

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

STELLA RODRIGUES FERREIRA LIMA RIBEIRO

**SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS DE FIBRA OCA
REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO**

**UBERLÂNDIA
2022**

STELLA RODRIGUES FERREIRA LIMA RIBEIRO

**SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS DE FIBRA OCA
REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO**

Tese Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Vicelma Luiz Cardoso
Coorientadora: Prof.^a Dra. Miria Hespagnol Miranda Reis

**UBERLÂNDIA
2022**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R484 Ribeiro, Stella Rodrigues Ferreira Lima, 1992-
2022 SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS DE FIBRA OCA
REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO
[recurso eletrônico] / Stella Rodrigues Ferreira Lima
Ribeiro. - 2022.

Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso.
Coorientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em:

<http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.315> Inclui
bibliografia. Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-,
(Orient.). II. Reis, Miria Hespanhol Miranda, 1978-,
(Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-
graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG,
CEP 38400-902 Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 08/2022, PPGEQ				
Data:	30 de junho de 2022	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:30
Matrícula do Discente:	11813EQU011				
Nome do Discente:	Stella Rodrigues Ferreira Lima Ribeiro				
Título do Trabalho:	Separação de gases por membranas de fibra oca revestida com nanopartículas de óxido de grafeno				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				

Reuniu-se por meio de web conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Mônica Lopes Aguiar - DEQ/UFSCAR; Sandra Lúcia Nogueira - Unipam/Patos de Minas; Sarah Arvelos Al no PPGEQ/UFU; Rafael Bruno Vieira - PPGEQ/UFU e Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, coorientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ul mada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação presente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/06/2022, às 16:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Rafael Bruno Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/06/2022, às 16:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do



[Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sarah Arvelos Alno, Professor(a) do Magistério Superior**, em 30/06/2022, às 16:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mônica Lopes Aguiar, Usuário Externo**, em 30/06/2022, às 16:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sandra Lúcia Nogueira, Usuário Externo**, em 30/06/2022, às 16:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3716348** e o código CRC **0A14FA8B**

https://www.sei.ufu.br/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=4169729&infra_sistema... 1/2 15/07/2022 10:59 SEI/UFU - 3716348 - Ata de Defesa - Pós-Graduação

Referência: Processo nº 23117.045525/2022-86

SEI nº 371634

https://www.sei.ufu.br/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=4169729&infra_sistema... 2/2

Tese de doutorado submetida ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, em 30 de junho de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Vicelma Luiz Cardoso
(Orientadora PPGEQ/FEQUI)

Prof^a Dr^a Miria Hespanhol Miranda Reis
(Coorientadora PPGEQ/FEQUI)

Prof Dr Rafael Bruno Vieira
(PPGEQ/FEQUI)

Prof^a Dr^a Sarah Arvelos Altino
(PPGEQ/FEQUI)

Prof^a Dr^a Mônica Lopes Aguiar
(DEQ/UFSCAR)

Prof^a Dr^a Sandra Lúcia Nogueira
(UNIPAM)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade maravilhosa de realizar este trabalho. A minha orientadora Dr^a Vicelma Luiz Cardoso e co-orientadora Dr^a Miria Hespanhol Miranda Reis, pelos ensinamentos, paciência, incentivos e amizade transmitidos durante a realização do trabalho;

Ao meu esposo, companheiro e amor da minha vida Cristiano Oliveira Lima Ribeiro, pela paciência e compreensão, por me incentivar a nunca pensar em desistir e sempre buscar os meus objetivos;

A minha família, aos meus pais Luciano Rodrigues de Oliveira e Miriam Aparecida Ferreira, ao meu Padrasto Paulo Roberto de Oliveira, pelo amor incondicional e educação ao longo da minha vida. Ao meu irmão Gabriel Rodrigues Ferreira pelo carinho, e eterno cuidado comigo ao longo dos anos. A minha cunhada Thayne Giuliane Friedrich pela amizade, força e apoio que me proporcionou esses anos. A família Rodrigues Ferreira Lima e Ribeiro, pelo apoio e compreensão.

Aos meus queridos amigos do Nucbio, em especial, aos do laboratório de tecnologia enzimática, agradeço pelos agradáveis momentos de descontração e companheirismos, principalmente nos momentos em que o café estava presente;

Em especial as minhas amigas e colegas de trabalho Lidiane e Flávia Santana de Magalhães que além do apoio e incentivo durante esses anos, me acompanharam em vários e prazerosos cafés que me animaram e motivaram a realizar a pesquisa.

À Vera Lúcia de Oliveira Lima Ribeiro. (in memoriam);

À todos que em mim depositaram sua confiança e, mesmo não colaborando diretamente com o trabalho, dirigiram suas boas energias, pensamentos, orações, palavras e intensões em favor da concretização de um sonho;

À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, juntamente com a Coordenação do seu Programa de Pós-Graduação, onde tive o suporte e infraestrutura necessária para a realização dos meus trabalhos;

À FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), e FAU (Fundação de Apoio Universitário) pelo apoio financeiro;

À Deus por me acompanhar em todos os momentos da minha vida, sempre me dando otimismo e serenidade para seguir o caminho do bem.

‘Não há problema que não possa ser solucionado pela paciência’

Francisco Cândido Xavier

LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS NO PERÍODO

Enhanced hydrogen permeance through graphene oxide membrane deposited on asymmetric spinel hollow fiber substrate. International Journal of Hydrogen Energy. Ribeiro, Bessa et al. (2021);

Improved hydrogen permeation through thin Pd/Al₂O₃ composite membranes with graphene oxide as intermediate layer. International Journal of Hydrogen Energy (Silva et al., 2020);

Experimental study on the thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol-based nanofluid containing diamond silver hybrid material.(Oliveira et al., 2019).

RESUMO

As membranas de óxido de grafeno (OG) apresentam aplicação adequada para separação de hidrogênio (H_2) e de gás carbônico (CO_2), devido principalmente ao microambiente de transporte que a membrana de OG fornece. A forma na qual as camadas estão empilhadas pode influenciar na permeação gasosa e, logo, a deposição de uma membrana de OG seletiva e altamente permeável em um substrato adequado ainda é um desafio. Neste trabalho aplicamos o método assistido por vácuo para depositar camadas de OG em fibras ocas de alumina e de espinélio com distribuição de poros assimétrica. Inicialmente, foram avaliadas 4 rotas de sínteses de OG baseadas no método de Hummers modificado. Os métodos diferem entre si pela proporção dos reagentes, controle de temperatura e método de esfoliação. As suspensões denominadas como OG1 e OG2 foram produzidas com a mesma proporção de reagentes, porém a amostra OG2 foi mantida por mais tempo (20 h) que a amostra OG1 (1 h) na temperatura de oxidação próxima a 90°C . Por outro lado, a esfoliação da amostra OG1 foi realizada em banho ultrassônico, enquanto que o método de esfoliação das demais amostras produzidas foi apenas agitação mecânica. Para a amostra OG3 utilizou-se grafite expandido como agente precursor e a temperatura foi controlada abaixo de 10°C durante a oxidação. A amostra OG4 foi sintetizada utilizando H_3PO_4 como agente oxidante, além de H_2SO_4 , $NaNO_3$ e $KMnO_4$. As suspensões de OG produzidas foram caracterizadas por técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman (RAMAN), Análise Elementar (C, H, N e O), Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Força Atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*). De acordo com as análises de MEV, MET e AFM, as amostras OG1 e OG2 apresentaram folhas mais organizadas e mais oxidadas que as amostras OG3 e OG4, provavelmente devido ao maior controle de temperatura na etapa de oxidação, visto que a amostra OG3 não foi sintetizada na temperatura indicada de aproximadamente 90°C e, durante a síntese da amostra OG4, a temperatura foi bruscamente elevada pela presença de agentes oxidantes adicionais. A análise elementar confirmou a maior relação O/C nas amostras OG1 e OG2. Consequentemente, as amostras OG1 e OG2 apresentaram maior perda de massa que as amostras OG3 e OG4 durante o aquecimento em atmosfera inerte até 900°C (análise TGA). As análises de DRX mostraram também uma maior oxidação do grafite nas amostras OG1 e OG2, o que foi visualizado pela diminuição do domínio sp^2 grafítico para o domínio do grafite oxidado sp^3 . Os espectros RAMAN das amostras de OG apresentaram os picos característicos esperados. Os grupos funcionais oxidados foram mais evidentes nos espectros FT-IR das amostras OG1 e OG2 que das amostras OG3 e OG4. Portanto, para o presente trabalho, as sínteses e as amostras escolhidas para aplicação dos processos de separação gasosa por membrana compósita de óxido de grafeno foram OG1 e OG2. Então, fibras ocas de α -alumina e espinélio foram produzidas para atuarem como suportes das membranas de OG. As membranas de OG foram depositadas sobre os suportes pelo método de *dip-coating* assistido à vácuo em diferentes condições de concentração da suspensão de OG, pressão de vácuo e tempo de imersão sob vácuo. Uma camada intermediária de γ -alumina foi depositada sobre o suporte cerâmico a fim de diminuir a rugosidade da sua superfície externa. A membrana compósita de OG depositado sobre a fibra de α -alumina com uma camada intermediária de γ -alumina a partir de uma suspensão com concentração de $0,1\text{ g/L}$ sob vácuo de 600 mmHg por 2 min apresentou os maiores valores de permeância de H_2 de $70,64 \pm 0,0 \times 10^{-7}\text{ mol s}^{-1}\text{ m}^{-2}\text{ Pa}^{-1}$ e seletividade H_2/N_2 de $3,5$ e H_2/CO_2 de $3,9$. Em comparação com os resultados da literatura, ressalta-se, contudo, a necessidade de melhorias na seletividade da membrana para H_2 pelo maior controle no processo de deposição e consequente diminuição de defeitos na camada de OG. De fato, embora a camada de γ -alumina proporcione uma diminuição na rugosidade da membrana, a aderência da membrana de OG sobre o suporte fica prejudicada nessa situação. Com intuito de produzir uma

membrana compósita de OG para separação de CO₂, foram depositadas camadas de OG sobre o suporte cerâmico a partir de diferentes concentrações da suspensão de OG sob vácuo a 200 mmHg durante 10 min. Neste caso, a reticulação do OG com etilenodiamina favoreceu a permeação de CO₂ pela membrana, resultando em permeância de CO₂ de aproximadamente $40 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ e seletividade CO₂/N₂ superior a 40, sendo esse resultado superior ou equivalente aos resultados reportados na literatura para membranas de OG. Portanto, esse trabalho permitiu um adensamento dos conhecimentos acerca da síntese de OG e resultados favoráveis para permeação de gases nas membranas compósitas de OG produzidas.

