vibração amina N-H em 1556 cm^{-1} (Figura 3.11) para as membranas compósitos, isso pode ser justificado, pela pequena quantidade de partícula incorporada, ou a princípio que ocorre reação entre grupos amina e o PC. Em 1765 cm^{-1} têm-se o estiramento da função carbonila (C=O) do grupo carbonato, que pode também ser utilizado para a verificação de alguma interação entre a matriz e a partícula. A manutenção no comprimento de onda para o grupo carbonila e os demais picos é indicativo de que não houve reação entre carbonato e amina terminal. Porém, também deve-se considerar que houve mudanças no perfil do espectro nessa região. Dessa forma, não se conclui efetivamente se houve interação ou ligações efetivas determinadas pela espectroscopia no infravermelho.

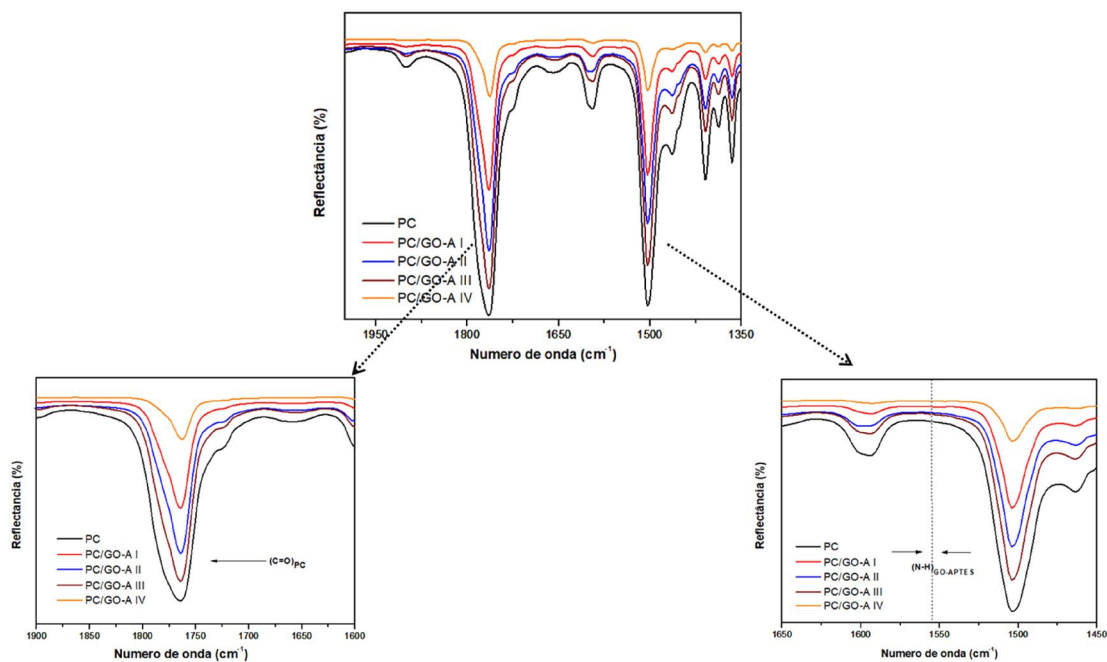


FIGURA 3. 11- Espectro IV na faixa entre 2000 – 1350 cm^{-1} para PC/GOA.

3.3- Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X do GO (Figura 3.12) mostraram um pico característico 2θ em 10° correspondendo ao plano (001) (DESHMUKH, 2014; WU, 2013; ZHU, 2009) com distância interplanar de 0,903 nm calculado pela Lei de Bragg. De acordo com resultados reportados na literatura (DESHMUKH, 2014; YOUNG, 2012), essa distância está relacionada ao teor de umidade do material e também devido à intercalação de grupos oxigenados. A presença de água no GO foi comprovada pelo espectro no infravermelho. Para o PC o difratograma mostra distância interplanar de 0,506 nm com pico em $17,3^\circ$ que corresponde aos planos (020) e ($\bar{2}01$) e picos menos intensos em 11° , $25,3^\circ$ e $25,9^\circ$ referentes aos planos (111), ($\bar{2}22$), (303) e (223) respectivamente (GEDLER, 2013). O pico característico do GO não aparece nas membranas após a sua incorporação indicando que não houve processo de aglomeração das nanopartículas com provável aumento da distância obtendo-se um estado esfoliado. Os padrões de difração das membranas compósitos não revelaram mudanças em seu perfil para todos os níveis de incorporação, entretanto foi calculada a fração cristalina após a deconvolução das curvas e para a maioria dos casos a presença de GO diminui a cristalinidade da matriz. O GO dificulta o ordenamento da matriz, isso pode ser devido ao tempo

insuficiente para que o ordenamento da matriz aconteça durante o preparo das membranas, apesar das interações de GO e PC. Além do mais, foi observado por DSC que a partícula atua em segmentos locais da fase amorfa (mudança em f.a.r. e manutenção da T_g) e dessa forma, uma mobilidade reduzida para ordenamento do material após a perturbação do sistema com a presença de GO. Os valores calculados da distância interplanar não atinge 1% de diferença em relação à amostra controle. O mesmo pode ser observado quanto aos valores obtidos nos cálculos dos tamanhos de cristalitos pela equação de Scherrer, considerando partículas esféricas ($l = 0,9$) e $\lambda = 1,541\text{\AA}$ (Tabela 3.2). Os valores de tamanho de cristalitos encontrados foram muito baixos indicando apenas a formação de núcleos cristalinos e não de superestruturas esferulítica, por exemplo. Dessa forma, os resultados indicam que a presença de GO dificulta a formação de regiões ordenadas, mas os domínios não são afetados por esses níveis de incorporação.

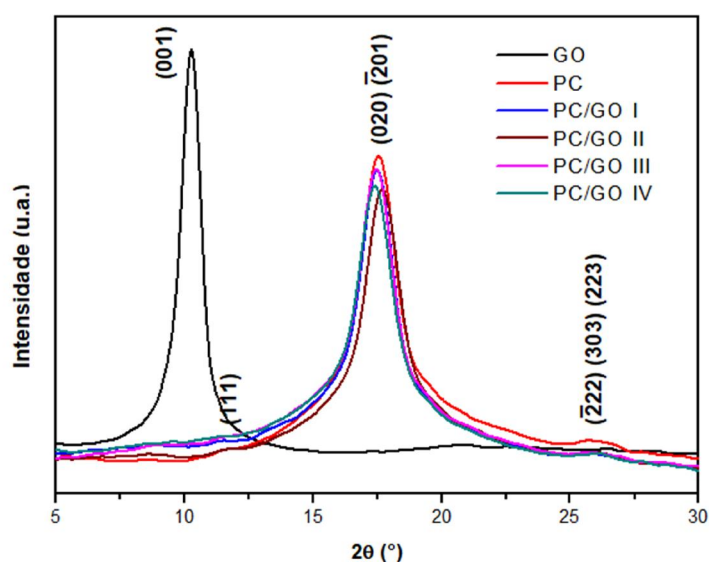


FIGURA 3. 12- Difratograma das amostras GO e PC/GO.

TABELA 3. 2- Valores calculados de cristalinidade (X_c), distância interplanar (d) e tamanho de domínios cristalinos (D) para a série PC/GO.

Amostra	X_c (%)	d (nm)	D (nm)
GO	24,6	0,903	5,55
PC	42,2	0,506	4,94
PC/GO I	31,2	0,507	5,28
PC/GO II	46,8	0,501	5,64
PC/GO III	37,4	0,507	5,59
PC/GO IV	29,6	0,509	5,05

O padrão de difração para o grafeno mostrou um largo halo amorfo em torno de $2\theta = 17^\circ$, seguido de um pico característico em $2\theta = 26,6^\circ$ (Figura 3.13) referente ao plano (002) (YOUNG, 2012), indicando um material semicristalino. A distância interplanar encontrada utilizando a lei de Bragg foi de 0,334 nm. É importante salientar que a caracterização realizada foi em grafeno na forma *bulk*, justificando esse pico observado em DRX, o que não é observado para grafeno de folha única.

Comparando-se os resultados encontrados com óxido de grafeno verifica-se que o espaçamento intercamadas desta última aumenta em torno de 56%, esse aumento é justificado pela intercalação com moléculas de água e a presença dos grupos contendo oxigênio que localizam-se entre as folhas de grafeno (KUIILA, 2012; SZABÓ, 2005). O difratograma para o conjunto de membranas modificadas com grafeno mostrou que a incorporação da nanopartícula diminuiu consideravelmente o ordenamento do material. Verificou-se redução de mais de 60% na cristalinidade para as membranas com incorporação de 0,150% em massa, assim como, redução também no tamanho do cristalito em 20%, referindo-se ao maior pico cristalográfico (Tabela 3.3). Além disso, para as amostras PC/G II e PC/G IV o ordenamento é tão reduzido que a obtenção dos valores de cristalinidade não foram possíveis de serem calculados.

Nota-se que o pico de difração do grafeno compreende a mesma região de planos ($\bar{2}22$), (303) e (223) do policarbonato, porém com a ausência desse pico para as membranas compósitos, conclui-se que além da diminuição do ordenamento do material a longa distância a nanopartícula encontra-se esfoliada na matriz polimérica.

Dessa forma, tem-se um material desordenado a longo alcance (DRX), mas que apresenta ordenamento a curto alcance, como mostrado pela manutenção dos perfis das curvas de deslocamento Raman.

TABELA 3. 3- Valores calculados de cristalinidade (X_c), distância interplanar (d) e tamanho de domínios cristalinos (D) para a série PC/G.

Amostra	X_c (%)	d(nm)	D(nm)
Grafeno	-	0,334	5,05
PC	42,24	0,506	4,94
PC/G I	13,5	0,528	4,74
PC/G II	-	0,525	-
PC/G III	3,43	0,533	3,98
PC/G IV	-	0,539	-

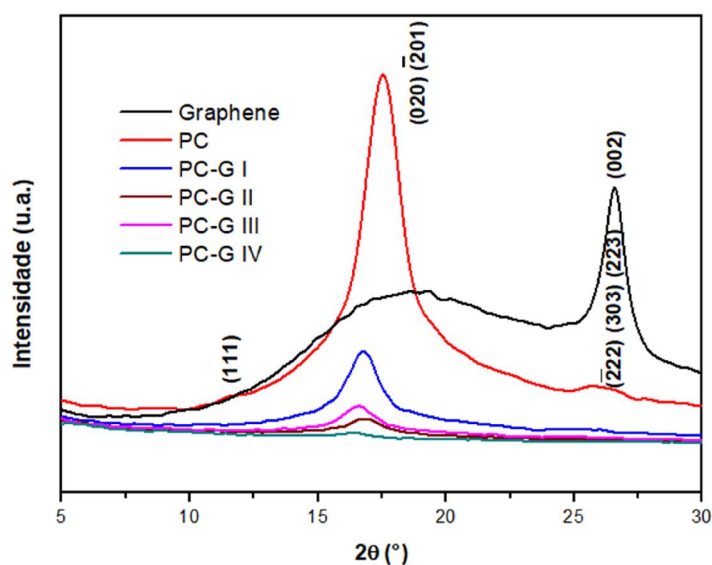


FIGURA 3. 13- Difratoograma para grafeno (G) e membranas compósitos PC-G.

Para o grupo PC/GOA, primeiramente, a partícula apresentou dois picos largos e pouco intensos, o primeiro centrado em 9° e o segundo em 22° . Essa baixa intensidade indica o possível maior distanciamento entre as folhas de grafeno devido à presença dos grupamentos volumosos de APTES reagido na sua superfície. O pico em aproximadamente 9° , como visto anteriormente, refere-se ao plano (001) do GO (Figura 3.14). ROGHANI-MAMAQANI (2015) ao sintetizarem a mesma partícula, verificaram um pico pouco intenso e largo em $2\theta = 23,8^\circ$, e atribuíram devido à redução parcial do GO após a funcionalização com grupos amina. O pico do grafeno não funcionalizado acontece em aproximadamente 26° - plano (002).

A incorporação de GOA na matriz diminui a cristalinidade do material para a maioria dos casos com diminuição da intensidade do pico mais intenso em $17,3^\circ$ referente ao plano (020) e ($\bar{2}01$). É interessante notar que para a maioria dos

casos os planos cristalográficos em 11° , $25,3^\circ$ e $25,9^\circ$ correspondentes aos planos (111), $(\bar{2}22)$, (303) e (223) respectivamente (GEDLER, 2013) não aparecem nas membranas na presença de GO-APTES, exceto para o caso II, sendo também, indicativo da diminuição do grau de cristalinidade. A fração cristalina das amostras foi determinada após a deconvolução das curvas. Como esperado pelo próprio perfil dos difratogramas, as amostras na presença da partícula mostraram menor cristalinidade, alcançando redução de 74% para o maior nível de incorporação (Figura 3.15).

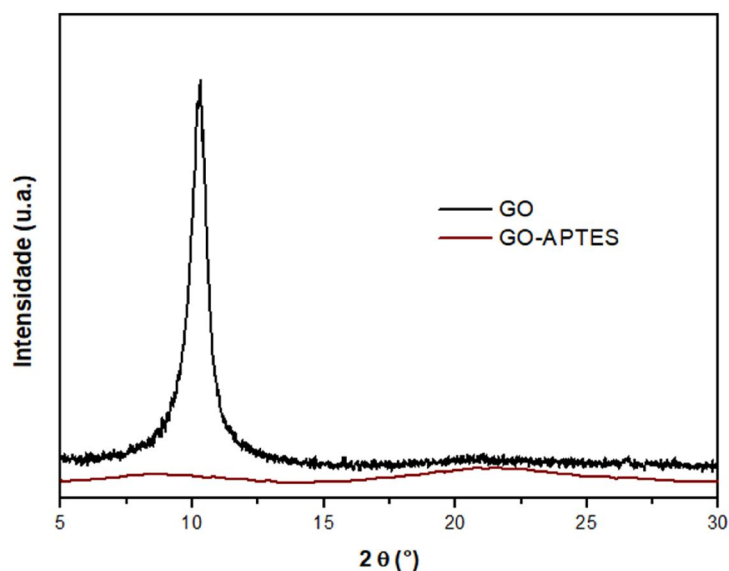


FIGURA 3. 14- Difratograma das amostras GO e GO-APTES.

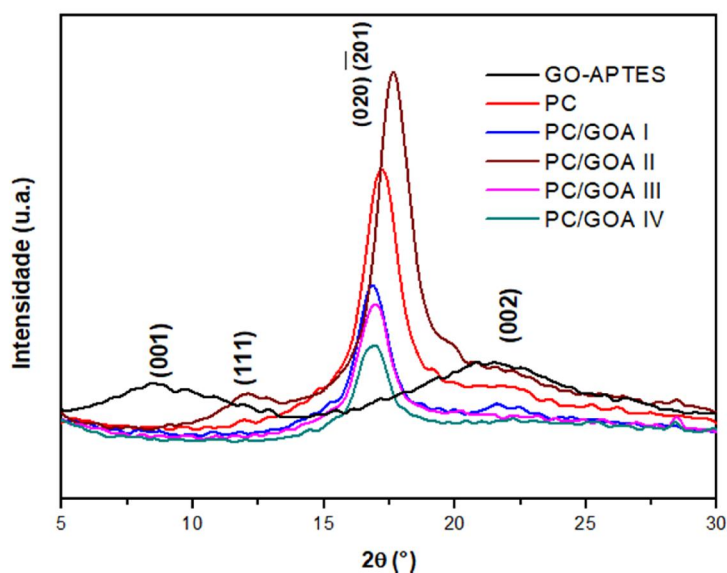


FIGURA 3. 15- Difratograma das amostras GO-APTES e PC/GO-A.

A Tabela 3.4 abaixo reúne os valores de X_c , da distância interplanar, calculado pela lei de Bragg e o tamanho do domínio cristalino por Scherrer.

TABELA 3. 4- Valores calculados de cristalinidade (X_c), distância interplanar (d) e tamanho de domínios cristalinos (D) para a série PC/GOA.

Amostra	X_c (%)	d(nm)	D(nm)
GOA	-	-	-
PC	8,12	0,515	5,66
PC/GO-A I	4,70	0,525	6,72
PC/GO-A II	10,65	0,501	5,93
PC/GO-A III	4,37	0,523	6,54
PC/GO-A IV	2,13	0,525	7,07

Percebe-se que o grau de cristalinidade difere-se para as amostras de policarbonato em DCM e clorofórmio. Este último parece dificultar o ordenamento da matriz. TAKAHASHI (2006) preparou membranas compósitos de polieterimida via *casting* e adicionou ao solvente DCM, um pequeno volume de clorofórmio, e verificou que apesar do clorofórmio auxiliar no molhamento da partícula pelo polímero, mesmo não elimina a formação de vazios durante o processo de secagem do material.

3.4- Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

As curvas da intensidade do vetor espalhamento em escala logarítmica (\ln) em função do vetor espalhamento (Figura 3.16) mostrou um “pico/ombro” de correlação centrado em torno de $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ para a amostra de PC pura, evidenciando a presença de pequenos cristais dispersos na fase amorfa. Com a incorporação de GO esse ombro não é deslocado assim como sua intensidade pouco sofre variação. Logo, esses níveis de incorporação das partículas não influenciam na dispersão e em possíveis novos arranjos dos cristais do polímero na fase amorfa. A distância média mais provável entre os domínios cristalinos (d) do PC pode ser estimada pela relação, $d = \frac{2\pi}{q_{m\acute{a}x}}$, resulta em uma distância interdomínios de 125 \AA .

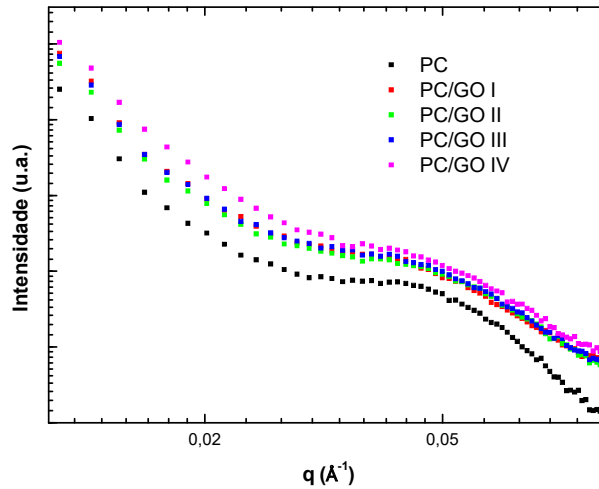


FIGURA 3. 16- Curva de SAXS para as membranas PC e PC/GO.

A dispersão de tamanhos das heterogeneidades responsáveis pelo espalhamento de raios X, pode ser inferida pela curva de $\ln I(q)$ em função de q^2 (Figura 3.17). Para baixos valores de q , sistemas contendo partículas monodispersas apresentam um perfil linear em um gráfico de Guinier. As curvas apresentadas mostraram curvaturas nessas regiões de menores valores de q , sendo um indicativo de um sistema não monodisperso.

O raio de giro foi calculado a partir da equação de Guinier onde são tomados os valores muito baixos do vetor espalhamento.

$$I(q) = G \exp\left(-q^2 \frac{R_g^2}{3}\right)$$

onde R_g é o raio de giro e G é dado pela expressão:

$$G = N v_o (\rho_p - \rho_m)^2$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume, v_o é o volume da partícula, e ρ_p e ρ_m são as densidades eletrônicas médias das partículas e da matriz respectivamente.

É possível estimar a faixa de tamanhos médios entre os maiores e menores cristalitos pelas curvas de SAXS, visto que, em sistemas polidispersos, partículas pequenas espalham em regiões de altos q e partículas maiores em regiões de mais baixos q dentro da região de baixo q (Guinier). Assim, o tamanho médio dos cristalitos situados nessa região é determinado pela inclinação das curvas nas regiões de mais baixos q (R_g grande), maiores cristalitos e de alto q (R_g pequeno) para menores cristalitos. Dessa forma, os valores de R_g foram tomados pelos coeficientes angulares nas regiões de platô das curvas de $\ln I(q)$ em função de q^2 a valores muito baixo de q que validam a equação de Guinier (Figura 3.17 a-b).

A pouca alteração nos valores de raio de giro, pequeno e grande (Tabela 3.5), em comparação a matriz pura, é indicativo de que o óxido de grafeno não influencia na formação e no crescimento de domínios cristalinos, visto que a liberdade para o crescimento dos cristais de PC não foi afetada, ou seja, raios de giro constantes. A técnica de SAXS não é capaz de diferenciar estruturas cristalinas do polímero e das partículas, porém como não foi observado em DRX, o pico referente ao GO, os valores calculados aqui são majoritariamente referentes aos cristais do polímero. Dessa forma a presença de GO não induz a cristalinidade do material a longo alcance, visto em DRX, e nem a formação de maiores domínios por SAXS.

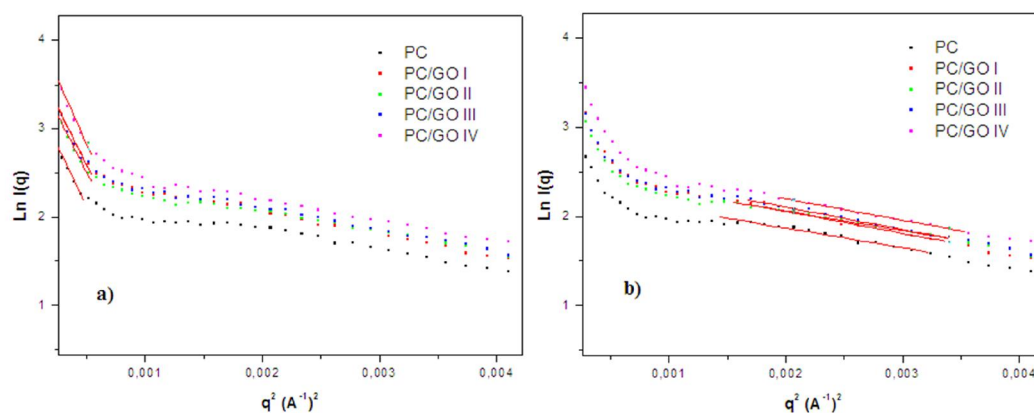


FIGURA 3. 17- Gráfico de $\ln I$ versus q^2 para determinação de a) R_g grande e b) R_g pequeno para compósitos PC/GO.

TABELA 3. 5- Valores de raios de giro pequeno e grande e das dimensões do fractal para os compósitos GO.

Amostra	R _g (pequeno) (Å)	R _g (grande) (Å)	Dimensão Fractal (D)
PC (DCM)	27,6	199,1	-2,3
PC/GO I	27,3	88,9	-2,3
PC/GO II	25,4	88,5	-2,3
PC/GO III	27,5	88,7	-2,4
PC/GO IV	26,7	94,0	-2,4

Informações a respeito do estado de agregação das partículas podem ser obtidas a partir do expoente relacionado à função de potência de decaimento observada na faixa de médio q nas curvas. Utilizando uma lei de potência simples, faz-se o ajuste no perfil da intensidade, onde D é a dimensão fractal que é associado à natureza da superfície ou densidade estrutural da partícula, é a equação de Porod descritas para a região de q entre $0,01 - 0,1\text{Å}^{-1}$ (SALA, 2014). Basicamente a dimensão fractal, quantifica a maneira em que a massa de um objeto aumenta com o comprimento. Como objetos são gerados por diferentes mecanismos de crescimento, estes podem diferenciar-se em relação aos valores de D , que, portanto, contem informações sobre o processo de crescimento (SCHAEFER, 1984).

$$I(q) \propto q^{-D}$$

Os valores calculados (Tabela 3.5) mostraram que para todos os casos o valor de D encontra-se na região de -2 caracterizando sistemas diluídos contendo partículas majoritariamente não orientadas aleatoriamente no formato de plaquetas (SILVA, 2007), ou seja, pouca ou nenhuma agregação das partículas.

As curvas de intensidade em função do espalhamento (Figura 3.18) para as membranas com incorporação de grafeno (G) mostraram todas, o mesmo perfil. Comparando-as com a curva para a matriz pura verificou-se que o “ombro” com vetor de espalhamento centrado em torno de $0,05\text{Å}^{-1}$ torna-se menos óbvio com a incorporação, sendo indicativo que a presença de domínios cristalinos é diminuída na presença de grafeno. Como mostrado em DRX, o pico de difração dos cristais de PC desaparece nas membranas compósitos, dessa forma, as curva de SAXS corroboram os resultados obtidos na primeira técnica.

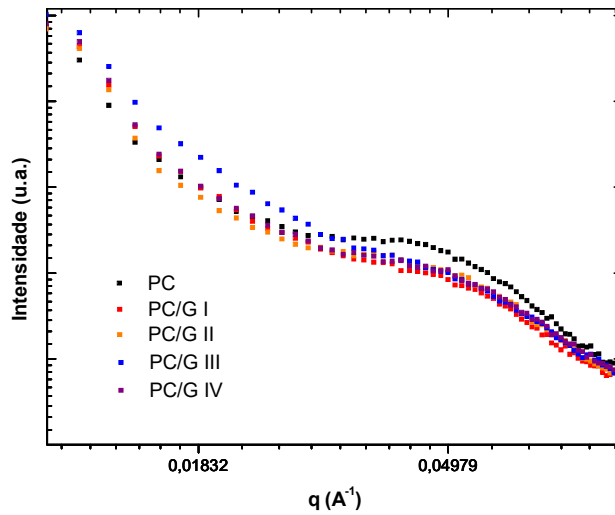


FIGURA 3. 18- Curva de SAXS para as membranas PC e PC/G.

A incorporação de grafeno alterou os valores de R_g grande principalmente em relação a matriz pura (Figura 3.19 e Tabela 3.6). Verificou-se que os valores encontrados foram menores que o da amostra controle, dessa forma há menor liberdade para o crescimento dos cristais, isso acontece devido às partículas de grafeno ocuparem as regiões amorfas do polímero dificultando o ordenamento do material, e por consequência, seu raio de giro. A técnica corrobora os valores de DRX que mostrou diminuição do grau de cristalinidade, se possui menores raios de giro, menores as condições para crescimento de cristais. Além disso, o DRX mostrou que não houve agregação de grafeno na matriz, assim os raios de giro encontrados podem ser considerados como das estruturas cristalinas do polímero.

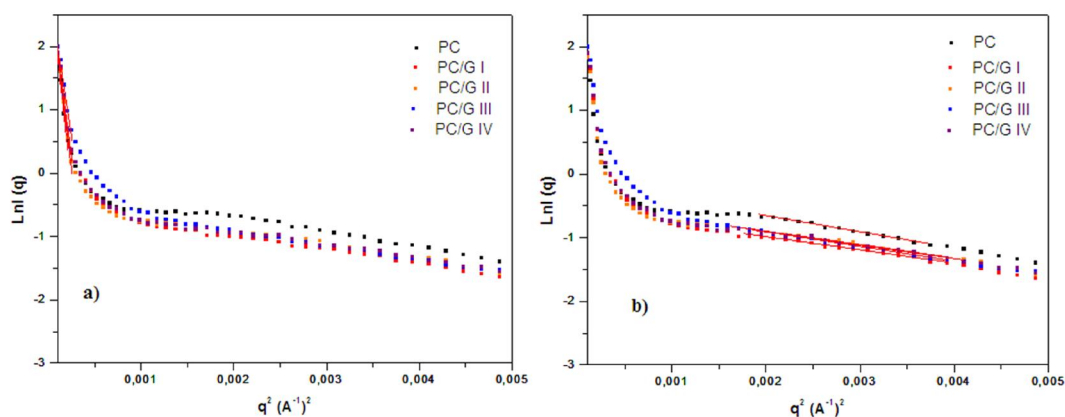


FIGURA 3. 19- Gráfico de $\ln I$ versus q^2 para determinação de a) R_g grande e b) R_g pequeno para compósitos PC/G.

TABELA 3. 6- Valores de raios de giro pequeno e grande e das dimensões do fractal para os compósitos G.

Amostra	R_g (pequeno) (Å)	R_g (grande) (Å)	Dimensão Fractal (D)
PC (DCM)	27,6	199,1	-2,3
PC/G I	24,9	180,7	-4,1
PC/G II	25,1	189,3	-4,6
PC/G III	26,4	168,6	-3,5
PC/G IV	25,0	181,9	-4,2

Os resultados de dimensão fractal (D) (Tabela 3.6), obtidas a partir das curvas \ln - \ln do SAXS, mostram que as partículas interferem na conformação do polímero, resultado já esperado visto resultados de DRX e as análises anteriores de SAXS. Valores de D iguais ou maiores que quatro, como os observados para esse grupo, indicam uma natureza de estrutura superficial fractal, mas com característica interfacial distinta da observada para $2 < D < 3$, ou seja, a interface da superfície fractal apresenta outras características, como uma superfície mais imperfeita ou grosseira.

Para o grupo de membranas PC/GOA as curvas de intensidade em função do espalhamento (Figura 3.20) para as membranas com incorporação de GOA mostraram que quanto maior o nível de incorporação, o “ombro” presente na amostra pura torna-se menos evidente nos compósitos. Da mesma forma que para o grupo de membranas contendo G, aqui o tamanho dos domínios cristalinos é diminuída com GOA. De fato, o grau de cristalinidade é diminuído na presença de GOA conforme dados de DRX. A não linearidade das curvas na região de baixos q

em um gráfico de Guinier indica mais uma vez um sistema não monodisperso. E que a perda da definição desse ombro indica uma perda da organização das estruturas cristalinas iniciais frente à presença de GOA.

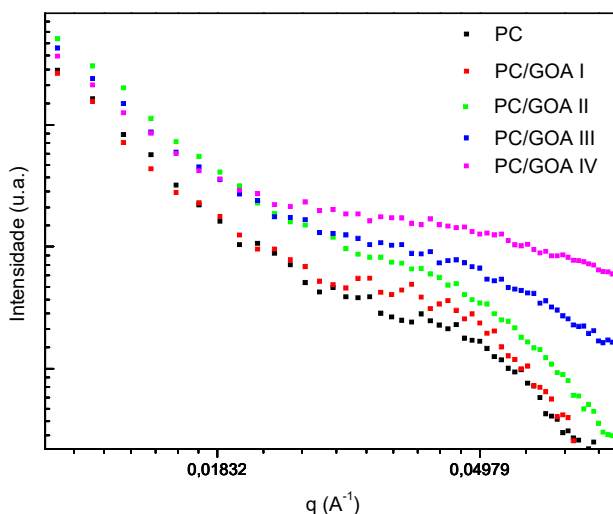


FIGURA 3. 20- Curva de SAXS para as membranas PC e PC/GOA.

Pelos raios de giros (Figura 3.21) calculados verificou-se alterações nos seus valores (pequeno e grande) em comparação com o controle (Tabela 3.7), sendo indicativo de que o GOA influencia na formação e no crescimento de domínios cristalinos. Assim, para os raios de giro pequeno observou-se um ligeiro aumento com a menor concentração de partícula, seguido da diminuição da mobilidade da fase amorfa do polímero em ordenar-se. O mesmo foi observado para os raios de giro grandes, a incorporação da partícula diminui a liberdade para os crescimentos dos cristais de PC. As presenças de grupos volumosos de APTES podem dificultar essa mobilidade para o ordenamento do material.

TABELA 3. 7- Valores de raios de giro pequeno e grande e das dimensões do fractal para os compósitos GOA.

Amostra	$R_g(\text{pequeno})$ (Å)	$R_g(\text{grande})$ (Å)	Dimensão Fractal D
PC (CHCl ₃)	29,5	125,5	-2,0
PC/GOA I	32,7	120,3	-2,2
PC/GOA II	29,5	116,5	-1,8
PC/GOA III	22,9	123,3	-1,9
PC/GOA IV	18,1	112,5	-1,7

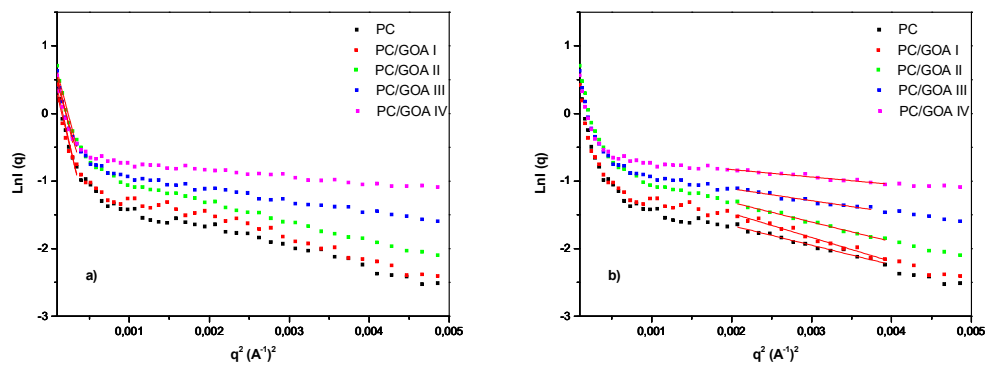


FIGURA 3. 21- Gráfico de $\ln I$ versus q^2 para determinação de a) $R_{g\text{grande}}$ e b) $R_{g\text{pequeno}}$ para compósitos PC/GOA.

Observou-se também variações nos valores de dimensão fractal calculados, assim, com o aumento do teor da partícula menores são os valores de D . SALA et al. (2014) diz que quanto maior a dimensão fractal mais conectada está a estrutura, assim GOA parece reduzir a interconexão entre as cadeias poliméricas, como já comentado. Além disso, os valores de D , aqui encontrados, mostram inicialmente, sistemas diluídos com partículas no formato de plaquetas ($D \sim -2$), com o aumento da incorporação de GOA os valores de D diminuem mostrando sistemas com partículas aproximando-se ao formato de bastões ($D \sim -1$) (SCHAEFER, 1989).

3.5- Análise Termogravimétrica (TGA)

Para as nanopartículas de grafeno observou-se maior estabilidade térmica (Figura 3.22) comparada ao GO. A primeira etapa de degradação em torno de 93°C refere-se à perda de água adsorvida no grafeno correspondendo a 40% do peso total (GEDLER, 2012) e aproximadamente mais 20% de perda de massa até 800°C indicando sua estabilidade térmica. A estabilidade do GO é muito menor que a do grafeno. A extensão da oxidação da grafite pode também ser visualizadas pelas curvas TGA não apenas pela primeira perda de massa em 100°C referindo-se a perda de água mas também pela próxima perda mais acentuada em torno de 200°C com 50% de perda devido a pirólise de grupos funcionais lábeis contendo oxigênio liberando CO , CO_2 e vapor de água (PHAM, 2011; STANKOVICH, 2007). Após esta temperatura, a perda de massa é estável até 800°C .

