





Síntese de membranas lamelares de óxido de grafeno reduzido agregante e não agregante para aplicação em nanofiltração

Synthesis of aggregate and non-aggregate reduced graphene oxide lamellar membrane for application in nanofiltration

Anthony Garotinho Barros Assed Matheus de Oliveira¹ , Andreza Menezes Lima¹ ,
Roberto Bentes de Carvalho² , Wagner Anacleto Pinheiro¹ 

¹Instituto Militar de Engenharia. Praça General Tibúrcio, 80, Urca, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, 22541-041, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

e-mail: anthonymatheuss@gmail.com, andrezamenezeslima@gmail.com, rbcarvalho@puc-rio.br, anacleto@ime.eb.br.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar membranas lamelares de óxido de grafeno reduzido (rGO – *reduced graphene oxide*) sobre um suporte de acetato de celulose e compará-las quanto à rejeição de azul de anilina, por meio de duas metodologias de produção do rGO: redução agregante e não agregante. Inicialmente foram produzidas dispersões de óxido de grafeno (GO – *graphene oxide*) por uma modificação do método de Hummers, as quais passaram por tratamento termoquímico para redução do GO e foram utilizadas para deposição sobre um suporte de acetato de celulose, utilizando-se o método de filtração assistida por vácuo. Para caracterização das dispersões e membranas foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo que nas membranas produzidas foram conduzidos testes de estabilidade em água. Para análise da rejeição de azul de anilina, utilizado como material a ser filtrado, os permeados de cada uma das membranas, bem como do substrato como recebido, foram analisados por espectrofotometria UV-Vis, sendo que a concentração do permeado pôde ser estimada a partir de uma curva de calibração previamente produzida. Foram observadas diferenças de estabilidade da membrana, a depender da metodologia de redução utilizada, bem como expressivo incremento de rejeição de azul de anilina em relação ao substrato como recebido de acetato de celulose.

Palavras-chave: Membranas; grafeno; nanofiltração; água.

ABSTRACT

The present work aimed to synthesize lamellar membranes of reduced graphene oxide (rGO) on a cellulose acetate substrate and to compare them for the rejection of aniline blue, using two different rGO production methodologies: aggregating and non-aggregating reduction. Initially, dispersions of graphene oxide (GO) were produced by a modification of the Hummers method, which underwent thermochemical treatment to reduce GO and were used for deposition on a cellulose acetate substrate, using the vacuum-assisted filtration method. To characterize the dispersions and membranes, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used, and stability tests in water were conducted on the produced membranes. To analyze the rejection of aniline blue, used as the material to be filtered, the permeates of each of the membranes, as well as the substrate as received, were analyzed by UV-Vis spectrophotometry, and the concentration of the permeate could be estimated from a previously produced calibration curve. Significant differences in membrane stability were observed, depending on the reduction methodology used, as well as an expressive increase in the rejection of aniline blue in relation to the substrate as received from cellulose acetate.

Keywords: Membranes; graphene; nanofiltration; water.

1. INTRODUÇÃO

A grafite é uma forma alotrópica do carbono, consistindo em diversas folhas de carbono com hibridização sp^2 empilhadas e interagindo umas com as outras por meio de interações π - π . Uma dessas folhas isoladas recebe o

nome de grafeno, sendo que sua existência foi tida como impossível em condições ambientes há mais de 80 anos, pois entendia-se que a vibração natural do material o destruiria [1]. Assim, o grafeno era visto apenas como um material “acadêmico”. Entretanto, foi comprovado em 2004 que de fato este pode existir em condições ambientes, cuja síntese foi realizada por um método bastante simples, a partir da esfoliação com uma fita adesiva [2].

Um importante membro da família de materiais do grafeno é o óxido de grafeno (GO – *graphene oxide*), material cuja razão de átomos de carbono por átomos de oxigênio é inferior a 3. Nesse caso, as folhas de carbono estão decoradas com grupos funcionais, especialmente grupos de carboxila, carbonila, epóxido e hidroxila. Os átomos de carbono ligados aos grupos funcionais possuem hibridização sp^3 [3].

A síntese de GO é a mais comumente realizada de toda a família de materiais à base de grafeno. Esse fato se deve a sua fácil produção em larga escala, ao baixo custo e a seu caráter anfífilo. Assim, pode-se utilizar água como dispersante e evitam-se produtos orgânicos tóxicos. A síntese de GO consiste em oxidar o grafite, que pode ser facilmente esfoliado posteriormente [4].

É comum que se produza uma dispersão aquosa de GO e posteriormente eliminem-se os grupos funcionais de oxigênio por meio de um processo de redução, de maneira a buscar a forma mais próxima ao grafeno puro. O material obtido é chamado de óxido de grafeno reduzido (rGO - *reduced graphene oxide*). SILVA *et al.* (2017) [5] consideram o ácido ascórbico (AA) o substituto ideal para a hidrazina, que é um agente redutor muito eficiente, mas altamente poluente e tóxico, fazendo com que os custos para purificar o produto a nível industrial fosse muito elevado. O AA é visto como uma alternativa promissora, pois este: não acarreta problemas ambientais; não representa perigo à saúde humana; é barato; possui alta eficiência de redução; sua estrutura é apenas de carbono, oxigênio e hidrogênio, e, assim, não acarreta risco de heteroátomos serem adicionados ao rGO. Os primeiros trabalhos de redução de GO com AA datam de 2010 e foram escritos de maneira aparentemente independente por GAO *et al.* (2010), ZHANG *et al.* (2010) e FERNÁNDEZ-MERINO *et al.* (2010) [6–8].

Outro material importante na redução do GO é o dispersante, geralmente um polímero [7], que tem a função de proteger as folhas de aglomeração, uma vez que durante a redução, o GO deixa de ser anfífilo e se torna hidrofóbico. Entretanto, na aplicação vislumbrada, o uso do dispersante tende a deixar as membranas pouco estáveis. Devido a característica do rGO se agregar sem a presença de dispersante e se manter disperso na presença do mesmo doravante serão chamados respectivamente de rGO agregante (arGO) e rGO não agregante (narGO).