Palavras-Chave: Membrana, óxido de grafeno, suporte cerâmico, fibra oca, separação de gases.

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) membranes are suitable for hydrogen (separation) mainly due to H_2CO_2 the transport microenvironment that the GO membrane provides. The way in which the layers are stacked can influence gas permeation, and therefore the deposition of a selective and highly permeable GO membrane on a suitable substrate is still a challenge. In this work we applied the vacuum assisted method to deposit GO layers in hollow alumina and spinel fibers with asymmetric pore distribution. Initially, 4 GO synthesis routes based on the modified Hummers method were evaluated. The methods differ from each other by the proportion of reagents, temperature control and exfoliation method. The suspensions named as OG1 and OG2 were produced with the same proportion of reagents, but the OG2 sample was maintained for longer (20 h) than the OG1 sample (1 h) at oxidation temperature close to 90°C. On the other hand, the exfoliation of the OG1 sample was performed in an ultrasonic bath, while the exfoliation method of the other samples produced was only mechanical agitation. For the OG3 sample, expanded graphite was used as a precursor agent and the temperature was controlled below 10°C during oxidation. The OG4 sample was synthesized using H_3PO_4 as an oxidizing agent, in addition to H_2SO_4 , $NaNO_3$ and $KMnO_4$. The GO suspensions produced were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Raman Spectroscopy (RAMAN), Elemental Analysis (C, H, N and O), X-ray diffractometry (XRD) and Atomic Force Spectroscopy (AFM). According to the SEM, TEM and AFM analyses, the OG1 and OG2 samples showed more organized and oxidized leaves than the OG3 and OG4 samples, probably due to the higher temperature control in the oxidation step, since the OG3 sample was not synthesized at the indicated temperature of approximately 90°C and, during the synthesis of the OG4 sample, temperature was sharply elevated by the presence of additional oxidizing agents. Elemental analysis confirmed the highest O/C ratio in the OG1 and OG2 samples. Consequently, samples OG1 and OG2 showed higher mass loss than OG3 and OG4 samples during inert atmosphere heating up to 900°C (TGA analysis). XRD analyses also showed a higher oxidation of graphite in the OG1 and OG2 samples, which was visualized by the decrease of the graphitic domain for the oxidized graphite domains. The RAMAN spectra of the GO samples showed the expected characteristic peaks. The oxidized functional groups were more evident in the FT-IR spectra of the OG1 and OG2 samples than of the OG3 and OG4 samples. Therefore, for the present work, the synthesis and samples chosen for application of gas separation processes by graphene oxide composite membrane were OG1 and OG2. Then, hollow fibers of α -alumina and spinel were produced to act as supports of the GO membranes. The GO membranes were deposited on the supports by the vacuum-assisted dip-coating method under different conditions of concentration of the GO suspension, vacuum pressure and immersion time under vacuum. An intermediate layer of γ -alumina was deposited on the ceramic support in order to decrease the roughness of its outer surface. The composite GO membrane deposited on the α -alumina fiber with an intermediate layer of γ -alumina from a suspension at 0.1 g/L under vacuum of 600 mmHg for 2 min presented the highest H_2 permeance of $70.64 \pm 0.0 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ and selectivity H_2/N_2 of 3.5 and H_2/CO_2 of 3.9. Compared to the literature results, however, the need for improvements in membrane selectivity for H_2 is necessary, which can be later achieved by better controlling in the deposition process and consequent reduction of defects in the GO layer. In fact, although the γ -alumina layer provides a decrease in membrane roughness, the adhesion of the GO membrane on the support is impaired in this situation. In order to produce a composite GO membrane for CO_2 separation, GO layers were deposited on the ceramic support from different concentrations of the GO suspension under vacuum at 200 mmHg for 10 min. In this case, the crosslinking of GO with ethylenediamine favored CO_2 permeation by the membrane, resulting in CO_2

permeance of approximately $40 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ and CO_2/N_2 selectivity greater than 40. This result is superior or equivalent to the results reported in the literature for GO membranes. Therefore, this work allowed a deepening of knowledge about the synthesis of GO and favorable results for gas permeation in the composite membranes of GO produced.

Keywords: Membrane , graphene oxide, ceramic support, hollow fiber, gas separation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das diferentes formas do Carbono.	28
Figura 2 - Representação esquemática da síntese do OG.	30
Figura 3 - Representação esquemática entre os principais processos do PSM.	34
Figura 4 - Representação esquemática do processo físico-químico para separação de gases por membranas.	35
Figura 5 - Imagem da estrutura assimétrica do suporte de fibra oca de Al ₂ O ₃	37
Figura 6 - Modelo estrutural do OG proposto por Lerf-Klinowski.	38
Figura 7 - Esquema das diferentes estruturas das membranas de OG (apresentadas na coluna da esquerda): (i) membrana de OG porosa de camada única; (ii) membrana de OG laminada com poucas camadas; (iii) membrana composta de OG com multicamadas.	39
Figura 8 - Esquema ilustrativo das sínteses propostas neste trabalho.	48
Figura 9 - Etapas da deposição da camada de γ -alumina.	51
Figura 10 - Esquema generalizado do processo de revestimento da membrana de OG na superfície externa das fibras ocas cerâmicas.	52
Figura 11 - Módulo de acrílico.	54
Figura 12 - Módulo de pré-tratamento da Fibra oca para o revestimento com OG.	54
Figura 13 - Etapas do processo de revestimento de OG para preparo das membranas F1 e F2.	55
Figura 14 - Representação esquemática do teste de permeação de gás simples.	57
Figura 15 - Micrografias MEV dos 4 óxidos de grafeno sintetizados com ampliação = 5 kx: (a) OG1, (b) OG2, (c) OG3 e (d) OG4.	62
Figura 16 - Micrografia do HR-TEM dos quatro óxido de grafeno (a) OG1, (b) OG2, (c) OG3 e (d) OG4.	63
Figura 17 - Topografia AFM das amostras sintetizadas:(a) OG1, (b) OG2, (c) OG3, (d) OG4.	64
Figura 18 - Análises termogravimétricas das amostras de óxido de grafeno (OG).	67
Figura 19 - Padrões de DRX obtidos para as amostras de óxido de grafeno (OG1, OG2, OG3 e OG4) e grafite (Gr).	68
Figura 20 - Espectro RAMAN dos OGs sintetizados (OG1, OG2, OG3 e OG4) e grafite (GR).	71

Figura 21 – Espectro de absorção das amostras de óxido de grafeno (OG1, OG2, OG3 e OG4).....	73
Figura 22 - Espectro infravermelho das amostras de OG (OG1, OG2, OG3, OG4) e do grafite (Gr) com os respectivos grupos funcionais	74
Figura 23 - Micrografias MEV da fibra oca de α -alumina: (a) vista frontal (b) vista da superfície externa.....	76
.Figura 24 - Micrografias MEV da fibra oca de espinélio: (a) vista frontal (b) vista da superfície externa.	77
Figura 25 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Mag = 5 kx, da membrana compósita de óxido de grafeno no substrato de espinélio: (a) vista transversal, (b) vista da superfície externa.....	79
Figura 26 - (a) Permeância dos gases H ₂ , N ₂ , CO ₂ através da membrana compósita F1 e (b) seletividades H ₂ /N ₂ e H ₂ /CO ₂ da membrana compósita F1.....	80
Figura 27 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Mag = 5 kx, da membrana compósita de óxido de grafeno no substrato de α -alumina: (a) vista transversal, (b) vista da superfície externa.....	82
Figura 28 - (a) Permeância dos gases H ₂ , N ₂ , CO ₂ através da membrana compósita F2 e (b) seletividades H ₂ /N ₂ e H ₂ /CO ₂ da membrana compósita F2.....	83
Figura 29 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Mag = 6,0 kx, do substrato de α -alumina: (a) vista transversal e (b) vista da superfície externa após deposição de γ -alumina e (c) vista transversal e (d) vista da superfície externa após deposição.	85
Figura 30 - (a) Permeância dos gases H ₂ , N ₂ , CO ₂ através da membrana compósita F3 e (b) seletividades H ₂ /N ₂ e H ₂ /CO ₂ da membrana compósita F3.....	86
Figura 31 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da membrana compósita F4 obtida em diferentes condições: (a) F4.A, (b) F4.B, (c) F4.C, (d) F4.D, (e) F4.E e (f) F4.F. Vista superior, Mag = 10kx, à direita e frontal, Mag = 6,0 kx, à esquerda.	87
Figura 32 - (a) Permeância dos gases H ₂ , N ₂ , CO ₂ através da membrana compósita F4.E e (b) seletividades H ₂ /N ₂ e H ₂ /CO ₂ da membrana compósita F4.E.....	90
Figura 33 - Comparativo entre os fluxos dos gases a 1 bar com relação a espessura de OG das membranas compósitas avaliadas.....	95
Figura 34 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da membrana compósita F5: (a) Vista frontal, Mag= 24,06 kx, (b) vista superior. Mag= 3 kx.....	98
Figura 35 - Resultados da permeação da membrana compósita F5 (a) sem umidade (b) após imersão em água (com umidade).....	100

Figura 36 - Resultados da seletividade da membrana compósita OG2/ α -Alumina (a) sem umidade (b) com umidade.	101
Figura 37 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da membrana compósita F6: (a) Vista frontal, Mag= 20 kx, (b) vista superior. Mag= 3 kx.	103
Figura 38 - (a) Permeância dos gases N ₂ e CO ₂ através da membrana compósita F6 e (b) seletividade CO ₂ /N ₂ e da membrana compósita F6.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das tecnologias de separação de gases.	32
Tabela 2 - Quadro comparativo dos principais tipos de membrana.	36
Tabela 3 - Resumo das 4 rotas de sínteses realizadas neste estudo.	47
Tabela 4 - Condições de preparo de membranas compósitas de óxido de grafeno para separação de hidrogênio.	53
Tabela 5 - Valores obtidos da espessura e tamanho lateral da folha de OG pelo AFM.	65
Tabela 6 - Composições da análise elementar CHNO e relação O/C para os OGs sintetizados.....	66
Tabela 7 - Resultados comparativos das amostras de corpo de fundo do ângulo 2θ , tamanho do cristal (c), distância interplanar (d) e o número de camadas (n), que foram obtidos por meio da Lei de Bragg e Scherr.	69
Tabela 8 - Resultados comparativos das bandas D, G e 2D e do tamanho do cristalito (L_a) das amostras de OGs sintetizados.	72
Tabela 9 – Resultados da morfologia da membrana F4.	89
Tabela 10 - Quadro comparativo dos resultados de permeações gasosa das membranas compósitas de OG produzidas neste trabalho para purificação de H_2	93
Tabela 11 - Comparativo de resultados da literatura de membranas de OG para purificação de H_2	97

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

OG- Óxido de grafeno

OG1 - Óxido de grafeno da síntese 1

OG2 - Óxido de grafeno da síntese 2

OG3 - Óxido de grafeno da síntese 3

OG4 - Óxido de grafeno da síntese 4

OGr- Óxido de grafeno reduzido

CHNO- Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio

AFM- Microscopia de força atômica

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

HR-MET- Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

DRX- Difração de Raio X

RAMAN- Espectroscopia RAMAN

Al₂O₃ - óxido de alumínio

AQP- Canais de água permeáveis

u.a- Unidade arbitrária

NPs- Nanopartículas

GEE- Gases de Efeito Estufa

PPM- Parte por milhão

CCS- Captura e Armazenamento de Carbono

MOF-Membranas com rede metal orgânico

EDA- Etilenodiamida

PVA- Acetato de polivinila

ATSB- Alcóxido

PES- Polietersulfona

FO- Fibra Oca

d_p – Diâmetro de poro

FWHW- Largura a meia altura

h – Coeficiente convectivo de transferência de massa [m s^{-1}]

J –fluxo ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$),

Q - permeabilidade do gás i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$),

$\frac{P}{l}$ - permeabilidade do gás (a espessura normalizada da permeabilidade) através da membrana, em (mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹).