Para as membranas compósito PC/GO, a incorporação da partícula mostrou aumento da estabilidade térmica com o grau de incorporação alcançando um valor de 5% maior que a amostra pura na temperatura de degradação *onset* (temperatura nas quais os processos térmicos a partir dela são irreversíveis) da amostra PC/GO IV (Tabela 3.8) e (Figura 3.23). As curvas DTGA também mostraram que para os maiores níveis de incorporação, menor a degradação do material, com redução de 8% de degradação em relação à amostra de PC pura para GO IV.

TABELA 3. 8- Compilação das Tonset e T_{máx} para amostras dos grupos GO, G e GOA obtidas por TGA.

Amostras	T onset (°C)	T máx (°C)	
Membranas PC/GO	PC DCM	486,0	526,7
	GO	214,0	214,0
	I	484,0	516,5
	II	491,6	524,3
	III	505,1	529,3
	IV	511,6	533,2
Membranas PC/G	G	93,4	107,9
	I	486,0	526,7
	II	470,0	519,6
	III	451,5	510,2
	IV	466,8	506,1
Membranas PC/GOA	PCclorof	493,5	517,9
	GO	191,0	204,0
	GOA	472,0	520,0
	I	505,1	532,3
	II	497,4	526,6
	III	503,6	530,8
	IV	507,8	532,1

Mesmo com a menor estabilidade do GO até 200°C qualquer perda de massa não pode ser observada nesta temperatura para os nanocompósitos, isso significa que há interações entre grupos funcionais contendo oxigênio e PC que pode aumentar a estabilidade térmica. Atenta-se também para a quantidade em massa de GO ser muito baixa para a detecção do aparelho. Além disso, a morfologia bidimensional das folhas de GO pode dificultar o escape de voláteis provenientes do processo de degradação do polímero, resultando no aumento da Tonset.

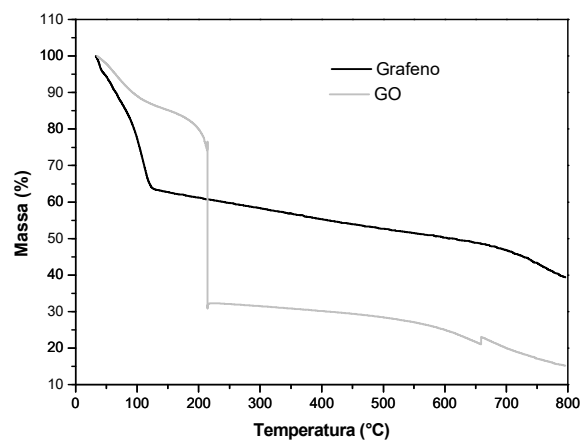


FIGURA 3. 22- Curvas de perda de massa em função da temperatura: Grafeno e GO

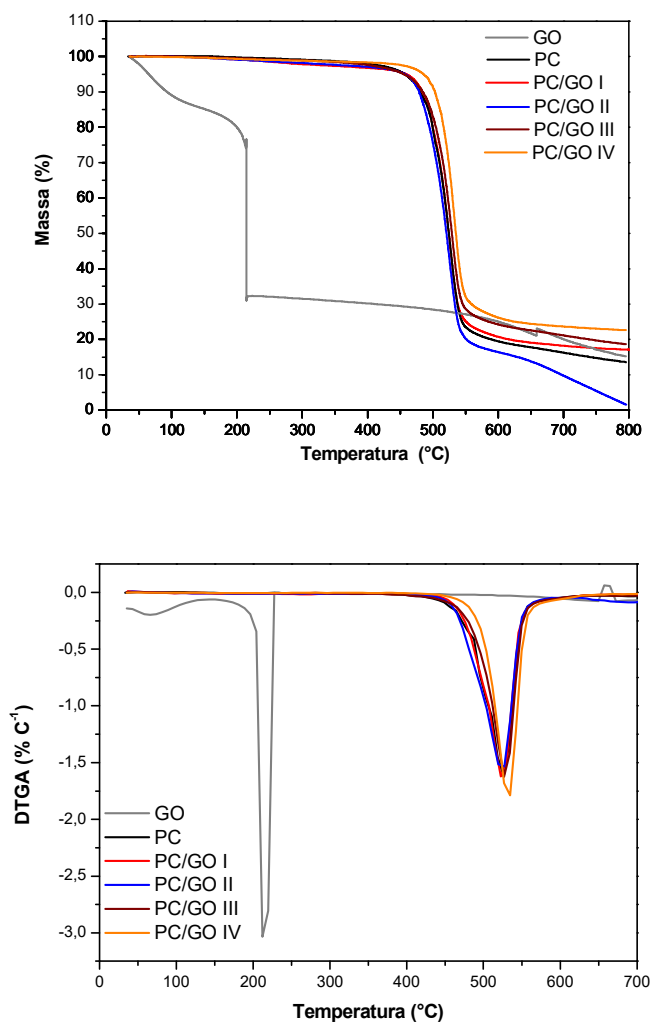


FIGURA 3. 23- TGA e DTGA de GO e membranas PC/GO.

SHEN et al. (2006) reportaram que transesterificação entre os grupos carbonato na cadeia do PC e alguns grupos carboxil no GO podem acontecer e também a formação de mecanismos de maior interação interfacial. Os mesmos autores argumentaram que este fato pode ser comprovado pela análise do pico C=O do PC no FTIR, as frequências de absorção do carbonato entre os anéis aromáticos é 1776 cm^{-1} e entre anéis aromáticos e grupos alifáticos é em 1762 cm^{-1} (SHEN, 2006). Nesse estudo é possível ver a absorção do pico em 1765 cm^{-1} para amostra controle (Figura 3.24). Os deslocamentos para as membranas incorporadas são muito sutis, mas tornam-se mais largas. De qualquer forma, pela forte interação ou ligações efetivas entre ambos os componentes que podem acontecer, o aumento na estabilidade térmica é percebida.

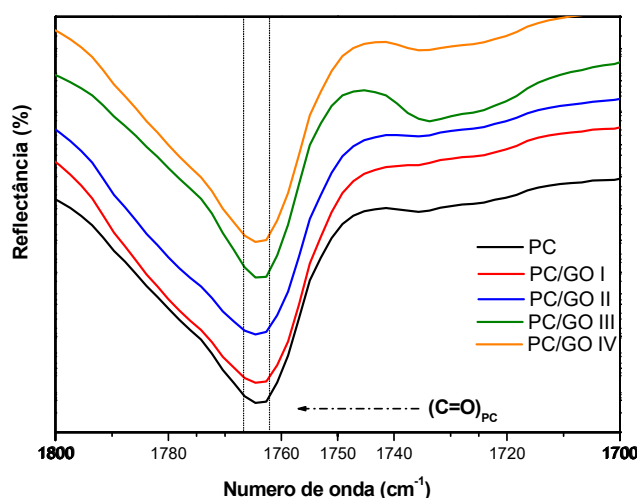


FIGURA 3. 24- Região no FITR da carbonila para estudo da transesterificação.

Para o grupo de membranas PC/G (Tabela 3.8), embora seja verificada a estabilidade do grafeno, com uma etapa de degradação até 100°C devido à perda de umidade, e manutenção de sua estabilidade a temperaturas mais elevadas até 700°C , (Figura 3.25) a matriz de PC torna-se menos estável, ainda com as interações $\pi-\pi$ mostradas pelas técnicas espectroscópicas. A análise das curvas de degradação térmica mostrou que a estabilidade das membranas na presença de grafeno diminui de acordo com as respectivas temperaturas de degradação *onset*, atingindo maior redução para a amostra PC/G III. SONG et al. (2011) preparam grafeno pela redução de GO e verificaram estabilidade térmica até 600°C , também observaram aumento da estabilidade térmica do polipropileno em atmosfera

oxidativa atribuído ao efeito de barreira das folhas de grafeno. GEDLER et al. (2012) prepararam nanocompósitos na forma sólida de PC-grafeno por fusão com 0,5% (g/g) de grafeno e verificaram uma etapa de degradação única para o PC em Tonset igual a 388°C, e reportam que a degradação de PC é bem conhecida e classificada em duas categorias: cisão das ligações da cadeia de isopropilideno e hidrólise/alcoolise de grupos carbonatos, incluindo rearranjos de alguns grupos carbonatos como descarboxilação ou reticulação a temperaturas mais altas com liberação de CO₂, H₂O e formação de material carbonáceo. Quanto ao grafeno, verificaram a alta estabilidade térmica com perda de apenas 10% até 1000°C. Ao final do processo, uma perda de 5% verificada é devido à degradação de pequenas quantidades do material carbonáceo formado nas etapas anteriores. Já os compósitos mostraram maior estabilidade térmica.

Dessa forma é interessante notar que os resultados obtidos vão à contramão dos normalmente reportados na literatura. Justifica-se essa diferença pelo fato que ao mesmo tempo em que o grafeno atua como barreira, restringindo a mobilidade do polímero mais próximo à sua superfície assim como o escape de voláteis que surgem durante a degradação, retardando o transporte desses produtos devido à formação de uma rede de camadas (KIM, 2010), a partícula com sua alta condutividade térmica (K), 5000 W/m K (Zhu, 2010) em comparação ao policarbonato, 0,29 W/m °C (dados do fornecedor) pode atuar como “concentrador de calor” acelerando a degradação nas regiões mais próximas à partícula, ou seja, diminuição na Tonset. Além disso, esses mesmos autores em sua revisão, verificaram que a K depende do comprimento das folhas de grafeno e que a condutividade térmica do grafeno é dominada pelo transporte de fônons e não pela contribuição eletrônica, que são, vibrações atômicas ordenadas que transferem calor de regiões mais quentes às mais frias, isto é, maior ou menor concentração de fônons.

Assim, existe um efeito compensatório da condutividade térmica sobre a propriedade da partícula em aumentar a tortuosidade na liberação dos gases, produtos da degradação térmica do polímero, ou seja, na sua propriedade térmica.

Outro aspecto importante trata-se de um possível efeito de superfície sobre a propriedade *bulk* do material. Através de uma possível migração das partículas de grafeno à superfície da membrana, um aumento da rugosidade aconteceria conforme evidenciado por AFM e também pelas imagens de contraste

de fase indicando uma superfície mais rígida (regiões mais claras), fazendo com que se obtenha uma camada não isolante na superfície e, portanto deslocando a temperatura onset de degradação para valores menores.

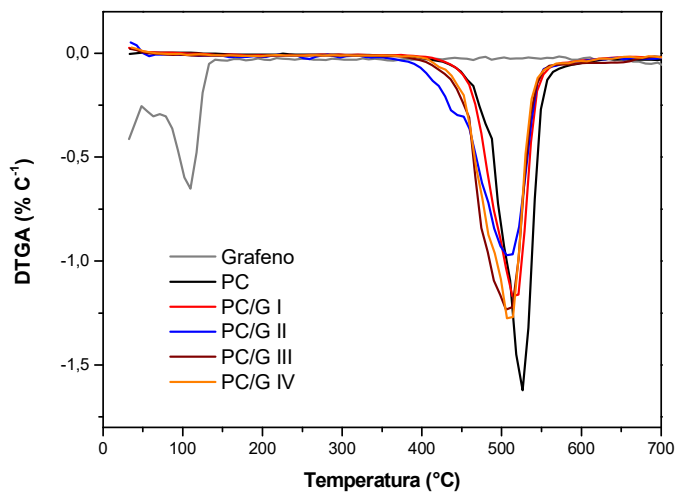
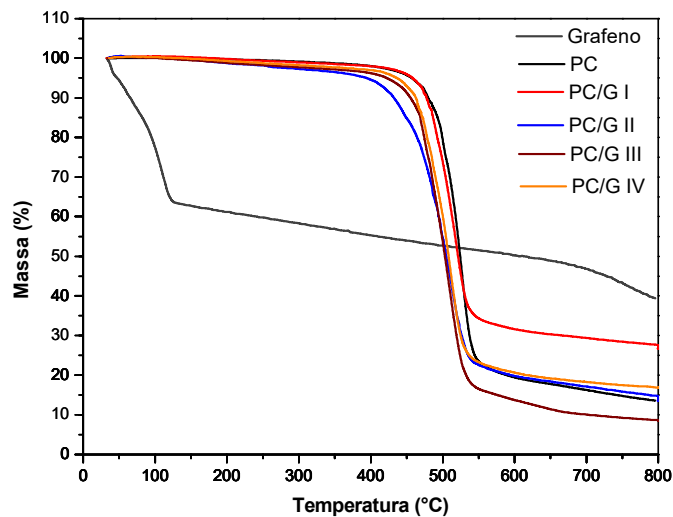


FIGURA 3. 25- TGA e DTGA de G e membranas PC/G.

Abordando-se agora a análise TGA para o grupo PC/GO-A, a funcionalização do GO com APTES mostra mecanismos de degradações distintos para as partículas, evidenciando em primeiro momento a modificação da superfície e a maior estabilidade da partícula silanizada (Figura 3.26).

Comparando-se os perfis das curvas, verifica-se claramente que até 100°C a degradação de GO é mais intensa que GO-APTES, perda de 22,3 e 8,2% respectivamente, sendo indicativo que a funcionalização do GO leva a um material menos hidrofílico (menor grupo oxigenado) como também foi reportado por ZHANG (2013). Óxido de grafeno apresenta três etapas de degradação, a primeira menos acentuada com pico máximo em 46,2°C referente à perda de água adsorvida. Segunda etapa em T_{onset} de 135°C com pico máximo em 147°C e a terceira e mais acentuada etapa em 191°C com T_{max} em 204°C, ambas referentes aos grupos funcionais contendo oxigênio, com liberação de CO, CO₂ e vapor de água. A partir de aproximadamente de 290°C a degradação é mais sutil até 620°C. E em temperaturas acima, observa-se nova perda discreta referente à cadeia carbônica. Esta etapa também é observada para o GO funcionalizado (DTGA), porém menos evidente devido a menor quantidade de carbono presente em relação à massa total da amostra.

ROGHANI-MAMAQANI (2015) atribuem a perda entre 230 a 600°C devido a grupo contendo oxigênio mais estáveis termicamente. A partir daí, tem-se mais um etapa de degradação com pico em 744°C referente, já a perda da estrutura carbônica estável do grafeno. Quanto à partícula silanizada, o mecanismo de degradação acontece em múltiplas etapas, à primeira com pico máximo em 103°C, seguindo de uma nova perda em $T_{\text{onset}} = 152^\circ\text{C}$, atribuí-se essas perdas devido à presença de grupo funcionais contendo oxigênio, visto que a silanização não acontece em todos os sítios possíveis. A partir de aproximadamente 210°C atribui-se as perdas referentes aos grupos do APTES sendo a terceira etapa não tão óbvia com T_{onset} em 313°C e $T_{\text{máx}}$ em 352°C e outra perda mais acentuada em $T_{\text{onset}} = 472^\circ\text{C}$ $T_{\text{máx}}$ em 520°C.

Como tentativa de quantificar o grau de silanização, compararam-se as perdas de massa a partir de 210°C até 620°C. As porcentagens de perda foram respectivamente para GO e GO-APTES, 25 e 37%, dessa forma estima-se que a silanização aconteceu ao nível de 12% do material. Comparando-se a massa residual observa-se a maior estabilidade térmica do material silanizado com 35,3% contra apenas 6% de GO.

Verifica-se também uma diferença nos valores residuais significativa. A partícula GOA apresentou um valor residual em torno de 20% maior que a partícula GO. Isso é devido possivelmente devido à presença de resíduos de sílica ou

também devido à reticulação das folhas de GO, através das possíveis condensações com os grupamentos do APTES (ZHI, 2015).

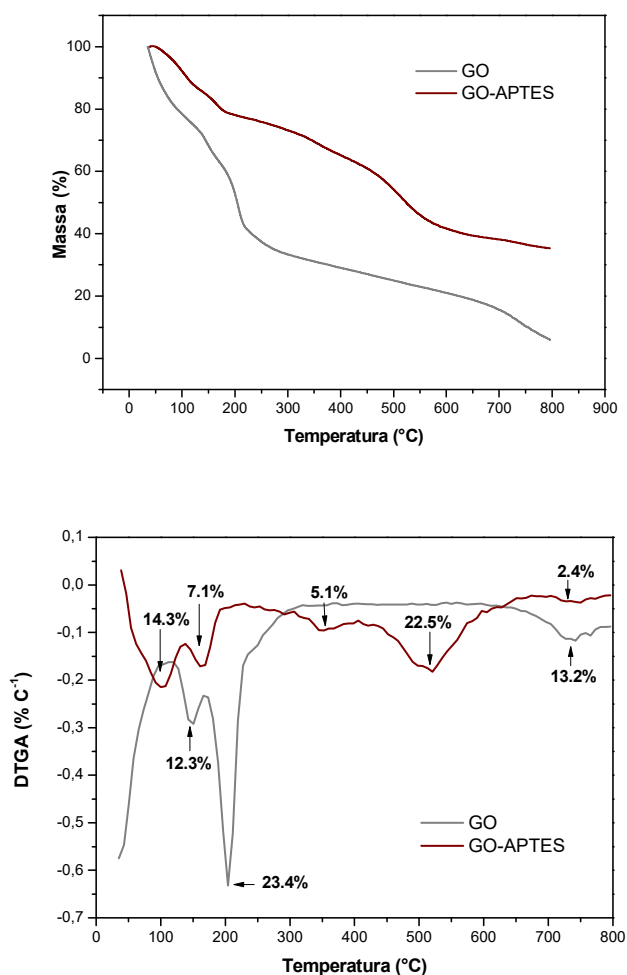
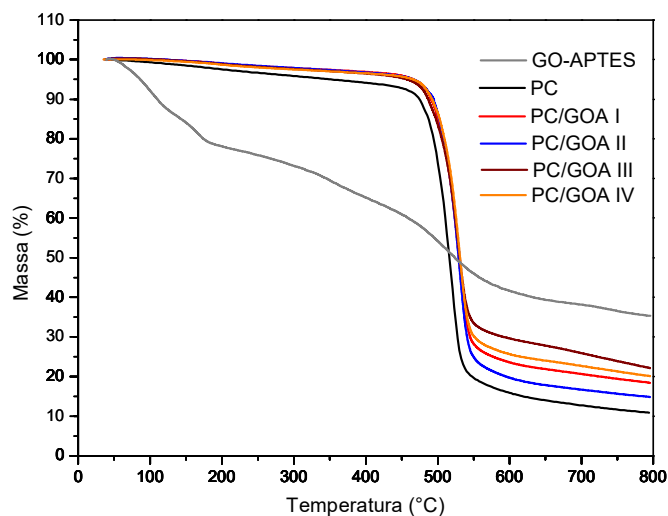


FIGURA 3. 26- Curvas TGA e DTGA de GO e GO-APTES.

As amostras que sofreram incorporação de GOA mostraram aumento na Tonset e na Tmax (Figura 3.27 e Tabela 3.8). Um aumento de quase 15°C foi observado para as membranas com maior nível de incorporação, além de praticamente para todos os casos os picos das DTGAs estarem deslocados em torno de 11°C. Esse aumento se deve novamente ao efeito barreira do grafeno e seus derivados no escape de gases, produtos da degradação térmica, assim como observado por ROGHANI-MAMAQANI (2015) que incorporaram GO modificado com APTES em matriz de poli(metil-metacrilato) (PMMA) e também verificaram aumento na estabilidade térmica dos compósitos devido a habilidade que as folhas de grafeno

possuem em obstruir o escape dos voláteis formados a partir da degradação térmica.

O aumento da estabilidade também foi observado por YAN et al. (2016) que incorporaram GO-APTES em polietersulfona justificado pela distribuição homogênea da partícula na matriz somando-se com a forte adesão interfacial entre os componentes. Embora, as técnicas espectroscópicas aqui utilizadas não evidenciassem fortemente interações entre os componentes, considerando-se a presença de anéis aromáticos entre os grupos funcionais da polietersulfona assim como no policarbonato, estes adquirem semelhanças. Principalmente, por serem hidrofóbicos, além da alta resistência térmica e mecânica, mas que também no contexto de aplicação de separação por membranas e tratamento de água apresentam as mesmas limitações, como baixos fluxos de água e elevada tendência ao *fouling*, graças à alta hidrofobicidade (GHIGGI, 2014). Assim, devido à essas semelhanças, interações entre policarbonato e GOA, também são possíveis de acontecer, o que será evidenciado nas técnicas ainda a serem descritas.



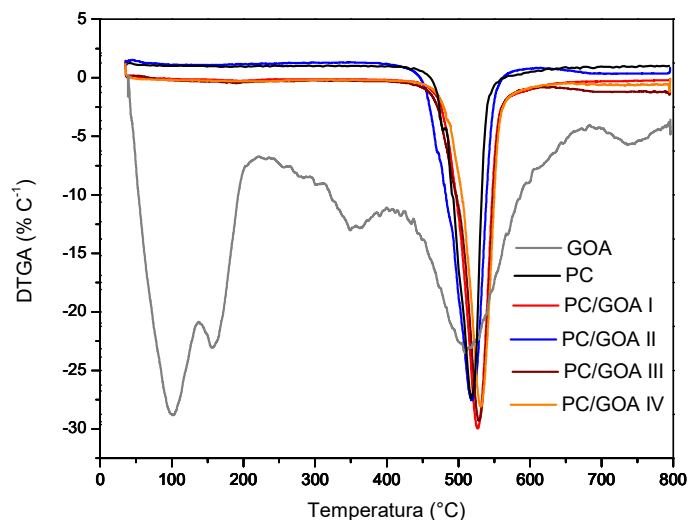


FIGURA 3.27- TGA e DTGA de GO-APTÉS e PC/GOA.

3.6- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Para o estudo da fase amorfa das membranas, inicia-se com o grupo PC/GO. A Tabela 3.9 e Figura 3.28 a, mostram que os valores da T_g encontrados variam muito pouco. Dessa forma, a presença de GO não oferece aumento da mobilidade macromolecular das cadeias do polímero. KIM et al. (2010), em seu levantamento de literatura, reportaram que a T_g dos polímeros contendo grupos funcionais oxigenados aumenta com grafeno como em PMMA 0,05% de massa. Já, HU et al. (2014) observaram que uma baixa concentração de GO 0,2% (m/m) não modificou os valores de T_g significativamente em PVC, justificado pela pouca interação entre os componentes.

É interessante observar os valores encontrados da fração amorfa rígida (f.a.r.), este parâmetro diminui seu valor com o aumento da incorporação em relação à matriz pura, dessa forma a presença de GO aumenta a entropia micro-local, isto é, aumenta localmente a mobilidade da fase amorfa. A análise dos valores de ΔC_p está também relacionado à variação nos graus de liberdade quando o polímero muda do estado vítreo para o estado líquido. Os resultados mostraram que ΔC_p diminui com a incorporação, assim houve ganho de flexibilidade das cadeias poliméricas.

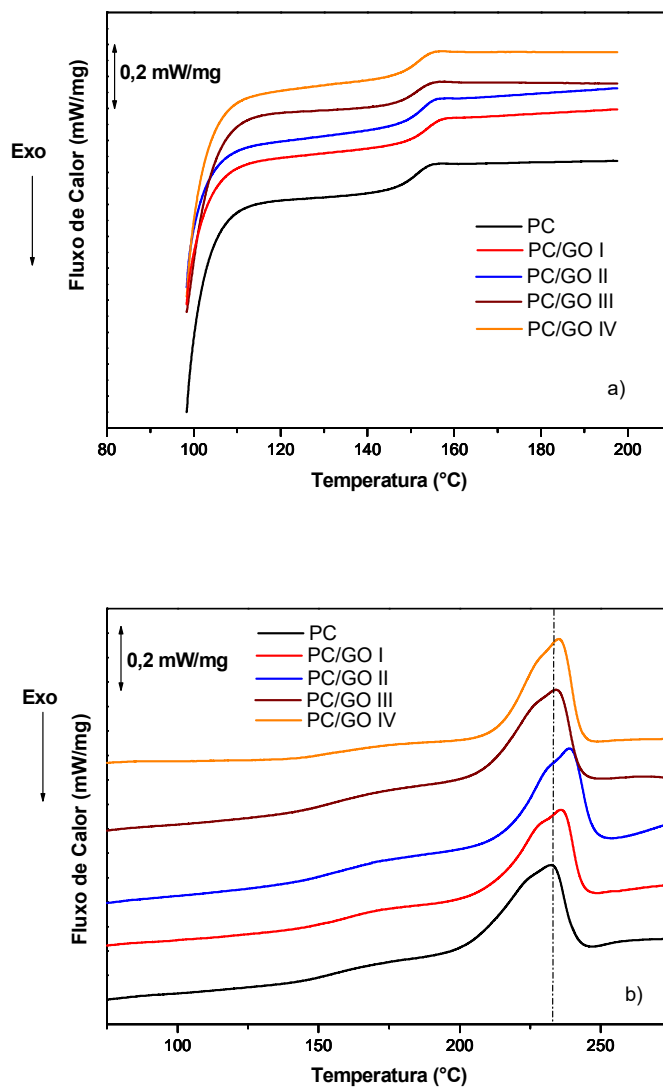


FIGURA 3.28- Curva DSC para PC/GO: a) T_g e b) fusão cristalina.

Para estudar o efeito da nanoincorporação em algum nível de cristalinidade obtiveram-se os valores das temperaturas de fusão cristalina e fração cristalina (X_c). Os valores de T_m foram aumentados conforme deslocamentos das curvas (Figura 3.28 b) e mostrados na Tabela 3.9. Desta forma as partículas de GO podem provavelmente atuar como agentes nucleantes para uma mais rápida nucleação e as forças intermoleculares entre os componentes favorecem o ordenamento da rede polimérica, principalmente devido aos grupos polares na superfície do grafeno funcionalizados. Os valores de X_c foram obtidos pela razão entre entalpia de fusão da amostra e do valor teórico para policarbonato 100%

cristalino ($\Delta H/\Delta H_{100\%}$) sendo este último igual a 109,8 J/g (HU, 2004). Pode-se observar que a presença de GO aumenta a X_c indicando que as regiões cristalinas aumentam com o nível de incorporação. As heterogeneidades dos domínios cristalinos podem justificar a diferença entre os resultados encontrados aqui dos na DRX. Este valor alcança o máximo para PC/GO III cujo valor é 36% maior que da amostra controle. XU et al. (2009) incorporaram 3% de GO em massa em poli(cloreto de vinila) (PVC) semicristalino, polímero com baixo grau de cristalinidade, e não verificaram mudanças no ordenamento do material. Já outros autores também estudaram a influência de grafeno e derivados na cristalinidade de polímeros semicristalinos como polipropileno (PP) (WAKABAYASHI, 2010) e polietileno (PE) (DONG, 2015) e verificaram aumento na cristalinidade. SAHEBIAN et al. (2009) reportaram que nanopartículas podem atuar como agentes de nucleação quando estão esfoliados ou bem dispersos.

TABELA 3. 9- Valores termodinâmicos obtidos pelas curvas em DSC para PC/GO.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g K)	f.a.r.
PC	232,6 ± 0,65	24,85	22,6	151,0 ± 0,75	0,225	0,674
PC/GO I	235,8 ± 1,25	25,26	23,0	154,3 ± 0,25	0,201	0,574
PC/GO II	238,9 ± 1,35	30,28	27,6	152,7 ± 0,85	0,208	0,556
PC/GO III	234,2 ± 1,05	33,76	30,7	151,3 ± 0,75	0,192	0,461
PC/GO IV	235,0 ± 1,00	29,76	27,1	151,2 ± 0,75	0,186	0,473

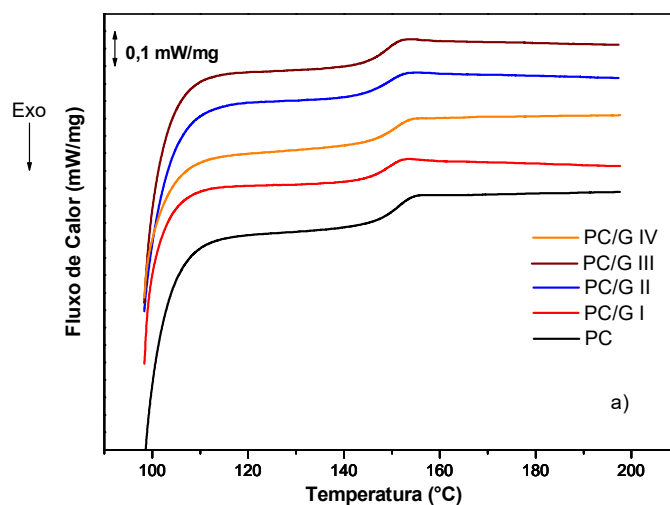
Para o grupo de membranas contendo grafeno, o estudo da fase amorfa das membranas compósitos mostrou pouca alteração na mobilidade macromolecular pela pouca alteração nos valores da T_g (Figura 3.29 a). A natureza apolar do grafeno dificulta a interação com o polímero, ao menos, por ligações hidrogênio ou dipolo permanente, visto que tais interações intermoleculares são improváveis de acontecer entre os componentes desse sistema. Observa-se alterações nos valores de ΔC_p e na f.a.r. (Tabela 3.10) indicando mobilidade micro-local. Nota-se que os valores de f.a.r. distanciam-se do valor do PC puro, principalmente para G II com redução de quase 63%. Dessa forma, embora não haja fortes interações entre polímero e partícula, esta última pode atuar nas regiões apolares do polímero, nos anéis aromáticos, como evidenciou também a espectroscopia no infravermelho, por interações $\pi - \pi$ do tipo van der Waals, além

disso, as partículas podem ocupar estas regiões criando um volume livre micro-local favorecendo esse ganho de mobilidade localizado.

TABELA 3. 10- Valores termodinâmicos obidos pelas curvas em DSC para PC/G.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g K)	f.a.r.
PC	232,6 ± 0,65	24,85	22,6	151,0 ± 0,75	0,225	0,674
PC/G I	235,4 ± 1,75	18,50	16,8	148,9 ± 0,65	0,127	0,340
PC/G II	240,9 ± 1,85	21,31	19,4	148,3 ± 0,75	0,111	0,250
PC/G III	228,7 ± 1,55	18,99	17,3	151,9 ± 0,70	0,178	0,539
PC/G IV	232,6 ± 0,25	20,28	18,4	150,8 ± 0,35	0,131	0,340

Os estudos da fase cristalina indicaram para todos os casos, diminuição da fração cristalina do polímero, indicando sua dispersão sobre a matriz, onde o grafeno não atuou como sítio de nucleação devido à aparente menos intensa interação com o polímero. A diminuição nos valores de ΔH_f e as variações nas temperaturas de fusão indicaram que a partícula influencia na qualidade do grau de empacotamento do material.



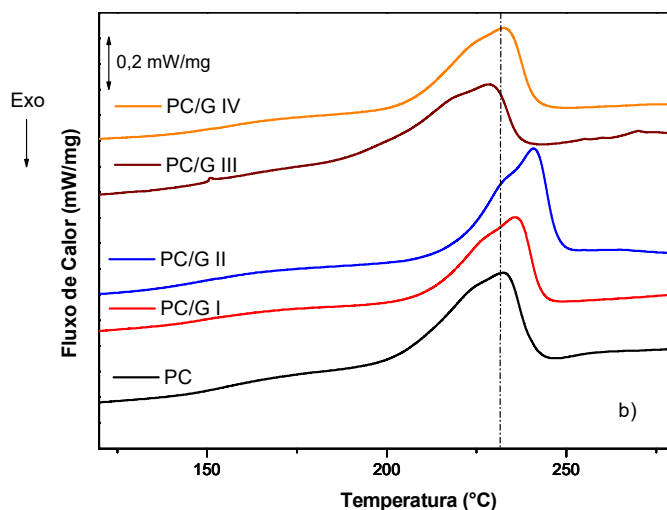


FIGURA 3. 29- Curva DSC para PC/G: a) T_g e b) fusão cristalina.

E por fim, a análise por DSC para o grupo PC/GOA mostrou que o efeito na modificação do óxido de grafeno com APTES, para os níveis de incorporação nas membranas de PC, não alteram a mobilidade macromolecular da matriz polimérica, evidenciado pela não variação nas temperaturas de transição vítreas obtidas (Figura 3.30 a e Tabela 3.11), porém, há uma significativa influência na mobilidade local. Ao que parece para grafeno e seus derivados, nos níveis de incorporação utilizados, estes têm efeito mais significativo localmente. A f.a.r. diminui para todos os níveis de incorporação, mas tendem a aumentar no último caso, aumentando a mobilidade local da matriz, e de micro-vazios. O aumento observado para o último caso deve-se ao processo de agregação da partícula. De modo geral a cristalinidade aqui também diminui sutilmente, exceto para o último caso de incorporação, onde a possível aglomeração da partícula possibilita o maior ordenamento da matriz polimérica (Figura 3.30 b).

Assim, observa-se que independentemente do tipo de partícula incorporada, para esses níveis, um efeito muito mais local é observado na mobilidade da matriz, isso refletirá nos resultados de transporte que estão apresentados mais adiante.

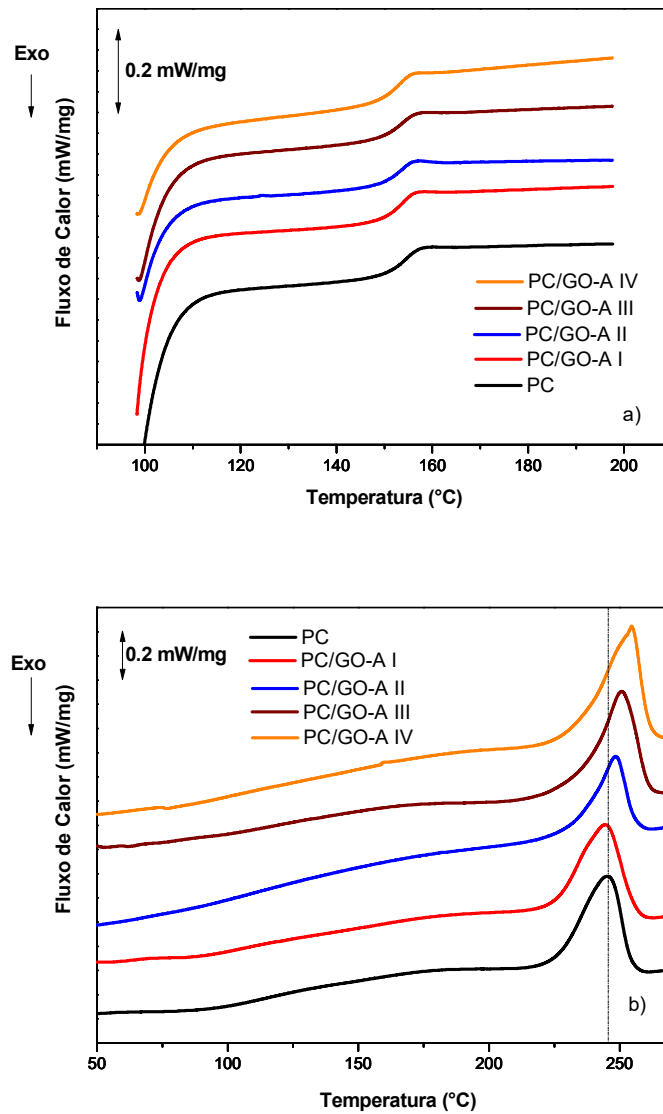


FIGURA 3. 30- Curva DSC para PC/GOA: a) T_g e b) fusão cristalina.