Diversos estudos indicam que grafeno e seus derivados possuem inúmeras aplicações tecnológicas, apresentando inclusive bom desempenho para tratamento/separação de água, gases e íons [9, 10]. A produção de membranas lamelares com esses materiais tem exibido grande potencial no campo da separação de líquidos, principalmente por conta de suas características estruturais, como: espessura reduzida, grande área superficial e resistência mecânica [11]. Tais membranas consistem na deposição de folhas de grafeno alinhadas sobre um substrato. A distância entre as folhas das membranas atuará como um filtro retendo partículas ou moléculas superiores ao seu tamanho [9–12]. TSOU *et al.* (2015) [12] abordam três métodos para a produção de membranas lamelares a partir de dispersões de GO: filtração assistida por pressão; filtração assistida a vácuo; e evaporação. Os melhores resultados descritos foram obtidos utilizando a técnica de filtração assistida por vácuo, mais utilizada também por sua simplicidade e baixo custo de equipamentos [13]. Já ZHU *et al.* (2020) [14] empregaram a filtração a vácuo para produzir membranas de GO modificadas com estruturas metalorgânicas (MFOs), obtendo excelentes rejeições para diversos corantes.

Assim, esse trabalho tem como objetivo o estudo de membranas de óxido de grafeno reduzido agregante e não agregante, produzidas por filtração assistida por vácuo, como meio de separação em tratamento de água utilizando o processo de nanofiltração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para a produção das dispersões de GO, narGO (não agregante) e arGO (agregante) os seguintes materiais foram utilizados: grafite, Graflake 99550 +50 mesh, da Nacional de Grafite; ácido sulfúrico P.A. 98% (H_2SO_4), da B Herzog; nitrato de sódio P.A. ($NaNO_3$), da Vetec; permanganato de potássio 99,3% ($KMnO_4$), da Vetec; peróxido de hidrogênio P.A. 32% (H_2O_2), da Vetec; água deionizada (DI); hidróxido de amônio P.A. 29% (NH_4OH), da Vetec; ácido ascórbico P.A. 99% ($C_6H_8O_6$), da Synth; poli (4-estireno sulfonato de sódio) 30% (PSS), massa molecular 200.000 g/mol, da Sigma-Aldrich.

Para a produção das membranas à base de grafeno os seguintes materiais foram utilizados: dispersões de GO, narGO e arGO; água deionizada; suporte mecânico poroso de não tecido TNT (*non-woven*); membrana de acetato de celulose (AC), utilizada como substrato poroso para deposição da camada seletiva de grafeno, com

diâmetro de 25 mm e poros de 0,22 μm , da Unifil; peça de teflon com 4 posições com furos para acomodação dos suportes de não tecido e dos substratos de AC.

Para a realização dos testes de permeação e rejeição, os seguintes materiais foram utilizados: água destilada e azul de anilina comercial.

2.2. Métodos

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada por meio do equipamento do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, modelo QUANTA FEG 250, da marca FEI, as imagens foram geradas por elétrons secundários. Características de operação, como tensão de operação, *spot size* e distância de trabalho, foram ajustadas conforme a necessidade de cada amostra e estão evidenciadas na parte inferior de todas as imagens.

A Difração de Raios X (DRX) foi realizada no Laboratório de Raios X da Companhia Brasileira de Recursos Minerais (CPRM) e no Laboratório de Difração de Raios-X do IME. Os equipamentos utilizados foram: X'Pert Pro MPD, da PANalytical, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm) e X'Pert MRD PANalytical, com radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 0,179$ nm). A tensão utilizada em ambos os equipamentos foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. A varredura em 2θ variou de 4 a 40° , com passo de $0,001^\circ$ e tempo por passo de 100 s.

A análise comparativa de estabilidade em água das camadas seletivas das membranas foi realizada ao verter água DI sobre estas, secá-las com papel toalha e observar a remoção ou não das camadas seletivas.

A rejeição foi calculada com base na curva de calibração produzida com a transmitância de soluções de azul de anilina com concentração conhecida. Essa caracterização foi realizada no Laboratório de Filmes Finos (LFF) do IME, empregando-se o espectrofotômetro CARY 5000, da VARIAN. As análises foram realizadas para comprimentos de onda de 300 nm até 800 nm, sendo que nessa faixa observou-se o comprimento de maior absorção e este foi utilizado para a produção da curva de calibração.

2.2.1. Produção e caracterização da dispersão de GO

Dispersões de óxido de grafeno (GO) foram produzidas baseando-se na modificação do método de Hummers descrito por ROURKE *et al.* (2011) [15]. Brevemente, 5 g de grafite em flocos Graflake 99550 e 4,5 g de nitrato de potássio foram imersos em 338 ml de ácido sulfúrico com concentração de 98%. Posteriormente, foram adicionadas 22,5 g de permanganato de potássio, divididos em 12 partes com intervalos de 10 min, mantendo-se agitação magnética; assim deu-se início a etapa de oxidação, que perdurou por 7 dias.

Com o objetivo de se iniciar a esfoliação, foram adicionados 550 ml de ácido sulfúrico diluído a 5%. A adição desse volume de ácido foi feita lentamente, mantendo-se agitação da mistura por três horas. Visando interromper qualquer reação residual, foram adicionados 15 g de peróxido de hidrogênio a 30%, permanecendo a agitação magnética por 2 h.

Por fim, foi necessária uma etapa de centrifugação para retirada do excesso de reagentes (purificação). Tal etapa foi realizada por meio de centrifugações a 9500 rpm em uma centrífuga Hettich Centrifugen rotina 420R, pertencente ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Foram 12 lavagens do material em uma solução de ácido sulfúrico diluído a 5% e peróxido de hidrogênio (30%) e mais 4 lavagens com água DI.

A dispersão foi caracterizada por meio das seguintes técnicas: DRX e MEV.