Q_{atual} - Vazão volumétrica do gás no lado do permeado, em Ls⁻¹.

ϑ^G -Volume molar do gás na condição padrão (22,4 L (STP) mol⁻¹).

A_m - Área de superfície da membrana.

ΔP -gradiente de pressão entre os lados de alimentação e da membrana permeada, em Pa.

T_{atual} - Temperatura ambiente (298,15 K)

T_{STP} -Temperatura padrão (273,15 K).

K_n - Número de Knudsen

L - Comprimento [m]

p - Permeabilidade [mol m⁻¹s⁻¹Pa^{-0,5}]

P_m - Pressão média aplicada sobre a membrana [Pa]

R - Constante universal dos gases [J K⁻¹ mol⁻¹]

r - Raio do poro

$S(\square)$ - Coeficiente de adesão [-]

d- distância entre as lâminas de óxido de grafeno

α_j^i =Seletividade das espécies “i” e “j”

γ - Espessura da camada intermediária e do OG[μm]

$\Delta \varepsilon$ - espessura da camada permeada [m]

ε - Porosidade [-]

λ - caminho livre médio das moléculas [-]

μ - viscosidade dinâmica [kg m⁻¹ s⁻¹]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	NANOPARTÍCULAS	27
2.2	MATERIAIS A BASE DE CARBONO	27
2.3	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS.....	31
2.4	FIBRA OCA CERÂMICA	36
2.5	MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO	37
3	MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1	MATERIAL	42
3.2	SÍNTESES DE ÓXIDO DE GRAFENO (OG).....	42
3.2.1	Síntese 1	43
3.2.2	Síntese 2.....	44
3.2.3	Síntese 3.....	44
3.2.4	Síntese 4.....	45
3.2.5	Compilado das sínteses de OG avaliadas	46
3.3	PREPARAÇÃO DE FIBRAS OCAS DE A-ALUMINA.....	49
3.4	PREPARAÇÃO DE FIBRAS OCAS DE ESPINÉLIO.....	49
3.5	SÍNTESE DA γ -ALUMINA	50
3.6	PROCESSO DE REVESTIMENTO DAS FIBRAS OCAS COM OG.....	51
3.7	PREPARO DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ÓXIDO DE GRAFENO (OG) PARA SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO (H ₂)	52
3.8	PREPARO DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS DE OG PARA SEPARAÇÃO DE GÁS CARBÔNICO (CO ₂).....	56
3.9	ENSAIOS DE PERMEAÇÃO.....	56
3.10	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61

4.1	CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE GRAFENO SINTETIZADAS.....	61
4.1.1	Morfologia e composição química	61
4.2	APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO	75
4.2.1	Caracterização das fibras ocas cerâmicas de α -alumina e espinélio.....	75
4.2.2	Permeância de gases pela membrana compósita F1 (OG/espinélio).....	78
4.2.3	Permeância de gases pela membrana compósita F2 (OG/ α -alumina)	82
4.2.4	Permeância de gases pela membrana compósita F3 (OG/ $2x\gamma$ -alumina/ α -alumina)	84
4.2.5	Permeância de gases pela membrana compósita F4 (OG/ γ -alumina/ α -alumina) com variação nas condições de vácuo para deposição	87
4.2.6	Comparação do desempenho das membranas de OG para purificação de H_2	92
4.2.7	Permeância de gases pela membrana compósita F5 (OG/ α -alumina).....	98
4.2.8	Permeância de gases pela membrana compósita F6 (OG/EDA/ α -alumina).....	102
5	CONCLUSÃO	106
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as membranas para separação de gases são fundamentais para várias aplicações industriais, como produção de oxigênio, captura de carbono pós-combustão, purificação de gás natural e processamento de gás síntese (ALEN et al., 2019). Membranas poliméricas e inorgânicas são geralmente sugeridas para fornecer separações de gás seletivas com permeabilidade de gás adequada (HAN et al., 2021). No entanto, como evidenciado pelo gráfico de Robson para membranas poliméricas, a compensação entre a permeabilidade da membrana e seletividade deve ser superada para a aplicação extensiva de processos de membrana em separações de gases (ZHU et al., 2017).

Devido à sua estrutura bidimensional única e à grande área superficial, o grafeno e seus materiais derivados apresentam características favoráveis para o desenvolvimento de membranas com seletividade e permeabilidade a gases que lhes proporcionam um imenso potencial para aplicações bem-sucedidas em tecnologias energéticas avançadas (HEO et al., 2020). O óxido de grafeno (OG) é um material derivado do grafeno e apresenta características favoráveis para desenvolvimento de membranas devido à sua capacidade de atuar como bloco de construção na estrutura da membrana (YOO et al., 2017). O OG exibe uma série de propriedades interessantes em comparação com o grafeno devido à presença de vários grupos funcionais, como grupos hidroxila, epóxi e carboxila em seu plano basal e bordas. Os nanocanais entre as camadas do OG podem agir como peneira molecular bloqueando todas as espécies. Os trabalhos iniciais de Nair et al. (2012) sugeriram que as membranas de OG são impermeáveis a líquidos e gases e só permitiam a permeação de vapores de água. Depois disso, as membranas de OG foram amplamente exploradas em aplicações de tratamento e dessalinização de águas residuais. Posteriormente, estudos sugeriram que as membranas de OG também podem ser aplicadas para a separação do gás se suas propriedades microestruturais forem cuidadosamente controladas (SHEN et al., 2015).

A permeação do gás através da membrana OG pode ser descrita por difusão ou mecanismos de peneiramento, os quais estão relacionados à química da superfície e a distribuição do tamanho dos poros (RAHMAN et al., 2018). Baseado nesses mecanismos, o gás é permeado através de orifícios e/ou através dos caminhos nanométricos arranjados nas folhas do OG. Portanto, as imperfeições e a montagem do OG camadas são os fatores-chave para controlar a permeação de gás através de membranas de OG (CHI et al., 2016). A seleção adequada dos procedimentos, configurações e componentes da síntese de OG são cruciais para o melhor desempenho das membranas de transporte de gás resultantes (SINGH et al., 2021).

A literatura apresenta algumas aplicações recentes de membranas OG para purificação H₂. Zeynali et al. (2018) mostraram que uma membrana OG permitiu permeância H₂ de $5,9 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e seletividade H₂/N₂ de 16,5 para permeações de gás à temperatura ambiente e 3 bar de gradiente de pressão. Zhou et al. (2019) cobriram uma membrana g-C₃N₄ com nano folhas GO e obtiveram permeância de H₂ de $2,16 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e seletividade H₂/CO₂ de 39,2. Zhu et al. (2017) relataram permeância de H₂ de $4,46 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ e seletividade H₂/N₂ de 64 para uma membrana GO de aproximadamente 230 nm de espessura que foi depositada em um substrato poroso.

As membranas de OG também apresentam um desempenho satisfatório para separação de CO₂ (SINGH et al., 2021; ALI et al., 2019). Shen et al. (2015) projetaram nanofolhas de OG com desempenho preferencial de permeação de CO₂ e atingiram permeabilidade de CO₂ de 100 Barrer¹ e seletividade de CO₂/N₂ de 91. Estudos sugerem que a seletividade da membrana de OG para o gás CO₂ pode ser aumentada introduzindo grupos funcionais de amino dentro das camadas OG devido a reações reversíveis entre o CO₂ e grupos de amino/oxigênio (LI et al., 2015). Yijia et al. (2015) propuseram a modificação da membrana de OG com polietilamina e observaram uma permeância de CO₂ de 36 GPU e seletividade CO₂/N₂ de 107. Mohsenpour et al. (2022) realizaram a modificação do óxido de grafeno com aminopropil isobutílico e a membrana apresentou permeabilidade de 12000 Barrer e seletividades CO₂/CH₄ de aproximadamente 12 e CO₂/N₂ de aproximadamente 20.

A aplicação de membranas OG autossuportadas é limitada devido à espessura necessária para fornecer a resistência mecânica da membrana em processos pressurizados. Assim, a seleção de substratos adequados para o depósito de membranas OG é crucial para propor membranas adequadas para permeação de gases. Fibras ocas cerâmicas com distribuição de poros assimétrica vêm sendo utilizadas na literatura para deposição de diversos materiais (TERRA et al., 2018 ; MOHAMMED et al., 2019; SILVA et al., 2020). A geometria do tipo fibra oca é favorável devido a alta relação área por volume de membrana. A distribuição de poros assimétrica deve ser bem ajustada de forma a fornecer uma superfície externa densa e lisa para a deposição da membrana de OG e filamentos porosos ao longo da seção transversal do suporte para facilitar a permeação dos gases. Os suportes cerâmicos apresentam vantagens em relação aos poliméricos devido à maior resistência do material.

¹ Barrer é uma unidade de permeabilidade de gases denominada em homenagem a Richard Barrer. $1 \text{ Barrer} = 3,35 \times 10^{-16} \text{ (mol m)/(m}^2 \text{ s Pa)}$

Assim, este trabalho visa contribuir com o desenvolvimento de membranas compósitas de OG para permeação de gases no sentido de obter membranas com alta permeância e seletividade para os gases de interesse. Em um primeiro momento deu-se atenção a própria síntese do óxido de grafeno a fim de obter uma suspensão de OG com características favoráveis, principalmente com relação ao grau de oxidação. A escolha e modificação do suporte foi então investigada para deposição de uma fina camada de OG com seletividade adequada para o tratamento dos gases. Como gases de interesse, foram investigadas as seletividades das membranas de OG produzidas para os gases H_2 e CO_2 . Como principal aspecto inovador deste trabalho destaca-se a utilização de fibras ocas de diferentes materiais cerâmicos (espinélio e alumina) para deposição da membrana de OG.