TABELA 3. 11- Valores termodinâmicos obtidos pelas curvas em DSC para PC/GOA.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g K)	f.a.r.
PC	$245,5 \pm 1,35$	20,64	18,8	$150,4 \pm 0,50$	0,199	0,608
PC/GO-A I	$244,5 \pm 1,25$	20,94	19,1	$150,3 \pm 0,10$	0,182	0,537
PC/GO-A II	$247,7 \pm 0,8$	16,74	15,2	$149,9 \pm 0,65$	0,127	0,356
PC/GO-A III	$251,5 \pm 0,85$	18,57	16,9	$149,9 \pm 0,45$	0,131	0,355
PC/GO-A IV	$254,5 \pm 1,25$	24,34	22,1	$149,1 \pm 0,25$	0,187	0,527

3.7- Análise Termodinâmico-Mecânica (DMTA)

Realizou-se DMTA objetivando-se relacionar as propriedades mecânicas com relaxações moleculares que estão associadas às mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares.

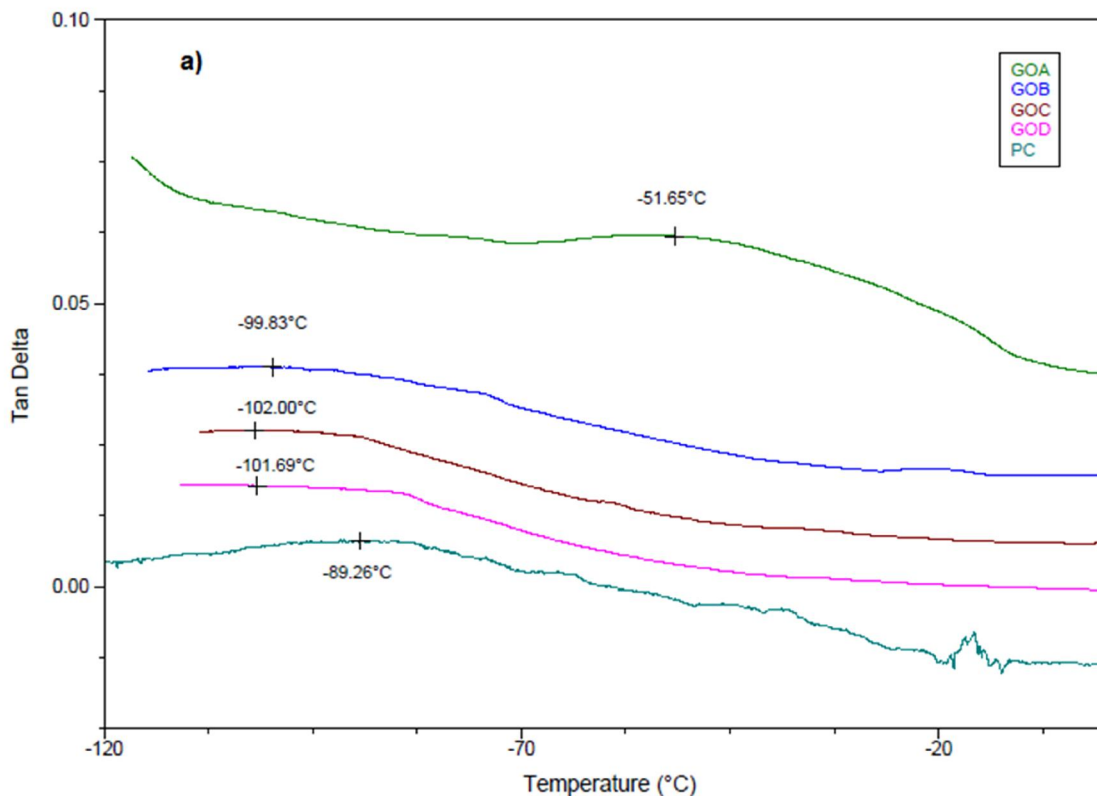
O módulo de armazenamento (E') é uma medida de energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. Assim, referente à sua resistência mecânica, quanto maior E' maior a resistência mecânica do material.

A Tabela 3.12 compila os valores de E' . Para o grupo de membranas contendo GO, houve uma oscilação nos valores de resistência mecânica. Atingindo a maior resistência para o mais baixo nível de incorporação de GO, para os demais níveis a resistência mecânica não mostrou grandes variações. O aumento da resistência mecânica para a amostra GO I é indicativo de um enrijecimento da matriz, e então um fenômeno de antiplastificação, de fato, a T_g dessa amostra foi a maior do grupo, muito embora, esta sendo uma variação baixa em relação à matriz pura, conforme dados obtidos por DSC. IONITA et al. (2014) e LEE et al. (2013) incorporaram GO em matriz de polietersulfona e observaram o mesmo efeito, um aumento na resistência mecânica do material, mas até certo nível de incorporação, 2 e 2,6% (g/g), respectivamente. Onde a redução na resistência foi por ambos justificado devido ao processo de agregação das partículas e, então, sendo indicativo da dificuldade de dispersão da partícula na matriz. CHEN et al. (2015) também observou esse efeito limite de dispersão e resistência mecânica, para compósitos poliamida/GO. Argumentam que nos baixos valores de partícula incorporada, a resistência mecânica é melhorada devida a boa dispersão e interação entre os componentes, mas com aglomeração para maiores níveis. CAO et al. (2011) verificou que a presença de GO em matriz de poli(óxido de etileno) - PEO, torna o material mais rígido devido às interações, mas ao mesmo tempo mais quebradiço. O difratograma dos compósitos não mostra um pico para GO indicando que o estado esfoliado foi obtido e, portanto a melhora na resistência mecânica do material, para os níveis de partícula utilizados, conforme autores reportam.

TABELA 3. 12– Valores de módulo de perda e temperaturas de sub transições obtidas por $\tan\delta$ e f.a.r. para PC/GO; G.

Amostras		E' (MPa) 25°C	$\tan\delta$ (T γ)	f.a.r.
Membranas PC/GO	PC DCM	1687	-89,26	0,674
	I	2619	-51,65	0,574
	II	1667	-99,83	0,556
	III	1965	-102,00	0,461
	IV	1796	-101,69	0,473
Membranas PC/G	I	1910	-98,43	0,340
	II	3694	-61,84	0,250
	III	1923	-39,79	0,539
	IV	2387	-67,73	0,340

Como exposto anteriormente, um estudo da fase amorfa local, foi inicialmente realizado com os cálculos da f.a.r., devido principalmente a pouca alteração observada na fase amorfa macromolecularmente. Para refinar as observações dadas pela DSC utilizou-se as relações entre as curvas dos módulos de armazenamento e de perda (E''), ou seja, $\tan\delta$ (Figura 3.31 a), para então, um estudo mais detalhado das alterações da fase amorfa localmente, as quais, serão úteis nas discussões nos ensaios de transporte, mais adiante.



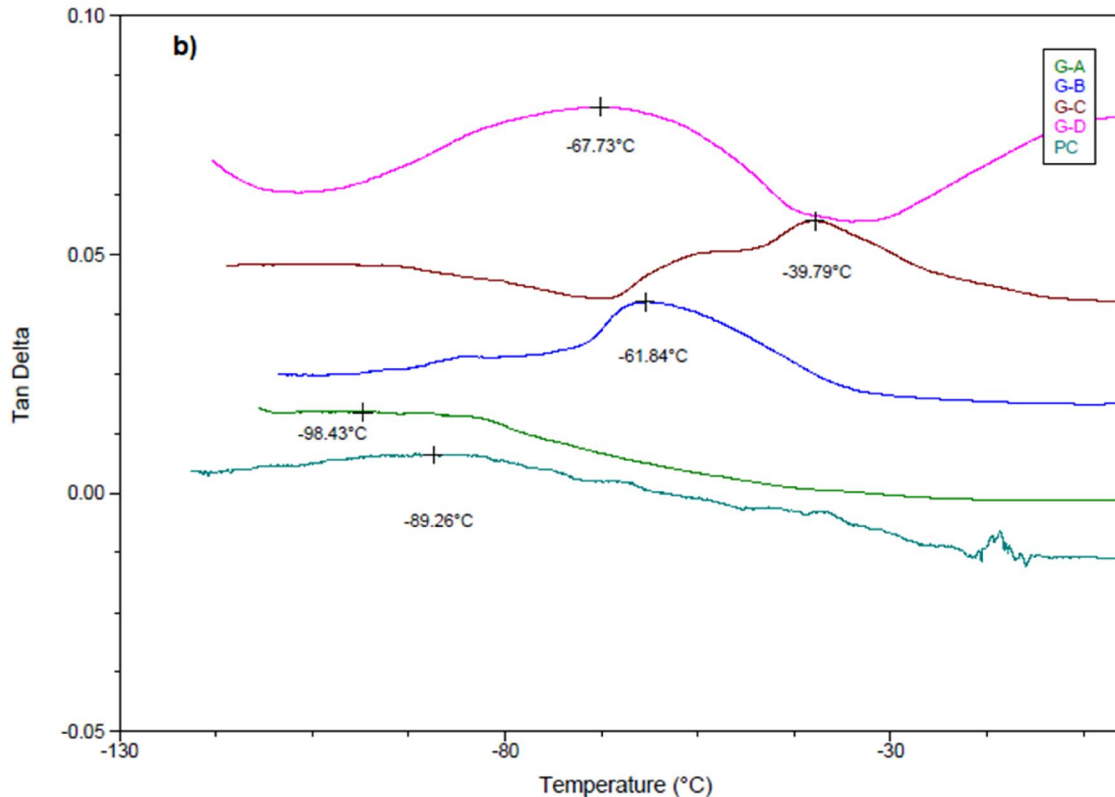


FIGURA 3. 31- Curvas $\tan\delta$ compósitos PC a) GO e b) G

Inicialmente, o módulo de perda (E'') é diretamente proporcional ao calor de dissipação por ciclo dinâmico, que é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea ou à relaxações de segmentos laterais. O módulo de perda é interessante porque é possível verificar relaxações secundárias, que ocorrem a temperaturas abaixo da T_g e, então, envolvem movimentos moleculares mais localizados, já que abaixo da T_g a mobilidade das cadeias poliméricas é mais restrita. Embora localmente, essa movimentação molecular pode ter efeito significativo sobre as propriedades macroscópicas do material polimérico, como nas propriedades mecânicas e térmicas. Essa análise torna-se ainda mais interessante, quando considera-se o polímero policarbonato. Este, por sua vez, apresenta relaxações secundárias bastante características, que confere ao material alta resistência ao impacto. De acordo com CASSU et al. (2005) isso se deve a uma relaxação secundária em torno de -90°C , denominada T_γ , que é atribuída a mudanças conformacionais do PC, envolvendo rotações de ligações de dois grupos carbonatos vizinhos, que partem de uma conformação trans-cis para trans-trans. Essa mudança de conformação

acontece pela rotação em torno da ligação C-O, com consequente inversão do grupamento fenila em torno do eixo dos carbonos (Figura 3.32). Essa movimentação, também conhecida como “flip-flop”, leva a flutuações no volume livre como consequência da translação do bisfenol A. Este evento difunde-se ao longo de toda a cadeia polimérica com sucessivas mudanças da conformação, constituindo um mecanismo de rápida dissipação de tensão e absorção de energia durante o impacto. Os mesmos autores reportam que um T β pode acontecer por volta de 80°C mas esta refere-se à tensão causada pela orientação interna dos grupos laterais ou por eventuais defeitos que ocorrem durante o empacotamento no estado vítreo.

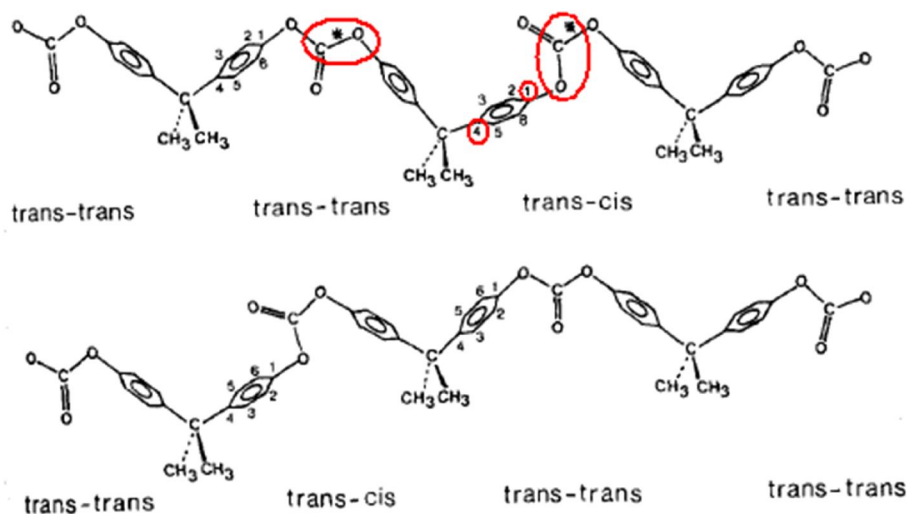


FIGURA 3. 32- Mecanismo de inversão do anel fenila após rotação da ligação C-O (Adaptado de CASSU, 2005).

A amostra PC puro mostrou a subtransição característica do polímero em aproximadamente -90°C (Tabela 3.12 e Figura 3.31 a). Para os compósitos PC/GO, apenas no menor nível de incorporação houve o aumento na T γ , indicando o enrijecimento local da fase amorfa, embora a f.a.r. evidencie um maior aumento da mobilidade local. LAROCCA et al. (2003) argumenta que plasticantes podem suprimir a transição secundária por meio de mecanismos onde estes podem ocupar os espaços livres no polímero, restringindo os movimentos moleculares responsáveis pelas sub-transições. Assim, é possível estabelecer que GO possa estar presente também nas regiões responsáveis pela mudança conformacional do

PC (Figura 3.33). Para os demais casos, houve aumento da mobilidade local, observado pela diminuição das temperaturas das subtransições, corroborando a diminuição dos valores da fração amorfa rígida. Isso é indicativo de que além das interações entre os componentes que podem aumentar a resistência mecânica, a incorporação das partículas pode criar vazios locais na matriz polimérica. Este tipo de abordagem auxilia também nas observações obtidas pela análise FTIR e Raman. De fato, por exemplo, considerando os possíveis sítios de interação GO-PC, regiões do grupo carbonato são sítios mais prováveis de interações, como por exemplo, ligação de hidrogênio (Figura 3.33). Atenta-se para esta Figura 3.33, que as partículas a base de grafeno não se encontram em escala proporcional, sendo representadas, portanto, menores que os anéis benzênicos do PC. Assim, estas objetivam apenas auxiliar no entendimento dos possíveis sítios de interação com a matriz, com caráter meramente ilustrativo, assim como, nas Figuras 3.34 e 3.35 que se encontram mais adiante.

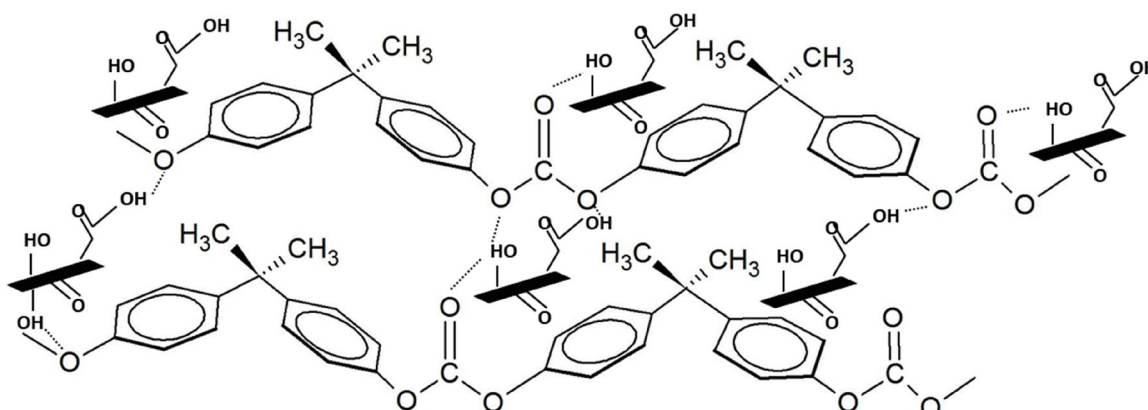


FIGURA 3. 33- GO ocupando regiões responsáveis pela sub-transição gama e interações.

Discorrendo-se, agora, sobre os resultados obtidos pelo grupo de amostras PC/G, observa-se também uma oscilação nos valores de módulo de armazenamento, porém no geral, para a maioria dos casos houve aumento da resistência mecânica e então um enrijecimento da matriz, ainda com as amostras não obtendo variações na Tg maiores que 2,7°C em relação ao PC puro.

HU et al. (2014) incorporaram GO e GO reduzido em matriz de policloreto de vinila (PVC) e verificaram aumento da resistência mecânica para os compósitos com GO mas redução com os contendo GO reduzido, essa diferença foi

justificada pela mais forte interação superficial do PVC com GO, devido a maior dispersão facilitada pelos grupamentos contendo oxigênio contrariamente ao compósito com GO reduzido, onde há a redução dos grupos oxigenados e portanto interações mais fracas com a matriz.

SONG et al. (2011) verificaram que em baixas concentrações de grafeno 0,1% em matriz de polipropileno PP, um aumento da resistência mecânica foi observada devido a dispersão homogênea das nanofolhas e também a efetiva transferência de carga da matriz para a partícula devido à forte adesão superficial. Da mesma forma que nos casos reportados aqui para GO, esses autores também verificaram um limite de incorporação para a melhora das propriedades mecânicas do material. Assim, todos os autores, reportam que existe um ponto crítico das propriedades mecânicas, isso significa que abaixo desse valor, as folhas de grafeno podem ser esfoliadas totalmente na matriz polimérica, com conseqüente reforço efetivo, mas incorporações maiores de grafeno levam a aglomeração das partículas devido às forças de Van der Waals (SONG, 2011; ZHAO, 2010; ZHANG, 2008). No entanto, neste trabalho, se houvesse aglomeração das partículas, DRX evidenciaria picos característicos no difratograma para o grafeno, fato não, observado. No entanto para a maior concentração de G, FEG evidencia a presença de pequenos aglomerados, indicando uma não homogeneidade de dispersão. Como no geral, houve aumento do módulo de armazenamento as partículas podem estar na sua maioria, esfoliadas na matriz interagindo com o PC por interações também do tipo Van der Waals nos anéis aromáticos do PC (Figura 3.34).

A curva $\tan\delta$ (Figura 3.31 b) mostrou aumento nas temperaturas da transição gama, indicando um aumento da rigidez local, exceto para G I, indicando a presença de G na região da relaxação secundária. Curiosamente, os valores de f.a.r. mostraram-se muito menor que a matriz, evento que indicaria aumento da mobilidade local. Essa contradição poderia ser explicada pelo fato de que aqui as movimentações locais são de segmentos maiores do que apenas do *flip-flop* característico, e então um deslocamento para maiores valores de temperaturas, e/ou ainda a movimentação sob a influência de aglomerados de grafeno.

Nota-se, que os perfis das curvas são bastante distintos, o aumento das T_γ pode acontecer devido a maior influência de partículas nestas regiões que dificultam ainda mais a movimentação, ou também, devido à presença de aglomerados da partícula que dificultam a mobilidade.

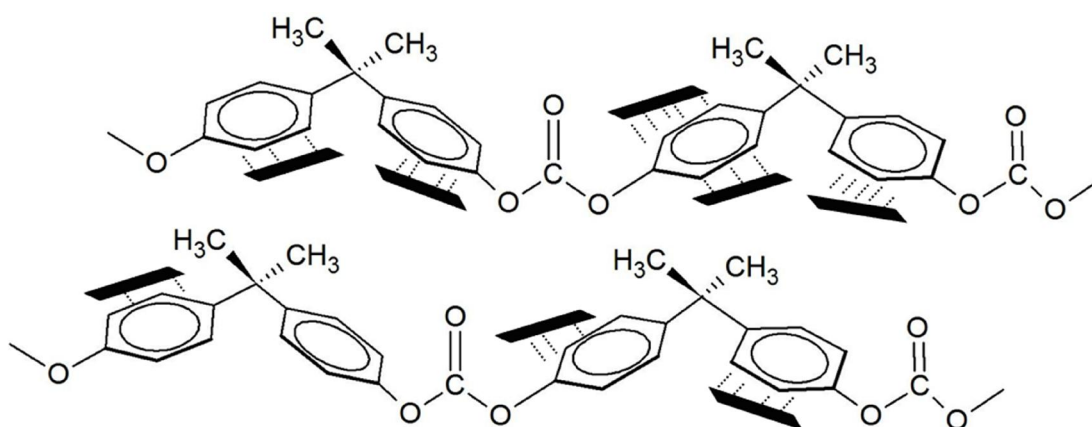


FIGURA 3. 34- G esfoliado com interações do tipo Van der Walls com a matriz.

Como comentado anteriormente na metodologia, não foi possível a realização das análises para o grupo de membranas contendo GOA pela indisponibilidade do equipamento.

Na literatura, XU et al. (2014) funcionalizou GO com APTES e incorporou em matriz de PVDF, e comparou o efeito na resistência mecânica de membrana pura, e compósitos com GO e GO funcionalizado. Observaram que as membranas contendo a partícula funcionalizada mostrou maior resistência mecânica quando comparado a matriz pura e matriz com GO, justificaram pelo efeito de impedimento estérico que os grupos silano volumosos na superfície das folhas de GO dificultam o processo de aglomeração e assim melhoram a sua dispersão com consequente aumento na resistência mecânica.

A Figura 3.35 tenta elucidar a idéia proposta pelo autor anteriormente, mostrando a influência dos grupos volumosos de APTES capazes de distanciar as partículas entre si, além de evidenciar possíveis sítos de interação com a matriz.

As imagens de FEG parecem mostrar uma melhor dispersão da partícula. O aumento da mobilidade local mostrada pela f.a.r., mas não possível de ser corroborada aqui, pode ser justificada justamente pela presença desses grupos volumosos que criam vazios locais aumentando a mobilidade. No entanto, informações a respeito do volume livre obtidos por PALS e discutidos a seguir, não mostram uma relação direta, ou seja, aumento no tamanho ou concentração de volume livre, levando ao aumento da mobilidade local, exceto para o maior caso de

incorporação. Isso pode ser justificado pela movimentação cadeia polimérica – partícula conjuntamente que levaria a deslocamentos na T_g .

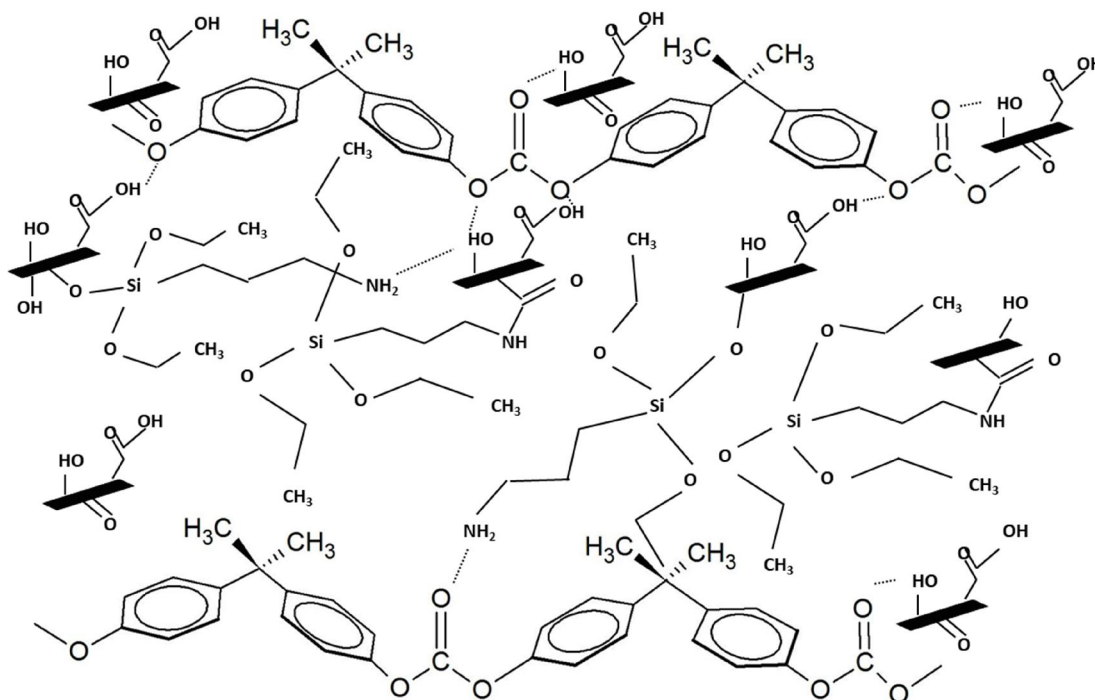


FIGURA 3. 35- GOA esfoliado com interações do tipo Van der Walls e ligação hidrogênio com a matriz e entre partículas.

No contexto de membranas como barreira seletivas e mecanismos de transporte todos os eventos que levam a alterações locais podem refletir nos mecanismos e propriedades de transportes, de forma a poder criar caminhos preferencias para determinado permeante ou, também, o oposto, dificultar a permeação. Assim, sob esse aspecto, uma avaliação local torna-se relevante e pertinente.

3.8- Espectroscopia de meia vida do pósitron (PALS)

Com objetivo de verificar o tamanho do volume livre e a caracterização microestrutural dos compósitos, utilizou-se a técnica PALS, onde um pósitron é utilizado como uma nano-sonda “*in-situ*”. A determinação das vidas médias (τ_3) e das intensidades dos pósitrons livres foram obtidas a partir da análise do espectro, tratados através do programa POSITRONFIT EXTENDED, ajustando-se para três

decaimentos exponenciais, por onde também foi possível determinar o volume livre dos compósitos, a partir do modelo do volume livre para um poço de potencial rígido esférico (NAKANISHI, 1989). Os dados estão compilados na Tabela 3.13 abaixo.

SHARMA & PUJARI (2017) reportam em sua revisão, a influência de cargas nanométricas em matriz poliméricas sob o volume livre do material. Para isso, compilam uma série de estudos envolvendo a técnica PALS. Comentam, então, que a presença da partícula pode alterar as características do volume livre de diferentes formas. As nanopartículas oferecem uma grande área superficial para interação com a matriz levando a criação de um volume livre interfásico em torno das nanopartículas, onde esse fator depende fortemente da interação entre os componentes. As nanopartículas também podem restringir fisicamente a mobilidade das cadeias, podendo esse efeito se estender por toda a cadeia polimérica, dependendo do grau de dispersão. Agregação das partículas, atuação como agentes de nucleação ou como *crosslinkers*, também podem levar às alterações nos volumes livres.

Para o grupo de amostras PC/GO verifica-se um aumento inicial nos tempos de vida média dos pósitrons corroborando o aumento do volume livre da matriz polimérica e indicando que a presença de GO é capaz de levar a um aumento no grau de desorganização da matriz. Dados obtidos por DRX mostram no geral diminuição no grau de cristalinidade do material com aumento de GO. No entanto, os valores de τ_3 e V atingem menores valores para a maior concentração de partícula, indicando que para os maiores níveis de concentração de partícula estas atingem um valor capaz de não favorecer mais a criação de volume livre e sim bloquear o volume livre criado por outras moléculas delas mesmas, através por exemplo, de grupos funcionalizados da superfície.

A intensidade relaciona-se com a concentração relativa de volumes livres, onde verifica-se também um aumento, com diminuição para os maiores níveis de incorporação, indicando novamente que a presença de GO perturba o sistema e cria maior número de volume livre. A intensidade volta a diminuir para as maiores concentrações de partícula, devido à mesma justificativa utilizada anteriormente, soma-se também a possibilidade de interações entre os componentes mais efetivas, que levaria a diminuição do grau de intensidade. Os valores das temperaturas de sub transições compiladas anteriormente no tópico DMTA e as análises de f.a.r. mostram que a presença da partícula é realmente capaz de alterar a fase amorfa

polimérica, e dessa forma o aumento de mobilidade local observado, deve-se também ao aumento, portanto, do volume livre.

TABELA 3. 13- Tempo de meia vida (τ_3) e intensidade (I_3) do pósitron, raio e volume livre (V) dos compósitos PC/GO; G e GOA.

Amostras		τ_3 (ns)	I_3 (%)	R (Å)	V (Å ³)
Membranas PC/GO	PC DCM	1,987	14,363	2,836	95,61
	I	2,036	15,247	2,881	100,2
	II	2,043	15,542	2,887	100,8
	III	2,062	17,656	2,904	102,6
	IV	1,981	14,878	2,832	95,12
Membranas PC/G	I	2,034	16,003	2,878	99,94
	II	2,040	16,558	2,884	100,57
	III	1,978	14,155	2,828	94,80
	IV	1,979	14,177	2,828	94,80
Membranas PC/GOA	PCclorof	2,015	15,072	2,862	98,26
	I	2,050	16,493	2,894	101,6
	II	2,021	12,932	2,867	98,78
	III	2,006	13,968	2,854	97,37
	IV	2,084	16,095	2,924	104,8

Para as amostra contendo grafeno, o perfil de comportamento é o mesmo que o observado para o grupo de amostras contendo GO. Isto é, parece existir um limite de partícula que leva a diminuição do tamanho do volume livre. Análises do valor de cristalinidade, DRX e DSC, mostraram que a presença de grafeno diminuiu ou impossibilitou o ordenamento da matriz polimérica. De fato, isso corrobora com os valores observados de τ_3 e I_3 para as amostras PC/G I e PC/G II. Ainda, os valores de f.a.r. corroboram os resultados. Já as mobilidades locais, sob os valores de T_γ , indicam o aumento da mobilidade para G I, mas não para G II.

Nos casos sequentes de incorporação III e IV, observou-se diminuição do volume livre e na intensidade, evidenciando que a presença da partícula, inicialmente, assim como para PC/GO, podem aumentar o volume livre, mas com o aumento da concentração da partícula, ocorre a migração dessas partículas para o volume livre inicialmente criado, indicando também interações entre as próprias partículas de grafeno. Dados de cristalinidade também indicam menor ordenamento da matriz, com diminuição do volume livre, indicando que G pode alterar a organização da matriz e bloquear ao mesmo tempo o volume criado nesses maiores níveis de incorporação, conforme comentado. A diminuição da mobilidade local, avaliadas pela T_γ , corrobora a diminuição do volume livre e da sua quantidade.

Membranas contendo GOA evidenciaram uma oscilação nos valores de tempos de meia vida e volume livre. Para as membranas GOA I e IV houve um aumento no tamanho do volume livre e na quantidade destes indicando um desordenamento da matriz, corroborando os dados obtidos por DRX, mas não pela f.a.r. Para GOA II e III houve uma redução no tamanho do volume livre em relação à matriz pura, indicando a maior presença dos grupos do APTES volumosos. Mas pelos dados de f.a.r., eles não garantem maior mobilidade local para a cadeia polimérica.

3.9- Microscopia de Força Atômica

Imagens bi e tridimensionais obtidas por AFM foram utilizadas para investigar diferenças nas topografias e contraste de fase das superfícies das membranas após o processo de incorporação das partículas. Áreas mais escuras que estão abaixo da elevação média, são vales ou poros, enquanto as áreas mais claras que estão acima são os pontos mais altos da superfície (ZINADINI, 2014). Pelas imagens topográficas bidimensionais (Figura 3.36 a) observou-se para o grupo contendo GO, um perfil menos homogêneo na tonalidade das imagens, indicando *a priori* um aumento na irregularidade da superfície na presença da partícula.

Quanto à rugosidade, verificou-se para o grupo de membranas contendo GO, um aumento pouco significativo para ambos o mais baixo e o mais alto nível de incorporação (Tabela 3.14). Um perfil topográfico tridimensional também pode ser utilizado para complementação qualitativa dos valores numéricos de rugosidade obtidos (Figura 3.36 b).

SONG et al. (2015) verificaram que membranas de GO suportadas mostraram menor rugosidade que as membranas primitivas. WU et al. (2017) também observaram redução na rugosidade da superfície de membranas com GO justificado pela agregação das partículas de GO que pode interferir no processo de difusão do solvente evitando a formação de estruturas na forma de cristas durante a inversão de fase. No entanto, ZINADINI et al. (2014) prepararam também via inversão de fase, membranas mistas de polietersulfona/GO verificaram diminuição da rugosidade da superfície da membrana na presença de GO mas até valores limites de incorporação. Para valores menores que 1% (m/m) a rugosidade diminui, devido a baixa interação eletrostática podendo as partículas serem alocadas mais facilmente na matriz, já para valores maiores de incorporação, a rugosidade

aumenta, devido a mais rápida troca de solvente durante a produção das membranas. GANESH et al. (2013) também prepararam membranas com GO via inversão de fase e também observaram que com o aumento da incorporação da partícula, maior a rugosidade da superfície, justificado também pela mais rápida troca de solvente e não-solvente devido a influência da natureza hidrofílica da partícula capaz de formar esferas ou nódulos do polímero, aumentando assim, a rugosidade, porém, os níveis de partículas incorporado foi menor que 1%, 0,2% (g/g). Conforme reportado acima, não há uma concordância a respeito da influência na rugosidade da superfície das membranas. Pela literatura destaca-se o preparo de membranas via inversão de fase com consequente estudo em AFM, aqui o processo de formação do filme procedeu-se via *casting*. Assim, acredita-se que a presença de GO deixou a membrana mais hidrofóbica (corroborada medidas de inchamento e ângulo de contato) e então com menor afinidade com o solvente, com consequente evaporação mais rápida do solvente durante a formação do filme causando aumento na rugosidade da superfície. Outro efeito a ser considerado é o obstáculo que a partícula pode trazer no processo de difusão do solvente em diferentes regiões da membrana, e então aumento da rugosidade da superfície, comentado posteriormente.