2.2.2. Produção e caracterização das dispersões de rGO não agregante

O GO, com concentração de 1 mg/ml, foi misturado ao polímero PSS (Poli (4-estirenosulfonato de sódio)), empregado como dispersante, numa proporção de massa de PSS:GO = 10:1. A mistura foi mantida por 15 minutos sob agitação magnética. A função do PSS é manter o GO, após redução, em dispersão na água, uma vez que a redução do GO resulta em aglomeração das folhas de rGO, devido ao caráter hidrofóbico do rGO. Ácido ascórbico (agente redutor) em forma de pó foi acrescido à mistura em proporção mássica AA:GO = 7:1, seguido de mais 15 minutos de agitação magnética [16].

Para auxiliar na redução, no sentido de evitar agregação, o valor do pH foi aumentado para aproximadamente 10; para isso foi gotejada solução de hidróxido de amônio na mistura enquanto o valor do pH era monitorado. A mistura foi levada ao forno a 80°C por 72 h. Por fim, foram realizadas 9 lavagens a 20.000 rpm para retirar o excesso dos reagentes e do PSS. A centrífuga utilizada foi da marca HITACHI, modelo CR22N, e pertencente ao NUMPEX-BIO (Núcleo Multidisciplinar de Pesquisa UFRJ – Xerém em Biologia).

A dispersão assim produzida foi caracterizada por meio das seguintes técnicas: DRX e MEV.

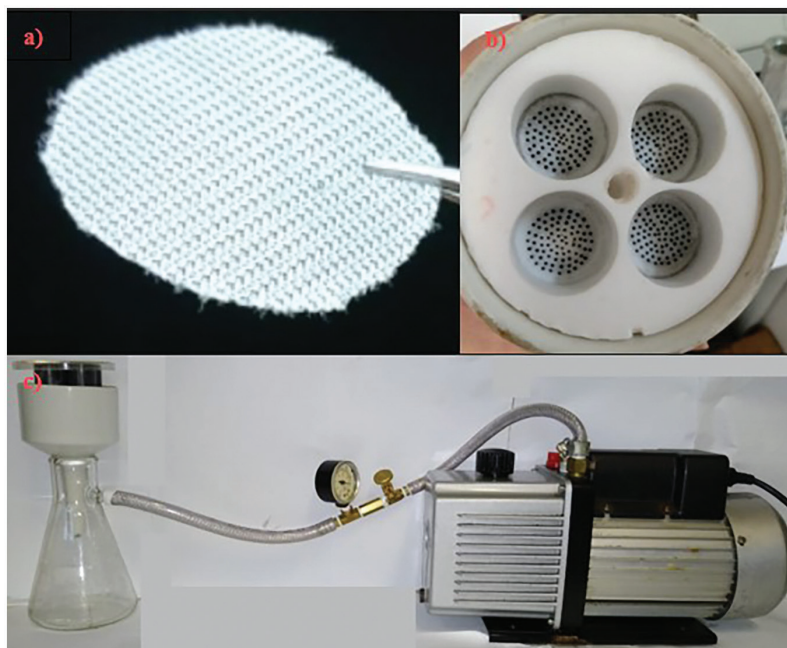


Figura 1: a) Suporte mecânico de não tecido; b) peça de teflon; c) sistema de filtração assistida por vácuo.

2.2.3. Produção e caracterização do rGO agregante

Visando evitar os problemas de estabilidade das membranas de GO e de rGO não agregante, que poderiam ser causados pela presença de PSS, foi produzido o rGO agregante. GO foi diluído para 1 e 0,5 mg/ml, AA foi acrescido à dispersão em proporção mássica AA:GO = 7:1, seguido de mais 15 minutos de agitação magnética, sendo que a mistura foi aquecida (60°C) por meio de uma placa quente, mantendo-se a agitação magnética. A redução foi observada visualmente por meio da mudança de coloração.

Devido à necessidade de deposição rápida do material, para se evitar a agregação antes da execução do processo de filtração assistida por vácuo, o rGO foi analisado em conjunto ao substrato, ou seja, já como camada seletiva da membrana.

2.2.4. Síntese das membranas

Para a produção das membranas foi utilizado o modelo de filtração assistida por vácuo [12], que consiste na deposição do rGO sobre um suporte, no caso uma membrana microporosa de acetato de celulose. Assim, um kitassato foi conectado a uma bomba de vácuo, uma peça de teflon foi confeccionada para permitir a síntese de 4 membranas simultâneas, sendo que tal peça foi acoplada a um funil de Buncher, e o conjunto foi alocado no kitassato.

Um pedaço de não tecido, retirado de um módulo de osmose inversa comercial, foi cortado para atuar como suporte mecânico para a membrana de acetato de celulose, impedindo assim a sua deformação mecânica e a criação de caminhos preferenciais para permeação da dispersão, o que ocasionaria uma deposição não uniforme do rGO. A Figura 1 mostra fotos do suporte mecânico e da peça de teflon.

2.2.5. Testes de permeabilidade, rejeição, estabilidade e compactação

Para a realização dos testes de permeabilidade e rejeição, foi projetada e construída uma célula de permeação em aço inoxidável, a qual foi conectada a um cilindro de nitrogênio para controle da pressão (2 bar). A Figura 2 exhibe o equipamento utilizado nas análises.

Importante destacar que anteriormente ao teste de permeabilidade propriamente dito é necessário realizar a compactação, fenômeno muito comum em polímeros. A compactação é a deformação mecânica que ocorre em uma membrana polimérica ao se aplicar pressão [17]. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos da compactação do substrato. Pela análise do gráfico, é possível observar que a compactação de uma hora é suficiente para a acomodação das tensões, obtendo fluxo relativamente constante, fator importante para a correta caracterização das propriedades de transporte das membranas sintetizadas.