1.1 OBJETIVOS

Diante do exposto, os objetivos gerais deste trabalho foram a sintetização do OG seguido da sua deposição em forma de membrana sobre o substrato de fibra oca cerâmica para a separação de gases, bem como compreender os parâmetros que controlam melhor a performance do processo.

Como objetivos específicos dessa tese podem ser citados:

- Avaliar os parâmetros empregados para a sintetização do OG;
- Caracterizar as suspensões de OG produzidas (técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman (RAMAN), Análise Elementar (C,H,N,O), Espectroscopia de Força Atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) e Difractometria de Raios-X (DRX));
- Caracterizar a morfologia das fibras ocas cerâmicas utilizadas como suporte;
- Avaliar a diminuição da rugosidade da superfície das fibras ocas cerâmicas pelo recobrimento com γ -alumina;
- Depositar OG sobre fibras ocas cerâmicas fabricadas para permeação de gases (H_2 , CO_2 e N_2);

- Caracterizar as membranas compostas produzidas (microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS),
-
- Avaliar o desempenho da permeabilidade e seletividade dos gases das membranas compósitas produzidas de H_2/CO_2 , H_2/N_2 , CO_2/N_2 .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas (NPs) são sistemas formados por elementos na ordem de nanômetros [$10^{-9}m$] com propriedades físicas e químicas diferentes das observadas em materiais macroscópicos (JASWAL; GUPTA, 2021).

No que diz respeito às aplicações tecnológicas, as NPs podem ser utilizadas nas indústrias automobilística, aeronáutica, na eletrônica e agricultura, no encapsulamento de materiais pesticidas ou fertilizantes (RAJA et al., 2021). Entretanto, quando estão associadas aos efeitos de tamanho finito e de superfície, aglomeraram-se rapidamente, prejudicando a sua estabilidade (JASWAL; GUPTA, 2021).

Dentro deste contexto, os nano materiais abrangem uma temática multidisciplinar, incluindo a remediação ambiental, óptica, cosméticos, materiais estruturais, eletrônica e biomedicina (RAJA et al., 2021; VIKRANT et al., 2019). No entanto, aplica-los em escala industrial, implica em controlar, sistematicamente, os diversos parâmetros de processo, a fim de garantir a reprodutibilidade e qualidade da síntese realizada (BEGLETSOVA et al., 2018).

Com o avanço tecnológico, novas técnicas têm possibilitado o desenvolvimento e a otimização das tecnologias de sínteses, afim de obter um produto com maior pureza possível e com bom custo-benefício. Logo, a técnica mais adequada dependerá do tipo de material a ser sintetizado e da aplicação desejada (RAJA et al., 2021).

2.2 MATERIAIS A BASE DE CARBONO

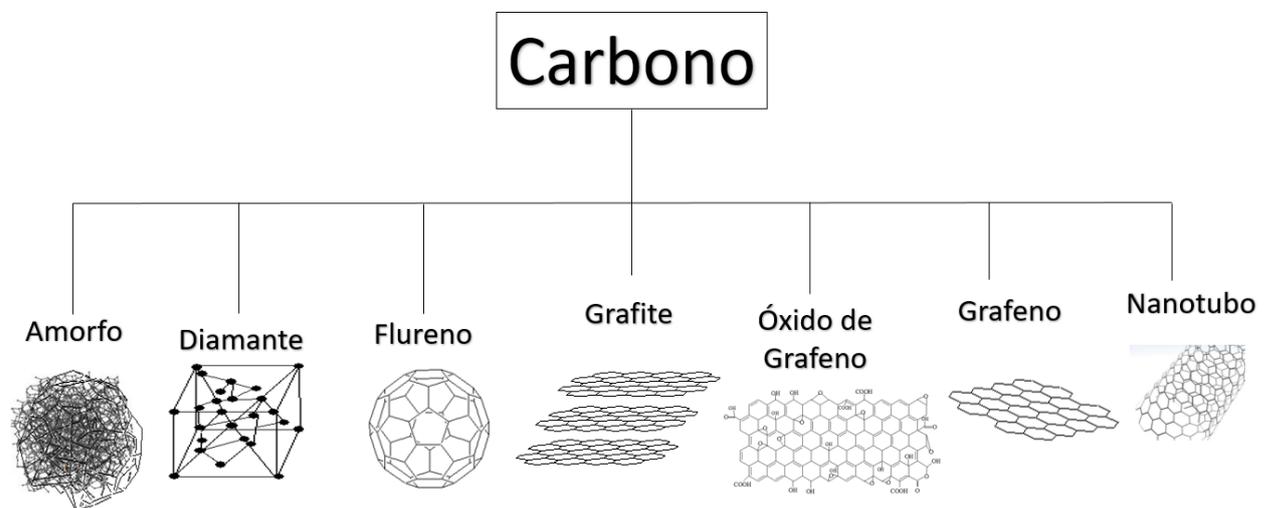
A origem do nome carbono vem do Latim “carbo” que significa carvão vegetal. Este material possui 0,2% na crosta terrestre e 0,03% presente na atmosfera na forma de CO_2 . O carbono está presente na história humana desde a pré-história e foi a chave da revolução industrial inglesa em meados dos anos de 1840 (ZHAO et al., 2017).

Na temperatura ambiente, apresenta-se na fase sólida e se constitui em toda a matéria orgânica, podendo também se apresentar na forma vítrea e semicristalina, tornando-o um dos elementos mais versáteis e que forma mais compostos da tabela periódica (KULKARNI, 2015).

O elemento químico carbono apresenta-se em diferentes formas alotrópicas, dependendo da maneira como os seus átomos estão ligados. Isto ocorre devido a sua configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, que possibilita a interação entre os seus orbitais de valência 2s e 2p, resultando na formação de três orbitais híbridos sp^1, sp^2 e sp^3 , que conseqüentemente, possibilita a criação de materiais com diferentes propriedades, tais como: diamantes, flurenos, grafites, óxido de grafite, óxido de grafeno (OG) e nano-tubos. (SHAHRIARY et al., 2014).

Quando esses materiais possuem tamanhos muito pequenos, são denominadas de nanoestruturas de carbono e vem ganhando destaque nos últimos anos por apresentam características químicas, físicas e biológicas interessantes para diversas aplicações industriais. Estima-se que existam mais de 10 milhões de compostos diferentes de carbonos identificados, porém, os mais conhecidos são ilustrados na Figura 1.

Figura 1 - Representação das diferentes formas do Carbono.



Fonte: a autora.

Neste trabalho, focou-se em estudar as nanoestruturas de carbono na forma de nanofolhas de óxido de grafeno, o qual é originado a partir da oxidação do grafite (FARIA et al., 2017). O grafite é composto por agregados de lâminas de grafeno, ou seja, é formado por uma rede hexagonal de camadas planares e sobrepostas formadas por átomos de carbonos

hibridizados sp^2 , com ligações σ e com três átomos de carbono adjacentes, similar a um favo de mel.

O óxido de grafeno é um material promissor, bidimensional, à base de carbono, onde seus átomos de carbono são hibridizados em sp^2 formando uma estrutura hexagonal (ALKHOUSAAM et al., 2020). Devido a suas propriedades únicas e compatibilidade com outros nano materiais, favorece um imenso potencial para aplicações bem-sucedidas em tecnologias energéticas avançadas, como fototerapia, administração de medicamentos, biossensores, captura de gases e compósitos com ação antibacteriana (ISMAIL, 2019; WANI et al., 2020).

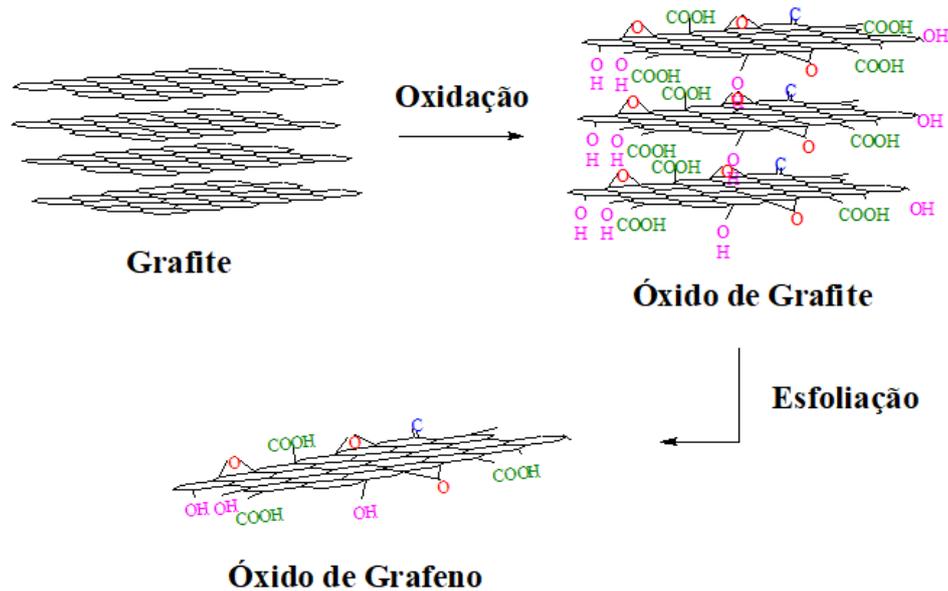
Uma das abordagens mais promissoras para obtê-lo é através de métodos químicos, a partir da oxidação do grafite seguida pela esfoliação do óxido de grafite em óxido de grafeno. Devido à sua superfície com grupamentos funcionais, apresenta características elétricas, mecânicas, térmicas e ópticas que o tornam adequado para diversas aplicações, destacando-se na tecnologia de membrana para separação de gases e líquidos (ZEYNALI et al., 2020).

Geralmente, para sintetizar o OG, utilizam-se de metodologias baseadas na oxidação do grafite, tais como os métodos originais de Brodie, Staudenmaier e Hummers (KUMAR et al., 2015; WANG et al., 2014).

Em 1859, Benjamin e Brodie relataram a descoberta de um produto composto por carbono, oxigênio e hidrogênio, a partir de ácido nítrico fumegante (HNO_3) e clorato de potássio ($KClO_3$), que mais tarde seria denominado como óxido de grafite (BRODIE et al., 1859).