Esse efeito da rugosidade da superfície reflete nas medidas de ângulo de contato. O aumento da rugosidade da superfície diminui a molhabilidade das gotas, de fato, para as gotas de água, houve aumento das medidas de ângulo de contato para as membranas PC/GO I e IV. BHADRA et al. (2016) verificaram, mesmo em pequenas quantidades de GO, um aumento na rugosidade com alterações no perfil hidrofílico da superfície.

TABELA 3. 14- Compilação dos valores de rugosidade das superfícies para compósitos PC/GO, G e GOA.

Amostra	Rugosidade média		Ângulo de contato	
		(nm)*	água (°)	
PC/GO	PC/DCM	41,63	91,2	
	I	47,38	98,5	
	IV	42,88	98,1	
PC/G	I	55,61	106,9	
	IV	60,01	103,1	
PC/GOA	PC/clorofórmio	39,43	98,7	
	I	35,00	99,2	
	IV	49,74	96,0	

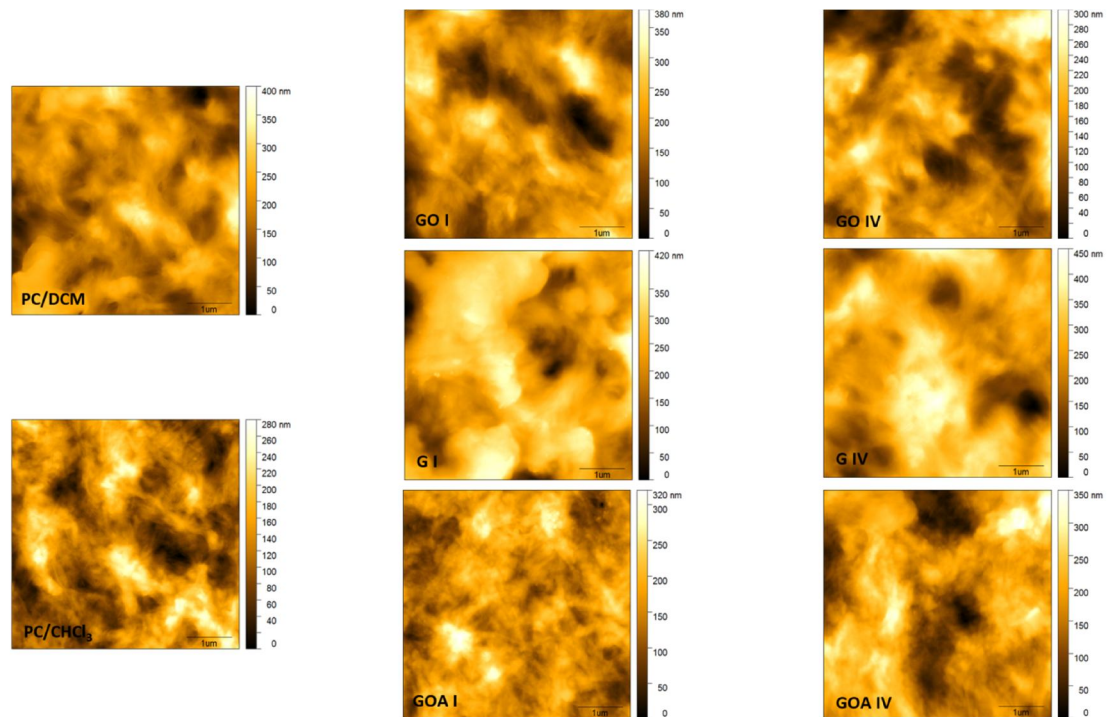
*área de varredura: 5 x 5 μm^2

AFM também é uma análise útil no fornecimento de imagens espaciais capazes de diferenciar através de contraste de fase sistemas de diferentes composições, são as imagens de contraste de fase. As mudanças de contraste de fase relacionam-se com a energia dissipada pela oscilação da sonda na amostra. Assim, qualquer diferença no módulo elástico, viscoelasticidade e adesão, por exemplo, podem resultar em um contraste no comportamento da fase. Nas imagens de contraste de fase, regiões mais claras tendem a ser mais rígidas (HU, 2004). Assim as regiões mais claras correspondem à fase mais cristalina do compósito e as mais escuras, a fase amorfa. As imagens por contraste de fase (Figura 3.36 c) também mostram uma diferença da morfologia da superfície na presença de GO. Na ausência da partícula uma superfície mais lisa comparada aos compósitos, sendo mais um indicativo da influência da partícula na formação do filme durante a evaporação e escape do solvente. Além disso, durante o preparo das membranas, a orientação das cadeias poliméricas dada pela utilização do extensor pode ser dificultada na presença das partículas acarretando por si só no aumento da irregularidade da superfície, como no aumento da velocidade do escape do vapor do solvente levando a uma superfície mais rugosa.

De fato, ZHANG et al. (2017) incorporaram GO em matriz de poliamida e verificaram aumento na rugosidade e justificaram pela interação entre carga e matriz do tipo ligação hidrogênio que pode contribuir para o maior empacotamento

das cadeias poliméricas. Essa observação, para este trabalho, talvez não seja tão interessante, visto que o volume livre tende a aumentar até certo limite de concentração como mostrou PALS. Porém, também reportam que a orientação das nanopartículas podem influenciar na rugosidade da superfície devido a alteração nas taxas de velocidade de difusão do solvente.

No que se refere à presença da partícula, como visto pelas imagens de MEV-FEG a visualização de partículas é mais facilitada através da face que ficou exposta ao vidro durante a formação do filme do que a face exposta ao ar, que foi usada neste ensaio. Além disso, devido defeitos na superfície exposta ao ar, MEV corrobora a característica mais irregular da superfície visualizada aqui.



a)

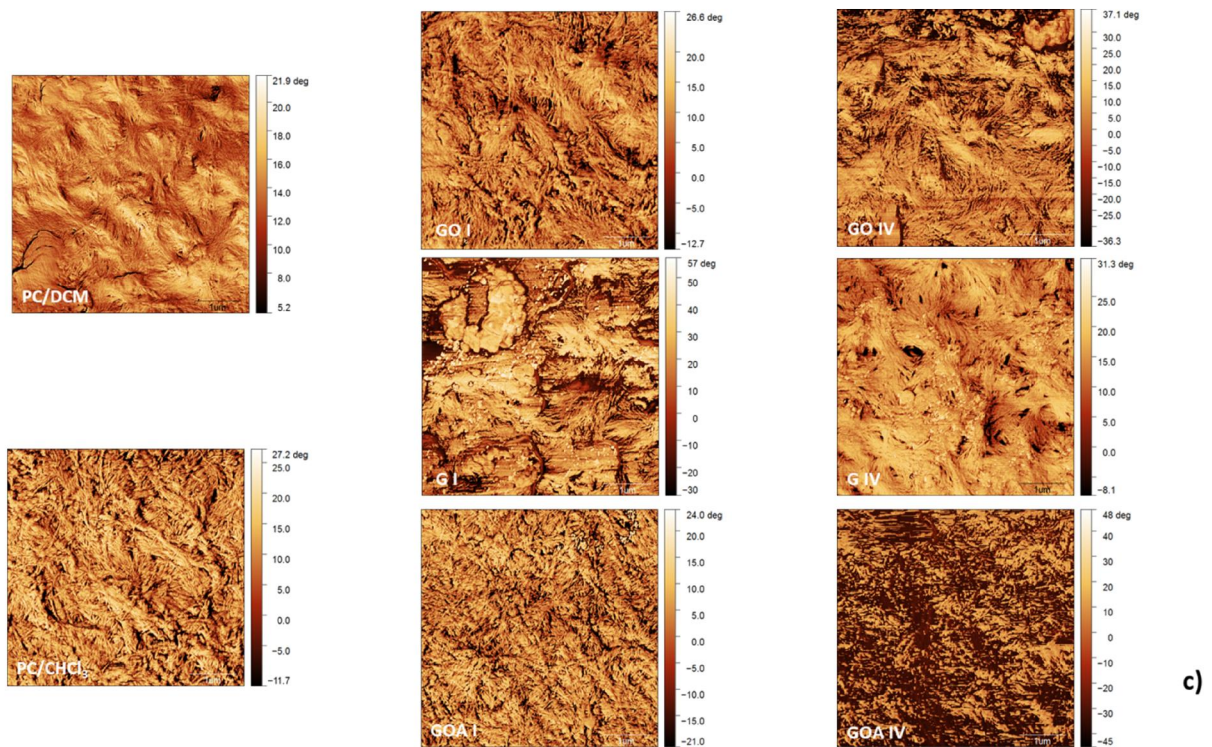
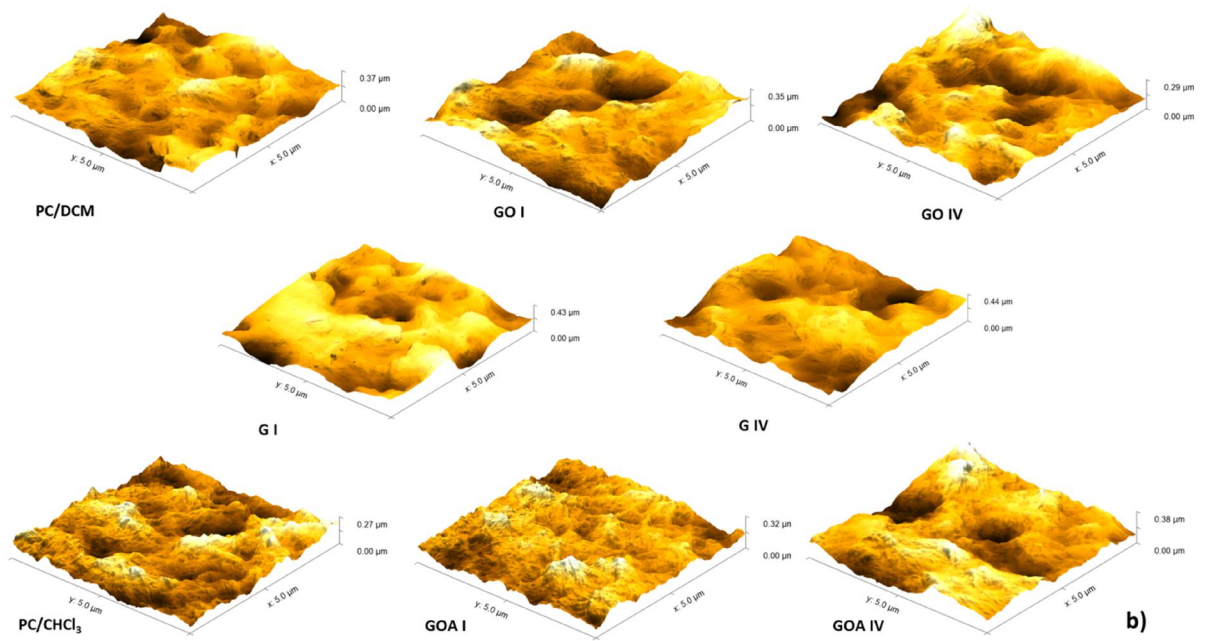


FIGURA 3. 36- Compilação das imagens por AFM a) topografia bidimensional; b) topografia tridimensional; c) contraste de fase.

Para o grupo de membranas contendo G, a rugosidade aumenta mais significativamente quando comparada a matriz pura, para ambos os casos de concentração de partícula, com maior rugosidade para o maior nível. Da mesma forma que no caso anterior, a partícula pode alterar a taxa de escape do solvente durante a formação do filme, ocasionando defeitos na superfície no material. Esse evento pode acontecer de forma mais significativa devido ao maior efeito barreira da natureza bidimensional da partícula, além de um possível menor empacotamento das cadeias poliméricas, conforme mostrou DRX. As imagens bi e tridimensionais das topografias (Figura 3.36) parecem mostrar defeitos mais intensos na superfície do material após a incorporação. Medidas de ângulo de contato revelaram maior hidrofobicidade da superfície, e como comentou-se, além da natureza da partícula e polímero, a menor molhabilidade das gotas de água pode acontecer também devido a rugosidade da superfície da membrana. As imagens de contraste de fase (Figura 3.36 c), por sua vez, mostram diversos pontos mais claros, considerando-se que os graus de cristalinidades das amostras são bem baixos, conforme DRX e DSC, essas regiões podem estar indicando a presença da partícula aglomerada incorporada na matriz de PC, conforme também evidenciou FEG.

As amostras contendo GOA evidenciaram para o menor nível de incorporação uma sutil diminuição da rugosidade, seguida de um aumento da rugosidade mais significativa para GOA IV onde as irregularidades na superfície parecem serem mais intensas (Figuras 3.36 a-b). A presença de grupos mais volumosos do APTES pode ou dificultar a difusão do solvente durante a formação do filme levando a uma superfície mais lisa ou ainda dificultar a organização das cadeias poliméricas e também acarretar num aumento do volume livre levando a um escape de solvente mais rápido e então no aumento da irregularidade da superfície, justificando assim, as diferenças encontradas entre as menores e maiores concentrações de GOA.

As imagens de contraste de fase (Figura 3.36 c) mostram morfologias bastante diferentes com a incorporação de GOA, sendo mais um indicativo do processo de formação do filme com uma aparente maior desordem para o GOA IV. Interessantemente esses resultados não corroboram as medidas de ângulo de contato, indicando que a rugosidade não é fator majoritário para maior ou menor hidrofobicidade da superfície, embora possa estar sim correlacionado, conforme os dois outros grupos de amostras. Outro aspecto importante, é que algum efeito na

hidrofobicidade seja dada em função de maiores dimensões de rugosidade, ou seja, uma escala de não nanorugosidade mas sim microrugosidade ou ainda maior.

Sob o aspecto da influência da superfície de membranas nas propriedades de transporte, as características da superfície como rugosidade são importantes no desempenho dos processos de filtração e na ação do *fouling*. O aumento da rugosidade da superfície pode aumentar sítios de interação ou aprisionamento de agentes causadores de *fouling* (HEGAB, 2017). Maiores detalhes dessa questão estão abordados no tópico sobre a avaliação *anti-fouling*.

3.10- Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo

As imagens obtidas por MEV-FEG para os partículas mostraram para o GO (Figura 3.37 a–b) uma morfologia no formato de folhas largas e onduladas (ZARRIN, 2011) e podendo encontrar-se em diferentes orientações em relação a um mesmo plano. Além disso, é possível verificar a espessura nanométrica das folhas do GO. As imagens para grafeno (Figura 3.37 c-d) também mostram morfologia de folhas, porém menores e menos uniformes do que as do GO além da presença de aglomerados, indicando que a presença de grupos oxigenados na folha de grafeno pode aumentar a distância entre essas folhas dificultando o processo de agregação como já comentado neste trabalho. Não foi possível a obtenção das imagens com GOA, devido indisponibilidade do equipamento, porém de acordo com WAN et al. (2014) pouca alteração é percebida na morfologia da partícula após a funcionalização com silano.

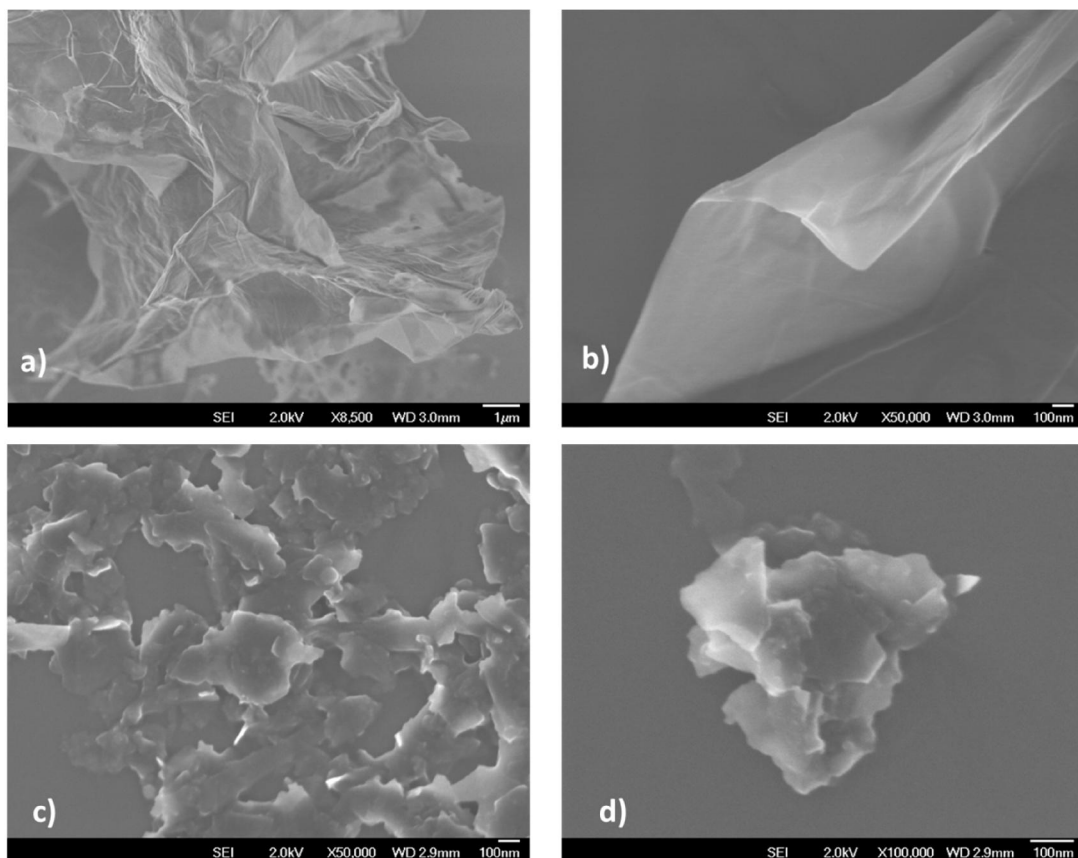


FIGURA 3. 37- MEV-FEG das partículas **a-b)** GO e **c-d)** G.

A análise morfológica da membrana pura de PC mostrou a existência de pequenos defeitos superficiais característico da própria metodologia de preparo das membranas, devido a evaporação mais rápida de solvente, formando um micro efeito de “casca de laranja” mais facilmente visualizados na face da membrana que ficou exposta à atmosfera saturada de solvente (chamada “face ar”). Além disso, as possibilidades da não total solubilidade do PC no período de preparo das soluções e da presença de algum contaminante não são descartadas (Figura 3.38 a). A face em contato com o vidro (Figura 3.38 b) evidenciou uma série de pequenos defeitos na sua superfície, ou poros superficiais devido a um possível tensão superficial do solvente com a superfície do vidro, dificultando a evaporação, onde estes pequenos poros estão preenchidos pelo próprio polímero, sendo um indicativo de obtenção de uma membrana densa, assim como mostrou a técnica de PALS. Já a amostra da fratura (Figura 3.38 c) mostra uma espessura da membrana em torno de 40 μ m estando de acordo com o método de preparo, além disso, é possível verificar uma série de pequenas partículas, assim como já comentado, mas que obviamente não se referem a nenhuma carga de grafeno incorporada. A obtenção das fraturas foi

difícil, como elucidada a metodologia, isso também torna a fratura mais irregular para análise.

Antecipando-se, a matriz sofreu incorporação de todos os diferentes tipos de partícula sendo mais bem visualizadas para as superfícies que ficaram em contato com o vidro, como será evidenciado pela Figura 3.38. Lembrando-se também que apenas as amostras PC/GO IV; PC/G IV e PC/GOA II foram caracterizadas pela técnica, pois foram as com maior potencial de aplicação como barreira ao sal.

Iniciando-se com a membrana PC/GO IV as imagens de superfície (Figura 3.38 d-f) mostrou irregularidade na superfície exposta ao ar/solvente sendo de difícil identificação a presença das cargas assim como sua dispersão, somando-se ainda o fato da própria matriz pura apresentar alguns aglomerados (como tratam-se de polímero e cargas a base de carbono, a diferenciação partícula-polímero e mapeamento por EDS não é interessante). Porém na face vidro, é possível identificar a presença de folhas grandes de GO. A Figura 3.38 f) mostra uma possível dificuldade de compatibilidade com a matriz, isso realmente corrobora a diminuição da resistência mecânica entre os compósitos e da dificuldade de dispersão verificada experimentalmente. As amostras das fraturas também evidenciaram a presença de GO que pode encontrar-se de diferentes formas como folhas enroladas (Figura 3.38 g) ou dispersas e aglomeradas (Figura 3.38 h). ZHANG et al. (2017) visualizaram aglomerações de GO já em 0,07% em poliamida. A Figura 3.38 i) também da fratura mostra um maior série de defeitos na matriz, isso corrobora as informação à respeito de um valor de concentração limite para obtenção de melhores propriedades do compósito.

Para a membrana PC/G IV a superfície ar é também bem mais heterogênea (Figura 3.38 j) que a face vidro (Figura 3.38 k) onde também é possível identificar a presença da partícula, assim como no caso anterior. Aparentemente mostra-se uma maior compatibilização com a matriz, corroborando os dados de DMTA. Porém também é possível identificar maior número de diferentes tamanhos de aglomerados, e nem sempre no formato de folhas, assim como também mostra a fratura (Figura 3.38 l). BASTIUREA et al. (2015) encontraram aglomeração da partícula em concentrações também baixas, 0,01%, em matriz de poliéster.

Para a última amostra PC/GOA II, a identificação das partículas foram mais dificultadas, devido a menor concentração de GOA em comparação com os

outros casos, com isso, nas análises de superfície verificou-se que a face ar (Figura 3.38 m) assemelha-se mais à membrana pura, porém é possível identificar a presença de folhas de GO silanizados tanto pela face vidro quanto pela fratura (Figura 3.38 n-o). WAN et al. (2014) verificou que a funcionalização com silanos no GO melhorou a dispersão e afinidade do GO em matriz de epóxi. Aqui, também parece haver maior afinidade após a funcionalização, porém os níveis de incorporação não são os mesmos comparando-se com WAN (2014) e com as membranas PC/GO e G IV.

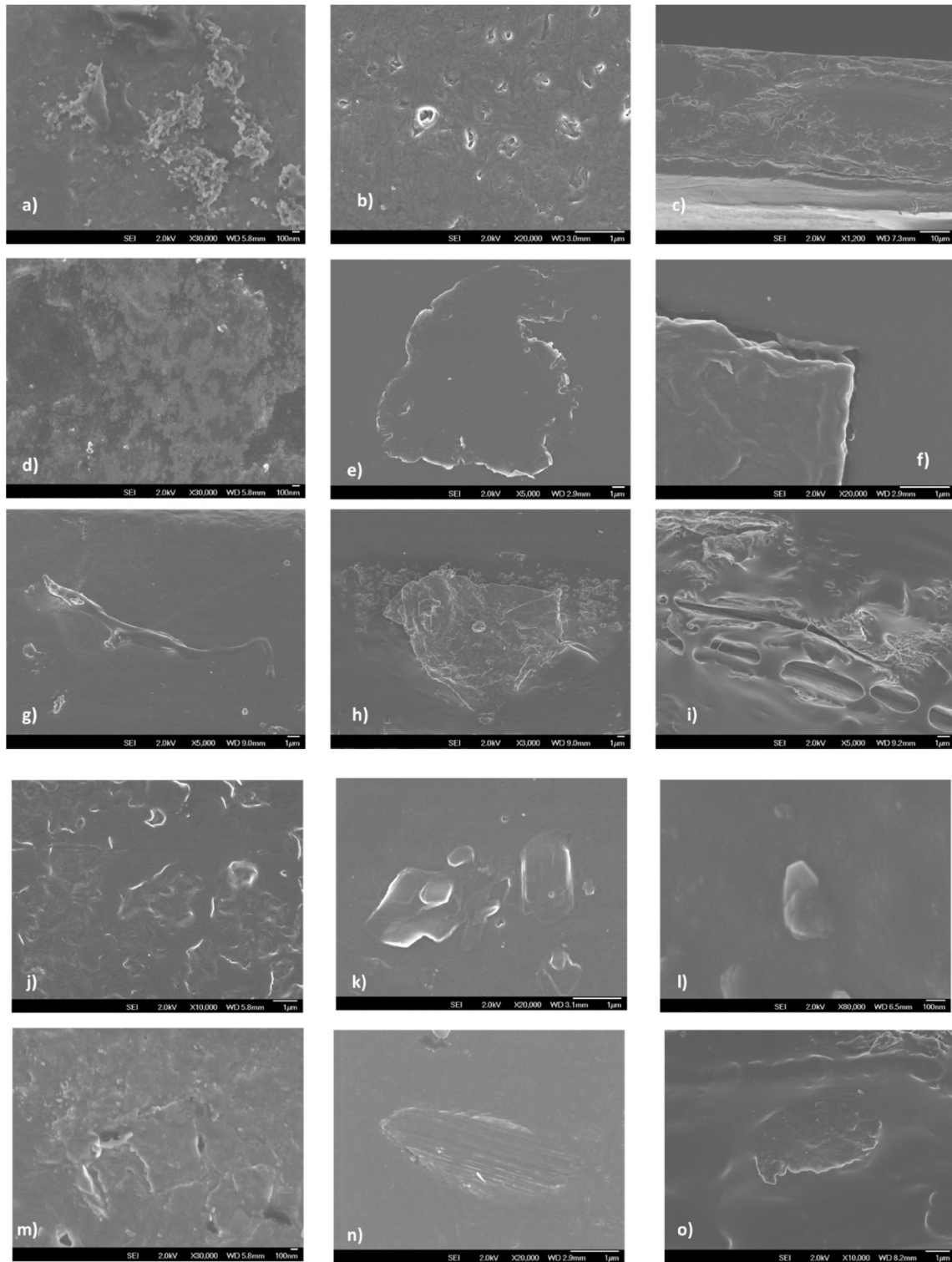


FIGURA 3. 38- MEV-FEG partículas: *PC puro*: **a)** face ar; **b)** face vidro; **c)** fratura. *PC/GO IV*: **d)** face ar; **e - f)** face vidro; **g - i)** fratura. *PC/G IV*: **j)** face ar; **k)** face vidro; **l)** fratura e *PC/GOA II*: **m)** face ar; **n)** face vidro; **o)** fratura.

3.11- Ângulo de Contato

Membranas PC/GO

Ângulo de Contato da Água

A Tabela 3.15 compila os valores de ângulo de contato observados. Sabe-se que quanto menor o ângulo de contato da gota de água maior é a hidrofiliabilidade (ZHAO, 2013). Os mesmos autores incorporaram GO em fluoreto de poli(vinilideno) e verificaram redução nos valores de ângulo de contato justificado pelo aumento de grupos –OH na superfície aumentando a hidrofiliabilidade. O mesmo comportamento foi observado por GANESH (2013) com a incorporação de GO em polisulfona obtidos via inversão de fase, e justificaram o aumento da hidrofiliabilidade pela migração das partículas para a superfície da membrana durante o preparo. ETMIMI et al. (2013) não observaram variações com os níveis de GO incorporado em poli(estireno-co-butilacrilato), mas também justificaram pela migração de GO à superfície durante o preparo da amostra, argumentando que boa parte de GO migra à superfície deixando-a com o mesmo perfil para todos os níveis de incorporação. A redução da hidrofiliabilidade aqui é justificada pela interação entre os grupos funcionais do PC e do GO, diminuindo os sítios de interação possíveis com água por ligações hidrogênio. Essas informações corroboram os dados obtidos no ensaio de inchamento de água, pois houve redução no nível de inchamento na presença de GO e também será importante nos ensaios de avaliação de *fouling*.

Ângulo de Contato das Soluções Salinas 0,5 e 3,5%

Com o intuito de simular situações de dessalinização de água, também realizou-se essas medidas. Para os casos das soluções salinas, houve aumento no ângulo de contato para PC puro, comparando-se com água, sendo indicativo de que a interação entre superfície e a gota de sal é menor para ambos os 0,5 e 3,5% casos. A diminuição da atividade da água diminui a interação com a superfície do PC puro. Moléculas de água solvatam preferencialmente os íons do que interagem com a matriz pura, além disso, a interação íons-polímero não é suficiente para aumentar a molhabilidade das gotas de sal. Com a incorporação de GO houve diminuição nos ângulos de contato para 0,5% e aumento para 3,5%, comparando-se com a matriz pura, indicando que a maior presença de sal, leva a um aumento de atração entre as cargas dos íons e GO, devido à redução da atividade da água.

Comparando-se os valores absolutos dos ângulos de contato da água e sais para os casos de incorporação, verifica-se que interação água superfície PC/GO é maior que as interações com sal, indicando que também existe interação entre os íons da solução salina e a presença de GO, porém não maior que com a água deionizada.

Ângulo de Contato das Soluções Aquosas de Substâncias Húmicas

Para futura avaliação sobre o *fouling* também realizou-se este ensaio. Observou-se que o ângulo da gota da solução com substância húmica tem sutil diferença até a amostra PC/GO II com uma mudança mais significativa para os maiores níveis de incorporação (III e IV) comparando-se com a amostra pura e as demais desse grupo. O aumento no ângulo de contato indica menor molhabilidade e, portanto menor interação entre a gota e a superfície da membrana. Como visto na introdução deste trabalho, as substâncias húmicas constituem-se de matéria orgânica natural e compõem uma série de compostos onde a solubilidade destes dependem do pH do meio. Caracterizados também pelos grupos funcionais polares, majoritariamente, ácidos carboxílicos, álcoois fenólicos e carbonilas. FAN et al. (2001) realizou um estudo sobre a influência das características das substâncias orgânicas naturais no *fouling* para membranas hidrofóbicas de PVDF na microfiltração e evidenciou que tanto as grandes moléculas que constituem a fração hidrofóbica e ácidos hidrofóbicos (devido sua alta aromaticidade) são responsáveis pela queda no fluxo durante o processo de filtração e que membranas hidrofóbicas são mais susceptíveis ao *fouling* do que as membranas mais hidrofílicas.

Quando faz-se uma análise isolada dessas gotas, a presença de GO diminui a interação das gotas com a superfície da membrana. Os maiores teores da partícula levam a uma diminuição da interação entre os componentes neutros hidrofílicos das substâncias húmicas pela diminuição de sítios de interação com o polímero e partícula, assim como acontece para os demais casos. Ou seja, concluir-se-ia precocemente que as membranas apresentam uma superfície favorável a evitar a formação de *fouling*, No entanto, a diferença, é que aqui a solução aquosa de substancia húmicas ainda mostra-se com maior afinidade com a superfície que as soluções salinas e água pura. Essa maior afinidade é revelada também no ensaio de determinação do índice de *fouling*.

TABELA 3. 15- Valores de Ângulo de Contato (°) para as membranas PC/GO.

Amostra	Ângulo de Contato (°)			
	Água	0,5% NaCl	3,5% NaCl	Húmicas
PC	91,2 ± 3,0	105,5 ± 4,6	96,5 ± 4,7	86,0 ± 2,1
PC/GO I	98,5 ± 1,6	103,7 ± 5,6	101,5 ± 3,3	86,7 ± 1,7
PC/GO II	99,8 ± 4,3	99,7 ± 3,7	101,4 ± 4,1	87,5 ± 2,2
PC/GO III	101,4 ± 1,5	98,9 ± 0,6	99,6 ± 3,7	91,4 ± 4,2
PC/GO IV	98,1 ± 6,8	101,6 ± 1,02	102,6 ± 3,1	89,2 ± 1,8

Análise Comparativa dos Ângulos de Contato Obtidos para todas as gotas

Embora o grupo PC/GO tenha se mostrado com menos afinidade frente às gotas de água e soluções salinas, visto pelo aumento do ângulo de contato; frente às substâncias húmicas, as superfícies das membranas mostraram-se com maior afinidade, visto a maior molhabilidade. Essa observação é resultado da diferença de atividade da água para as soluções salinas e húmicas. De modo geral, comparando-se com as gotas de água pura, a molhabilidade das soluções salinas diminui devido à diminuição da atividade da água como já comentado. A molhabilidade da solução aquosa com substância húmicas aumenta devido também à presença de interações dos componentes neutros hidrofílicos das substâncias húmicas com a superfície.

Membranas PC/G

Ângulo de Contato da água

Os resultados (Tabela 3.16) obtidos para o ângulo de contato de gotas de água sobre a superfície da membrana revelaram diminuição da hidroflicidade, com o aumento do ângulo de contato. Observa-se para alguns casos um valor de desvio considerável, justificado pela não homogeneidade de distribuição das partículas e rugosidade. A presença de partículas de grafeno no material, com o seu caráter hidrofóbico, resultou na diminuição da hidroflicidade do material, resultados corroboram os dos ensaios de inchamento em água e transporte de vapor de água. TAHERIAN (2013) com auxílio de um simulador de dinâmica molecular determinou o ângulo de contato de água em grafeno de camada única, onde valores entre 95-100°

devem ser esperados e que tais valores são independentes do número de camadas do grafeno, indicando o caráter hidrofóbico do material.

Ângulo de Contato das Soluções Salinas 0,5 e 3,5%

A interação entre as gotas da solução salina e a superfície da membrana é diminuída na presença de grafeno. Da mesma forma que para o caso das membranas com GO, aqui moléculas de água solvatam preferencialmente os íons, e a interação eletrostática entre íons-polímero, não é suficiente para que a molhabilidade da solução salina aumente. Quando compara-se os resultados entre 0,5 e 3,5% da solução salina, verifica-se novamente que a redução na atividade da água faz com que a interação íons-superfície na presença de grafeno seja maior.

Ângulo de Contato das Soluções Aquosas de Substâncias Húmicas

As medidas de ângulo de contato das soluções aquosas de substâncias húmicas mostraram menor afinidade das gotas com a superfície com a incorporação de grafeno, sendo favorável contra o processo de incrustações. No entanto, a interação das gotas com a membrana é maior na presença da fração húmica do que com as gotas de água deionizada e as gotas das soluções salinas. A menor exposição de grupamentos polares do polímero, devido à presença de grafeno, para interagir com a água e com as substâncias húmicas com grupamentos hidrofílicos dificultam a molhabilidade das gotas. Embora essa parte solúvel das substâncias húmicas seja formada por numerosos grupamentos polares, estes estão ligados a uma grande estrutura hidrofóbica e aromática que pode atuar favorecendo até certo ponto a molhabilidade sobre a superfície da membrana também hidrofóbica, justificando a maior interação em relação às demais gotas.

TABELA 3. 16- Valores de Ângulo de Contato (°) para as membranas PC/G.