Para o cálculo da rejeição, com base na equação 1, foi montada uma curva de calibração da transmitância de diversas concentrações de azul de anilina. O fluido de alimentação (água DI e azul de anilina) foi padronizado

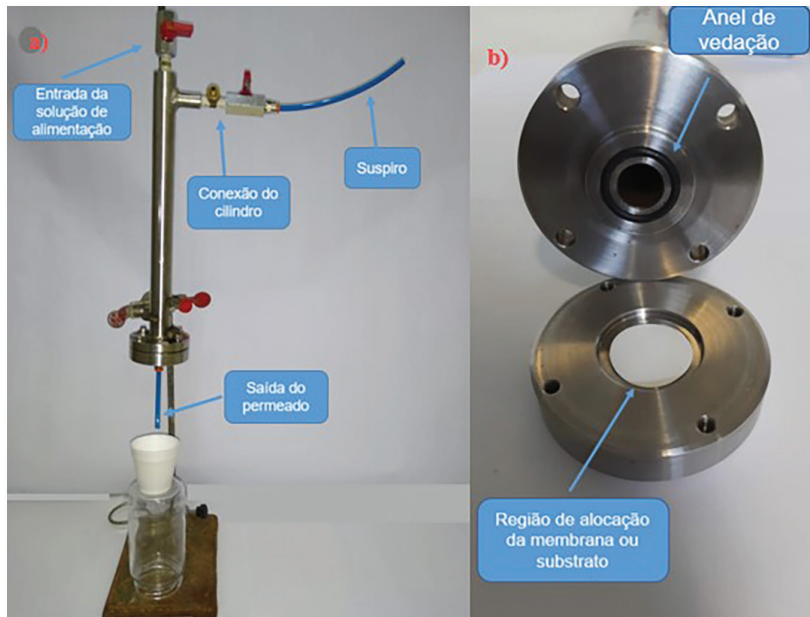


Figura 2: Célula de permeação para caracterização das propriedades de transporte dos substratos e membranas de rGO produzidas: a) componentes externos e b) componentes internos.

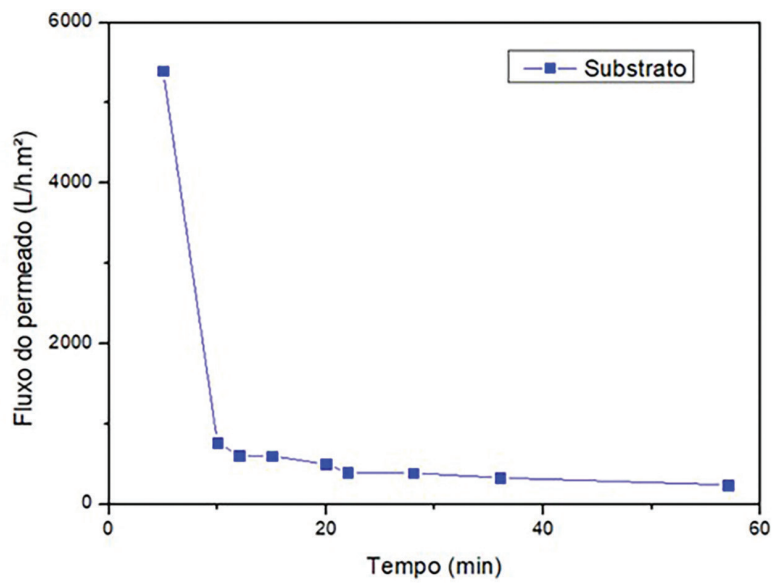


Figura 3: Curva de fluxo versus tempo para o substrato de AC, demonstrando o efeito da compactação.

com concentração de 20 ppm e a concentração do permeado foi calculada através da transmitância medida. A Figura 4 mostra a curva de calibração do azul de anilina. Para o teste de estabilidade água DI foi gotejada sobre a superfície da membrana e um papel toalha foi levemente pressionado contra a mesma.

$$RS = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) * 100\% \tag{1}$$

em que:

RS = rejeição do soluto;

C_p = concentração do permeado;

C_f = concentração da alimentação.

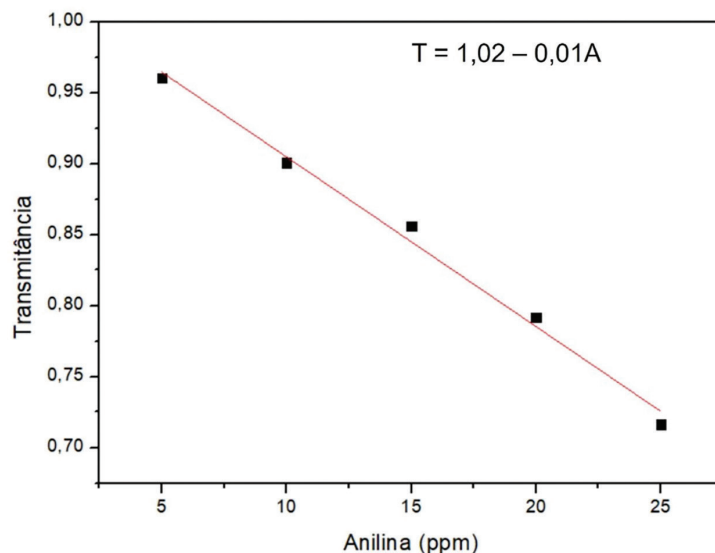


Figura 4: Curva de calibração de soluções de azul de anilina em água DI.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Teste de Estabilidade

Ao se tocar o papel toalha na superfície molhada da membrana de narGO, o substrato foi exposto, promovendo a sua delaminação. Tal efeito demonstra alta redispersibilidade do material, não agindo positivamente nas rejeições obtidas. Quando o papel toalha foi pressionado contra a superfície molhada da membrana de arGO nenhuma mudança foi perceptível, o que indica maior grau de estabilidade. A Figura 5 mostra fotos das membranas antes e depois do teste de estabilidade.

3.2. DRX das Dispersões

A Figura 6 mostra os difratogramas absolutos e normalizados do GO e do narGO. Ao analisar os resultados de DRX do GO pode-se observar um largo pico em 2θ igual a $11,2^\circ$, o que corresponde a uma distância interplanar de 0,915 nm, considerando a radiação $\text{CoK}\alpha$, sendo que essa distância é compatível com o plano (002) do GO. O narGO possui uma aparente ausência de pico de difração quando vista na mesma escala de intensidade do GO. Esse resultado é esperado, pois no processo de redução espera-se um aumento na proporção de monocamadas, as quais não resultam em difração. Entretanto, quando os difratogramas são normalizados, pode-se observar dois sinais com menor razão sinal/ruído, devido à baixíssima intensidade, sendo que o primeiro pico se encontra em 2θ em torno de $7,3^\circ$, o que corresponde a uma distância interplanar de 1,441 nm, enquanto o segundo pico encontra-se em 2θ em torno de $22,1^\circ$, o que corresponde a uma distância interplanar de 0,467 nm. Assim, pode-se associar o segundo pico aos planos (002) do narGO, indicando a redução de uma parcela do GO, enquanto o primeiro pico indica a permanência de GO residual altamente oxidado.