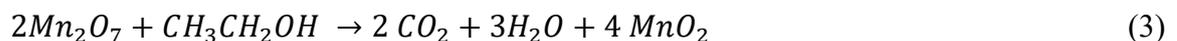
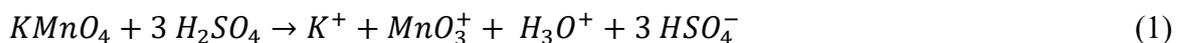
Posteriormente, Hummers e Offeman propuseram uma nova rota denominada “Método Hummers”, que se tornou a mais utilizada. (HUMMERS, 1958). Consiste num processo de basicamente duas principais etapas, a primeira envolvendo a oxidação do grafite através do ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$) e o permagnato de potássio ($KMnO_4$), e a segunda através da esfoliação do óxido correspondente para OG, por meio de esfoliação mecânica, como o tratamento ultrassônico (SMITH et al., 2019). Resultando numa estrutura de OG de folhas atômica finas ou flocos que são empilhados em uma estrutura laminada. Conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática da síntese do OG.



Fonte: a autora.

Apesar de apresentar várias vantagens em relação à rota de Brodie, o método dos Hummers não resolveu todos os problemas relacionados à liberação de dióxido de nitrogênio (NO_2), tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) e íons residuais. Esta metodologia ainda possui problemas relacionados à segurança do método principalmente, quando aplicado em larga escala, uma vez que possui o acúmulo do heptóxido de manganês (Mn_2O_7) que pode provocar explosões. A reação entre o KMnO_4 com o H_2SO_4 , obtém a formação do heptóxido de manganês (Mn_2O_7), adaptada de Koch et al. (1982) é demonstrada pelas Equações (1-3):



O Mn_2O_7 é explosivo a temperaturas acima de 55°C , ou em reações contendo compostos orgânicos, tornando-o um dos agentes mais oxidante da reação (KOCH; KRAUSE, 1982). Logo, o controle sistemático da temperatura durante a síntese é desafiador. Por isso, há inúmeras tentativas de reduzir a temperatura da reação, porém tentando manter um bom nível de oxidação.

De acordo com Dreyer et al. (2010) a formação de Mn_2O_7 durante o processo de oxidação pode influenciar na estrutura do domínio grafítico (sp^2) do óxido de grafeno. Além da abordagem original de Hummers, uma série de mudanças e melhorias podem ser encontradas na literatura, permitindo atender às demandas de aplicações específicas (SHAMAILA; SAJJAD; IQBAL, 2016). Considerando que um termo de nomenclatura, padronizado para essas modificações de Hummers ainda não existe na literatura, todos eles são denominados como “método de Hummers modificado” (SMITH et al., 2019).

É perceptível que a estrutura molecular de cada OG sintetizado é fortemente dependente das condições de preparação. Além disso, foi observado que compreender a estrutura molecular do OG é essencial para melhorar a qualidade e segurança de sua síntese. O OG contém dois tipos de regiões: regiões aromáticas com anéis de benzeno não oxidados e regiões com anéis alifáticos de seis membros. O tamanho relativo das duas regiões depende do grau de oxidação. (ÁVILA et al., 2017; GUERRERO-CONTRERAS; CABALLERO-BRIONES, 2015; WALL, 2011). Esses dois grupos orgânicos foram usados para explicar a mudança na distância interplanar quando ocorre a desidratação do material, os grupos hidroxila que ocupam mais espaço, e após a desidratação, a distância, conhecida como espaçamento “d” diminui (AL-GAASHANI et al., 2019).

2.3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANAS

Os processos de separação por membranas (PSM) de modo geral, utilizam uma barreira seletiva de membranas, para concentrar, purificar e separar substâncias de mais variadas espécies e tamanhos (MOHAMMED et al., 2019). Nos últimos 40 anos o PSM tem sido utilizado nas indústrias para a separação de gases não condensáveis, como a separação do nitrogênio do ar, produção de oxigênio enriquecido, separação do gás hidrogênio do nitrogênio, remoção do dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio do gás natural, entre outros.

Diferentemente dos sistemas convencionais de separação, como destilação criogênica e separação por absorção gás-líquido, o processo de separação do gás por membrana (PSGM) oferece vantagens competitivas em termos de aspecto tecnológico, simplicidade de operação (operação contínua), manutenção simples, processo livre de aditivos químicos e baixo consumo de energia consumo sem necessidade de aquecimento ou resfriamento, como é o caso de outras

tecnologias, tornando-o atraente em tecnologias de baixa emissão de carbono em indústrias. A Tabela 1 apresenta a comparação entre as diferentes tecnologias de separação de gases.

Tabela 1 - Comparação das tecnologias de separação de gases.

Processo	Vantagens	Desvantagens
Absorção	Processo simples Baixa perda de carga de produtos leves	Baixa purificação de produtos leves ou baixa recuperação de produtos pesados no final do processo
Adsorção	Alta purificação de produtos leves (ex. 99,99% He) Processo simples	Baixa recuperação Operações mais favoráveis
Destilação criogênica	Pode operar em altas pressões Boa purificação de produtos pesados Baixa perda de carga de produtos leves	Alto custo Alto consumo de energia
Membranas	Economia de Energia Produtos com alta pureza Separação de Compostos Termolábeis Simplicidade de Operação e Escalonamento	Dependendo do tipo da membrana pode ter baixa seletividade.

Fonte: Adaptado de (TAKHT RAVANCHI; KAGHAZCHI; KARGARI, 2009).

Com o intuito obter um processo de separação eficiente é necessário conhecer alguns parâmetros do sistema como: os constituintes da mistura gasosa ou líquida, a natureza do material a ser trabalhada. Para assim, definir a melhor morfologia de membrana que seja compatível com aplicação desejada (HABERT et al., 2006).

Quanto a natureza do material pode ser biológica ou sintética. Para o presente trabalho, optou-se em trabalhar com as membranas sintéticas. Estas podem ser porosas ou não porosas (densas), apresentando-se uma estrutura simétrica (isotrópica) ou assimétrica (anisotrópica) (TERRA et al., 2018).

As membranas assimétricas podem ser classificadas tanto homogênea quanto heterogênea, já as simétricas são em sua maioria homogêneas, as compósitas são heterogêneas.

Sendo que as membranas sintéticas orgânicas (poliméricas ou líquidas) ou inorgânicas (cerâmicas, metálicas, zeolíticas, vítreas) (RAVANCHIK et al., 2009).

Neste trabalho, foi utilizado membranas sintéticas inorgânicas, de alumina e espinélio como suporte, e recobertas com uma membrana seletiva sintética orgânica de óxido de grafeno. De acordo com Habert et al. (2006) é necessário uma força motriz (gradiente de potencial químico e/ou elétrico) age sobre a membrana para ocorrer o transporte através desta.

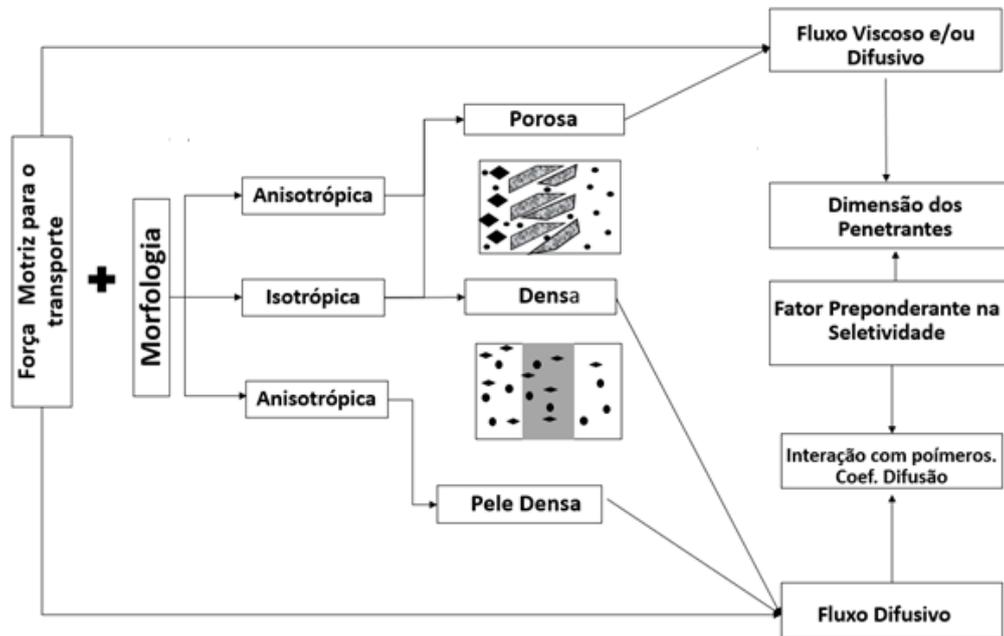
É importante ressaltar que, dependendo da morfologia da membrana, do tipo de força motriz empregada, e também, do mecanismo transporte seja por difusão, convecção, ou a combinação de ambos, poderão definir capacidade seletiva da membrana (CASADEI et al., 2019).

Em membranas porosas, esta capacidade consiste na relação entre o diâmetro do poro das espécies presentes, com o diâmetro do poro da membrana e o seu mecanismo de transporte é regido pela força motriz do sistema (Bernardo et al. (2020), podendo ser tanto convectivo quanto difusivo, por exemplo, a ultrafiltração, microfiltração e nano filtração a força motriz é o gradiente de pressão e o transporte do permeado é convectivo (HABERT et al., 2006) .

Já para a diálise, sua força motriz é o gradiente de concentração das espécies químicas e o transporte do permeado ocorre através da difusão (SREEDHAR et al., 2017) . Entretanto, para as membranas densas, a sua capacidade seletiva irá depender de alguns fatores, como a afinidade das espécies químicas com o material da membrana e também da difusão destas através das membranas, como o caso dos processos da osmose inversa, pervaporação e permeação de gases (ISMAIL et al., 2022) .

A Figura 3 ilustra um esquema exemplifica os principais parâmetros que influenciam a seletividade do processo, como as relações a morfologia da membrana, a força motriz e o tipo de transporte esperado.

Figura 3 - Representação esquemática entre os principais processos do PSM.