Amostra	Ângulo de Contato (°)			
	Água	0,5% NaCl	3,5% NaCl	Húmicas
PC	91,2 ± 3,0	105,5 ± 4,6	96,5 ± 4,7	86,0 ± 2,1
PC/G I	106,9 ± 8,6	115,5 ± 10,7	103,3 ± 5,3	91,6 ± 2,3
PC/G II	104,4 ± 3,1	104,8 ± 6,8	103,6 ± 5,8	93,1 ± 2,5
PC/G III	99,4 ± 3,0	123,9 ± 11,4	105,0 ± 4,0	93,3 ± 1,8
PC/G IV	103,1 ± 4,8	121,9 ± 14,1	105,9 ± 5,7	92,2 ± 1,7

Análise Comparativa dos Ângulos de Contato Obtidos para todas as gotas

Para todas as soluções utilizadas nas medidas de ângulo de contato houve diminuição da afinidade com a superfície das membranas que tiveram processo de incorporação de grafeno. A diminuição de sítios ativos polares para as interações com as gotas justificam o observado. Notou-se que para a amostra de PC puro as interações com as soluções salinas são dificultadas pela diminuição da atividade da água que solvata os íons do sal. Como as gotas das substâncias húmicas são formadas também por estruturas apolares, pode ter facilitado essa interação, como também já comentado. Os maiores desvios encontrados devem-se possivelmente além da distribuição não homogênea das partículas, à rugosidade da superfície, como também foi evidenciado pela análise em AFM.

Membranas PC/GOA

Ângulo de Contato da Água

A silanização da superfície do óxido de grafeno mostrou maior molhabilidade das gotas de água na superfície da membrana comparada à amostra pura (Tabela 3.17). Esse fator indicaria maior afinidade entre água e superfície, no entanto nos ensaios de inchamento estático em água verificou-se diminuição na capacidade sortiva da membrana, esse efeito não corrobora a informação obtida aqui. A justificativa para a baixa absorção foi dada pelas possíveis interações entre partícula e polímero que diminui os possíveis sítios disponíveis de interação para a água, tanto do polímero quanto os da partícula. Aqui a hipótese é que a afinidade com a superfície, embora, realizada em diferentes regiões da membrana, é uma análise pontual onde os grupos da partícula podem estar disponíveis nessas regiões.

Contraditoriamente, CHIONG et al. (2017) incorporaram 0,4% de GOA em membranas de polímero fluorado, fluoreto de polivinilideno (PVDF) e observaram diminuição na molhabilidade devido a baixa energia superficial dos grupo funcionais de APTES que podem dificultar a penetração de moléculas de água e somando-se também as alterações na morfologia da membrana na presença de GOA. Também relataram que a condensação dos grupos silanóis pode formar uma rede mais hidrofóbica entre eles na superfície. Possivelmente uma rede hidrofóbica na superfície pela condensação entre os grupos silanóis não aconteceu nesse caso,

devido ao baixo teor de carga incorporado e pelos possíveis dois tipos de ligações entre matriz e polímero como comentado pelo FTIR.

Ângulo de Contato das Soluções Salinas 0,5 e 3,5%

Paras as gotas de 0,5% sal no geral houve uma ligeira diminuição no ângulo de contato, exceto para a maior concentração de GO-A IV. Neste caso, também houve aumento da afinidade da gota pela superfície, o ligeiro aumento para ultimo caso justifica-se pela possível aglomeração das partículas que além de diminuir seus sítios de interação para com a gota, também influenciam na disponibilidade de grupos de interação com o polímero. Verifica-se também o aumento no fluxo de sal a 0,5% indicativo que corrobora esses resultados, muito embora, essa relação, apenas considerando a afinidade da superfície com o permeante em membranas densas, para justificar os valores de fluxo, não se faz completa.

Nota-se que para a solução 3,5% de sal, a afinidade com a superfície diminui, dessa forma, a interação água-íons prevalece à afinidade que esta gota teria com a superfície.

Ângulo de Contato das Soluções Aquosas de Substâncias Húmicas

Para as gotas contendo substâncias húmicas, no geral, houve uma diminuição da afinidade da superfície com a gota. Indicando que a superfície da membrana é resistente a um eventual processo de *fouling*. De fato, foi observado o aumento no fluxo de sal (ver ensaio de *fouling*), quando da exposição da membrana à substância húmica.

TABELA 3. 17- Valores de Ângulo de Contato (°) para as membranas PC/GOA.

Amostra	Ângulo de Contato (°)			
	Água	0,5% NaCl	3,5% NaCl	Humicas
PC	98,7 ± 5,1	96,4 ± 1,8	95,2 ± 1,8	93,6 ± 0,9
PC/GOA I	99,2 ± 5,9	94,4 ± 2,1	96,9 ± 4,6	94,6 ± 4,6
PC/GOA II	93,3 ± 1,5	93,6 ± 1,9	95,5 ± 1,7	96,1 ± 3,4
PC/GOA III	89,0 ± 3,1	95,7 ± 1,9	98,6 ± 4,3	98,5 ± 3,8
PC/GOA IV	96,0 ± 1,9	99,2 ± 5,2	97,3 ± 2,5	94,2 ± 3,0

Análise Comparativa dos Ângulos de Contato Obtidos para todas as gotas

A presença de GOA mostrou variações nos valores de ângulo de contato, entre os tipos de gotas, de difícil análise conclusiva. Para gotas de água e 0,5% NaCl maior afinidade com a superfície foi observado, para 3,5% NaCl e substâncias húmicas menor molhabilidade verificada. Um mecanismo multifatorial está envolvido nos resultados, possíveis mecanismos de reação entre matriz e partícula, distribuição destas, maior presença ou não de grupos funcionais originários do GO podem permitir diferentes grupos para a interação com as gotas da superfície, observa-se que menores atividades de água parecem dificultar a afinidade com a superfície para este grupo de membranas.

3.12- Ensaio de Transporte

3.12.1- Transporte de Vapor de Água (WVT)

Considerando que o mecanismo de permeação em membranas densas acontece por sorção-difusão, a capacidade de solubilidade do penetrante na superfície da membrana e sua mobilidade (difusividade) através da membrana são os dois parâmetros fundamentais para o entendimento dos resultados.

Iniciando-se com a análise das membranas PC/GO, os resultados de permeação ao vapor de água (Tabela 3.18) e (Figura 3.39) mostraram alguma variação. De um modo geral, quanto maior o nível de incorporação maior o fluxo de vapor de água através da membrana, logo, espera-se que o caráter hidrofílico das superfícies das membranas tenha aumentado (será descartada a hipótese no ensaio de inchamento em água) com a incorporação, facilitando a solubilidade do vapor de água e que a incorporação de GO tenha afetado a mobilidade da fase amorfa.

TABELA 3. 18- Valores de Fluxo médio de Vapor de Água para Membranas PC/GO; G e GOA.

Amostras		J (g / dia m ²)
Membranas PC/GO	PC DCM	41,105 ± 6,395
	I	41,356 ± 6,885
	II	54,105 ± 14,905
	III	51,933 ± 11,605
	IV	54,076 ± 20,84
Membranas PC/G	PC/DCM	41,105 ± 6,395
	I	46,126 ± 3,944
	II	30,166 ± 2,144
	III	43,971 ± 9,221
	IV	41,931 ± 6,323
Membranas PC/GOA	PC/clorof	29,273 ± 2,221
	I	21,940 ± 2,345
	II	73,020 ± 30,72
	III	103,14 ± 24,46
	IV	57,870 ± 6,370

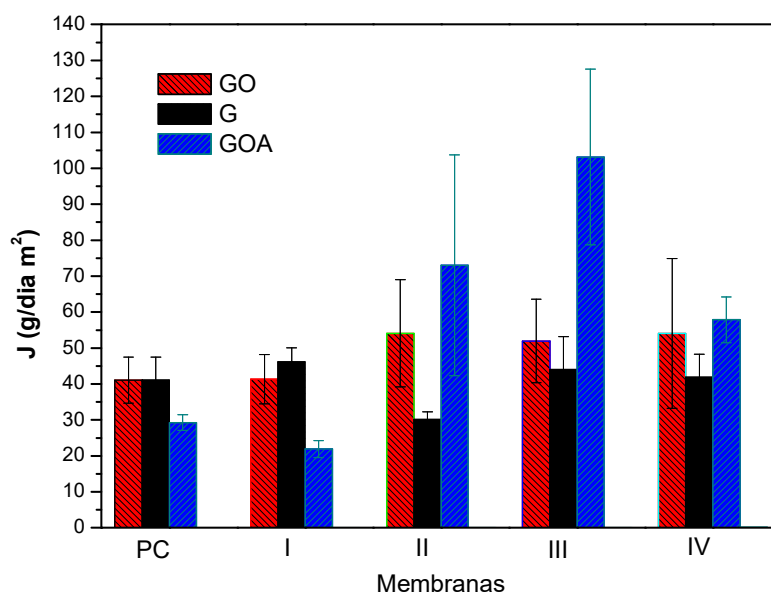


FIGURA 3. 39- Comparativo entre nível médio de fluxo de vapor de água e teor de nanopartículas para GO, G e GOA.

Ao correlacionar-se os valores de T_g , (Figura 3.40– esquerda) verificou-se que mesmo com a pouca variação em valores absolutos da T_g , a diminuição de seu valor levou ao aumento no fluxo, como esperado, visto que a diminuição da T_g leva ao aumento na mobilidade macromolecular da fase amorfa. No entanto, essa relação não é linear. Para o caso PC/GO I houve aumento da T_g mas com menores valores de fluxos e para o caso PC/ GO III com diminuição da T_g e do fluxo. As análises acima foram realizadas sob as tendências de comportamento mostrado pelas curvas, mas quando tomamos os valores absolutos, principalmente para os casos PC/GO III e IV, a variação da T_g é insignificante, fato que não justifica o aumento do fluxo. Dessa forma, realizou-se um estudo ao nível local da fase amorfa, f.a.r., verifica-se que de um modo geral, quanto menor a f.a.r. há um aumento no fluxo (Figura 3.40 - direita) comparando-se à matriz pura. Assim, a variação encontrada de J refere-se também às movimentações locais da fase amorfa. Exceto para o caso PC/GO II com aumento mais significativo de J e maior valor de f.a.r. entre os compósitos. No que parece, existe a princípio, um efeito compensatório entre as variações de fluxo serem dadas majoritariamente por mobilidades macromoleculares e locais, como pode ser visto para o caso PC/GO I e PC/GO II. É de importância salientar que o fluxo também possa estar acontecendo através das partículas incorporadas, pois como o grafeno possui uma grande área superficial e após a sua funcionalização origina-se defeitos na folha, esse fator também pode favorecer o fluxo.

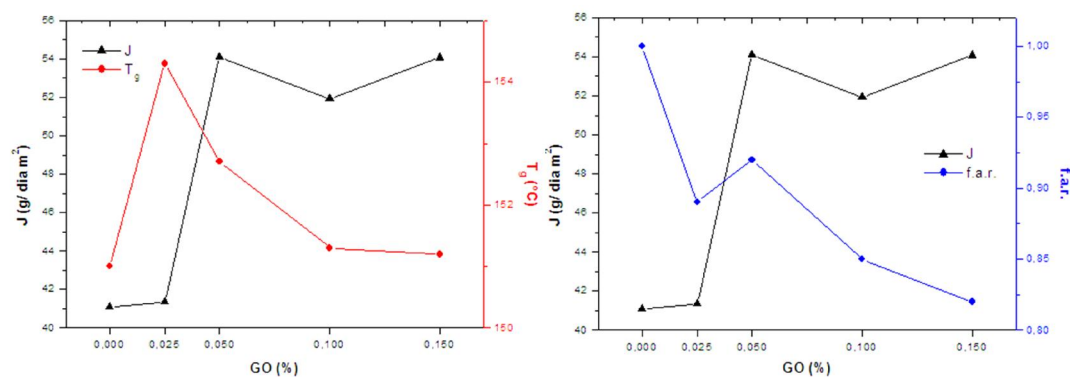


FIGURA 3. 40- À esquerda, relação entre J; T_g e teor de GO. À direita, relação entre J; f.a.r. e teor de GO.

Para o grupo PC/G o ensaio de transporte de vapor de água mostrou pouca variação na presença de grafeno (Figura 3.39). A natureza hidrofóbica da partícula não favorece a solubilidade do permeante na matriz polimérica, assim como, sua geometria planar, dificultando a difusão do vapor de água. Diversos estudos na literatura têm sido reportados quanto ao uso de membranas puramente de grafeno para processos como dessalinização de água. MAHMOUD et al. (2014) em seu levantamento de literatura, reportam que mesmos os defeitos livres em grafeno de uma única camada são impermeáveis até às pequenas moléculas como gás hidrogênio, devido à repulsão pela alta densidade de carga delocalizada dos orbitais π . LAI et al. (2015) incorporaram baixas concentrações de grafeno (GO-reduzido) em olefinas cíclicas, e verificaram que a presença da partícula aumenta a barreira ao vapor de água, justificado pelo aumento da tortuosidade e rigidez da matriz. Um pequeno aumento observado, fora da tendência, é justificado por um possível processo de agregação do GO-reduzido. ETIMIMI et al. (2013) incorporaram grafeno (pela redução de GO) e GO em poli(estireno-co-butilacrilato) e verificaram que a presença de ambas nanopartículas diminuem o fluxo de vapor de água pelo aumento de obstáculos impermeáveis dificultando a difusão e que a presença de grupos polares nas partículas favorece a etapa de solubilidade do vapor de água. YOO et al. (2014) diz que a alta razão superfície-volume (área superficial) é capaz de fornecer maiores dificuldades de permeação (de gases), mesmo em baixas concentrações. Além disso, possíveis agregações das nanopartículas influenciam de forma negativa na função como barreira.

Ao que parece, aqui, a natureza do polímero é fator majoritário para o que foi obtido, dentro dos níveis de partícula incorporada, visto a manutenção dos resultados. Embora haja um efeito na mobilidade local das cadeias poliméricas, tal fato é compensado negativamente à permeação, pela geometria do grafeno. O caso PC/G II, evidencia essa informação, onde houve redução mais acentuada no fluxo, mesmo que para esse nível de incorporação o efeito na f.a.r. tenha sido maior. Pode-se inferir que a presença de grupos contendo oxigênio são fundamentais para o transporte de água como verificado no grupo PC/GO discutido anteriormente, visto que a morfologia do grafeno funcionalizado – GO – deixa de ser majoritariamente planar, visto a perda de domínios sp^2 .

Da mesma forma observada para o grupo PC/GO, aqui a manutenção da T_g , ou seja, manutenção da mobilidade macromolecular da cadeia, não obedece

a uma relação previamente esperada. Quanto à análise da f.a.r. esperar-se-ia que os valores de fluxo pudessem aumentar, visto a diminuição desse parâmetro. Nesse caso, também não foi observada nenhuma relação linear, isto é, diminuição da f.a.r. e aumento do fluxo (Figura 3.41). Dessa forma, o fluxo de vapor de água não é favorecido pelas mudanças na fase amorfa e nem limitada pela fase cristalina, visto a diminuição dos valores encontrados para a fração cristalina, quando na presença de grafeno.

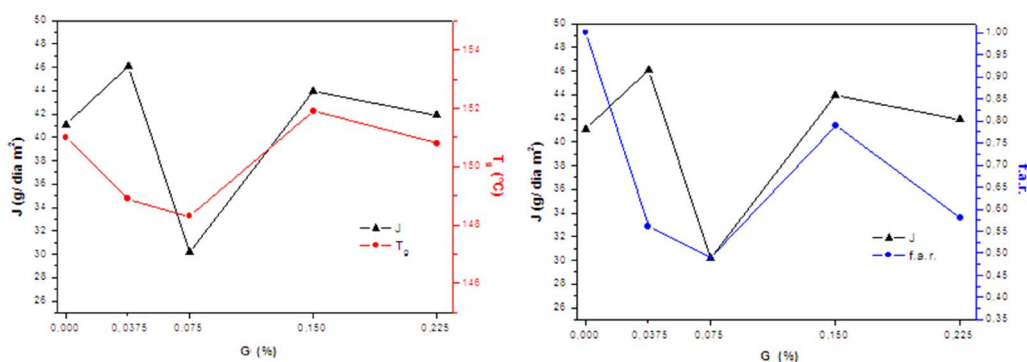


FIGURA 3. 41- À esquerda, relação entre J; T_g e teor de G. À direita, relação entre J; f.a.r. e teor de G.

O último grupo de membranas PC/GOA mostrou que os valores de fluxo de vapor de água obtidos mostraram de maneira geral, um aumento, com exceção da amostra PC/GO-A I, com leve redução em relação à amostra pura (Figura 3.39). A presença de alguns grupos amino terminais, que não reagiram com hidroxilas, e grupos silanóis provenientes do APTES podem facilitar a interação com vapor de água favorecendo o fluxo, como comprovado no espectro no IV da partícula, porém essa observação será questionada posteriormente no ensaio de inchamento de água. Para a maior concentração de GO-A usado, houve redução no valor de fluxo, devido ao possível aumento na tortuosidade favorecida pela presença das partículas, que limita o efeito que a interação amostra-vapor de água tem sobre o fluxo.

A mobilidade macromolecular da fase amorfa não foi alterada conforme o resultado apresentado por DSC, e assim, o volume livre macromolecular, pouco efeito possui no fluxo de vapor de água. Na análise da mobilidade local, verificou-se relação esperada entre f.a.r. e fluxo. Os maiores valores de fluxo foram obtidos para

as amostras com maior mobilidade local (menor valor de f.a.r.), e assim como nos dois casos anteriores, aqui o fluxo é também favorecido localmente (Figura 3.42).

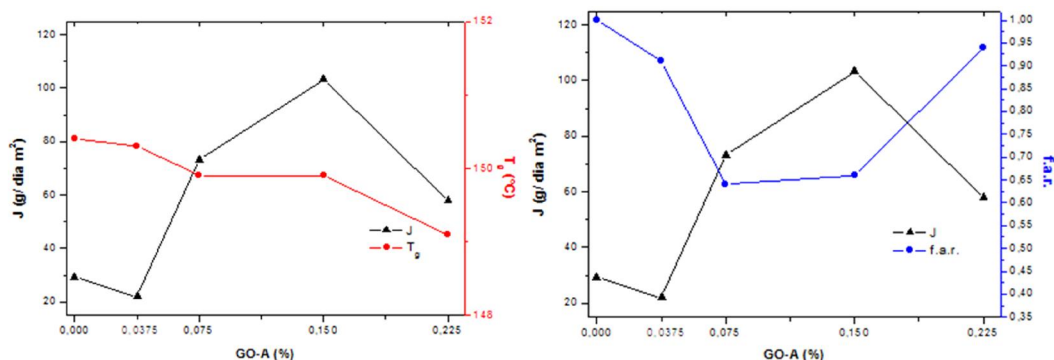


FIGURA 3. 42- À esquerda, relação entre J; T_g e teor de GO-A. À direita, relação entre J; f.a.r. e teor de GO-A.

A Figura 3.43 abaixo reúne as curvas de fluxo para os três conjuntos de amostras obtidos. Primeiramente, a distinção entre os valores de fluxo para as amostras de PC puro dos grupos com GO e grafeno do grupo com GO-A se deve a diferença de solvente utilizado no preparo, DCM versus clorofórmio respectivamente, visto que o clorofórmio não evita a formação de vazios na estrutura, porém um estudo mais detalhado sobre a influência do solvente nas propriedades das membranas foge do escopo deste trabalho. Quando comparamos os resultados entre membranas com GO e grafeno, a tendência relatada por ETIMIMI (2013) também foi observada. A diferença entre o aumento mais acentuado reportado pelo autor e este caso, pode ser justificada pela diferença entre os polímeros e aqui a interação por ligações de hidrogênio entre GO e PC diminuem os sítios de interação com a água, como já comentado. A presença dos grupos funcionais do APTES favorece o fluxo de vapor de água devido à interação entre matriz e permeante. Na partícula GO-A os grupos amina também podem estar interagindo com o PC, porém existe uma cadeia mais longa contendo também os grupos silanóis capazes de interagir com o vapor de água. Além disso, a esses grupos silanóis estão ligados grupos etil, que estão livres quando a reação entre GO e APTES não acontece no grupo epóxi, e então podendo aumentar a distancia entre as cadeias poliméricas, aumentando o volume livre local da matriz.

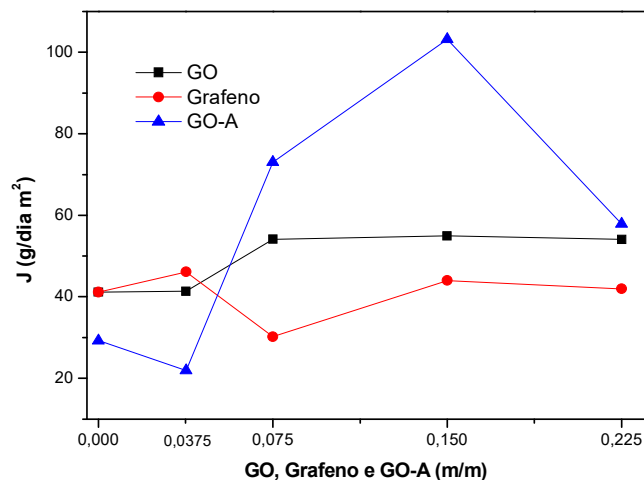


FIGURA 3. 43- Comparação de fluxo entre membranas compósitas de GO, grafeno e GO-A.

3.12.2- Inchamento em água

Primeiramente, para as membranas PC/GO verificou-se que a concentração de água no interior das membranas diminuiu com aumento de nanopartícula incorporada (Tabela 3.19) e (Figura 3.44). Justifica-se esse resultado pelo fato da interação entre os grupos funcionais do PC e dos GO na superfície por ligações de hidrogênio que diminui ainda mais a hidrofiliicidade do polímero.

GANESH et al. (2013) produziram membranas mistas de polisulfona/GO por inversão de fase e observaram aumento na capacidade de absorção de água justificando pelo aumento no número de sítios hidrofílicos dado pela incorporação da partícula e pelo aumento de macrovazios, onde mais solvente poderia ser acomodado no material. Como verificado pela análise de fluxo de vapor de água e DSC, os caminhos preferenciais dariam-se por movimentações locais da fase amorfa, e a absorção aconteceria nos microvazios, considerando a diminuição encontrada, o próprio caráter hidrofóbico do PC, também não favorece a solubilidade da água no estado líquido com a membrana.

TABELA 3. 19- Valores de Inchamento e Concentração de água.

Amostras	S (%)	C _{H₂O} (g/cm ³)
PC DCM	0,905 ± 0,560	0,123 ± 0,085
Membranas PC/GO	I	0,153 ± 0,067
	II	0,324 ± 0,144
	III	0,140 ± 0,010
	IV	0,130 ± 0,093
	IV	9,465 10 ⁻³ ± 5,735 10 ⁻³
PC/DCM	0,905 ± 0,560	0,123 ± 0,085
Membranas PC/G	I	0,05645 ± 9,95 10 ⁻³
	II	0,20316 ± 0,1262
	III	0,04645 ± 5,644 10 ⁻³
	IV	0,4025 ± 0,0605
	IV	0,0576 ± 0,01206
PC/clorof	0,297 ± 0,077	0,0368 ± 0,0125
Membranas PC/GOA	I	0,474 ± 0,238
	II	0,122 ± 0,053
	III	0,024 ± 6,2 10 ⁻³
	IV	0,014 ± 5,75 10 ⁻³
	IV	1,701 10 ⁻³ ± 7,385 10 ⁻³

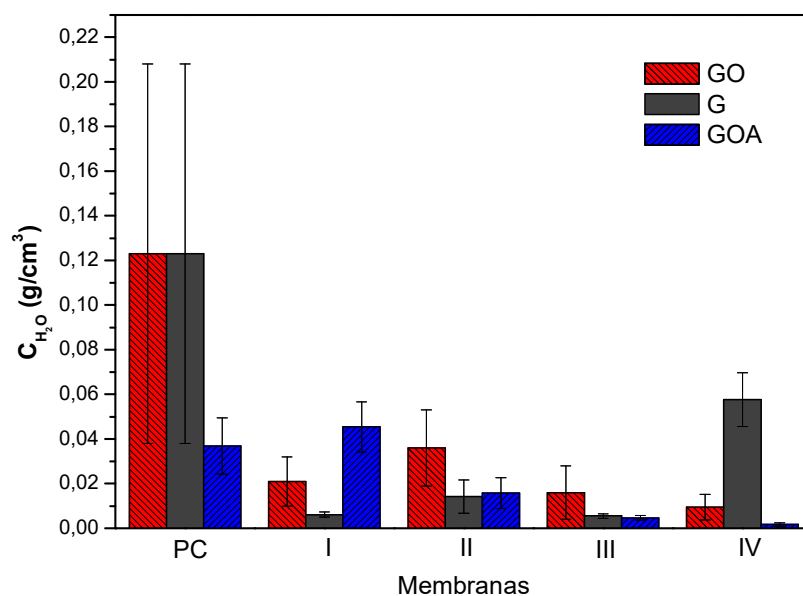


FIGURA 3. 44- Comparativo entre as concentrações de água absorvida e o teor de incorporação para as membranas compósitos PC/GO, G e GOA.

Para as membranas contendo grafeno, os valores de porcentagem de inchamento e concentração de água absorvida também mostraram que a presença da partícula diminui a afinidade pela água comparada à matriz pura, aqui majoritariamente devido à própria natureza hidrofóbica do grafeno e do polímero. Além disso, a presença do material 2D pode oferecer um obstáculo para que moléculas de solvente sejam capazes de migrarem pela matriz e serem retidas pelo material. O aumento visto para o maior caso de incorporação se deve às interações preferenciais entre grafeno-grafeno, e então aumento dos sítios mais polares do PC com a água. Nesse grupo, também houve maior efeito sobre a estrutura local na fase amorfa com a manutenção da T_g e diminuição da f.a.r, dessa forma a acomodação de solvente dar-se-ia mais facilmente nos microvazios da estrutura.

ETMIMI et al. (2013) verificaram a influência de GO e GO-reduzido, ou seja, na presença ou não de grupos funcionais contendo oxigênio, nas medidas de absorção de água em poli(estireno-co-butilacrilato) e verificaram que na presença de GO-R a absorção é menor devido ao caráter hidrofóbico do material e a diminuição de sítios de interação pela água.

Realizou-se também a leitura em um espectrômetro de absorção no UV-Vis da água nas quais foram imersas as membranas, com intuito de verificar se houve a migração de partículas da membrana para o meio externo. De acordo com a literatura o grafeno apresenta absorção em 262 nm (KUILA, 2012) fato não observado pelos espectros obtidos.

Para as amostras PC/GOA, de modo geral houve redução no teor de água absorvida pelas amostras na presença da partícula. Esse fato pode sugerir que há interação entre grupamentos amina e o polímero, reduzindo a quantidade de sítios de interação com a água. No ensaio de transporte de vapor de água verificou-se aumento na permeação, seguida da redução no ensaio de inchamento, dessa forma indicando que a difusão do vapor de água é limitada pela pouca capacidade sortiva, e assim hidroflicidade da membrana, dificultando também a retenção do agente permeante na matriz. No entanto, a análise de ângulo de contato para as membranas contendo GOA indicou maior molhabilidade da superfície, dessa forma é importante pontuar que o mecanismo de sorção realmente depende primeiramente da molhabilidade, já a análise da concentração sorvida depende também do que já difundiu-se pela membrana, assim é possível que a membrana apresente melhora

na afinidade com o líquido mas tenha baixa capacidade sortiva, chama-se um efeito de superfície versus um efeito de *bulk*.

Por fim, observa-se que a capacidade de absorção de água com a incorporação das três diferentes partículas é reduzida, mas por diferentes meios. A presença de GO reduz a hidrofiliabilidade da membrana devido às interações entre os grupamentos polares entre partícula e matriz preferencialmente. Grafeno reduz a capacidade de absorção de água devido sua natureza mais hidrofóbica e GO-A pode reduzir a capacidade de absorção por ambos os mecanismos, além de poder ser considerada a diminuição na capacidade sortiva devido ao impedimento estérico dos grupos volumosos do APTES na superfície.

3.12.3- Absorção e Dessorção de NaCl

A absorção do sal cloreto de sódio foi verificada pela medição da condutividade das soluções após 330 horas da imersão das membranas em soluções de NaCl 0,1M. Houve pequena variação na condutividade das soluções após esse período para todos os casos, variação tão pouca que a determinação das concentrações internas normalizadas pela espessura de sal nas membranas só foram possíveis com a curva de calibração limitada para concentração máxima de 10^{-4} M com coeficiente de correlação em 0,995, obtendo-se maior valor para membranas de PC puro com $C_{int} = 5,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L ou $1,19 \cdot 10^{-3}$ mol/L mm, seguida da amostra PC/GO II com $C_{int} = 3,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L ou $8,11 \cdot 10^{-4}$ mol/L mm e menor valor para PC/GO III com $C_{int} = 1,64 \cdot 10^{-5}$ mol/L ou $3,7 \cdot 10^{-4}$ mol/L mm. Visto as concentrações internas normalizadas, a presença de GO dificulta a absorção do sal em relação à amostra pura. No entanto, é importante salientar que não é possível diferenciar as quantidades de água e sal absorvidos pelas membranas separadamente, logo a concentração calculada é apenas uma aproximação.

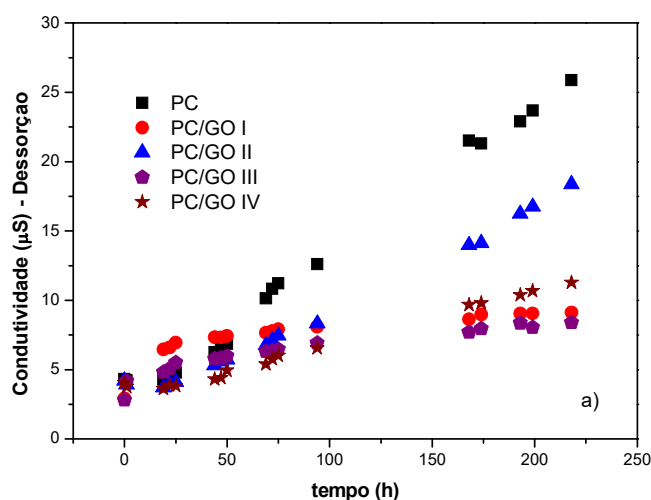
No processo de dessorção (Figura 3.45 a) por 218 horas, a membrana controle e PC/GO II apresentaram maior dessorção que as demais, já esperado, pela maior concentração absorvida, atingindo uma diferença de aproximadamente 32% entre PC e membrana PC/GO III, porém embora o valor em porcentagem seja significativo, em valores absolutos, essa diferença atinge apenas $17 \mu\text{S}$.

A absorção do sal num filme polimérico só acontecerá se houver regiões nesse filme com quantidade de água suficiente para manter o sal

solubilizado. Para o cloreto de sódio os íons Na^+ possuem um raio de hidratação de $3,58\text{\AA}$ (GEISE, 2014) e grau de hidratação igual a 5 (ROBINSON, 2002). Já os íons Cl^- possuem raio de hidratação de $3,32\text{\AA}$ (GEISE, 2014) e grau de hidratação igual a 1 (FILHO, 1986). Dessa forma, o sal é carregado à amostra, solvatado, logo, para que a absorção aconteça deve haver no mínimo interação entre a superfície do material e solução salina aquosa. Como verificado no ensaio de inchamento, a presença de GO diminui a afinidade da membrana pela água, então o menor grau de absorção pelas amostras compósitos é justificado.

A Figura 3.45 b) relaciona o grau de inchamento das membranas em água com os valores de dessorção, verifica-se que as membranas com maiores inchamentos apresentaram maiores dessorções, indicando que a presença de água na membrana favorece o processo de solubilização dos íons seguida do processo de dessorção, visto a capacidade de solvatação pelas moléculas de água. E como o ensaio de inchamento mostrou, há interação entre os grupos funcionais do GO e do PC a ponto de reduzir ainda mais o caráter hidrofílico do material, assim, o poder quelante do GO oferecido por seus grupos funcionais contendo oxigênio é diminuído, e, portanto a retenção do sal também.

Descarta-se a hipótese da variação nas condutividades das soluções serem influenciadas por possíveis migrações das partículas à solução salina, visto que, foram realizados ensaios de absorção na região do UV das soluções, após o término do ensaio, onde GO absorveria na região de 230 nm (KUILA, 2012), fato não observado.



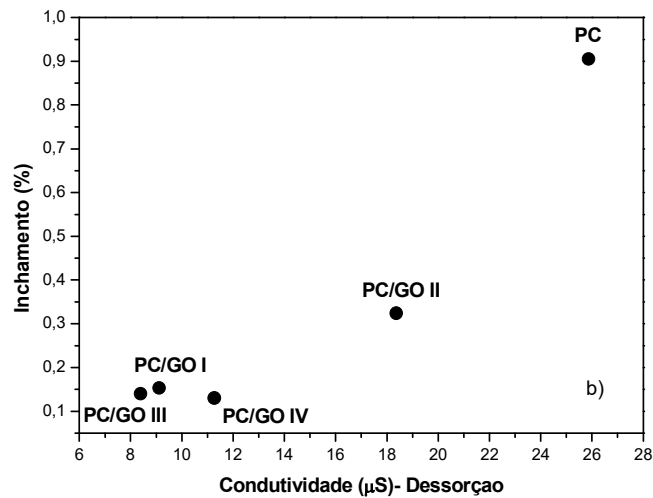


FIGURA 3. 45- a) Curva de dessorção NaCl 0,1M em função do tempo; b) relação entre inchaço e dessorção para PC/GO.

Alguns autores reportaram o uso de membranas puramente de GO no processo de dessalinização. Verificaram que a morfologia do material, como defeitos e espaçamento entre as folhas de GO influenciam na propriedade observada. As folhas de GO quando em soluções iônicas aquosas sofrem hidratação aumentando a distância entre as nanofolhas, fazendo com que espécies iônicas com determinados raios de hidratação sejam retidas nas membranas enquanto outros podem passar por canais hidrofóbicos (JOSH, 2014). Os mesmos autores verificaram aumento de espaçamento de 9 para 13 Å após membranas encharcadas em água e bloquearam espécies com raios de hidratação maiores que 4,5 Å. No caso presente, como os raios de hidratação são menores, não seriam retidas por membranas puramente de GO. Como verificado por DRX e SAXS, o GO encontra-se majoritariamente esfoliado na matriz, logo a contribuição nesse quesito das partículas deve ser pequena, além disso, e mais importante, trata-se de membranas compósito, logo a influência de defeitos apenas da nanopartícula não se faz suficiente, e sim a presença de vazios, volume livre e tortuosidade da matriz polimérica com a incorporação das nanopartículas. A influência maior dessas questões e da matriz polimérica será possivelmente verificada no ensaio de transporte de NaCl.