3.3. DRX das Membranas e Substrato

A Figura 7 mostra o difratograma das membranas e substrato. O difratograma do substrato de AC mostra um único largo pico na mesma região do plano (002) do GO, entretanto com intensidade cerca de 4 vezes menor. O difratograma da membrana de rGO não agregante (narGO) mostra um pico na mesma região do substrato e do plano (002) do GO, entretanto com intensidade próxima ao do substrato. Assim, o largo pico observado para a membrana de narGO pode estar associado ao substrato de AC.

O difratograma da membrana de rGO agregante (arGO) apresenta diversos picos de intensidades relativamente baixas. Tais picos se devem à presença de AA residual, tal como sugere a Figura 8, uma vez que a adição de AA sem a prévia mistura do GO com PSS resulta em uma natureza agregante da rGO, tornando a etapa de centrifugação inviável, a qual poderia eliminar o excesso de AA. Desse modo, tanto nas membranas de narGO quanto de arGO não foi possível identificar picos de difração característicos de rGO, o que pode ser explicado pela baixíssima intensidade associada às poucas camadas destes materiais.

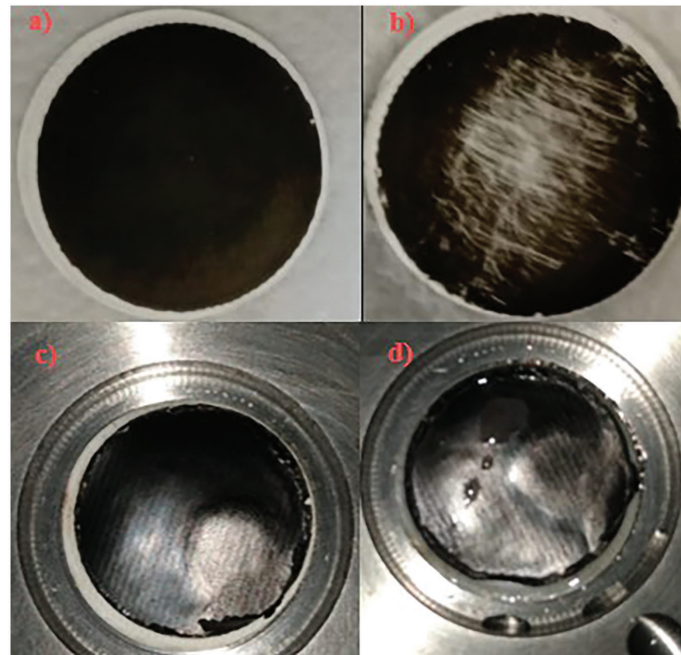


Figura 5: Membranas de: a) narGO seca; b) narGO molhada; c) arGO seca; e d) arGO molhada.

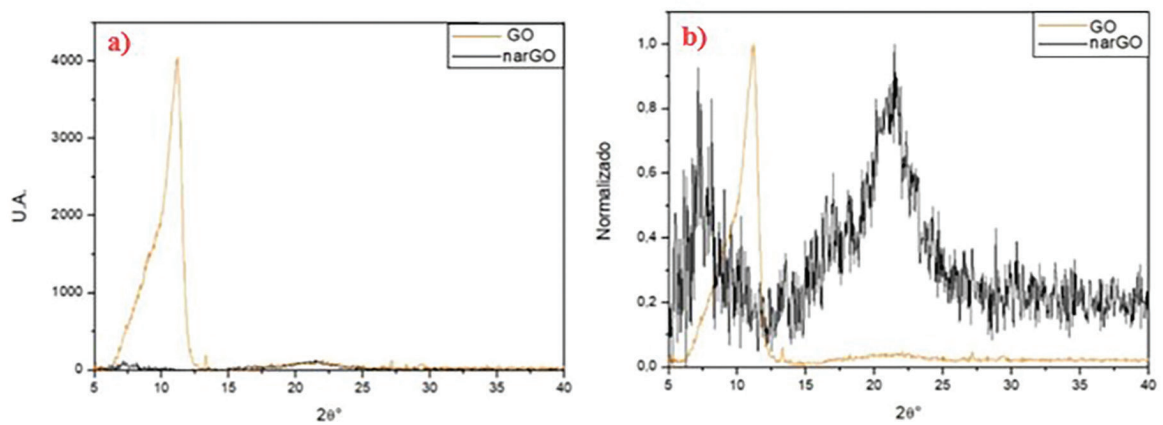


Figura 6: a) Difratoograma das dispersões de GO e narGO; b) Difratoograma normalizado das dispersões de GO e narGO.

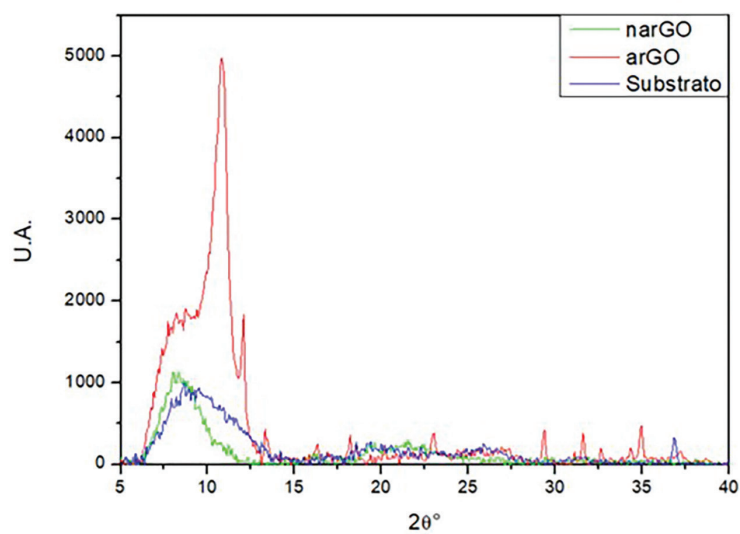


Figura 7: Difratoogramas de raios X das membranas de narGO, arGO e substrato de AC.