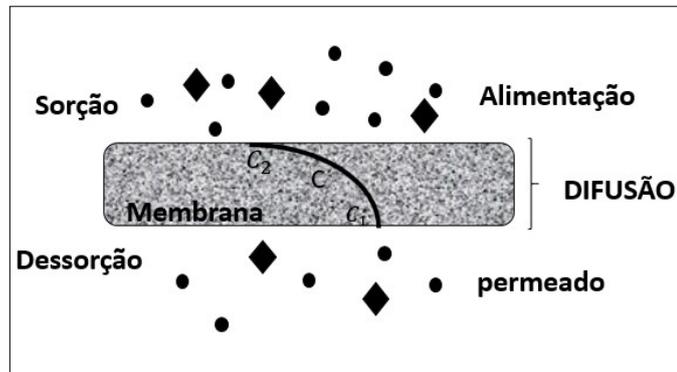


Fonte: a autora.

A separação do gás de membrana é um processo acionado por um gradiente de potencial químico devido à diferença de pressão parcial dos componentes entre parte da alimentação e do permeado para separar um componente de espécies de gás de uma mistura gasosa, passando-o através da membrana seletiva (ISMAIL et al., 2022).

Para as membranas densas, como ilustra a Figura 4, ocorre o mecanismo de sorção-difusão, primeiramente, processa-se com a solubilização das moléculas do gás na membrana ocorrendo a difusão deste e finalmente a desorção para o lado de menor pressão parcial. Neste processo, tanto a alimentação de gás misturado quanto a saída do gás purificado, podem ocorrer simultaneamente, ou seja, o gás permeia através da membrana seletiva a qual vai permitir a passagem do gás desejado e retém o indesejado, resultando na separação efetiva das misturas gasosas (SILVA et al., 2020).

Figura 4 - Representação esquemática do processo físico-químico para separação de gases por membranas.



Fonte: a autora.

A separação de misturas gasosas em membranas porosas ocorre através do mecanismo de difusão de Knudsen, onde os poros presentes na membrana possuem um tamanho menor do que o livre percurso médio das moléculas, logo as moléculas se chocam mais com as paredes dos poros do que entre si (ZHOU et al., 2019).

Deste modo, as menores moléculas irão se difundir mais rapidamente e a seletividade, neste caso, é proporcional as razões das massas molares dos componentes (XU et al., 2020). Para a separação do CO_2 , o PSGM é umas das tecnologias mais promissoras na atualidade, a sua aplicação consiste, em sua maioria na separação de H_2/CO_2 para pré-combustão, separação de CO_2/N_2 para pós-combustão e separação de O_2/N_2 (separação de ar) para combustão de oxi-combustível (ALI et al., 2019).

Sendo a escolha da membrana vai depender das suas propriedades físicas, químicas e biológicas (JI; ZHAO, 2017). A Tabela 2 apresenta um quadro comparativo das membranas de separação de gases, destacando o seu mecanismo de transporte, vantagens e desvantagens.

Tabela 2 - Quadro comparativo dos principais tipos de membrana.

Tipo de Membrana	Aplicação	Mecanismo de transporte	Vantagens	Desvantagens
Metálica	Pré-combustão	Solução-difusão	Seletividade Infinita H_2/CO_2	Alto custo
Carbono	Pré-combustão	Difusão superficial, peneira molecular	Alta seletividade H_2/CO_2	Frágil, suscetível a oxidação
Alumina	Pré-combustão	Peneira molecular	Baixo custo, estabilidade química e física	Baixa seletividade H_2/CO_2
Zeolita	Pré-combustão e pós-combustão	Peneira molecular	Baixo custo, estabilidade química e física	Baixa seletividade H_2/CO_2
Sílica	Pré-combustão	Peneira molecular	Baixo custo, alta estabilidade térmica	Baixa estabilidade hidrotérmica
MOF	Pré-combustão e pós-combustão	Peneira molecular	Efeito de peneiramento molecular	Alto custo
Polimérica	Pós-combustão	Solução-difusão	Baixo custo, alta seletividade CO_2/N_2	Baixa estabilidade química e física, muito espessa

Fonte: Adaptado de (TAKHT RAVANCHI; KAGHAZCHI; KARGARI, 2009).

2.4 FIBRA OCA CERÂMICA

Nos últimos anos, houve um aumento no uso das membranas inorgânicas para diversas aplicações industriais e laboratoriais, isto porque as membranas cerâmicas porosas oferecem vantagens, em relação as membranas poliméricas, como resistência a altas pressões, produtos

químicos, estabilidade em alta temperatura, insensibilidade à ação de micro-organismos e um longo vida operacional.

Porém apresentam algumas desvantagens como o elevado custo do material cerâmico e a complexidade no seu processo de preparação. As fibras ocas cerâmicas são comumente utilizadas como suporte para a separação de gases, uma vez que proporciona uma elevada área superficial e uma boa resistência mecânica, comparada com as poliméricas (ISMAIL et al., 2022).

As fibras ocas cerâmicas assimétricas apresentam uma camada esponjosa seguida de uma estrutura filamentosa que auxilia na permeabilidade do gás através da fibra Terra et al. (2018), como ilustra a Figura 5. Neste trabalho serão utilizados os materiais cerâmicos de alumina e dolomita, possuindo poros com tamanhos entre (0,01-10 μm) e (1,3-47,2 μm) Bessa et al., (2019), como suporte para a membrana de óxido de grafeno.

Figura 5 - Imagem da estrutura assimétrica do suporte de fibra oca de Al_2O_3 .



Fonte: a autora.

No presente trabalho será utilizado o substrato de fibra oca cerâmicas de alumina e espinélio para a deposição da membrana óxido de grafeno seguido para a separação de gases.

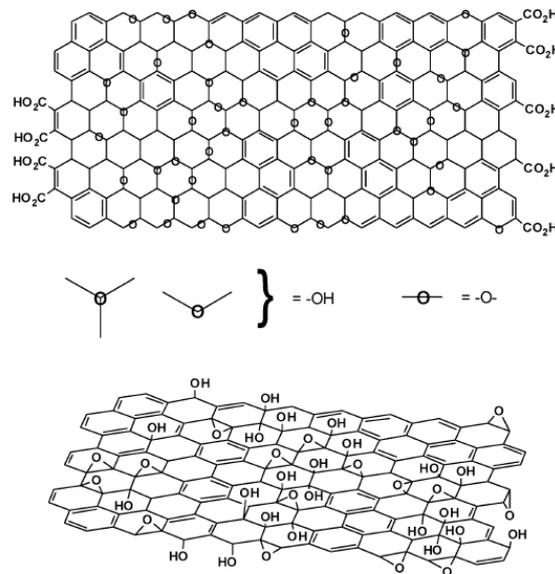
2.5 MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO

Diferentemente das membranas apresentadas na Tabela 2, as membranas de óxido de grafeno possuem propriedades instigantes, como alta produtividade, hidrofílica, boa resistência mecânica e estabilidade (QIU et al., 2011).

Devido ao empilhamento das lâminas de OG, o caminho livre para o transporte das moléculas de água, íons, gases é tortuoso e interconectado por camadas de lâminas de OG, cujo espaçamento entre essas camadas é sustentado pelos grupos funcionais de oxigênio, hidroxila, carboxila e epóxi e os nano poros presentes nas lâminas de OG, os quais foram introduzidos pelos defeitos estruturais no plano basal das lâminas do OG (ZEYNALI et al., 2018). Representado pela Figura 6.

Conforme dito, o OG apresenta em sua estrutura os domínios de carbono aromático sp^2 e de carbono alifático sp^3 , contendo grupos funcionais incorporados de oxigênio, que possibilitam inúmeras modificações químicas dependendo da aplicação em interesse (SUN; LI, 2018). Por exemplo, para separação de CO_2/N_2 é necessária uma membrana de OG quimicamente estável e com estrutura plana ultrafina (~ 20 nm) (LI et al., 2013). Já para a separação de H_2/N_2 , as membranas de OG precisam se beneficiar do laminado de várias camadas estruturas com grande área de superfície e canais de transporte abundantes (SUN; LI, 2018).

Figura 6 - Modelo estrutural do OG proposto por Lerf-Klinowski.

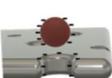
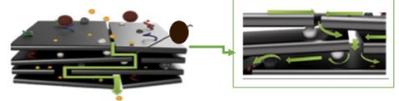
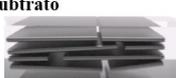
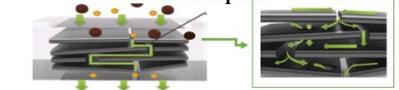


Fonte: (DREYER et al., 2010).

As membranas à base de OG possuem uma estrutura de empilhamento laminar com canais de transporte entre as lâminas e grande área de superfície, dependendo da aplicação desejada esse empilhamento pode ser ajustado para o melhor desempenho da membrana (RIBEIRO et al., 2022) .

A Figura 7 ilustra as principais micro estruturas existentes das membranas de OG, as quais podem ser classificadas em três principais categorias: (I) camada única membranas OG porosas, (II) membranas OG laminadas com poucas camadas e (III) membranas OG compostas multicamadas.

Figura 7 - Esquema das diferentes estruturas das membranas de OG (apresentadas na coluna da esquerda): (i) membrana de OG porosa de camada única; (ii) membrana de OG laminada com poucas camadas; (iii) membrana composta de OG com multicamadas.

<p>Membrana porosa OG de camada única</p> 	<p>Fluxo direcionado por poros</p> 	<p>Exclusão por tamanho</p>  <p>Repulsão Eletrostática</p> 
<p>Membrana laminada de OG com poucas camadas</p> 	<p>Fluxo orientado por canal</p> 	<p>Exclusão por tamanho</p>  <p>Repulsão Eletrostática</p> 
<p>Membranas de OG compostas com multicamadas</p>	<p>OG nano-objeto incorporado</p>  <p>Fluxo micro turbulento</p> 	<p>Exclusão por tamanho</p>  <p>Repulsão Eletrostática</p> 
	<p>OG incorporado no substrato</p>  <p>Fluxo complexo</p> 	<p>Adsorção Forças eletrostáticas</p>  <p>Repulsão Atração</p> 

Fonte: adaptado de (SUN; LI, 2018).

A membrana de OG porosa de camada única, conhecida como membrana ultrafina a base OG, como é apresentada na Figura 7 têm sido estudadas para a aplicação de separação gasosa, uma vez que os poros presentes na sua superfície, proporciona uma ordem de grandeza de caminho mais curto para o transporte e difusão molecular (SUN; LI, 2018). Entretanto, tornar este processo de fabricação de membrana escalonável e eficiente é um desafio (ZHOU et al., 2019).

Estudos de Wang et al. (2016) utilizando uma membrana compósita ultrafina de OG, funcionalizada com borato, depositada no substrato de polietersulfona (PES), verificaram que o tamanho do nano canal de OG, a sua interação química com o gás CO_2 e também, a espessura da membrana de 8 nm, originando a membrana compósita uma permeação de CO_2 relativamente alta de 650 GPU (Gas Permeance Unit; $1GPU = 3.348 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$) foi obtido com seletividade de CO_2 / N_2 de aproximadamente 50 a 30°C .