Segundo GEISE (2014) a sorção de sais em polímero sem carga tende a depender da capacidade que o polímero tem em sorver água, assim polímeros que

sorvem mais água também sorvem mais sal, onde a sorção de cátions e ânions é igual para polímeros sem carga. O aumento no coeficiente de sorção do sal com aumento do coeficiente de sorção da água pode ser racionalizado por uma simples figura da sorção de sal onde o polímero sorve uma solução de água e sal que é igual em concentração ao que rodeia o polímero (isso é, nem interação íon-polímero, nem polímero-água influencia na sorção do sal.). O polímero apenas influencia na absorção do sal ocupando volume na mistura água-sal-polímero (Figura 3.46).

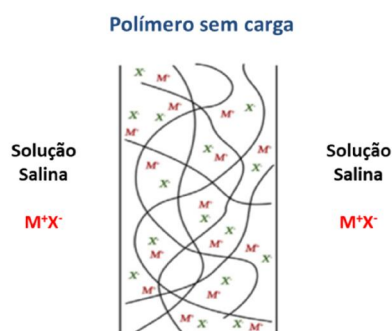


FIGURA 3. 46- Sorção de sal em membranas de polímeros neutros (Adaptado de GEISE, 2014).

Os mesmos autores relatam que para polímeros neutros, o coeficiente de sorção do sal é igual a fração volumétrica de água sorvida no polímero. No equilíbrio termodinâmico a sorção de sal é igual à sorção de água ($K_s = k_w$). Porém, a maioria dos resultados compilados pelos autores, mostram que $K_s < k_w$, isso é indicativo de que o polímero atua de forma a prevenir a sorção de sal onde este processo está além do simples efeito do preenchimento de volume. Neste trabalho a sorção de sal observada é muito menor que da água, conforme Tabela 3.20 abaixo. Dessa forma, pode-se afirmar que a membrana pura é mais seletiva que as demais. Além disso, afirmações a respeito da polaridade da membrana devem ser levadas em consideração. E então, uma relação com as medidas de ângulo de contato faz-se necessária. Como visto anteriormente o ângulo de contato da solução salina 0,5% aumenta em relação à matriz de PC indicando seu caráter hidrofóbico e, portanto auxiliando como justificativa na menor sorção de sal e água observados.

TABELA 3. 20- Quadro comparativo entre sorção de água e NaCl 0,1M para GO.

Amostra	$C_{H_2O} = K_w \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$C_s = K_s(10^{-5} \text{ g/cm}^3\text{)}$	K_w/K_s
PC	0,123	6,954	1768,6
PC/GO I	0,021	2,518	833,7
PC/GO II	0,036	4,740	759,6
PC/GO III	0,016	2,156	74,20
PC/GO IV	$9,465 \cdot 10^{-3}$	1,975	479,2

Na presença de grafeno, a capacidade de absorção do sal é diminuída em relação à matriz pura com maior valor de concentração interna para PC/G III ($C_{int} = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/ L mm}$), sendo este valor apenas 20% da capacidade da absorção do PC. As amostras PC/G I, II e IV apresentaram respectivamente $2,97 \cdot 10^{-4}$; $2,36 \cdot 10^{-4}$ e $2,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol/ L mm}$. Ensaio anteriores, como inchamento em água, mostram menor afinidade das membranas por água, justificando então, a menor retenção de sal observada. O caráter apolar da partícula e do polímero pode justificar tal efeito. Além disso, o efeito barreira causado pela partícula poderá ser mais bem estudada nos ensaios de transporte de sal. A Figura 3.47 a) reúne as curvas obtidas nos processos de dessorção, indicando um comportamento bem distinto entre polímero e os compósitos. Para este conjunto de amostras no tempo adotado, as membranas tendem a um platô com o tempo, esse fato não foi observado para a membrana pura e nem para os compósitos com GO para o tempo observado, indicando a menor afinidade destas membranas na retenção do sal no tempo adotado. A Figura 3.47 b) relaciona o valor de condutividade na etapa de dessorção e o grau de inchamento, indicando mais uma vez a relação diretamente proporcional entre a condutividade e a presença de água (Tabela 3.21).

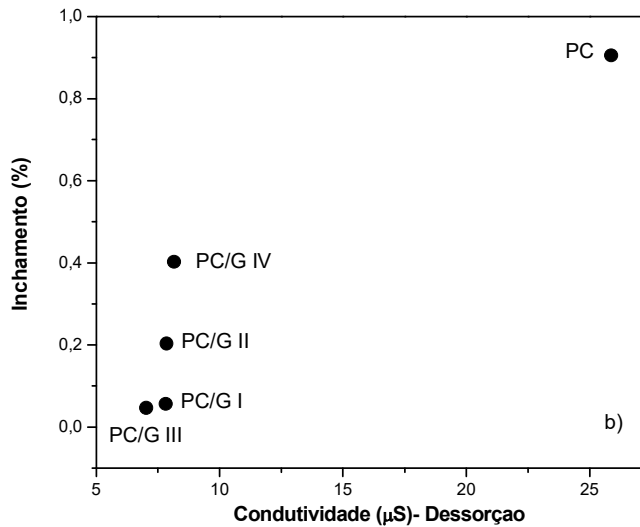
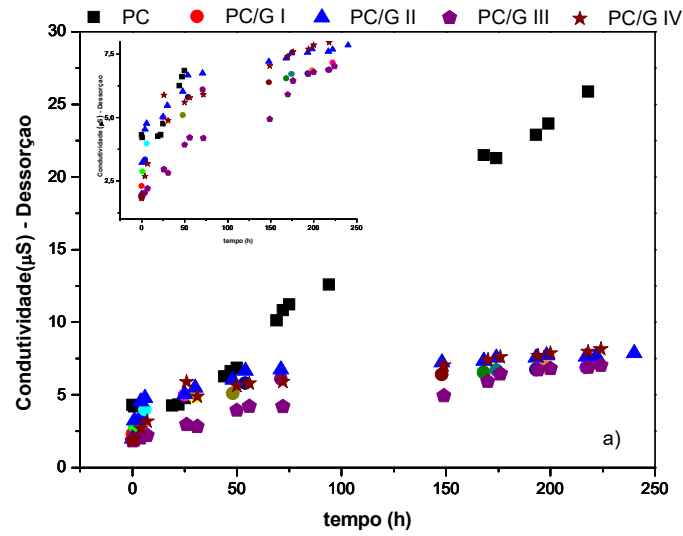


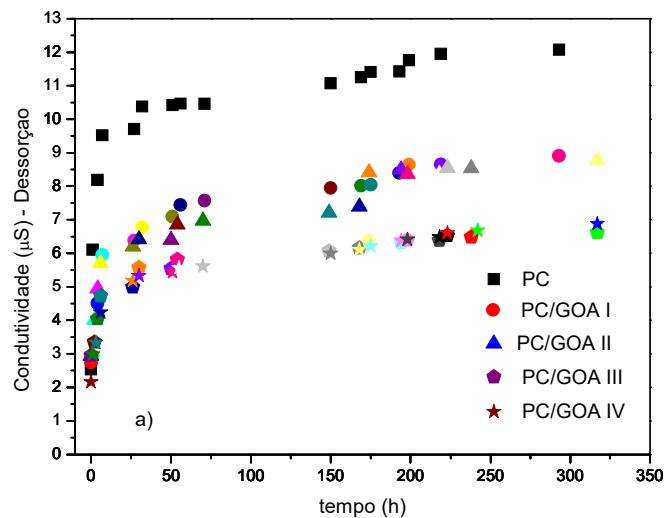
FIGURA 3. 47- a) Curva de desorção NaCl 0,1M em função do tempo; b) relação entre inchamento e desorção para PC/G.

TABELA 3. 21- Quadro comparativo entre sorção de água e NaCl 0,1M para G.

Amostra	$C_{H_2O} = K_w \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$C_s = K_s \text{ (10}^{-5}\text{g/cm}^3\text{)}$	K_w/K_s
PC	0,123	6,954	1768,6
PC/G I	6,1695 10-3	1,735	355,4
PC/G II	0,014191	1,379	1029,1
PC/G III	5,5231 10-3	1,817	304,0
PC/G IV	0,0576	1,601	3597,7

Também nesse caso descarta-se a hipótese da variação nas condutividades das soluções serem influenciadas por possíveis migrações das partículas à solução salina, visto que foram realizados ensaios de absorção na região do UV das soluções, após o término do ensaio, e não foi verificada bandas de absorção relacionadas.

Para as membranas PC/GOA as curvas de dessorção mostraram um platô a partir de 60 h de ensaio, evidenciando a maior capacidade sorviva para a membrana pura pela maior concentração absorvida como evidenciado pela Figura 3.48 a). Assim, a presença da partícula reduz a capacidade de absorção de sal da membrana. A concentração interna para a matriz pura foi de $5,35 \cdot 10^{-4}$ mol/ L mm, para as membranas com incorporação, a absorção máxima para elas não assume valor maior que 56% em relação à amostra pura. Observaram-se as seguintes concentrações internas de sal $2,44 \cdot 10^{-4}$; $2,56 \cdot 10^{-4}$; $2,31 \cdot 10^{-4}$; $2,98 \cdot 10^{-4}$ mol/ L mm para GOA I, II, III e IV respectivamente. Assim, verifica-se a tendência de aumento na capacidade de absorção de sal com aumento das concentrações da partícula. Como já comentado a absorção de sal depende diretamente da capacidade de sorção de água do polímero e do sal iônico.



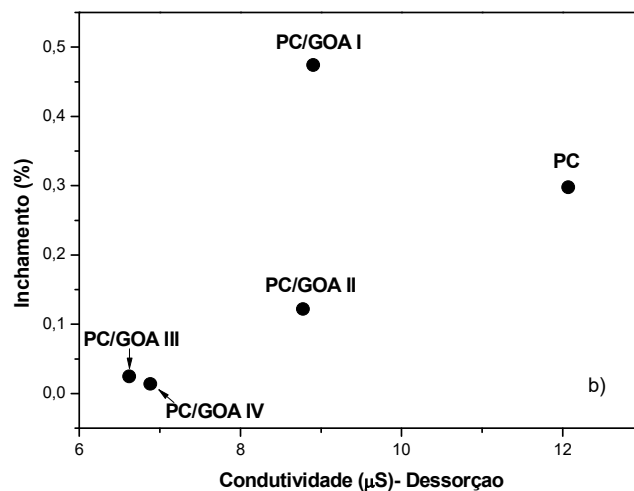


FIGURA 3. 48- a) Curva de dessorção NaCl 0,1M em função do tempo; b) relação entre inchamento e dessorção para PC/GOA.

Observa-se anteriormente que a absorção de água diminuiu com a incorporação da partícula, além disso, houve um sutil aumento da afinidade da superfície da membrana com solução 0,5% NaCl, podendo esse ligeiro aumento alterar a capacidade de absorção de sal pela matriz. Como também já relatado, a diminuição da afinidade entre água, e aqui, conseqüentemente, do sal, acontece devido à interação entre os grupamentos amino e o policarbonato, dificultando a sorção.

A Figura 3.48 b) relaciona a influência da absorção de água com a absorção do sal. Verifica-se, então, uma tendência quase linear entre o nível de absorção de água e de sal, a tendência só não é mantida pela amostra GOA I.

Através da relação entre as concentrações, verifica-se novamente a influência da matriz no processo de sorção, visto que a relação K_w/K_s assume valores maiores que um, e assim a sorção de água é muito maior que a de sal (Tabela 3.22).

TABELA 3. 22- Quadro comparativo entre sorção de água e NaCl 0,1M para GOA.

Amostra	$C_{H_2O} = K_w$ (g/cm ³)	$C_s = K_s(10^{-5}$ g/cm ³)	K_w/K_s
PC	0,0368	3,126	1177,2
PC/GOA I	0,0454	1,426	3183,7
PC/GOA II	0,0158	1,496	1056,1
PC/GOA III	4,692 10 ⁻³	1,350	347,5
PC/GOA IV	1,701 10 ⁻³	1,741	97,7

3.12.4- Resistência à migração iônica

As curvas de tensão aplicada em função da corrente observada (Figura 3.49 a) mostram um comportamento similar para todas as membranas, ou seja, com maior ddp aplicada, maior corrente observada. Quando calcula-se os valores da R_f (Tabela 3.23), verifica-se que com maior valor de incorporação maior a resistência. Como a concentração de sal entre as meia-células é igual, não há um gradiente de potencial químico, dada pela solução salina, mas sim pela ddp aplicada gerando um gradiente de potencial elétrico (em ambos os lados da cela, logo o surgimento de corrente elétrica é dada pelo gradiente de potencial químico nas interfaces solução-membrana e no interior da membrana). A presença das nanopartículas funciona como obstáculos para a passagem de íons pela membrana e, portanto na produção de corrente. Além disso, a polaridade pode ser usada para explicar os fenômenos de condutividade e resistência (GOMES, 2014). A aparente maior polaridade do GO pode justificar a menor condutividade. A interação entre GO e moléculas de água solvatando os íons acarreta na maior tortuosidade para que a migração do sal aconteça, devido a maior quantidade de sítios de interação. Por outro lado, como visto no ensaio de inchamento em água, notou-se que a interação entre GO e matriz de PC acontece, diminuindo a presença de grupos funcionais contendo oxigênios livres para que a tortuosidade relatada acima seja exclusivamente a justificativa para os resultados. Assim, soma-se, que a redução na capacidade de absorção de água pelas membranas com GO (redução na hidrofiliabilidade), leva a menores teores de sais solvatados capazes de migrarem à membrana, diminuindo assim a condutividade, ou seja, aumento da resistência (Figura 3.49 b). A análise de GO na matriz mostrou pouca modificação na fase amorfa ao nível não local o que não é fator majoritário para justificar o aumento de fluxo de água. O estudo da entropia

local dada pela f.a.r, indicou o aumento da mobilidade local da fase amorfa com a incorporação, porém observou-se que a resistência à migração aumenta com a incorporação de GO, sendo mais um indicativo que a fase amorfa do polímero não contribui como justificativa para esse ensaio.

TABELA 3. 23- Compilação dos valores de resistência encontrados para PC/GO, G e GOA.

Amostras		Resistência (Ωcm^2)	$\log R_f^{\text{eq}}$ (Ωcm^2)
Membranas PC/GO	PC DCM	$6,22 \cdot 10^6$	6,794
	I	$6,56 \cdot 10^6$	6,817
	II	$6,80 \cdot 10^6$	6,833
	III	$6,45 \cdot 10^6$	6,809
	IV	$9,77 \cdot 10^6$	6,990
Membranas PC/G	PC/DCM	$6,22 \cdot 10^6$	6,794
	I	$7,34 \cdot 10^6$	6,869
	II	$6,25 \cdot 10^6$	6,796
	III	$6,93 \cdot 10^6$	6,841
	IV	$5,77 \cdot 10^6$	6,761
Membranas PC/GOA	PC/clorof	$6,26 \cdot 10^6$	6,797
	I	$6,16 \cdot 10^6$	6,789
	II	$5,91 \cdot 10^6$	6,771
	III	$5,97 \cdot 10^6$	6,775
	IV	$6,69 \cdot 10^6$	6,825

Além disso, outro fator que pode influenciar na resistência à migração iônica é a polarização por concentração. Nesse ensaio a polarização por concentração provavelmente é estabelecida em pouco tempo após a aplicação da ddp. Assim, o aumento da polarização pode levar à diminuição no fluxo salino, devido a esse acúmulo de cargas na superfície da membrana, e portanto no aumento da resistência.

Para o grupo GO parece haver um aumento da polarização com a maior concentração de partícula, visto o aumento da resistência. Como esse aumento em relação à matriz pura é visto para todos os casos, o GO do ponto de vista elétrico não é capaz de evitar a polarização por concentração, ou seja, os

efeitos elétricos iônicos como a orientação do momento de dipolo dos sais que poderia levar a alteração do volume livre durante a permeação desse sal orientado, não supera a propriedade da membrana na formação da polarização por concentração.

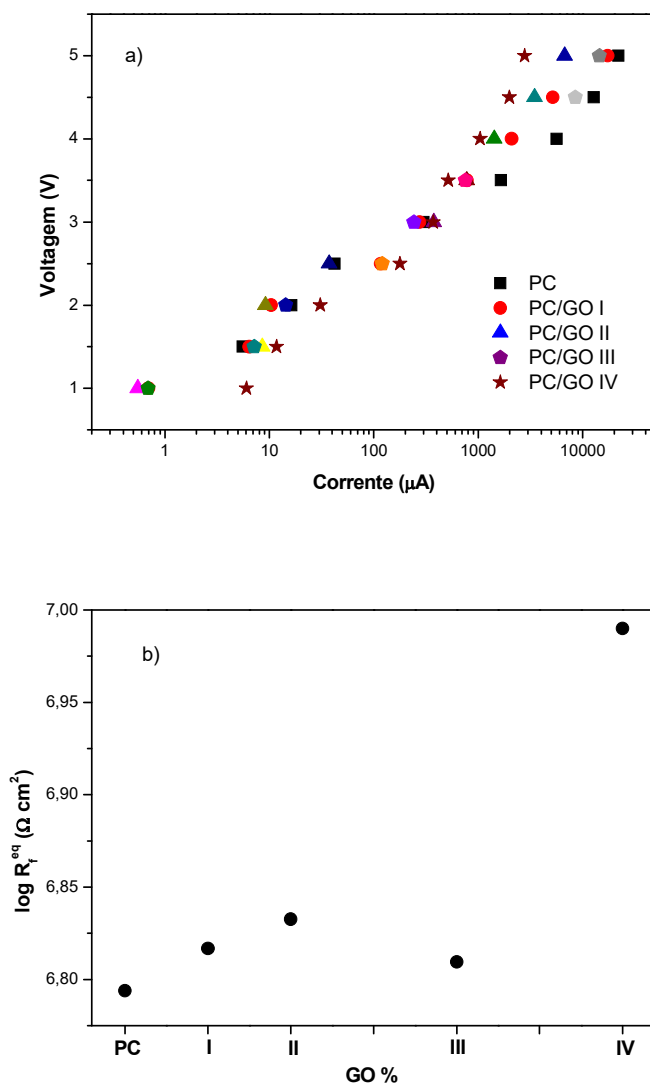
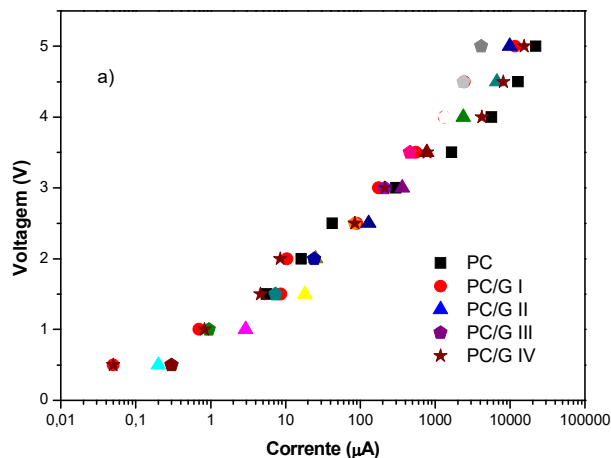


FIGURA 3. 49- a) Curvas de ddp em função das correntes; b) relação entre resistência e teor de GO para PC/GO.

Para as amostras PC/G, as curvas de tensão (Figura 3.50 a) em função da corrente mostraram que quanto maior a ddp aplicada maior a corrente originada. Os valores de resistência calculados (Tabela 3.23) mostraram aumento da resistência exceto para a maior porcentagem de concentração. O aumento da

resistência pode ser influenciado pela polaridade e morfologia da partícula. Para o transporte de sal, quanto maior a polaridade, maior a tortuosidade para a migração de íons. A tortuosidade também aumenta na presença de partículas funcionando como barreira, aumentando a resistência. Como verificado pelo ensaio de inchamento em água, a polaridade das membranas diminui, e por este quesito esperar-se-ia que a resistência diminuísse, visto que a migração de sal só acontece solvatado por moléculas de água, dessa forma o fator majoritário para a migração dos íons nesses casos, é a morfologia 2D de barreira que o grafeno assume. A diminuição da resistência para as amostras PC/G IV pode ser justificada pela início da aglomeração de grafeno que reduz a tortuosidade (Figura 3.50 b), conforme mostrou FEG. O aumento da entropia local e diminuição da cristalinidade evidenciada pelos resultados de DSC, não sobrepõem o efeito da morfologia da partícula, visto que não houve diminuição de resistência para a maioria dos casos. No único caso onde a resistência diminui, a possível aglomeração de partículas favorece que a migração de íons seja influenciada mais pela morfologia da matriz polimérica, redução da cristalinidade e aumento da entropia local, em relação à matriz pura, que auxiliam positivamente na migração de sal e, portanto na menor resistência.

Do ponto de vista da polarização por concentração, a membrana contendo a maior concentração de GO, parece ser a que sofre menor efeito, permitindo a maior mobilidade do sal.



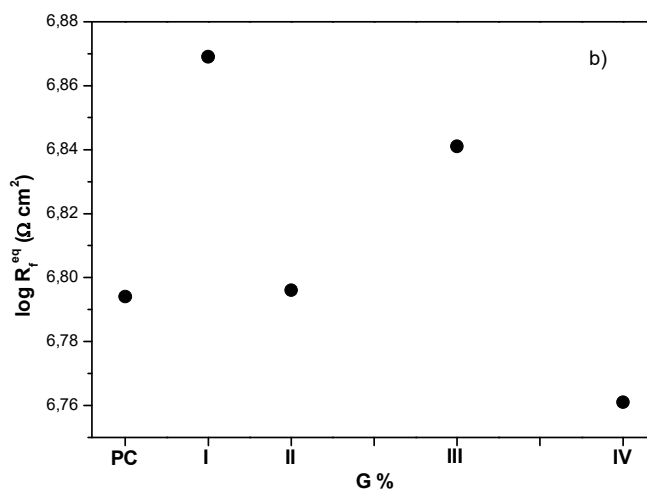


FIGURA 3. 50- a) Curvas de ddp em função das correntes; b) relação entre resistência e teor de G para PC/G.

Para as amostras PC/GOA, a Figura 3.51 a) compila as curvas de tensão em função da corrente observada, indicando maiores valores para maiores ddp aplicadas. Os valores de resistência (Tabela 3.23) foram calculados pela inclinação das curvas e indicaram que a presença da partícula GO-A na matriz polimérica diminui a resistência, exceto para o último caso de incorporação PC/GO-A IV. Resultado diferente do encontrado para as membranas contendo GO e grafeno, onde para ambos os casos de um modo geral observou-se aumento da resistência. Como comentado, o aumento da resistência pode ser influenciado pela morfologia e polaridade da carga incorporada (Figura 3.51 b). A partir dos resultados de inchamento em água, verificou-se aumento do caráter hidrofóbico da membrana, pela interação polímero-partícula, e então, menor polaridade, o que corrobora a menor resistência encontrada. Além disso, a partícula pode atuar como efeito barreira, no entanto em menor intensidade que o grafeno, pois agora, tem-se diminuição nas hibridizações sp^2 e então menor morfologia planar. O aumento da entropia local e da diminuição da cristalinidade também favorece a migração de sal pela membrana. No caso de PC/GO-A IV, onde obteve-se aumento na resistência, observou-se também o maior aumento da f.a.r. entre os compósitos e aumento da cristalinidade, onde estes efeitos influenciam de modo a aumentar a resistência, embora não haja concordância entre o grau de cristalinidade entre DSC e DRX.

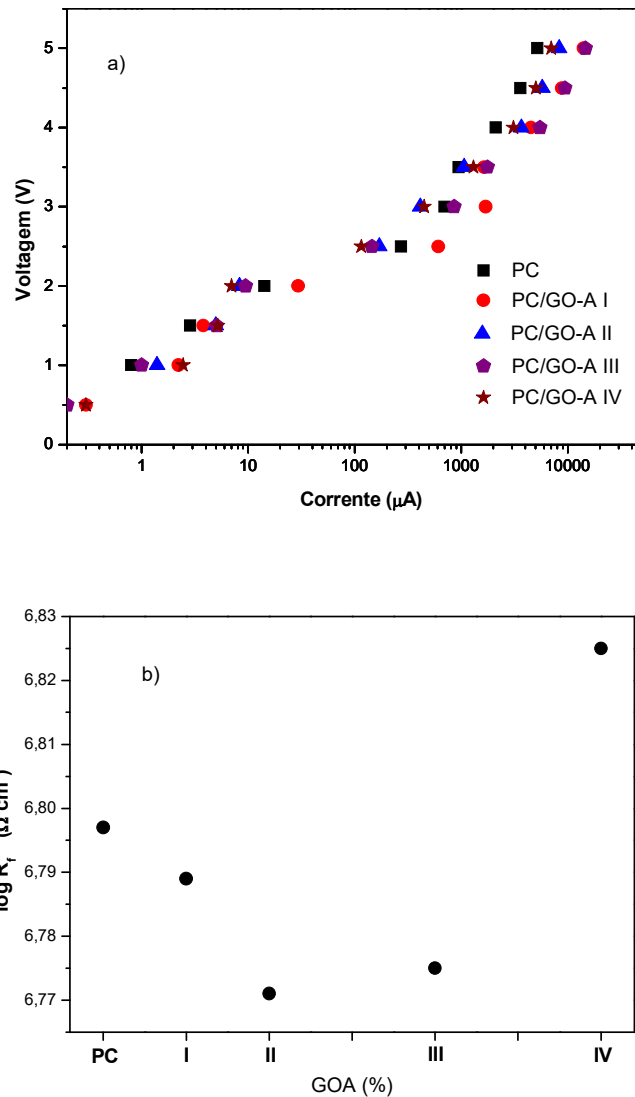


FIGURA 3. 51- a) Curvas de ddp em função das correntes; b) relação entre resistência e teor de GOA para PC/GOA.

3.12.5- Transporte de Sal

Para o grupo de amostras PC/GO, o ensaio de transporte de NaCl mostrou que na presença da partícula o fluxo de sal aumenta (Tabela 3.24), indicando que estas membranas não atuam como uma barreira eficiente ao transporte de NaCl comparada à membrana pura. GANESH (2013) preparou membranas compósitos polisulfona-GO por inversão de fase com baixos teores de carga (1000 e 2000 ppm) e verificaram que para uma mesma pressão aplicada a

rejeição de NaCl aumenta em relação à matriz pura, e, entre os compósitos, o maior teor de GO indicou maior rejeição, enquanto, BANO (2014) modificou membranas de poliamida com desempenho de nanofiltração com GO em baixas quantidades (0,05 – 0,30% g/g) e observaram que para os teores de partícula incorporado houve ligeira redução na rejeição de NaCl e outros sais, mas um aumento no fluxo de água até limite de 0,2% GO, justificado pelo caráter polar da partícula, volume livre e vazios na matriz polimérica devido à incorporação.

O óxido de grafeno não atua de forma a aumentar a tortuosidade no caminho para a permeação dos íons. Dados da f.a.r. e da subtransição (T_{γ}) evidenciam um aumento da mobilidade local, que favoreceria também, o transporte de sal localmente e então o aumento do fluxo permeado. Como já comentando, para que o processo de transporte de sais aconteça, os mesmos devem estar solvatados por moléculas de água, e, portanto, interações compósito – água devem acontecer de forma a facilitar a permeação. Por tratar-se de uma membrana densa (baixo volume de poros), o mecanismo é do tipo sorção-difusão. A etapa de sorção será definida pela capacidade sortiva do permeante, logo, interação superfície-permeante é fundamental no processo. Corroborando os resultados de ângulo de contato, verificou-se que para a gota de 0,5% NaCl, a membrana pura, foi a que apresentou menor afinidade com a gota, logo, a etapa de sorção é dificultada. Analisando os resultados de inchamento de NaCl, verificou-se que a membrana de PC foi a que apresentou maior retenção de sal, fato este que dificulta a etapa de difusão pela membrana. Dessa forma a permeação de sais solvatados pela membrana pura é dificultada. A presença de GO como comentado diminui a hidroflicidade da membrana de policarbonato por interagir seus grupos funcionais com os do polímero, diminuindo então sítios polares disponíveis para interação com moléculas de água podendo assumir uma polaridade suficientemente capaz de facilitar a interação com os permeantes mas também facilitar a difusão.

GEISE et al. (2014) realizaram um levantamento de literatura e fundamentação teórica sobre o transporte de sais e água em materiais poliméricos, incluindo os polímeros sem cargas. Os autores relacionam a capacidade de difusão de íons com o tamanho efetivo dos íons que é uma função do seu grau de hidratação. Os tamanhos efetivos das espécies iônicas podem apresentar-se em menor valor quando a espécie iônica perde sua água de hidratação para sorver o polímero, em favor das interações da água com a matriz polimérica, dessa forma

atingindo um valor mínimo de tamanho. Um tamanho intermediário é considerado, onde além da perda de água de solvatação do íon para o polímero, um par não dissociado de íons encontra-se também sorvidos no polímero, onde seu tamanho estaria entre os íons dissociados não solvatados e os íons solvatados. Espécies iônicas com menores raios de hidratação tendem a difundir-se mais facilmente que as espécies com maiores raios de hidratação. Neste mesmo trabalho, os autores argumentam que polímeros sem carga que tendem a absorver mais água, transportam mais sais, porém são menos seletivos que os que absorvem menos água, onde este fato relaciona-se com o volume livre da matriz polimérica e o grau de cristalinidade do material, onde o cristal é considerado região de não absorção. Anteriormente no tópico “Absorção e dessorção de sal” para o grupo PC/GO, abordou-se o tamanho das espécies iônicas Na^+ e Cl^- , trata-se das menores espécies iônicas e, portanto com difusividades maiores, apresentando raios de hidratação de 3,58 e 3,32 Å respectivamente (GEISE, 2014), como já comentado.

Os raios dos volumes livre calculados e compilados no tópico de PALS (Tabela 3.13), mostraram que os raios não atingem dimensão maior que 3 Å, para todos os grupos de membranas. A princípio seria um indicativo da funcionalidade das membranas como barreira ao NaCl, no entanto, verificou-se aumento na permeação salina. Dessa forma, sendo indicativo que o mecanismo de permeação de sal não acontece através de um mecanismo convectivo pela matriz e sim mais definido pelo mecanismo típico de sorção-difusão de membranas densas, ou seja, um mecanismo majoritariamente difusivo.

De fato, para sistemas onde haja interação, o volume livre é função da temperatura e da concentração do penetrante, assim, o volume livre aumenta com a concentração, fração volumétrica e atividade do permeante (MULDER, 1992), ou seja, o penetrante contribui para a extensão do volume livre, caracterizando sistemas não-ideais.

Ainda, o aumento do fluxo salino parece estar mais relacionado com o teor de volume livre dado por I_3 (Tabela 3.13). Há uma tendência de o fluxo aumentar com o aumento do teor de volume livre. Somando-se com a característica da influência do penetrante na extensão do volume livre, é plausível que com o maior teor de vazios a permeação salina também aumente.

TABELA 3. 24- Valores de Fluxo e Permeabilidade de NaCl 0,5% para PC/GO.

Amostra	J ($10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	P ($10^{-11} \text{ g Pa}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
PC	1,49 ± 0,874	2,54 ± 1,40
PC/GO I	5,42 ± 4,46	9,21 ± 7,58
PC/GO II	2,17 ± 1,37	4,29 ± 2,29
PC/GO III	2,95 ± 1,78	6,96 ± 4,41
PC/GO IV	1,61 ± 0,725	3,39 ± 1,15

É importante comentar a respeito do possível efeito de contra-fluxo de água. Com o intuito de mensurar esse efeito, sobre o ensaio de transporte de NaCl, algumas considerações e relações (FILHO, 1986) são apresentadas a seguir.

Primeiramente adotou-se os resultados da membrana de matriz pura para as considerações. Para isso, utilizou-se os resultados médios de WVT, transporte de sal 0,5%, inchamento em água e solução NaCl 0,1mol L⁻¹. Assumiu-se que a concentração do sal no transporte de sal assemelha-se ao do inchamento para considerar-se o mesmo valor de pressão de vapor.

No ensaio de transporte de vapor de água obteve-se como resultados:

$$J_w = 41,105 \frac{\text{g}}{\text{dia m}^2} \quad (1)$$

E, portanto o coeficiente de permeabilidade:

$$P_w = 1,0473 \cdot 10^{-9} \frac{\text{g}}{\text{Pa s m}} \quad (2)$$

No ensaio de transporte de sal, o fluxo obtido foi:

$$J_{NaCl}^{exp} = 1,4910^{-3} \frac{\text{g}}{\text{h m}^2} = 4,1389 \cdot 10^{-7} \frac{\text{g}}{\text{s m}^2} \quad (3)$$

A partir da primeira lei de Fick, na condição de estado estacionário, tem-se que:

$$J_w^{exp'} = \frac{P_w \times \Delta p}{l} \quad (4)$$

Substituindo o valor de coeficiente de permeabilidade obtido no ensaio de WVT para o caso do experimento de permeação de sal:

$$J_w^{exp'} = \frac{1,0473 \cdot 10^{-9} (3166,8 - 3114,7)}{4,7705 \cdot 10^{-5}} = 1,1436 \cdot 10^{-3} \frac{g}{s \cdot m^2} \quad (5)$$

Os valores de pressão de vapor de água utilizados foram de 3166,8 Pa para água pura e 3114,7 Pa para solução de sal 0,5% a 25°C.

$$J_{sal}^{exp} = \bar{c}_{sal} \times \bar{v}_{sal} \quad (6)$$

$$J_w^{exp'} = \bar{c}_w \times \bar{v}_w \quad (7)$$

Onde J_{sal}^{exp} e $J_w^{exp'}$ são os fluxos experimentais de sal e água respectivamente e \bar{c}_{sal} e \bar{c}_w são concentrações internas de sal e água, \bar{v}_{sal} e \bar{v}_w são as velocidades internas médias de sal e água medidas em relação à matriz do polímero considerada como fixa, em uma posição x qualquer no interior do filme. Pode-se definir uma velocidade relativa do sal com relação à água, \bar{v}_{sal}^w , na mesma posição x , dada por:

$$\bar{v}_{sal}^w = \bar{v}_{sal} + \bar{v}_w \quad (8)$$

De (8) em (6) temos:

$$J_{sal}^{exp} = \bar{c}_{sal} \times \bar{v}_{sal}^w - \bar{c}_{sal} \times \bar{v}_w \quad (9)$$

E de (7) em (9):

$$J_{sal}^{exp} = \bar{c}_{sal} \times \bar{v}_{sal}^w - \frac{\bar{c}_{sal}}{\bar{c}_w} \times J_w^{exp'} \quad (10)$$

Considerando que $\frac{\bar{c}_{sal}}{\bar{c}_w} = \frac{m_{sal}}{m_w}$, onde esta relação pode ser usada para qualquer posição e adotando, portanto $x = 0$, dado que os fluxos são constantes e independentes da posição no estado estacionário, deve-se tomar os valores de

\bar{m}_{sal} e \bar{m}_w no polímero em equilíbrio com a solução a partir da qual o sal permeia. Portanto:

$$J_{sal}^w = J_{sal}^{exp} + \frac{\bar{m}_{sal}}{\bar{m}_w} \times J_w^{exp'} \quad (11)$$

Os valores de J_{sal}^{exp} e $J_w^{exp'}$ são obtidos dos experimentos anteriormente mencionados. Os valores de \bar{m}_{sal} e \bar{m}_w são obtidos dos ensaios de inchamento em água e absorção de sal, também listados anteriormente. Logo, o verdadeiro fluxo de sal é então calculado.

$$J_{sal}^w = 4,1389 \cdot 10^{-7} + \frac{3,2142 \cdot 10^{-3}}{123} \times 1,1436 \cdot 10^{-3} = 4,4377 \cdot 10^{-7} \frac{g}{m^2s} = 1,5976 \cdot 10^{-3} \frac{g}{m^2h} \quad (12)$$

O valor de fluxo real calculado difere em torno de 6,7% do experimental. Dessa forma, seria interessante o cálculo dos demais fluxos de sal, pela mesma metodologia. A Tabela 3.25 abaixo resume os cálculos efetuados, que mostram que a tendência é a mesma que a dos resultados experimentais anteriormente apresentados, obtendo maior variação em torno de 19%. Essa variação mais significativa indica que a variação da atividade da água nos experimentos de permeação de sal é significativa para produzir um fluxo de água que afeta a medida do fluxo de salino.