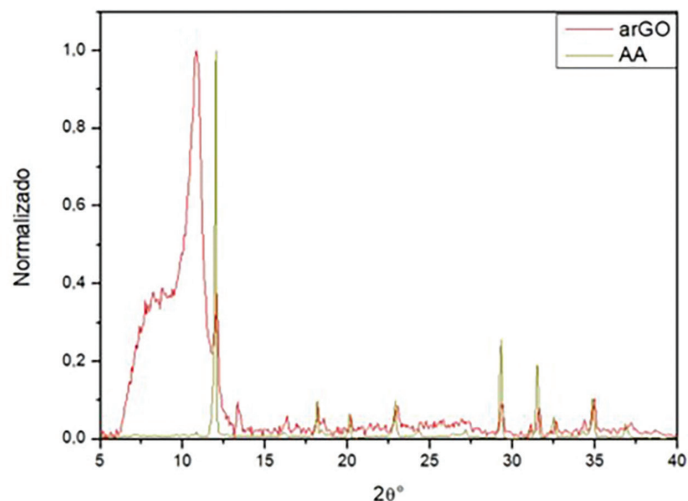


Figura 8: Difratogramas de raios X normalizados da membrana de arGO e do ácido ascórbico em pó.

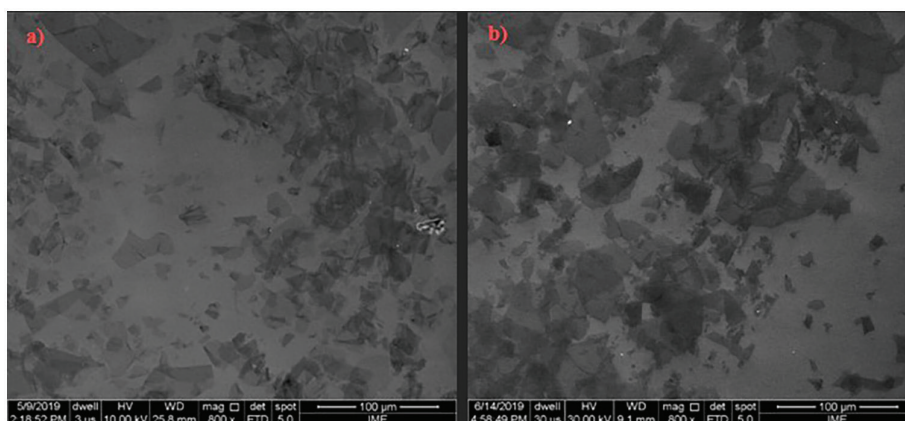


Figura 9: Imagens por MEV de: a) GO e b) narGO.

3.4. MEV das Dispersões

Na Figura 9 são apresentadas as imagens por MEV, geradas por elétrons secundários, das amostras de GO e narGO. A imagem do GO mostra folhas de alta transparência, sendo que diversas destas possuem dobras, o que indica a presença de folhas com alta flexibilidade (com poucas camadas ou monocamadas). Tais imagens demonstram que efetivamente houve esfoliação do material.

3.5. MEV do Substrato

Os substratos de CA foram observados por MEV para análise da morfologia, medição de poros e medição de espessura. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 10.

O certificado de análise do substrato informa que o poro possui diâmetro igual a 0,2 μm. Entretanto, foram encontrados poros superiores 2 μm em ambos os lados da amostra. O tamanho do poro e a morfologia apresentada indicam que o substrato é uma membrana porosa isotrópica [17], de espessura de cerca de 123,3 μm, com a retenção de partículas entre 0,2 e 3 μm acontecendo ao longo da seção transversal do material, o que é conhecido como filtração por profundidade [18, 19].

Tal característica morfológica observada não é desejável para uso na produção de membranas lamelares assistidas por vácuo. A apresentação de poros maiores na superfície das membranas pode promover a penetração de partículas de rGO ao longo da seção do substrato, o que afeta negativamente no fluxo através das membranas de grafeno produzidas, oferecendo resistência ao transporte. Adicionalmente, pode ocorrer ainda perda de rGO durante o processo de deposição da sua camada seletiva.

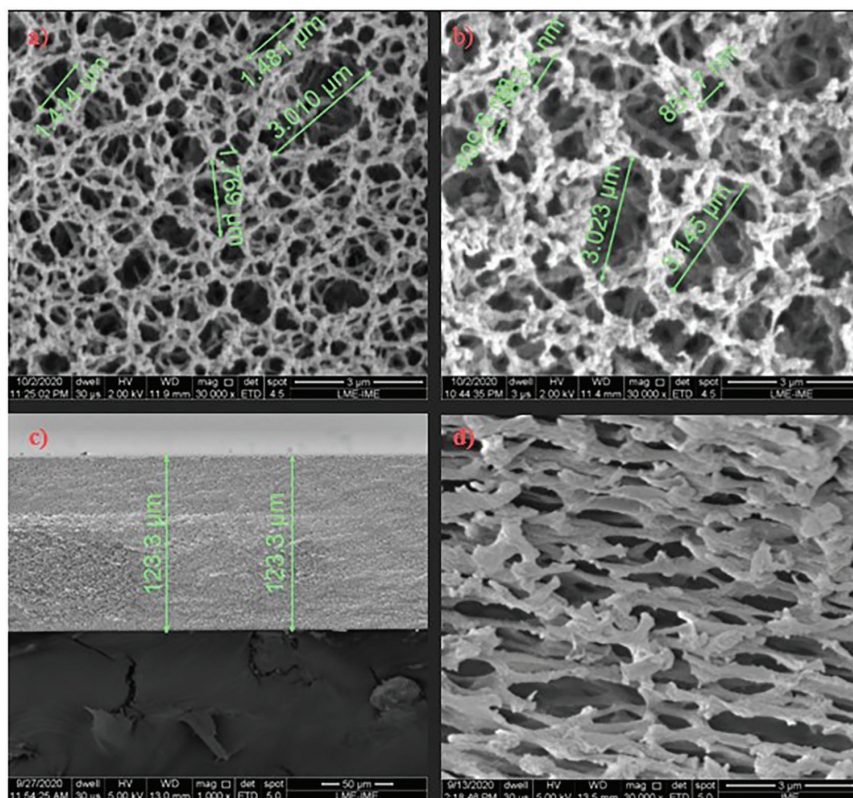


Figura 10: Imagens por MEV do substrato de CA em diferentes regiões: a) lado inferior; b) lado superior; c) medida da seção transversal; d) seção transversal.