De acordo com Shen et al. (2016), as membranas ultrafinas OG ideais dotam-se de poros com distribuição atômica ajustável numa estruturação de membrana sem defeitos, tornando-a confiável para os processos de separação direta de materiais.

Afim de investigar o mecanismo de difusão nos nano poros de OG, O'hern et al. (2014) estudaram os poros ditos de sub -nanométricos numa determinada área da membrana de OG e constataram que além do mecanismo de transporte predominante ser o peneiramento molecular, há uma passagem essencialmente seletiva de íons através de um OG nano poroso membrana.

Logo, em termos do fluxo gasoso através da membrana ultrafina de OG, como ilustra a Figura 7, este primeiramente irá passar livremente pelos poros presentes na nano folha de OG, evitando uma turbulência promovida pelo empilhamento das camadas de OG, esta preferência de caminho promovida pelo poro e também por ser uma membrana ultrafina, promove a eficácia do transporte gasoso, mesmo sob pressão aplicada ultrabaixa (XIN et al., 2019). Além disso, durante o transporte gasoso os efeitos das interações hidrodinâmicos e a repulsão eletrostática podem ajustar ainda mais as dimensões dos poros, impedindo ainda mais a separação de diferentes performances com várias resistências de porosidade (SUN; LI, 2018).

Já as membranas compostas de OG com multicamadas devido ao empilhamento das lâminas de OG, tendem a ter uma estrutura não homogênea com espessura maior do que as membranas de poucas camadas e ultrafinas que apresentam nas microestruturas lamelares uma distribuição heterogênea do fluxo micro fluídico turbulento, tornando complexo o mecanismo de transporte entre os espaços das estruturas OG laminadas (ALI et al., 2019).

Devido aos maiores grupamentos funcionais presentes entre os espaços destas estruturas, torna-se interessante inserir alguns polímeros intermediários ou funcionalização química, como aminas, pois, os grupos funcionais presentes nestes espaços, são propícios para fazer a ligação entre as espécies compostas, construindo assim uma matriz de misturas de membrana OG funcionalizada, as quais terão propriedades de transporte molecular interessantes (WANG et al., 2016).

Estes grupos funcionais como os grupos de hidroxila, carboxila e epóxi podem adsorver seletivamente moléculas de água de misturas de solvente-água para a desidratação de solvente, por exemplo. Além disso, por causa de suas naturezas polares, eles poderiam interagir om as ligações C-Os individuais polares, proporcionando assim um potencial para adsorção de CO_2 e CO de alto desempenho (GIN, D. L. & NOBLE, 2011).

Portanto, é importante salientar que o comportamento do escoamento nas membranas de multicamadas de OG apresentam mais instabilidades para a passagem dos gases de interesse através da membrana, isto porque a não-linearidade do escoamento provoca a turbulência no

escoamento o qual pode dificultar a permeabilidade do gás e conseqüentemente, prejudicando a seletividade da membrana.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e os métodos utilizados para a sintetização dos óxidos de grafeno e suas caracterizações, bem como alternativas para a redução da rugosidade na superfície externa do material suporte para a posterior deposição da membrana seletiva de óxido de grafeno e ensaios de permeação gasosa.

3.1 MATERIAL

Todos os reagentes eram de grau analítico e usados sem qualquer etapa de purificação. Pó de grafite puro (10.6 μm , 99.92%) foi obtido pela Nacional Grafite, Brasil. Os seguintes reagentes foram utilizados nas sínteses deste trabalho: Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Dinâmica, Brasil), ácido fosfórico (H_3PO_4 , 98%, Vetec), ácido nítrico (HNO_3 , 70%, Dinâmica, Brasil), nitrato de sódio (NaNO_3 , 85%, Dinâmica, Brasil), permanganato de potássio (KMnO_4 , PA, Vetec, Brasil), ácido clorídrico (HCl , 98% Vetec), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%, Vetec, Brasil), arlancel TM P135 (PEG-30 dipoliidroxistearato, Croda, Brasil), dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec, Brasil), polietersulfona (PES, Verdal TM3000 P, Solvay, Brasil), pó de alumina (fase alfa, 99,9%, área de superfície 2 a 4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, <1,0 mm, Alfa Aesar®), alcóxido (ATSB, 97%, Sigma Aldrich), etilenodiamina (EDA, 99% Sigma-Aldrich) e PVA (Sigma-Aldrich, $\text{PM}=70.000 - 100.000 \text{ g mol}^{-1}$).

3.2 SÍNTESES DE ÓXIDO DE GRAFENO (OG)

Dependendo das características desejadas do OG produzido, diferentes rotas de síntese podem ser encontradas na literatura (GUERRERO-CONTRERAS et. al, 2015; KOVTYUKHOVA, 1999; MOHAMMED et al., 2019; HUMMERS, 1958). Baseado nisso, quatro rotas de sínteses foram avaliadas neste estudo para determinar o seu efeito nas características do óxido de grafeno. Todas as abordagens são modificações do método original

dos Hummers, no qual OG foi preparado oxidando pó de grafite e usando uma combinação de permanganato de potássio e ácido sulfúrico (TUINSTRA et al., 1970).

3.2.1 Síntese 1

A primeira rota foi baseada nas metodologias propostas por Guerrero-Contreras et al. (2015), Hummers e Offeman (1958) e Kovtyukhova (1999) com pequenas modificações em relação ao tempo de agitação e proporções dos reagentes, sendo o óxido de grafeno produzido denominado de OG1. Dentro da capela, 6 g de grafite em pó foram agitados mecanicamente (NT 103, 530 W, 200 rpm) com 140 mL de H₂SO₄ concentrado até a homogeneização completa (aproximadamente 5 min). Depois disso, 3 g de NaNO₃ foram adicionados à solução, a qual foi levada à um ultra-freezer (Panasonic, CVK-UB21-PW) até a solução atingir a temperatura de 0 °C.

Posteriormente, enquanto o sistema foi mantido sob agitação vigorosa, 18 g de KMnO₄ foram cuidadosamente adicionados na solução, que foi mantida em um banho de gelo para manter a temperatura da solução abaixo de 20 °C. Após 1 h de agitação, a mistura foi removida do banho de gelo e, em seguida, cuidadosamente, foram adicionados 250 mL de água destilada, causando uma efervescência e aumento da temperatura para 95 °C. Depois, a solução foi diluída usando 500 mL de água destilada fria a 5 °C e tratada com 50 mL de H₂O₂ (30 vol%) durante 30 min de agitação para reduzir o permanganato residual e dióxido de manganês a sulfato de manganês solúvel incolor.

Neste estágio, a cor da mistura mudou de marrom escuro para amarelado brilhante. Os sólidos residuais foram removidos depois de 12 h de sedimentação e, então, a mistura foi tratada com 1 L de HCl (5 vol %). Finalmente, a etapa de decantação por 12 h seguida pela adição de 1 L água destilada foi repetida duas vezes, até o pH atingir a neutralidade. Posteriormente, a solução apresentou a coloração marrom escura. Posteriormente, a solução foi deixada em um banho de sonicação (Sonic Mill, 1790W e 20 kHz) durante 1 h para o processo de exfoliação.

3.2.2 Síntese 2

Com base na oxidação do pó de grafite, o método modificado proposto por Mohammed et al. (2019) permitiu a síntese do óxido de grafeno denominado como OG2. Dentro da capela, 8 g de pó de grafite e 4 g de NaNO_3 foram adicionados a um béquer, que foi deixado em um banho de gelo a fim de manter a temperatura da solução em aproximadamente $5\text{ }^\circ\text{C}$.

Depois disso, 184 mL de H_2SO_4 concentrado (98%) foram adicionados à solução enquanto a agitação mecânica (300 rpm) foi mantida por cerca de 15 min. Em seguida, 24 g de KMnO_4 foram adicionados lentamente à solução e a temperatura da mistura foi mantida abaixo de $20\text{ }^\circ\text{C}$. Ainda no banho de gelo, a solução foi agitada mecanicamente (300 rpm) por 2 h e, em seguida, transferida para um banho de água quente a $40\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 30 min de agitação a 500 rpm. Em seguida, 400 mL de água quente a cerca de $60\text{ }^\circ\text{C}$ foram adicionados lentamente à solução, causando um aumento de temperatura de até $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Após 20 min de agitação, 1200 mL de água destilada à temperatura ambiente (aproximadamente $25\text{ }^\circ\text{C}$) foram adicionados rapidamente à solução. Em seguida, foram aplicados mais 45 min de agitação e, em seguida, 90 mL de H_2O_2 (30 vol%) foram lentamente adicionados à solução usando uma abordagem gota a gota para controlar a velocidade da reação. A cor da solução mudou de marrom-escuro para marrom-amarelado.

A solução foi então agitada durante 30 min usando agitação mecânica (NT 103, 530 W, 200 rpm) antes de ser armazenada durante a noite para permitir o estabelecimento da precipitação do OG sintetizado. O precipitado foi lavado várias vezes com solução de HCl (7%vol) e filtração a vácuo (Primatec, 400 mmHg) foi aplicada para remover os íons metálicos. Finalmente, o produto foi lavado repetidamente com água deionizada até o pH atingir um valor neutro.

3.2.3 Síntese 3

Nomeado como OG3, o terceiro óxido de grafeno produzido neste trabalho foi sintetizado de acordo com Zhou et al. (2019). Primeiramente, dentro da capela, o grafite foi expandido pela mistura de 10 g de pó de grafite com 500 mL de H_2SO_4 , 125 mL de HNO_3 sob

agitação mecânica (NT 103, 530 W, 300 rpm) durante 30 min. Após 12 h de decantação, obteve-se o grafite intercalado.

Em seguida, o excesso de sobrenadante foi removido, e a solução decantada de grafite intercalado foi diluída e filtrada a vácuo (Biomec, 50-60 Hz). O grafite intercalado foi aquecido na mufla (Jung, Brasil, modelo LF00614) a 1000 °C por 30 s, com rampa a 1°C / min.

Após este tratamento térmico, foi obtido um grafite expandido. Em seguida, 5 g de grafite expandido e 250 mL de H₂SO₄ (98%) foram misturados em um banho de gelo com agitação mecânica (NT 103, 530 W, 400 rpm) sob contínua agitação, por mais 5 min de agitação, até a homogeneização completa para produzir óxido de grafeno.