TABELA 3. 25- Parâmetros calculados para verificação do efeito de contra-fluxo para GO.

Amostra	l ($10^{-5}m$)	J_w^{exp} ($\frac{g}{dia\ m^2}$)	P_w ($10^{-10}\frac{g}{Pa\ s\ m}$)	$J_w^{exp'}$ ($10^{-4}\frac{g}{s\ m^2}$)	\bar{c}_w ($\frac{g}{L}$)	\bar{c}_{sal} ($10^{-3}\frac{g}{L}$)	J_{sal}^{exp} ($10^{-7}\frac{g}{s\ m^2}$)	J_{sal}^w ($10^{-7}\frac{g}{s\ m^2}$)
PC	4,770	41,105	10,47	11,43	123	3,214	4,138	4,437
GO I	4,500	41,356	5,527	6,399	21	1,056	15,05	15,37
GO II	5,795	54,105	11,20	10,07	36	2,220	6,027	6,648
GO III	3,480	51,933	6,396	9,575	16	0,9584	8,194	8,768
GO IV	5,580	54,076	6,506	6,074	9,46	1,337	4,472	5,330

A respeito das membranas PC/G, a utilização de membranas porosas de grafeno nos processos de dessalinização tem sido estudada principalmente pela sua capacidade de permitir um alto fluxo de água através de seus poros, contribuído também pela fina espessura desse tipo de membrana, com ideal habilidade de rejeição ao sal de acordo com o tamanho do poro e pressão aplicada nesses processos (TANUGI, 2012). Embora a morfologia bidimensional e a alta densidade eletrônica do grafeno também sejam relatadas como algumas das principais responsáveis pela propriedade de barreira que este apresenta (BERRY, 2013), incluindo nos processos de dessalinização de água (AGHIGH, 2015), o que observou-se aqui, foi uma oscilação no fluxo do sal quando houve a incorporação de G na matriz de PC (Tabela 3.26).

Nos menores níveis de incorporação (I e II), a presença da partícula não aumentou a tortuosidade no caminho difusional que os íons deveriam percorrer. Ao que parece a presença dessa partícula levou ao aumento da distorção da matriz ao nível local, identificado pelo DSC e alterações nas T_g no DMTA. Quanto ao ensaio de absorção de sal verificou-se uma diminuição na capacidade de absorção, e a presença de grafeno diminuiu a afinidade das gotas de NaCl 0,5% com a superfície da membrana, como mostra o ensaio de ângulo de contato. Como comentado em tópicos anteriores, alguns autores (GEISE, 2014) reportam a não dependência da interação polímero-sal nos processos de absorção salina, muito embora isso não seja frequentemente visto em trabalhos reportados. Dessa forma, para esses casos o aumento é justificado pelo favorecimento da etapa difusiva sobre a etapa de sorção.

Para os maiores níveis de incorporação (III e IV) o fluxo de sal volta a diminuir, os valores da f.a.r. voltam a aumentar, a capacidade de absorção de sal no geral continua sendo menor que a matriz pura e o ângulo de contato revela menor afinidade das gotas de sal com a superfície, estes eventos justificam os valores de fluxo encontrados.

YANG et al. (2017) verificou que uma diminuição na permeação de NaCl através de membrana de GO reduzido, aconteceu devido a extremidade dos nanocanais da membrana. O tamanho do permeante e seu grau de hidratação são fatores relevantes nesse estudo, como comentado anteriormente. Os raios de hidratação para os íons são de 3,58 Å para o sódio e 3,32 Å para o cloro, são bastante baixos, mas ainda assim maiores que os raios médios dos volumes livres calculados, o que evidenciaria um papel de barreira ao sal das membranas, fato não observado, assim como para o caso PC/GO. Dessa forma, assim como comentado anteriormente o

transporte de sal através da membrana densa tem uma dependência significativamente do efeito sortivo. Aqui, o teor de volume livre também se relaciona de forma direta com o fluxo de sal. As maiores concentrações de volume livre evidenciaram maiores fluxos.

Deve-se refletir sobre as possibilidades de defeitos nas folhas de grafeno, que poderiam favorecer o aumento no fluxo de sal observado em alguns casos, porém tal observação foge do escopo de estudo deste trabalho. Ainda assim, FEG mostrou que as folhas de grafeno tendem a ser menores que as folhas de GO na matriz, embora se espere que essas menores folhas facilitassem a permeação (CHO, 2017), FEG também mostrou que GO parece ser o menos compatível com a matriz levando a maior numero de defeitos, que poderia justificar o maior valor de transporte de sal encontrado para PC/GO IV do que aqui, para o PC/G IV.

TABELA 3. 26- Valores de Fluxo e Permeabilidade de NaCl 0,5% para PC/G.

Amostra	J ($10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	P ($10^{-11} \text{ g Pa}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
PC	1,49 ± 0,874	2,54 ± 1,40
PC/G I	1,67 ± 0,983	3,06 ± 1,90
PC/G II	4,37 ± 2,86	9,51 ± 6,91
PC/G III	1,48 ± 0,27	2,50 ± 0,51
PC/G IV	0,67 ± 0,313	1,27 ± 0,66

Calculou-se também o possível efeito de contra-fluxo e verificou-se que esse efeito tende a diminuir com aumento do teor de partícula incorporado, por exemplo, um valor de contra fluxo de apenas 4,5% para G IV, sendo mais um indicativo das propriedades de barreira da partícula, esse valor torna-se ainda mais relevante quando compara-se com a matriz pura e o valor de 23% maior do fluxo real ou seja maior fluxo contrário obtido experimentalmente (Tabela 3.27).

TABELA 3. 27- Parâmetros calculados para verificação do efeito de contra-fluxo para G.

Amostra	l ($10^{-5}m$)	J_w^{exp} ($\frac{g}{dia\ m^2}$)	P_w ($10^{-10} \frac{g}{Pa\ s\ m}$)	$J_w^{exp'}$ ($10^{-4} \frac{g}{s\ m^2}$)	\bar{c}_w ($10^{-3} \frac{g}{L}$)	\bar{c}_{sal} ($\frac{g}{L}$)	J_{sal}^{exp} ($10^{-7} \frac{g}{s\ m^2}$)	J_{sal}^w ($10^{-7} \frac{g}{s\ m^2}$)
PC	4,770	41,105	10,47	11,43	123	3,214	4,138	4,437
G I	4,720	46,126	4,501	4,968	6,167	0,888	4,638	5,353
G II	5,290	30,166	5,373	5,292	14,19	0,893	12,13	12,46
G III	4,430	43,971	5,713	6,719	5,523	0,785	4,111	5,066
G IV	4,800	41,931	5,082	5,516	57,6	0,932	1,874	1,963

Para o grupo de membranas PC/GOA, o maior fluxo de sal evidencia um menor efeito de barreira das membranas com GO-A comparando-se com a matriz pura (Tabela 3.28). Conforme dados da absorção de sal, verificou-se a menor capacidade de retenção de sal dos compósitos em relação à matriz pura, sendo indicativo, portanto, de facilitação do processo difusional dos sais. O aumento da mobilidade local da fase amorfa também pode contribuir para que o transporte de sal seja maior. Como evidenciado tem-se uma oscilação nos valores de fluxo de sal, curiosamente o menor e maior níveis de incorporação mostraram maiores fluxos de sal. Estas mesmas amostras possuem as maiores rigidez local da fase amorfa, assim, ao que parece o efeito da mobilidade local no aumento do fluxo de sal não se justifica. Ao entrar-se na análise da afinidade entre membrana e solução salina, verifica-se um aumento da afinidade com a diminuição do ângulo de contato para NaCl 0,5% para GOA I, podendo influenciar positivamente na sorção. Todavia, isso não é identificado para GOA IV. A afinidade do material *bulk* por água, dado pelo ensaio de inchamento em água, mostra uma afinidade muito baixa da membrana PC/GO IV com água, como já comentado um balanço entre a afinidade com a água deve existir para o transporte de sal, interações muito fortes podem dificultar a difusão, assim como a ausência de interações também.

O tamanho dos volumes livres calculados também é menor que os raios difusionais dos sais. Mas novamente uma relação mais linear aparece entre teor de volume livre e permeabilidade. As amostras com maiores teores de volumes livres apresentaram maiores permeabilidades, onde a razão coincide com a já comentada para os outros dois grupos de membranas. PC/GOA II que apresentou a menor permeação de sal também evidenciou a menor concentração de volume livre, indicando um fator majoritário dessa variável.

As amostras GOA I e GOA IV que apresentam maiores fluxos de sal também apresentam maiores teores de volume livre. Tal fato pode ser justificado pela melhor dispersão das folhas largas de GOA em baixas concentrações, já para os maiores níveis de incorporação, a própria concentração já considerada elevada, pode levar ao aumento dos teores de volume livre, mesmo na presença de possíveis aglomerados.

Porém, para esse grupo de amostra, cabe uma pontuação. Observando-se o teor de volume livre para a amostra PC pura, esta apresenta um

dos maiores valores e em contrapartida a menor permeabilidade. Essa relação inversa evidencia a influência dos grupos silanos volumosos modificando folhas de GO que podem além de alterar o teor de volume livre, favorecer também a afinidade com o permeante. E como já reportado anteriormente, os grupamentos volumosos do APTES podem assumir duas funções que alteram a propriedade de transporte. Ora pode dificultar a permeação por impedimento estérico, ora pode favorecer a permeação pela diminuição do empacotamento da matriz.

TABELA 3. 28- Valores de Fluxo e Permeabilidade de NaCl 0,5% para PC/GOA.

Amostra	J ($10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	P ($10^{-11} \text{ g Pa}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
PC	0,627 ± 0,09	0,59 ± 0,416
PC/GO-A I	0,718 ± 0,05	1,55 ± 0,132
PC/GO-A II	0,590 ± 0,09	1,12 ± 0,354
PC/GO-A III	0,684 ± 0,01	1,51 ± 0,201
PC/GO-A IV	0,866 ± 0,02	1,71 ± 0,173

Nota-se pelos cálculos de contra-fluxo (Tabela 3.29) que para esse grupo de amostras os resultados experimentais de fluxo de sal, assemelham-se muito aos fluxos reais, quando considerado os possíveis eventos de contra-fluxo. Para a maioria dos casos, essa variação não atinge 5%, indicando o efeito barreira da partícula silanizada, mostrando também a maior capacidade de não sofrer uma maior influência do gradiente de atividade na formação do contra-fluxo quando comparado aos demais grupos.

Comparando-se o fluxo de sal entre as membranas compósito, observa-se a influência que a funcionalização da superfície do grafeno estabelece nessa propriedade de transporte. A oxidação do grafeno permite o maior fluxo de sal quando comparado às membranas contendo grafeno, isso se deve devido a maior afinidade com a solução salina como já comentado, assim como, o menor efeito barreira, dado devido a maior carga delocalizada na superfície do G devido à rede hibridizada sp^2 . Já os grupos de membranas contendo GOA também evidenciaram um fluxo salino menor que as membranas contendo GO e G. Excluindo-se o efeito do diferente solvente para a produção desse grupo de amostra, o impedimento estérico dos grupos volumosos de APTES parece também dificultar o processo de permeação da solução salina.

Além disso, a forma como as partículas se apresentam incorporadas na matriz pode influenciar esse fluxo. Como mostrou FEG, as partículas podem encontrar-se em pequenos aglomerados, esfoliadas e até mesmo enoveladas dependendo da funcionalização da superfície do grafeno. Esse fato, além de permitir alterações nos fluxos salinos pelos diferentes mecanismos de tortuosidade oferecidos aos permeantes, também torna mais difícil uma comparação mais sólida entre as variações nos valores de fluxo no geral, tornando essa propriedade uma associação de diversas variáveis.

TABELA 3. 29- Parâmetros calculados para verificação do efeito de contra-fluxo para GO-A.

Amostra	l ($10^{-5}m$)	J_w^{exp} ($\frac{g}{dia\ m^2}$)	P_w ($10^{-10} \frac{g}{Pa\ s\ m}$)	$J_w^{exp'}$ ($10^{-4} \frac{g}{s\ m^2}$)	\bar{c}_w ($10^{-3} \frac{g}{L}$)	\bar{c}_{sal} ($\frac{g}{L}$)	J_{sal}^{exp} ($10^{-7} \frac{g}{s\ m^2}$)	J_{sal}^w ($10^{-7} \frac{g}{s\ m^2}$)
PC	5,840	29,273	4,455	3,975	36,8	1,44	1,742	1,898
GOA I	5,725	21,940	4,519	4,113	45,4	1,03	1,995	2,088
GOA II	4,880	73,020	9,386	10,02	15,8	1,01	1,638	2,280
GOA III	5,860	103,14	0,1557	0,1384	4,69	0,732	1,901	1,923
GOA IV	5,220	57,87	0,2358	0,2353	1,70	0,766	2,407	2,513

3.12.6- Avaliação antifouling

O índice de *fouling* (Tabela 3.30) determinado através do FRR revelou diferentes comportamentos para as amostras PC puro e compósitos.

TABELA 3. 30- Índice de *fouling* (FRR) para GO. G e GOA.

Amostra	FRR (%)
PC puro (DCM)	30
PC/GO IV	52
PC/G IV	90
PC puro (CHCl ₃)	64
PC/GOA II	170

Iniciando-se a discussão para o grupo PC/GO, as amostras mostraram redução do fluxo de sal após período de acondicionamento em substância húmica. A amostra PC puro em DCM revelou uma redução de 70% no fluxo de sal. Essa redução pode ser justificada pela deposição das substâncias húmicas solúveis em água sobre a membrana, levando a uma diminuição no fluxo transportado. Já a redução para a membrana com GO foi menor, onde o transporte de sal atinge quase 50% a menos do fluxo determinado na ausência de substância húmica. Nesse caso a presença de GO aumenta a interação com as substâncias húmicas elevando o nível de *fouling*. Neste ensaio foi utilizado o fluxo de sal e não de água para a determinação do índice de *fouling*, assim, quanto menor o fluxo de sal maior o índice de *fouling* e quanto mais próximo o fluxo de sal após acondicionamento do fluxo de sal antes da exposição, menor será o *fouling*.

As substâncias húmicas possuem um alto teor de funcionalidades, principalmente grupos funcionais contendo oxigênio como carboxilas, carbonilas, hidroxilas, e hidroxilas fenólicas tais grupos podem interagir com os grupos oxigenados da superfície do grafeno favorecendo a deposição dessa fração solúvel - ácidos fúvicos e húmicos - das substâncias húmicas aumentando o processo de *fouling*.

Como anteriormente comentado o ângulo de contato mostrou maior afinidade da solução aquosa com substância húmica com a superfície da membrana do

que as soluções salinas, pela diminuição dos valores dos ângulos, corroborando o resultado indicado neste ensaio.

Embora as membranas tenham apresentado redução no transporte de sal após o acondicionamento, neste ponto, o interesse está na capacidade da membrana evitar a deposição de agentes de *fouling* na sua superfície que levarão à diminuição na capacidade de filtração em decorrência da queda do fluxo permeado.

ZHANG et al. (2013) prepararam membranas de fluoreto de polivinilideno contendo óxido de grafeno e nanotubo de carbono oxidado e verificaram uma redução no índice de *fouling* tendo como agente, albumina sérica bovina (BSF) e justificaram pela interação dessas partículas de carbono com a água que cria uma barreira de energia para a adsorção da BSF.

BANO et al. (2015) prepararam membranas compósito de poliamida com GO e verificou que na presença dos agentes de *fouling*, ácido húmico e do sal CaCl_2 , o melhor desempenho *antifouling*, justificado pelo caráter mais hidrofílico que a partícula oferece. Já, SONG (2015) verificou que uma membrana de GO suportada por PES, apresentou deposição de ácido húmico, com conseqüente redução de fluxo de água, mas ainda sim, esse fluxo foi maior que na ausência de GO, justificada pelo caráter mais hidrofílico da membrana.

Além da afinidade da superfície como comentado anteriormente, a rugosidade influencia na deposição de agentes de *fouling* na superfície das membranas. Conforme mostrado por AFM, a rugosidade da superfície das membranas tende a aumentar e, portanto, um maior efeito de *fouling*, assim, diminuindo o valor do fluxo de sal permeado, conforme observado. Muito embora, essa variação tenha sido muito sutil. SONG et al. (2015) verificou melhoras nas propriedades *antifouling* frente as MON em membranas de GO e estas apresentaram menor rugosidade da superfície. Os autores reportam que a rugosidade aumenta a área superficial de contato criando maiores possibilidades para a interação e formação das incrustações.

As substâncias húmicas constituem a matéria orgânica dissolvida em água que são capazes de atravessar filtros com tamanho de poro de $0,45\mu\text{m}$ (AIKEN,1985). De acordo com PALS os raios dos vazios foram bem menores que o valor citado, indicando que a permeação dessas substâncias através das membranas aconteceria, por um mecanismo majoritariamente difusivo e pouco por uma contribuição convectiva.

Realizou-se também FTIR-ATR das membranas após período de trinta dias de acondicionamento com intuito de verificar se houve alguma degradação da membrana. Pelos espectros obtidos não houve alteração nas bandas características e, portanto, na integridade da membrana no período estudado.

A presença de grafeno pouco alterou o transporte de sal frente às substâncias húmicas (Tabela 3.30), observou-se uma redução de 10%. Dessa forma, a presença de grafeno favoreceu o processo de *anti-fouling*, já que o fluxo de sal foi pouco alterado. Logo, não há uma grande afinidade entre a superfície da membrana com as substâncias húmicas. Além disso, os ensaios de afinidade da superfície através da técnica de ângulo de contato mostraram redução na afinidade das gotas de substâncias húmicas com a superfície na presença da partícula. Muito embora, a natureza das substâncias húmicas seja majoritariamente hidrofóbicas, aqui utilizou-se a fração solúvel e como já comentado, a alta densidade de carga localizada na superfície do grafeno pela elevada presença de ligações π , funciona como uma barreira para a deposição de matéria orgânica na superfície da membrana. As imagens topográficas de AFM mostraram aumento da rugosidade das superfícies com a incorporação do grafeno, o que justificaria um menor valor no fluxo do permeado, o qual não foi observado. Embora a rugosidade tenha aumentado, existe um balanço com a afinidade da superfície pelo permeante que foi reduzida na presença da partícula, assim a quase manutenção do fluxo do sal e então melhor capacidade de evitar o *fouling* é justificado pelo menor a interação dos agentes de incrustações, majoritariamente.

Para a membrana de PC em clorofórmio exposta à fração solúvel húmica, obteve redução no fluxo de sal em 36%, devido à deposição de *fouling* sobre a membrana, diminuindo, portanto, o fluxo de determinado permeante.

Para a membrana PC/GOA II, quando compara-se os fluxos de sal antes e depois do agente de *fouling*, verifica-se um aumento significativo de 70% no fluxo de sal. A princípio este evento não era esperado. Embora o APTES seja muitas vezes utilizado para aumentar o aspecto hidrofóbico da superfície, aqui observou-se o contrario, de acordo com as medidas de ângulo de contato para água, mas, também um efeito de menor interação para substâncias húmicas. Além disso, e mais interessante é que os impedimentos estérico dos grupos volumosos do APTES podem dificultar a adsorção dos agentes de *fouling* mais próximos à superfície das membranas.

Ainda assim, o aumento do fluxo de sal após a exposição, não é justificado. Com o intuito de verificar se houve alguma degradação da membrana após o acondicionamento, realizou-se FTIR para a amostra.

O espectro IV (Figura 3.52) mostrou o aparecimento de uma banda após acondicionamento da membrana em substância húmica em torno de 1540 cm^{-1} . Na literatura reporta-se um pico em torno de 1556 cm^{-1} referente ao estiramento Si-O. Dessa forma, a presença da substância húmica pode ter alterado possíveis interações entre partícula e matriz, a ponto de alterar o perfil de fluxo de sal.

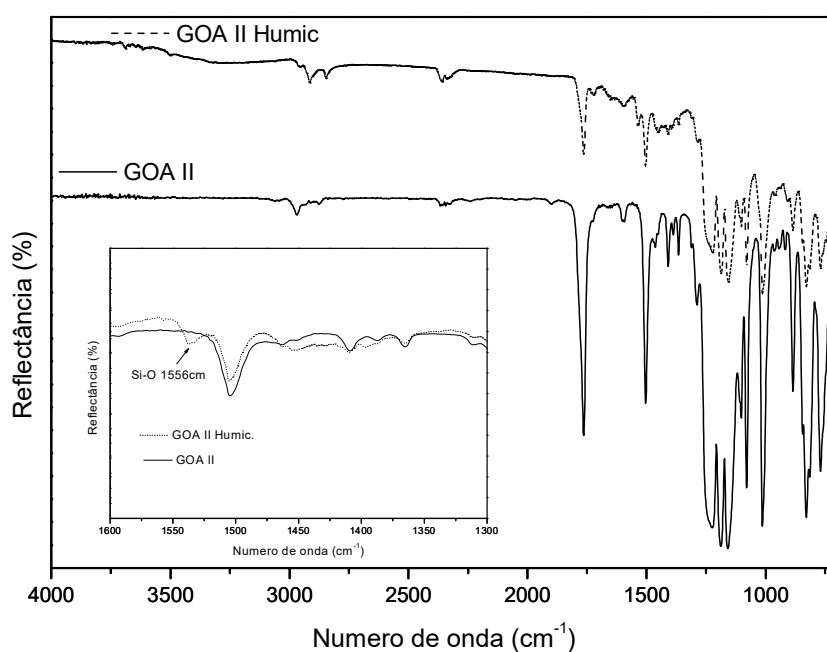


FIGURA 3. 52- Deslocamento banda Si-O da membrana PC/GOA II após acondicionamento em substância húmica.

Os valores de rugosidade mostraram que a presença de GOA tende a aumentar a irregularidade da superfície, o que favoreceria a formação de incrustações, fato não observado. Como já comentado, as interações superfície-agente de *fouling* parecem ser questões mais relevantes nesse caso.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

Após a apresentação e discussões dos resultados, as conclusões a respeito do efeito de diferentes partículas a base de grafeno em matriz de policarbonato, assim como no desempenho como membranas seletivas, podem então serem comentadas.

Primeiramente, este trabalho de pesquisa mostrou que mesmo em baixas concentrações de partícula, alterações nas características e propriedades do material puderam ser observadas. Esse fato recebe importância visto dois aspectos principais: o primeiro deles está na dificuldade de obtenção das partículas em escala maior devido as rotas de síntese complexas e de pouco rendimento, e assim, alterações na matriz em pequena quantidade torna-o mais atraente. Segundo, esse fato consolida ainda mais os dados da literatura, e tornando cada vez mais interessante estudos e pesquisas envolvendo essas partículas em compósitos poliméricos. A possibilidade de decoração da superfície do grafeno, seja pela oxidação ou pela modificação covalente de novos grupos funcionais a partir do GO, torna esse material ainda mais pertinente na compatibilização com diferentes polímeros.

O policarbonato, por sua vez, mostrou ser uma matriz interessante para a formação de compósitos, a base de grafeno. Embora o polímero exiba uma dificuldade de dispersão em maiores concentrações de carga, este revela alterações nas suas propriedades mesmo em presença de baixas concentrações de partículas. Sob o contexto deste trabalho, o polímero também mostrou-se muito adequado devido sua facilidade na formação de filmes.

Abordando-se aspectos das caracterizações estruturais, a espectroscopia Raman mostrou a funcionalização da grafite pela alteração na rede sp^2 a sp^3 . Já para os compósitos alterações tanto nos espectros de Raman como de Infravermelho são difíceis de serem visualizadas, mas podem receber auxílio de outras técnicas analíticas, para conclusões mais sólidas.

Os resultados das análises térmicas mostraram pelo TGA maior estabilidade térmica com aumento da concentração da partícula para compósito contendo GO e GOA e diminuição para os contendo grafeno, indicando a importância da decoração da superfície do grafeno para compósito poliméricos. DSC revelou

alteração na f.a.r e pouca alteração na Tg para todos os casos. Os resultados de DMTA evidenciou alterações nas resistências mecânicas mesmo em baixos valores de partículas, e alterações nas curvas $\tan\delta$ e nos valores das temperaturas das sub transições evidenciam a presença e a influência das cargas. PALS evidenciou que as partículas podem alterar o volume e as quantidades relativas do volume livre, em dimensões que funcionariam como barreira ao sal e a substâncias húmicas. No entanto, os ensaios de sal mostraram uma influência majoritariamente de um mecanismo não-ideal típico de membranas densas no transporte de sal. Além disso, uma relação linear com o teor de volume livre e fluxo é observado.

A análise morfológica por AFM mostrou que a superfície do material torna-se mais rugosa com a incorporação da partícula. Essas informações auxiliam e corroboram os resultados de ângulo de contato que também evidenciou alterações no perfil hidrofóbico-hidrofílico da superfície, importantes para a análise de fouling. MEV-FEG comprovou a presença das partículas nas membranas encontradas com certa esfoliação, porém aglomerados foram possíveis de serem visualizados. Além disso, as superfícies tendem a ficarem mais irregulares, na presença das partículas, assim como mostraram as imagens obtidas por AFM.

Os ensaios de transporte revelaram a influência da estrutura no comportamento frente aos permeantes. O grau de inchamento revelou diminuição da afinidade com água para todos os casos de incorporação. Isso corrobora os valores de ângulo de contato para grupos contendo GO e G, mas não os valores do grupo GO-A, muito embora essa medida seja realizada em *bulk* do material e não apenas sobre a característica de sua superfície.

Ensaio de transporte (transporte sal e vapor de água) revelaram a influência da interação local entre partículas e polímero, da rigidez da fase amorfa e tortuosidade da matriz e hidrofobicidade da superfície, no entanto oscilações entre os valores obtidos para as diferentes concentrações são observados.

Membranas contendo GO e G mostraram-se mais eficientes que as membranas puras no *anti-fouling*. Membranas GO-A mostraram aumento no fluxo de sal após exposição.

Em uma abordagem prática, as membranas híbridas produzidas não conseguiram atingir um maior efeito na barreira de sal, em relação à amostra pura. As

membranas apresentaram um limite de concentração salina (0,5%) para evitar o processo de osmose convencional e então, sua limitação em aplicações de processos de osmose direta. Um estudo sobre dessalinização de maiores concentrações de sal, no entanto, pode ser futuramente realizado em células pressurizadas de nanofiltração.

Quanto ao *fouling*, a presença de grafeno parece realmente contribuir para evitar o processo de formação de incrustação com conseqüente redução no fluxo permeado. A rugosidade, contrariamente o que reporta a literatura, não parece exercer efeito dominante no processo, para os sistemas estudados.

Por fim, conclui-se que as propriedades de transporte em membranas poliméricas e a formação de *fouling* são eventos multifatoriais, e um estudo detalhado de possíveis materiais com potencial para aplicações não apenas em dessalinização de águas, mas em toda a gama de aplicações de membranas poliméricas em processos de separação, devem ser bem estudados em todas as suas perspectivas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

E como propostas para trabalhos futuros,

A aplicação dessas membranas produzidas em células pressurizadas de nanofiltração, como já comentado;

O estudo de metodologias para aumentar a capacidade de dispersão dessas partículas nessa matriz;

Estudar outros métodos de produção dessas membranas, como por exemplo, inversão de fase e termoprensagem;

Estudar com maiores detalhes o efeito da MON não apenas sobre os ensaios de transporte, mas também nas características estruturais, térmicas, mecânicas e morfológicas das membranas;

E extrapolar para aplicações de separação de misturas gasosas, são estudos pertinentes nesse contexto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHIGH, A.; ALIZADEH, V.; WONG, H. Y.; ISLAM, Md. S.; AMIN, N. & ZAMAN, M. "Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: a review". *Desalination*, **365**, 2015.

AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, M. D.; WERSHAW, R. L. & MACCARTHY, P. Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization, ed 1, Ed. John Wiley, New York, 1985.

ALFAIA, R. G. S. M. Membranas de matriz mista nanoestruturada para transporte facilitado de CO₂. Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - UFRJ, 2015, Dissertação de Mestrado, 117 p.

AN, S.; JOSHI, B. N.; LEE, J. G.; LEE, M. W.; KIM, Y. I.; KIM, M. W.; JO, H. S.; YOON, S. S. A comprehensive review on wettability, desalination, and purification using graphene-based materials at water interfaces. *Catalysis Today*, **295**, 2016.

ARTHAM, T. & DOBLE, M. "Fouling and degradation of polycarbonate in seawater: field and lab studies". *J. Polym. Environ.*, **17** : 170, 2009.

ATABAKI, M. M. & KOVACEVI, R. "Graphene composites as anode materials in lithium-ions batteries". *Electron. Mater. Lett.*, **9** : 2, 2013.

BAKER, R. W. Membrane technology and applications. 1 ed. Ed. John Wiley, Chichester, 2004.

BANO, S.; MAHMOOD, A.; KIM, S. J. & LEE, K. H. "Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties". *J. Mater. Chem. A*, **3**, 2015.

BASTIUREA, M.; RODEANU, M. S.; DIMA, D.; MURARESCU, M. & ANDREI, G. "Thermal and mechanical properties of polyester composites with graphene oxide and grafite". *Dig. J. Nanomater. Bios.*, **2** : 10, 2015.

BEHBOUDI, A.; JAFARZADEH, Y. & YEGANI, R. "Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment". *J. Memb. Sci.*, **534** : 18, 2017.

BERRY, V. "Impermeability of graphene and its applications". *Carbon*, **62**, 2013.

BHADRA, M.; ROY, S. & MITRA, S. "Desalination across a graphene oxide membrane via direct contact membrane distillation". *Desalination*, **378**, 2016.

BOWEN, W.R.; DONEVA, T.A. & YIN, H.B. "Polysulfone-sulfonated poly (ether ether) ketoneblend membranes: systematic synthesis and characterization". *J. Memb. Sci.*, **181**, 2001.

BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*. 7^a ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1999. 920 p.

BURBA, P.; JAKUBOWSKI, B.; KUCKUK, R.; KULLMER, K.; HEUMANN, K. G. & FRESENIUS, "Characterization of aquatic humic substance and their metal complexes by immobilized metal-chelate affinity chromatography on iron(III)-loaded ion exchangers". *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368 (7), 2000.

CAO, Y. C.; XU, C.; WU, X.; WANG, X.; XING, L. & SCOTT, K. "A poly (ethylene oxide)/graphene oxide electrolyte membrane for low temperature polymer fuel cells". *J. Power Sources*, 196 (20), 2011.

CASSU, S. N. & FELISBERTI, M. I. "Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas". *Quim. Nova*, 28 (2), 2005.

CATH, T. Y.; CHILDRESS, A. E. & ELIMELECH, M. "Forward osmosis: principles, applications, and recent developments". *J. Memb. Sci.*, **281** : 70, 2006.

CHEN, M.; YIN, J.; JIN, R.; YAO, L.; SU, B. & LEI, Q. "Dielectric and mechanical properties and thermal stability of polyimide-graphene oxide composite films". *Thin Solid Films*, **584**, 2015.

CHENG, C.; LI, S.; ZHAO, W.; WEI, Q.; NIE, S.; SUN, S. & ZHAO, C. "The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings". *J. Memb. Sci.*, **417–418** , 2012.

CHIONG, S. J.; GOH, P. S. & ISMAIL, A. F. "Novel hydrophobic PVDF/APTES-GO nanocomposite for natural gas pipelines coating". *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **42**, 2017.

CHO, J., AMY, G. & PELLEGRINO, J. "Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane". *J. Memb. Sci.*, **164** : 1-2, 2000.

CHO, Y. H.; KIM, H. W.; LEE, H. D.; SHIN, J. E.; YOO, B. M. & PARK, H. B. "Water and ion sorption, diffusion, and transport in graphene oxide membranes revisited". *J. Memb. Sci.*, **544**, 2017.

CHOI, W.; LAHIRI, I.; SEELABOYINA, R. & KANG, Y. S. "Synthesis of graphene and its applications: a review". *Crit. Rev. Solid. State.*, **35**, 2010.

CONTRERAS, J G. & BRIONES, F. C. "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method". *Mater. Chem. Phys.*, **153**, 2015.

CRYSTOPHER, W. F.; Fox, D. W.; *Polycarbonates*. Reinhold Publishing Corp, New York, 1962.

DAI, Z.W.; WAN, L.S. & XU, Z.K. "Surface glycosylation of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane to improve its anti-fouling performance". J. Memb. Sci., **325**, 2008.

DESHMUKH, K. & JOSHI, G. M. "Thermo-mechanical properties of poly(vinyl chloride)/graphene oxide as high performance nanocomposites". Polym. Test., **34**, 2014.

DIBAN, N.; GONZÁLEZ, S. S.; DIEZ, M. L.; VIVAS, J. R. & URTIAGA, A. "Facile fabrication of poly(ϵ -caprolactona)/graphene oxide membranes for bioreactors in tissue engineering". J. Memb. Sci. **15**, 2017.