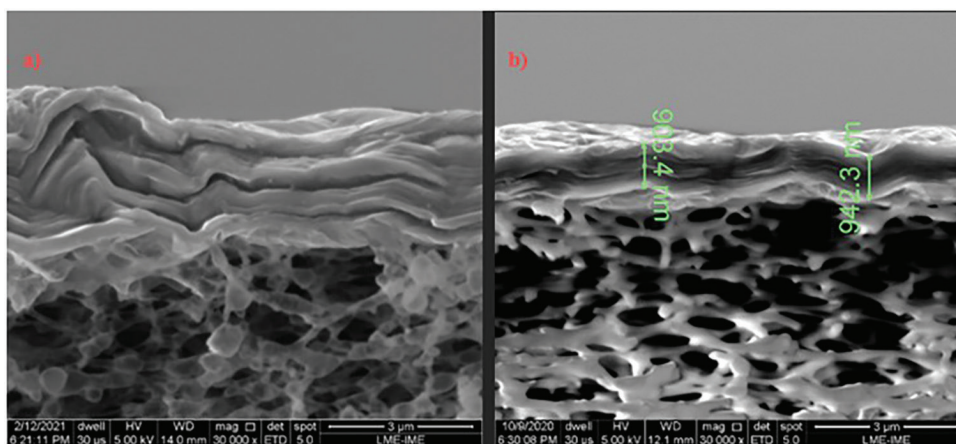


Figura 11: Imagens por MEV das seções transversais das membranas de a) narGO e b) arGO.

3.6. MEV das Membranas Compostas Contendo arGO e narGO

As membranas foram fraturadas após imersão em nitrogênio líquido, objetivando uma fratura da seção transversal sem alteração de sua morfologia original, possibilitando ainda a posterior observação e medição da seção transversal da camada seletiva depositada. A membrana de narGO apresentou delaminação entre a camada seletiva e o suporte poroso de AC, o que inviabilizou a medição de sua camada seletiva. Já a membrana de arGO possui uma camada seletiva estável e não delaminada. A possível explicação para essa diferença de comportamento reside na presença do PSS no narGO, fazendo com que o material tenha alta redispersibilidade em água, sendo provável que a própria umidade atmosférica cause esse grau de delaminação. A Figura 11 apresenta as seções transversais das membranas obtidas por meio de MEV, podendo -se observar que a espessura da camada ordenada se aproxima da ordem de 1 μm, sendo assim compatível com os valores obtidos por HUANG *et al.* [20]. Todavia, esse valor de espessura é elevado se comparado a membranas de nanofiltração poliméricas, estando no limiar do usual entre membranas de micro e ultrafiltração [18].

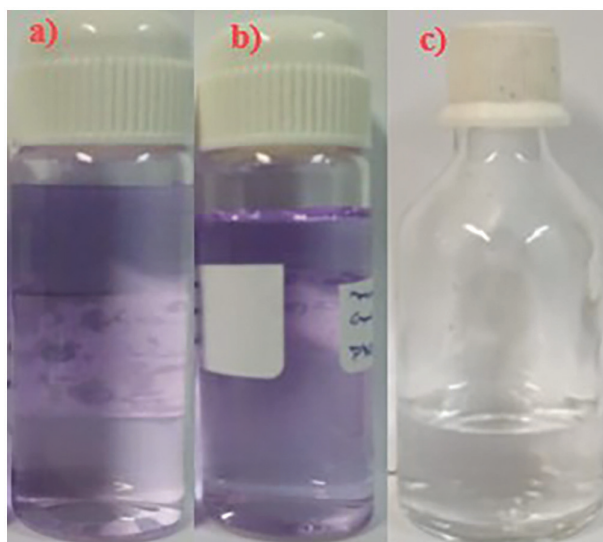


Figura 12: Fotografias dos permeados obtidos por meio dos testes de rejeição para azul de anilina das membranas: a) substrato; b) arGO; c) narGO.

Tabela 1: Valores de transmitância, concentração e rejeição para anilina obtidos nos testes de permeação.

	TRANSMITÂNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppm)	REJEIÇÃO (%)
Substrato	0,926	8,19	59,0
narGO	0,985	3,29	83,5
arGO	0,925	8,10	59,5

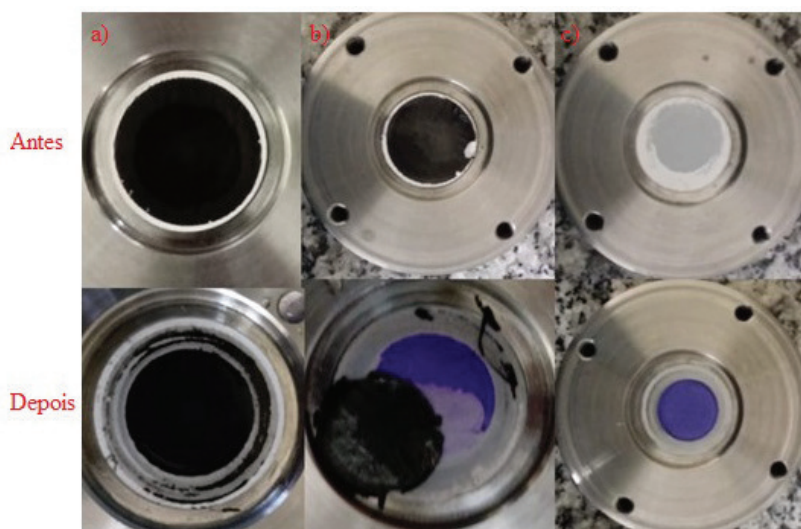


Figura 13: Fotografias antes e depois da permeação de azul de anilina em: a) membrana de narGO; b) membrana de arGO; c) substrato de AC.