DIEPENS, M. & GIJSMAN. "Photodegradation of bisphenol A polycarbonate". Polym. Degrad. Stab., **92** : 3, 2007.

DIKIN, D.A.; STANKOVICH, S.; ZIMNEY, E.J.; PINER, R.D.; DOMMETT, G.H.B.; EVMENENKO, G.; NGUYEN, S.B.T. & RUOFF, R.S. "Preparation and characterization of graphene oxide paper". Nature, **448**, 2007.

DONG, H.; DAI, W.; JU, H.; LU, H.; WANG, S.; XU, L.; ZHOU, S.; ZHANG, Y. & ZHANG, X. "Multifunctional poly(L-lactide)-polyethylene glycol- grafted graphene quantum dots for intracellular microRNA imaging and combined specific-gene-targeting agents delivery for improved therapeutics". Appl. Mater. Interfaces, 7(20), 2015.

DREYER, D.R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C.W. & RUOFF, R.S. "The chemistry of graphene oxide". Chem. Soc. Ver. 39(1), 2010.

DULCINI, S. L. Estudo do Comportamento Mecânico, Termo Mecânico e Morfológico de Blendas Poliméricas Constituídas de Policarbonato e ABS. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 1994, Dissertação de mestrado, 121 p.

ELDRUP, M.; LIGHTBODY, D. & SHERWOOD, J. N. "The temperature dependence of pósitron lifetime in solid pivalic acid". Chem. Phys., **63**, 1981.

ELIMELECH, M. & PHILIP, W. A. "The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment". Science, **333** : 6043, 2011.

ETMIMI, H. M.; MALLON, P. E. & SANDERSON, R. D. "Polymer/graphite nanocomposites: effect of reducing the functional groups of graphite oxide on water barrier properties". Eur. Polym. J., **49**, 2013.

FAN, L.; HARRIS, J. L.; RODDICK, F. A. & BOOKER, N. A. "Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes". Wat. Res., **35**, 2001.

FENG, J.; HAO, J.; DU, J. & YANG, R. "Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite". Polym. Degrad. Stab., **97**: 605, 2012.

FENG, Y.; WANG, B.; WANG, F.; ZHAO, Y., LIU, C.; CHEN, J. & SHEN, C. “Thermal degradation mechanism and kinetics of polycarbonate/silica nanocomposites”. *Polym. Degrad. Stabil.*, **107**, 2014.

FILHO, A. R. “Físico-Química de Filmes de Borracha Clorada”. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Física e Química, USP, 1986. Tese de Doutorado, 378 p.

FIM, F. C. Síntese e Propriedades de Nanocompósitos de Polietileno/Nanolâminas de Grafeno obtidos através de polimerização in situ. Porto Alegre, Programa de Pós – Graduação em Química – UFRGS, 2012. Tese de doutorado.UFRGS, 90 p.

FIOCRUZ/FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. “*Água Brasil: sistema de avaliação da qualidade da água, saúde e saneamento*”. Disponível em: <<http://www.aguabrasil.icict.fiocruz.br>>. Acessado em 10 abr. 2012.

GANESH, B. M.; ISLOOR, A. M. & ISMAIL, A. F. “Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane”. *Desalination*, **313**, 2013.

GAO, W.; ALEMANY, L. B. & AJAYAN, P. M. “New insights into the structure and reduction of grafite oxide”. *Nat. Chem.* 1(5), 2009.

GEDLER, G.; ANTUNES, M. & VELASCO, J. I. “Graphene-induced crystallinity of bisphenol A polycarbonate in the presence of supercritical carbon dioxide”. *Polymer*, **54**, 2013.

GEDLER, G.; ANTUNES, M.; REALINHO, V. & VELASCO, J. I. “Thermal stability of polycarbonate-graphene nanocomposite foams”. *Polym. Degrad. Stab.*, **97** : 1, 2012.

GEISE, G. M.; PAUL, D. R. & FREEMAN, B. D. “Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials”. *Prog. Polymer Sci.*, **39**, 2014.

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A. & HANDAL, H. T. “Revolution of graphene for different applications: state-of-the-art”. *Surf. Interf.*, **9**, 2017.

GHIGGI, F. F. “Preparo e caracterização de membranas de ultrafiltração de polietersulfona/ftaloilquitosona com propriedade antifouling”. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS, 2014. Dissertação de Mestrado, 81 p.

GOH, P. S.; MATSUURA, T.; ISMAIL, A. F. & HILAL, N. “Recent trends in membranes and membrane processes for desalination”. *Desalination*, **391** : 43, 2016.

GOMES, A. C.; MACHADO, I. M. M.; FILHO, A. C. R. & PESSAN, L. A. “Membranas híbridas com potencial uso em células a combustível – parte 2: nanocompósitos de poli(carbonato) sulfonado. *Polímeros*, **24**, 2014.

HACARLIOGLU, P.; TOPPARE, L. & YILMAZ, L. "Effect of preparation parameters on performance of dense homogeneous polycarbonate gas separation membranes". J. Appl. Polym. Sci., **90** : 776-785, 2003.

HAMID, N. A. A.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T.; ZULARISAM, A. W.; LAU, W. J.; YULIWATI, E. & ABDULLAH, M. S. "Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal". Desalination, **273** : 1, 2011.

HE, H.; KLINOWSKI, J.; FORSTER, M. & LERF, A. "A new structural model for graphite oxide". Chem. Phys. Lett., **287**, 1998.

HEGAB, H. M.; ELMEKAWY, A.; BARCLAY, T. G.; MICHELMORE, A.; ZOU, L.; LOSIC, D.; SAINT, C. P. & GINIC-MARKOVIC, M. "A novel fabrication approach for multifunctional graphene-based thin film nano composite membranes with enhanced desalination and antibacterial characteristics". Sci. Report., **7** : 7490, 2017.

HEMAIS, C. A. "Polímeros e a Indústria Automobilística". Polímeros: Ciência e Tecnologia, **13**, 2, 2003.

HU, J.; JIA, C.; MA, Z.; ZHANG, G.; SHENG, W.; ZHANG, X. & WEI, Z. "Effect of interfacial interaction between graphene oxide derivatives and poly(vinyl chloride) upon the mechanical properties of their nanocomposites". J. Mater. Sci., **49**, 2014.

HU, K.; KULKARNI, D. D.; CHOI, I. & TSUKRUK, V. V. "Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications". Prog. Polym. Sci., **39**, 2014.

HU, X. & LESSER, A. J. "Enhanced crystallization of bisphenol-A polycarbonate by nano-scale clays in the presence of supercritical carbon dioxide". Polymer, **45**, 2004.

HUANG, X.; YIN, Z.; WU, S.; QI, X.; HE, Q.; ZHANG, Q.; YAN, Q.; BOEY, F. & ZHANG, H. "Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications". Small, **7**, 2011.

HUMMERS, W.S. & OFFEMAN, R.E. "Preparation of graphitic oxide". J. American Chemical Society, **80**, 1958.

HWANG, H.Y.; KIM, D.J.; YIM, W.J. & NAM, S.Y. "PES/SPAES blend membranes for nanofiltration: The effects of sulfonic acid groups and thermal treatment". Desalination, **289**, 2012.

IBGE/Instituto Brasileiro de Estatística e Geografia. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico* 2000. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/pnsb.pdf>. Acesso em 10 abr.2012.

IONITA, M.; PANDELE, A. M.; CRICA, L. & PILAN, L. "Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide". *Compos. Part B: Eng.*, **59**, 2014.

JANG, B. M. & WILKIE, A. "A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate". *Polym. Degrad. Stabil.*, **86** : 419, 2004.

JESSEN, C. A. Q.; MACEDONIO, F. & DRIOLI, E. "Membrane technology for water production in agriculture: desalination and wastewater reuse". *Desalination*, **365** : 17, 2015.

JI, X.; XU, Y.; ZHANG, W.; CUI, L. & LIU, J. "Review of functionalization, structure, and properties of graphene/polymer composite fibers" *Composites Part A: Applied Sci. and Manufacturing*, **87**, 2016.

JI, Y.; QIAN, W.; YU, Y.; AN, Q.; LIU, L.; ZHOU, Y. & GAO, C. "Recent developments in nanofiltration membranes based on nanomaterials". *Chin. J. Chem. Eng.*, **25** : 11, 2017.

JIA, Y. X.; WANG, M.; WU, L. Y. & HU, Y. D. "Carbon nanotube: possible candidate for forward osmosis". *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 2010.

JIANG, Z.; ZHAO, X. & MANTHIRAM, A. "Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with sulfonated graphene oxide fillers for direct methanol fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 2013.

JOSHI, R. K.; CARBONE, P.; WANG, F. C.; KRAVETS, V. G.; SU, Y.; GRIGORIEVA, I. V.; WU, H. A.; GEIM, A. K. & NAIR, R. R. "Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes". *Science*, **343**, 2014

KHULBE, K. C.; FENG, C. & MATSUURA, T. "The art of surface modification of synthetic polymeric membranes". *J. Applied Polymer Sci.*, **115**, 2010.

KIM, D.H. "A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates". *Desalination*, **270** : 1-3, 2011.

KIM, H. & MACOSKO, C.W. "Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites". *Polymer*, **50** : 15 , 2009.

KIM, H.; ABDALA, A. A. & MACOSKO, C. W. "Graphene/polymer nanocomposites". *Macromolecules*, **43**, 2010.

KIM, J. & VAN DER BRUGGEN, B. "The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment". *Environ. Pollut.*, 158(7), 2010.

KOIVULA, R.; MAKKONEN-CRAIG, M.; HARJULA, R. & PARONEN, M. "Ion exchange properties of sulfonated polycarbonate and polyimide track etch membranes". *React. Funct. Polym.*, 72 : 1, 2012.

KOMATSU, D. Nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)/argila montmorilonita: processamento, morfologia e propriedades. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2013. Tese de doutorado, 166 p.

KRAUS, R.G.; EMMONS, E. D.; THOMPSON, J. S. & COVINGTON, A. M. “Infrared absorption spectroscopy of polycarbonate at high pressure”. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., **46**, 2007.

KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H. & LEE, J. H. “Chemical functionalization of graphene and its application”. Prog. Mater. Sci., **57**, 2012.

LAI, C. L.; FU, Y. J.; CHEN, J. T.; WANG, D. M.; SUN, Y. M.; HUANG, S. H.; HUNG, W. S.; HU, C. C. & LEE, K. R. “Composite of cyclic olefin copolymer with low graphene content for transparent water-vapor-barrier films”. Carbon, **90**, 2015.

LAMERS, C.; SCHARPF, O.; SCHWEIKA, W.; BATOULIS, J.; SOMMER, K. & RICHTER, D. “Short range order in amorphous polycarbonates”. Physica B, **180-181**: 518, 1992.

LAROCCA, N. M. & PESSAN, L. A. “Effect of antiplasticisation on the volumetric, gas sorption and transport properties of polyetherimide”. J. Membrane Sci., **218** : 69, 2003.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J.W. & HONE, J. “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer Graphene”, Science, **80** : 321, 2008.

LEE, J.; CHAE, H. R.; WON, Y. J.; LEE, K.; LEE, C. H.; LEE, H. H.; KIM, I. C. & LEE, J. “Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment”. J. Membr. Sci., **448**, 2013.

LEE, S. -N.; STOLARSKI, V.; LETTON, A. & LAANE, J. “Studies of bisphenol-A-polycarbonate aging by raman difference spectroscopy”. J. Mol. Struct., **521**, 2000.

LEE, W.N.; CHANG, I.S.; HWANG, B.Y.; PARK, P.K.; LEE, C.H. & HUANG, X. “Changes in biofilm architecture with addition of membrane fouling reducer in a membrane bioreactor”. Process Biochem., **42** : 4, 2007.

LEI, J. & ULBRICHT, M. “Macroinitiator-mediated photoreactive coating of membrane surfaces with antifouling hydrogel layers”. J. Memb. Sci., **455**, 2014.

LI, D.; YAN, Y. & WANG, H. “Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes”. Prog. Polym. Sci., **61** , 2016.
LIAO, C.; WANG, C.; SHIH, K. & CHEN, C. “Electrospinning fabrication of partially crystalline bisphenol A polycarbonate nanofibers: effects on conformation, crystallinity, and mechanical properties”. Eur. Polym. J., **47** : 5, 2011.

LIN, Y.; JIN, J. & SONG, M. “Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide”. J. Mater. Chem., **21**, 2011.

LINEARES, R. V.; LI, Z.; SARP, S.; BUCS, S. S.; AMY, G. & VROUWENVELDER, J. S. "Forward osmosis niches in seawater desalination and wastewater reuse". *Water Res.*, **66** : 1, 2014.

MADAENI, S.S. "The application of membrane technology for water disinfection". *Water Research*, **33** : 2 , 1999.

MAHMOUD, K. A.; MANSOOR, B.; MANSOUR, A. & KHRAISHEH, M. "Functional graphene nanosheets: the next generation membranes for water desalination". *Desalination*, 356, 2014

MANAWI, Y.; KOCHKODAN, V.; HUSSEIN, M. A.; KHALEEL, M. A.; KHRAISHEH, M. & HILAL, N. "Can carbon-based nanomaterials revolutionize membrane fabrication for water treatment and desalination?". *Desalination*, **391**, 2016.

MARCONE, F. M. *Preparação e Caracterização de Membranas Compósitas de Policarbonato/Zeólita para Separação de Gases*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2007. Tese de doutorado, 98 p.

MARSHALL, A.D.; MUNRO, P.A. & TRÄGÅRDH, G. "Influence of ionic calcium concentration on fouling during the cross-flow microfiltration of β -lactoglobulin solutions". *J. Memb. Sci.*, **217**, 2003.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. "Água doce". Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/agua/agua-doce>>. Acessado em 27 out. 2016.

MUKHOPADHYAY, P. & GUPTA, R. K. "Graphite, graphene and their polymer nanocomposites", 1 ed. New York, Ed. CRC Press, 2013. 631 p.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 1a ed. Netherlands, Ed. Kluwer Academic Publishers, 1992. 366 p.

MURAKAMI, M. M. "Correlação entre Morfologia, História de Processamento, Propriedades Físico-Químicas e de Transporte em Filmes de Policarbonato". São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química, UFSCar, 1995. Dissertação de Mestrado, 205 p.

MURAKAMI, M. M. *Estudo das Correlações entre Morfologia, Propriedades Térmicas, Mecânicas e de Transporte da Blenas Policarbonato/Poli(éter imida) (PC/PEI)*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Tese de doutorado, 255 p.

NAIDU, G.; JEONG, S. & VIGNESWARAN, S. "Interaction of humic substances on fouling in membrane distillation for seawater desalination". *Chem. Eng. J.*, **262**, 2015.

NAIDU, G.; JEONG, S.; KIM, S. J. & VIGNESWARAN, S. "Organic fouling behavior in direct contact membrane distillation". *Desalination*, **347**, 2014.

NAIR, R. R.; BLAKE, P.; GRIGORENKO, A. N.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; STAUBER, T.; PERES, N. M. R. & GEIM, A. K. "Fine structure constant defines visual transparency of graphene". *Science*, **320** : 5881, 2008.

NAJAFABADI, A. T. "Emerging applications of graphene and its derivatives in carbon capture and conversion: current status and future prospects". *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **41**, 2015.

NAKANISHI, H.; WANG, S. J. & JEAN, Y. C. "Positron annihilation studies of fluids". 1 ed. Ed. S. Sharma World Scientific, Singapore, 1989.

NASCIMENTO, J. P. "Esfoliação química do grafite natural em misturas de solventes orgânicos: a obtenção de grafeno de poucas camadas". Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Mineirais e Materiais. CDTN/CNEN, Belo Horizonte, MG. 2010, p. 93

NAZEMIDASTHARJANDI, S.; MOUSAVI, S. A. & BASTANI, D. "Preparation and characterization of polycarbonate/thermoplastic polyurethane blend membranes wastewater filtration". *J. Water Process Eng.*, **16** : 170, 2017.

ODM, OBJETIVOS DE DESENVOLVIMENTO DO MILÊNIO. "Água potável e saneamento: assegurar a disponibilidade e gestão sustentável de água e saneamento para todas e todos". Disponível em: <https://nacoesunidas.org/pos2015/ods6/>. Acessado em 18-12-2017.

OLIVEIRA, L. M. R.; VEDOVELLO, P. & PARANHOS, M. C. "Polycarbonate/1-(2-hydroxyethyl)-2,3-dimethylimidazolium chloride composite membranes and short-range chain mobility analysis". *J. Appl. Polym. Sci.*, **134** : 30, 2017.

ONU. "A ONU e a água", 2015. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/acao/agua/>> Acessado em 15-12-2017.

PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A. & TASCÓN, J. M. D. "Graphene oxide dispersions in organic solvents". *Langmuir*, **24**, 2008.

PEI, J.; ZHANG, X.; HUANG, L.; JIANG, H. & HU, X. "Fabrication of reduced graphene oxide membranes for highly efficient water desalination". *RSC Advances*, **104**, 2016.

PEPONI, L.; PUGLIA, D.; TORRE, L.; VALENTINI, L. & KENNY, J. M. "Processing of nanostructured polymers and advanced polymer based nanocomposites". *Materials Science and Engineering R*, **85**, 2014.

PETERS, J. M. M., BOOM, J. P., MULDER, M. H. V. & STRATHMANN, H. "*Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions*". *J. Memb. Sci.*, **145** : 2, 1998.

PHAM, T. A.; KIM, J. S.; KIM, J. S. & JEONG, Y. T. "One –step reduction of graphene oxide with l-glutathione". Colloid. Surface A, **384**, 2011.

PHIRI, J., GANE, P. & MALONEY, T. C. "General overview of graphene: production, properties and application in polymer composites". Mater. Sci. Eng. B, **215**, 2017.

POLIKS, M. D.; GULLION, T. & SCHAEFER, J. "Main-chain reorientation in polycarbonates". Macromolecules, **23** : 288, 2008.

PONTIÉ, M.; DERAUW, J. S.; PLANTIER, S.; EDOUARD, L. & BAILLY, L. "Seawater desalination: nanofiltration – a substitute for reverse osmosis?". Desalin. Water Treat., **51** : 1-3, 2013.

PORTAL BRASIL. "Entenda a importância das regiões hidrográficas do Brasil". Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2017/03/entenda-a-importancia-das-regioes-hidrograficas-do-brasil>>. Acessado em 20 dez. 2017.

PURMALIS, O. & KLAVINS, M. "Comparative Study of Peat Humic Acids By Using UV Spectroscopy". First Annual Internacional Interdisciplinary Conference, AIIC, **24-26**, 2013.

RADCLIFFE, D. L. O.; WALTERS, M.; AINSCOUGH, T. J.; WILLIAMS P. M.; MOHAMMAD, A. W. & HILAL, N. "Nanofiltration membranes and processes: a review of research trends over the past decade". J. Water Process Eng., **19**: 12, 2017.
RAMACHANDRAN, R.; FELIX, S.; JOSHI, G. M.; RAGHUPATHY, B. P. C.; JEONG, S. K. & GRACE, A. N. "Synthesis of graphene platelets by chemical and electrochemical route". Mater. Res. Bull., **48**, 2013.

RAMOS, G.M. Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli(álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

RAOa, C. N. R.; BISWAS, K.; SUBRAHMANYAM, K. S. & GOVINDARAJ, A. "Graphene, the new nanocarbon". J. Mater. Chem., **19**, 2009

RAOb, C. N. R.; SOOD, K. S.; SUBRAHMANYAM, K. S. & GOVINDARAJ, A. "Graphene: the new two-dimensional nanomaterial". Angewandte Chemie, **48**, 2009

RIO+20. "Diálogos para o Desenvolvimento Sustentável – Água" Disponível em http://www.rio20.gov.br/sala_de_imprensa/noticias-nacionais1/dialogos-para-o-desenvolvimento-sustentavel-debatem-agua. Acessado em 22 de jun. 2012.

ROBINSON, R. A. & STOKES, R. H. Electrolyte Solutions. 2a ed. New York. Dover Publications, 2002. p. 126.

ROGHANI-MAMAQANI, H. & HADDADI-ASI, V. "In-plane functionalizing graphene nanolayers with polystyrene by atom transfer radical polymerization: grafting from hydroxyl groups". *Polym. Compos.*, **35**, 2014.

ROGHANI-MAMAQANI, H.; HADDADI-ASI, V.; SOBHKHIZ, Z. & GHADERI-GHAHFARROKHI, M. "Grafting poly(methyl methacrylate) from azo-functionalized graphene nanolayers via reverse atom transfer radical polymerization". *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 2015.

ROILO, D.; PATIL, P.; BRUSA, R.; MIOTELLO, A.; AGHION, S.; FERRAGUT, R. & CHECCHETTO, R. "Polymer rigidification in graphene based nanocomposites: gas barrier effects and free volume reduction". *Polymer*, **14**, 2017.

SADASIVUNI, K. K.; PONNAMMA, D.; THOMAS, S. & GROHENS, Y. "Evaluation from graphite to graphene elastomer composites". *Prog. Polym.Sci.*, **39**, 2014.

SAHEBIAN, S.; ZEBARJAD, S. M.; KHAKI, J. V. & SAJJADI, S. A. "The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE". *J. Mater. Process. Tech.*, **209**, 2009.

SALA, R. L.; ARANTES, T. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PARANHOS, C. M. & CAMARGO, E. R. "Evaluation of modified silica nanoparticles in carboxylated nitrile rubber nanocomposites". *Colloid Surface A*, **462**, 2014.

SCHAEFER, D. W. & KEEFER, K. D. "Fractal geometry of silica condensation polymers". *Phys. Rev. Lett.*, **53** : 14, 1984.

SCHAEFER, D. W. "Polymers, fractals, and Ceramic Materials". *Science*, **243**, 1989.

SEN, D.; KALIPÇILAR, H. & YILMAZ, L. "Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes". *J. Membrane Sci.*, **303** : 194, 2007.

SHARMA, S. K. & PUJARI, P.K. "Role of free volume characteristics of polymer matrix in bulk physical properties of polymer nanocomposites: a review of positron annihilation lifetime studies". *Prog. Polym. Sci.*, **75**, 2017

SHEN, B.; ZHAI, W.; TAO, M.; LU, D. & ZHENG, W. "Chemical functionalization of graphene oxide toward the tailoring of the interface in polymer composites" *Compos. Sci. Technol.*, **77**, 2013.

SHEN, B.; ZHAI, W.; TAO, M.; LU, D. & ZHENG, W. "Enhanced interfacial interaction between polycarbonate and thermally reduced graphene induced by melt blending". *Compos. Sci. Technol.*, **86**, 2013.

SHEN, J.; YAN, B.; SHI, M.; MA, H.; LI, N. & YE, M. "Fast and facile preparation of reduced graphene oxide supported Pt-Co electrocatalyst for methanol oxidation". *Mater. Res. Bull.*, **47**, 2012.

SILVA, C. M. P.; “Preparo e Caracterização de Hidrogéis Nanocompósitos Baseados em Poli(álcool vinílico)”. Rio de Janeiro, Programa de Pós graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA/UFRJ, 2007. Tese de Doutorado, 187 p.

SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I. & SEAL, S. “Graphene based materials: past, presente and future”. Prog. Mater. Sci., **56**, 2011.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S. & KHAN, A. A. “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review”. J. Membrane Sci., **259** : 10, 2005.

SONG, J. J.; HUANG, Y.; NAM, S.W.; YU, M.; HEO, J.; HER, N.; FLORA, J. R. V. & YOON, Y. “Ultrathin graphene oxide membranes for the removal of humic acid”. Separation and Purification Technology, **144**, 2015.

SONG, P.; CAO, Z.; CAI, Y.; ZHAO, L.; FANG, Z. & FU, S. “Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties”. Polymer, **52**, 2011.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; PINER, R. D.; KOHLHAAS, K. A.; KLEINHAMMES, A.; JIA, Y.; WU, Y.; NGUYEN, S. T. & RUOFF, R. S. “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”. Carbon, **45**, 2007.

SUN, C.; BAI, B. “Diffusion of gas molecules on multilayer graphene surfaces: dependence on the number of graphene layers”. Applied Thermal Engineering, **116**, 2017.

SZABÓ, T.; SZERI, A. & DÉKÁNY, I. “Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer”. Carbon, **43**, 2005.

TAHERIAN, F.; MARCON, V. & VAN DER VEGT, N. F. A. “What is the contact angle of water on graphene?”. Langmuir, 29 (**5**), 2013.

TAKAHASHI, S. & PAUL, D. R. “Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. part 1: without chemical coupling to matrix”. Polymer, **47**, 2006.

TANUGI, D. C. & GROSSMAN, J. “Water permeability of nanoporous graphene at realistic pressures for reverse osmosis desalination”. J. Chem. Phys., 141(11), 2014.

TANUGI, D. C. & GROSSMAN, J. C. “Water desalination across nanoporous graphene”. Nano Lett., **12**, 2012.

TAO, S. J. “Positronium annihilation in molecular substances”. J. Chem. Phys., **56**, 1972.

THURMAN, E. M. WERSHAW, R. L.; MALCOLM, R. L. & PINCKNEY, D. J. “Molecular size of aquatic humic substances”. Org. Geochem, **4** : 27, 1982.

TRATA BRASIL. “Situação saneamento no Brasil”. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento-no-brasil>>. Acessado em 18 jun. 2015.

UFSCar. “Norma de Procedimento para Segregação, Identificação, Acondicionamento e Coleta de Resíduos Químico” Unidade de Gestão de Resíduos (UGR), Coordenadoria Especial para o Meio Ambiente, Gabinete da Reitoria, 2005.

UNESCO. “Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017”. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552por.pdf>>. Acessado em 15 dez. 2017.

UNICEF. “Crianças morrem diariamente devido à falta de água potável, saneamento básico e higiene, diz UNICEF”. Disponível em: <https://www.unicef.org/brazil/pt/media_25190.html>. Acessado em 18 dez. 2017.

UNICEF. “UNICEF alerta: 180 milhões de pessoas de países em conflito não têm água potável”. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/unicef-alerta-180-milhoes-de-pessoas-de-paises-em-conflito-nao-tem-agua-potavel/>>. Acessado em 18 dez. 2017.

VAN DEN BRINK, P.; ZWIJNENBURG, A.; SMITH, G.; TEMMINK, H. & VAN LOOSDRECHT, M. “Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration”. J. Memb. Sci., **345**, 2009.

VIEIRA, M. A. Investigação da influência do grau de cristalinidade do grafite sobre a produção de óxido de grafite visando a síntese de materiais híbridos com sílica. Vitória, Programa de Pós-Graduação em Química – UFES, 2015. Dissertação de mestrado, 95p.

WAKABAYASHI, K.; BRUNNER, P. J.; MASUDA, J.; HEWLETT, S. A. & TORKELESON, J. M. “Polypropylene-graphite nanocomposites made by solid-state shear pulverization: effects of significantly exfoliated, unmodified graphite content on physical, mechanical and electrical properties”. Polymer, **51**, 2010.

WAN, Y. J.; GONG, L. X.; TANG, L. C.; WU, L. B. & JIANG, J. X. “Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide”. Composites: Part A, **64**, 2014.

WANG, Y. C.; TENG, M. Y.; LEE, K. R. & LAI, J. Y. “Comparison between the pervaporation and vapor permeation performances of polycarbonate membranes”. Eur. Polym. J., **41** : 7, 2005.

WHO/UNICEF – WORLD HEALTH ORGANIZATIONS/UNITED NATIONS CHILDREN’S FUND. “Water for life – making it happen, 2005”. Disponível em <http://www.who.int/water_sanitation_health/waterforlife.pdf> .Acessado em: 10 abr. 2012.

WHOWORLD HEALTH ORGANIZATION. "Water, sanitation and hygiene links to health – facts and figures 2005". Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/factsfigures2005.pdf>. Acessado em 10 abr. 2012.

WU, J.; SHEN, X.; JIANG, L.; WANG, K. & CHEN, K. "Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites". *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2010.

WU, X.; FIELD, R. W.; WU, J. J. & ZHANG, K. "Polyvinylpyrrolidone modified graphene oxide as a modifier for thin film composite forward osmosis membranes". *J. Memb. Sci.*, **540**, 2017.

XU, Y.; HONG, W.; BAI, H.; LI, C. & SHI, G. "Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure". *Carbon*, **47**, 2009.

XU, Z.; ZHANG, J.; SHAN, M.; LI, Y.; LI, B.; NIU, J.; ZHOU, B. & QIAN, X. "Organosilane-functionalized graphene oxide for enhanced antifouling and mechanical properties of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes". *J. Membr. Sci.* **458**, 2014.

XUE, Q.; LV, C.; SHAN, M.; ZHANG, H.; LING, C.; ZHOU, X. & JIAO, Z. "Glass transition temperature of functionalized graphene-polymer composites". *Comput. Mat. Sci.*, **71**, 2013.

YAN, S.; YANG, Y.; SONG, L.; QI, X.; ZUO, Z. & XUE, Y. "Tribological property of 3-amino propyltriethoxysilane-graphite oxide nanosheets reinforced polyethersulfone composite under drying sliding condition". *Tribo. Int.* , **103**, 2016.

YANG, E.; KIM, C. M.; SONG, J. H.; KI, H.; HAM, M. H. & KIM, I. S. "Enhanced desalination performance of forward osmosis membranes based on reduce graphene oxide laminates coated with hydrophilic polydopamine". *Carbon*, **117**, 2017.

YANG, H.; LI, F.; SHAN, C.; HAN, D.; ZHANG, Q.; NIU, L. & IVASKA, A. "Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement". *J. Mater. Chem.*, **19**, 2009.

YANG, X.; TU, Y.; LI, L.; SHANG, S. & TAO, X. "Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites". *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2**, 2010.

YANG, Y.F.; LI, Y.; LI, Q.L.; WAN, L.S. & XU, Z.K. "Surface hydrophilization of microporous polypropylene membrane by grafting zwitterionic polymer for anti-biofouling". *J. Memb. Sci.*, **362**, 2010.

YOO, B. M.; SHIN, H. J.; YOON, H. W. & PARK, H. B. "Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers". *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 2014.

YOO, B. M.; SHIN, J. E.; LEE, H. D. & PARK, H. B. "Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications". *Cur. Opin. Chem, Eng.*, **16**, 2017.

YOON, S.H.; COLLINS, J.H.; MUSALE, D.; SUNDARARAJAN, S.; TSAI, S.P.; HALLSBY, G.A.; KONG, J.F.; KOPPE, J. & CACHIA P. "Effects of flux enhancing polymer on the characteristics of sludge in membrane bioreactor process". *Water Sci. Technol.*, 51(6-7), 2005.

YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A.; GONG, L. & NOVOSELOV, K. S. "The mechanics of graphene nanocomposites: A review". *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 2012.

ZAIDI, S. M. J.; FADHILLAH, F.; KHAN, Z. & ISMAIL, A. F. "Salt and water transport in reverse osmosis thin film composite seawater desalination membranes." *Desalination*, **368** : 202, 2015.

ZAMBIANCHI, M.; DURSO, M.; LISCI, A.; TREOSSI, E.; BETTINI, C.; CAPOBIANCO, M. L.; ALUIGI, A.; KOVTUN, A.; RUANI, G.; CORTICELLI, F.; BRUCALE, M.; PALERMO, V.; NAVACCHIA, M. L. & MELUCCI, M. "Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water". *Chem. Eng. J.*, **326**, 2017.

ZARRIN, H.; HIGGINS, D.; JUN, Y.; CHEN, Z. & FOWLER, M. "Functionalized graphene oxide nanocomposite membrane for low humidity and high temperature proton Exchange membrane fuel cells". *The J. Phys. Chem. C*, **115**, 2011.

ZHANG, H.; LI, B.; PAN, J.; QI, Y.; SHEN, J.; GAO, C. & BRUGGEN, B. V. "Carboxyl-functionalized graphene oxide polyamide nanofiltration membrane for desalination of dye solutions containing monovalent salt". *J. Memb. Sci.*, **539**, 2017.

ZHANG, J.; XU, Z.; SHAN, M.; ZHOU, B.; LI, Y.; LI, B.; NIU, J. & QIAN, X. "Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes". *J. Memb. Sci.*, **448**, 2013.

ZHANG, Q. H.; FANG, F.; ZHAO, X.; LI, Y.; ZHU, M. & CHEN, D. "Use of dynamic rheological behavior to estimate the dispersion of carbon nanotubes in carbon nanotube/polymer composites". *J. Phys. Chem. B*, 112 (40), 2008.

ZHANG, Y.; ZHU, Y.; LIN, G.; RUOFF, R. S.; HU, N.; SCHAEFER, D. W. & MARK, J. E. "What factors control the mechanical properties of poly(dimethylsiloxane) reinforced with nanosheets of 3-aminopropyltriethoxysilane modified graphene oxide?". *Polymer*, **54**, 2013.

ZHAO, C.; XU, X.; CHEN, J. & YANG, F. "Effect of graphene oxide concentration on the morphologies and antifouling properties of PVDF ultrafiltration membranes". *J. Environm. Chem. Eng.*, **1**, 2013.

ZHAO, C.; XU, X.; CHEN, J. & YANG, F. "Optimization of preparation conditions of poly(vinylidene fluoride)/graphene oxide microfiltration membranes by the Taguchi experimental design". *Desalination*, **334**, 2014.

ZHAO, X.; ZHANG, Q. & CHEN, D. "Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites". *Macromolecules*, 43(5), 2010.

ZHI, X.; MAO, Y.; YU, Z.; WEN, S.; LI, Y.; ZHANG, L.; CHAN, T. W. & LIU, L. " γ -aminopropyl triethoxysilane functionalized graphene oxide for composites with high dielectric constant and low dielectric loss". *Composites: Part A*, **76**, 2015.

ZHU, J.; LIM, J.; LEE, C.; JOH, H. & KIM, H. "Multifunctional polyimide/graphene oxide composites via in situ polymerization". *J. Appl. Pol. Sci.*, **131**, 2014.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J-I.; POTTS, J.R. & RUOFF, R.S. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications". *Adv. Mater.*, **22** : 35, 2010.

ZHU, Y.; STOLLER, M. D.; CAI, W.; VELAMAKANNI, A.; PINER, R. D. & CHEN, D. "Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets". *ACS Nano online*, 2009.

ZINADINI, S.; ZINATIZADEH, A. A.; RAHIMI, M.; VATANPOUR, V.; ZANGENEH, H. "Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates". *Journal of Membrane Science*, **453**, 2014.

ZUZA, E.; UGARTEMENIA, J. M.; LOPEZ, A.; MEAURIO, E.; LEJARDI, A. & SARASUA, J. R. "Glass transition behavior and dynamics fragility in polylactides containing mobile and rigid amorphous fractions". *Polymer*, **49**, 2008.