3.7. Teste de Rejeição

A Figura 12 exibe os permeados de cada uma das amostras testadas, sendo visivelmente observado um melhor resultado de rejeição para a membrana de narGO.

A Tabela 1 exibe, para cada permeado, a transmitância; concentração e rejeição, calculadas por meio da curva de calibração.

Pode-se observar um significativo aumento da rejeição ao se depositar a camada de narGO. Uma provável delaminação das folhas de narGO no meio aquoso devido a presença de PSS pode ter sido o fator que limitou um

maior grau de rejeição. Apesar de o resultado apresentado para a membrana de arGO não indicar um aumento significativo de rejeição, isso pode ser explicado por uma não adequada adesão da camada seletiva de arGO com o substrato de AC. Ao se analisar a morfologia dessa membrana após a abertura da célula de permeação, foi possível observar que a camada de arGO não estava aderida ao substrato, permitindo que o azul de anilina pudesse ser desviado da camada seletiva de arGO. A Figura 13 mostra fotografias do substrato e das membranas antes e depois dos testes de permeação.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados expostos conclui-se que:

- as dispersões de GO e rGO foram sintetizadas com propriedades adequadas para aplicação em membranas para nanofiltração;
- a deposição de narGO resultou em um efetivo aumento da rejeição do substrato de AC de 59,0% para 83,5%;
- a camada seletiva de arGO possui melhor estabilidade em água e alinhamento de folhas que a camada de narGO, tal fato se deve à ausência do dispersante; entretanto o narGO não apresentou aderência adequada ao substrato de AC.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Nacional de Grafite pelo fornecimento do Graflake 99550 e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), e também os apoios experimentais fornecidos pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) e pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] GEIM, A.K., NOVOSELOV, K.S., “The rise of graphene”, *Nature Materials*, v. 6, n. 3, pp. 183–191, Mar. 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>. PubMed PMID: 17330084.
- [2] NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., *et al.*, “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science*, v. 306, n. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004. doi: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>. PubMed PMID: 15499015.
- [3] STOBINSKI, L., LESIAK, B., MALOLEPSZY, A., *et al.*, “Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 195, pp. 145–154, Aug. 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
- [4] MUZYKA, R., KWOKA, M., SMEDOWSKI, L., *et al.*, “Oxidation of graphite by different modified Hummers methods”, *New Carbon Materials*, v. 32, n. 1, pp. 15–20, Feb. 2017. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60102-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60102-1).
- [5] SILVA, K.K.H., HUANG, H.H., JOSHI, R.K., *et al.*, “Chemical reduction of graphene oxide using green reductants”, *Carbon*, v. 119, pp. 190–199, Aug. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>.
- [6] GAO, J., LIU, F., LIU, Y., *et al.*, “Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid”, *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 7, pp. 2213–2218, Feb. 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/cm902635j>.
- [7] ZHANG, J., YANG, H., SHEN, G., *et al.*, “Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid”, *Chemical Communications*, v. 46, n. 7, pp. 1112–1114, Dec. 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/B917705A>. PubMed PMID: 20126730.
- [8] FERNÁNDEZ-MERINO, M.J., GUARDIA, L., PAREDES, J.I., *et al.*, “Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 14, pp. 6426–6432, Mar. 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/jp100603h>.
- [9] HOMAEIGOHAR, S., ELBAHRI, M., “Graphene membranes for water desalination”, *NPG Asia Materials*, v. 9, n. 8, pp. 427–442, Aug. 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/am.2017.135>.
- [10] BERRY, V., “Impermeability of graphene and its applications”, *Carbon*, v. 62, pp. 1–10, Oct. 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.052>.
- [11] CHEN, C., HUANG, F., YAO, J., *et al.*, “Design lamellar GO membrane based on understanding the effect of functional groups distributed in the port on desalination”, *Journal of Molecular Liquids*, v. 360, pp. 119542, Aug. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119542>.

- [12] TSOU, C., AN, Q., LO, S., *et al.*, “Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanoldehydration”, *Journal of Membrane Science*, v. 477, pp. 93–100, Mar. 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.039>.
- [13] YEH, C.N., RAIDONGIA, K., SHAO, J., *et al.*, “On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water”, *Nature Chemistry*, v. 7, n. 2, pp. 166–170, Jan. 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2145>. PubMed PMID: 25615671.
- [14] ZHU, M., LIU, Y., CHEN, M., *et al.*, “Ultrahigh flux of graphene oxide membrane modified with orientated growth of MOFs for rejection of dyes and oil-water separation”, *Chinese Chemical Letters*, v. 31, n. 10, pp. 2683–2688, Oct. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.04.011>.
- [15] ROURKE, J.P., PANDEY, P.A., MOORE, J.J., *et al.*, “The real graphene oxide revealed - stripping the oxidative debris from the graphene like sheets”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 14, pp. 3173–3177, Feb. 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201007520>. PubMed PMID: 21432951.
- [16] FARIA, G.S., LIMA, A.M., BRANDÃO, L.P., *et al.*, “Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 1, pp. e11918, Sep. 2017.
- [17] MULDER, M., *Basic principles of membrane technology*, 2 ed., Dordrecht, Springer Dordrecht, 1996. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-1766-8>.
- [18] LEE, A., ELAM, J.W., DARLING, S.B., “Membrane materials for water purification: design, development, and application”, *Environmental Science. Water Research & Technology*, v. 2, n. 1, pp. 17–42, Sep. 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/C5EW00159E>.
- [19] BAKER, R.W., *Membrane technology and applications*, 3 ed., Newark, Wiley, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118359686>.
- [20] HUANG, H., JOSHI, R.K., SILVA, K.K., *et al.*, “Fabrication of reduced graphene oxide membranes for desalination”, *Journal of Membrane Science*, v. 572, pp. 12–19, Feb. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.085>.