O banho de gelo permitiu manter a temperatura da solução em aproximadamente 5 °C. Em seguida, sob agitação contínua a 400 rpm, o béquer foi removido do banho de gelo e 12,5 g de KMnO₄ foram adicionados lentamente à mistura e a temperatura da mistura aumentou até 40 °C. Posteriormente, a mistura foi movida para um banho de gelo sob contínua sob agitação mecânica (NT 103, 530 W, 500 rpm) e foram adicionados e 500 mL de água deionizada ao longo de 2 h afim de reduzir a temperatura para aproximadamente 10 °C.

Depois disso, 25 mL de H₂O₂ (30% em volume) foram adicionados à solução. A solução foi então centrifugada e lavada três vezes com uma solução de HCl (5% em volume). Finalmente, a solução foi lavada repetidamente com água deionizada para remover completamente o ácido adicionado, seguido por centrifugação (5000 rpm) até o pH da solução de óxido de grafeno atingir 6-7.

3.2.4 Síntese 4

O quarto óxido de grafeno (OG4) foi obtido de acordo com o método descrito por Zeynali et al. (2018). Dentro da capela, 5 g de pó de grafite de 2,5 g de NaNO₃ foram adicionados a 12 mL de H₃PO₄ (85 % vol) e 108 mL de H₂SO₄ (98 %vol). A reação foi mantida sob agitação mecânica (NT 103, 530 W, 300 rpm) em um banho de gelo (aproximadamente 5 °C) por 5 min até a homogeneização completa.

Em seguida, 15 g de KMnO₄ foram adicionados lentamente à mistura a fim de manter a temperatura da reação abaixo de 5 °C e mais 1 h de agitação foi aplicada sem o banho de gelo. Então, fora do banho de gelo, a temperatura da solução atingiu o valor de 97 °C e a solução foi agitada em agitação mecânica (NT 103, 530 W, 400 rpm) mais uma vez por 1 h.

Em seguida, foram adicionados 400 mL de água deionizada e 15 mL de H₂O₂ (30 vol%). A solução foi centrifugada a 5000 rpm por 35 min e lavada com solução de HCl a 5 vol% e água deionizada por, pelo menos, 5 vezes. Finalmente, o OG4 foi diluído em água deionizada até o pH atingir 6.

3.2.5 Compilado das sínteses de OG avaliadas

A fim de comparar as quatro sínteses realizadas, foi elaborada uma tabela com os principais parâmetros e etapas para a formação do óxido de grafeno, como ilustra a Tabela 3.

Tabela 3 - Resumo das 4 rotas de sínteses realizadas neste estudo.

Deno- minação	Referência	Proporção de reagentes Grafite: H ₂ SO ₄ : NaNO ₃ : KMnO ₄	T ₁ (°C)	Adição de água (mL)	T ₂ (°C)	t (h) a	Adição de água (mL)	Proporção de reagentes Grafite: H ₂ O ₂	Métodos de esfoliação
OG1	Guerrero- Contreras et al. (2015)	1: 23: 0,5: 3,0	20	250	95	1	500	1: 8	Agitação mecânica e banho ultrassônico
OG2	Mohammed et al. (2019)	1: 23: 0,5: 3,0	20	400	85	20	1200	1: 11	Agitação mecânica
OG3	Zhou et al. (2019)	1: 50: 0,0: 2,5 (*)	40	500	10	2	-	1: 5	Agitação mecânica e centrifugação
OG4	Zeynali et al., 2018).	1: 22: 0,5: 3,0 (**)	5	-	97	1	400	1: 3	Agitação mecânica e centrifugação

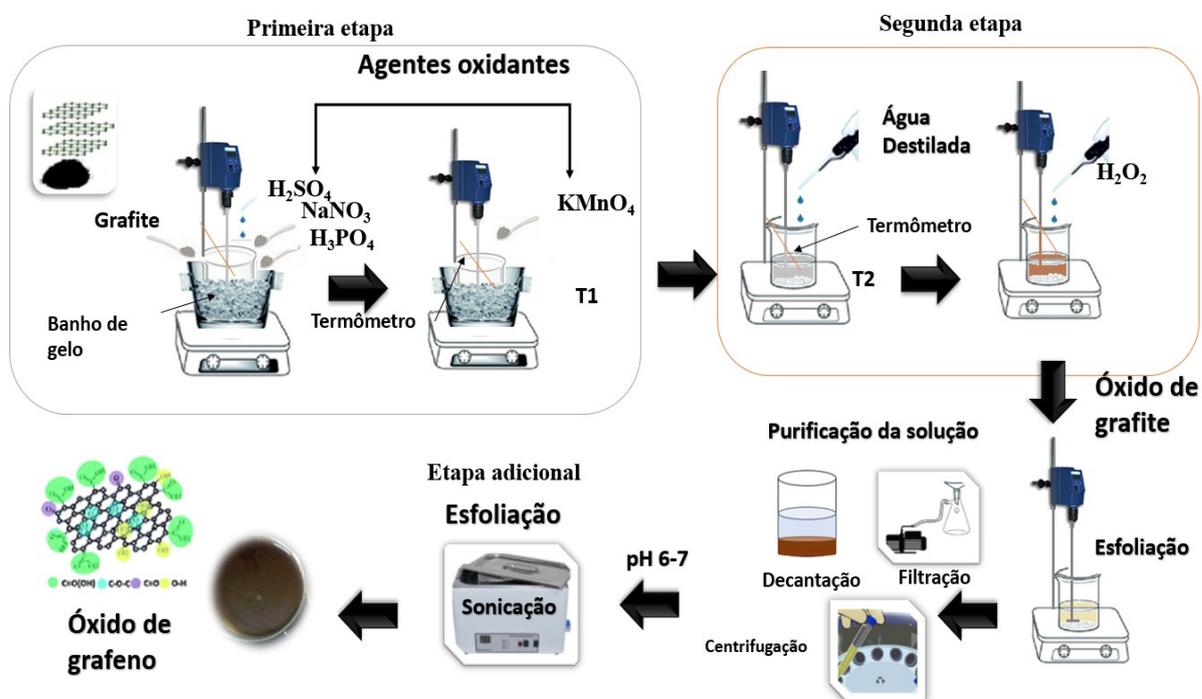
- T₁: Temperatura controlada em banho de gelo após adição de KMnO₄, T₂: Temperatura atingida após adição de água, ^a tempo que a solução ficou em agitação na temperatura T₂, (*) grafite expandido, (**) Com adição de 2,4 mL de H₃PO₄ para 1 g de grafite

Fonte: a autora.

Conforme ilustra a Figura 8, durante a síntese, o pó de grafite foi exposto a um tratamento com agentes oxidantes fortes, como H_2SO_4 , $KMnO_4$, H_2O_2 , que além de formar superfícies de ligação com caráter ácido, provocam o aumento da temperatura da reação, tornando a sua realização perigosa (SHAHRIARY et.al, 2014).

Este cenário é ainda mais preocupante para o OG4, uma vez que há adição de um agente oxidante extra (H_3PO_4), tornando-a ainda mais exotérmica do que as outras sínteses e, conseqüentemente, dificultando o controle da temperatura durante a reação. Além disso, durante todo o processo de sintetização, foi utilizado um agitador mecânico na mistura para provocar uma esfoliação mecânica.

Figura 8 - Esquema ilustrativo das sínteses propostas neste trabalho.



Fonte: a autora.

Para determinar a concentração da solução de OG preparada, uma alíquota de um volume conhecido desta solução era seca a $100^\circ C$ por 120 min e então determinava-se o teor de sólidos nesta alíquota. Então, diferentes diluições em água foram realizadas a depender da espessura da membrana de OG desejada.

3.3 PREPARAÇÃO DE FIBRAS OCAS DE α -ALUMINA

Fibras ocas de α -alumina com distribuição de poros assimétrica foram utilizadas como substratos para deposição da membrana de óxido de grafeno. As fibras ocas de α -alumina foram produzidas usando a técnica de inversão de fase seguida por uma etapa de sinterização, conforme relatado por (SILVA et al., 2020). A suspensão de cerâmica foi preparada pela adição do aditivo (Arlacel™ P135 (PEG-30 Dipoliidroxistearato) no solvente dimetilsulfóxido (DMSO). Em seguida, polietersulfona (PES) e pó de α -alumina foram adicionados à mistura.

A suspensão cerâmica foi preparada seguindo a seguinte composição em base mássica: 1,23 % do aditivo, 6,07 % do polímero, 32,04 % do solvente e 60,66 % de alumina. A suspensão de cerâmica foi misturada em um moinho de bolas por 48 h. Posteriormente, a suspensão foi degaseificada sob vácuo para remoção de bolhas. Após a degaseificação, a suspensão foi extrudada através de uma fieira (OD 3 mm, ID 1,2 mm). Uma mistura de DMSO com etanol (> 99,9% PA, Vetec, Brasil) na proporção volumétrica de 70:30 foi usada como fluido interno. Os precursores das fibras foram diretamente descartados em um banho de água. Fluxos de suspensão de cerâmica (10 mL min^{-1}) e o fluido interno (15 mL min^{-1}) foram controlados por duas bombas individuais (Harvard Apparatus, modelo XHF).

Depois secos à temperatura ambiente (aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$), os precursores das fibras foram sinterizados em mufla (Jung, modelo LF00614) a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, produzindo fibras ocas de cerâmica de α -alumina.

3.4 PREPARAÇÃO DE FIBRAS OCAS DE ESPINÉLIO

Além das fibras de alumina, também foram utilizadas fibras ocas de espinélio para deposição da membrana de óxido de grafeno. As fibras ocas de espinélio foram cedidas pelo grupo de pesquisa e foram preparadas pelo método de inversão de fase de acordo com os procedimentos apresentados por (BESSA et al., 2019). Brevemente, a suspensão cerâmica foi composta por 60% em massa de material cerâmico (25% em massa de dolomita e 75% em massa de alumina), 0,4% em massa de Arlacel previamente dissolvido em 33,6% em massa de dimetilsulfóxido (DMSO) e 6,0% em massa do polímero polietersulfona (PES).

A extrusão foi realizada em fieira de, respectivamente, 3 e 1,2 mm de diâmetros externo e interno. Os fluxos de suspensão cerâmica e coagulante interno foram fixados em 15 e 25 mL min^{-1} , respectivamente. Água foi usada como coagulante interno e externo. A distância entre a saída da fieira e o banho de coagulação externo foi fixada em 5 cm.

Após serem endireitados e secos à temperatura ambiente por aproximadamente 24 h, os precursores das fibras foram sintetizados em mufla (Jung, modelo LF00614) a 1350 °C. A sinterização do material cerâmico composto por dolomita e alumina gera um novo material denominado de espinélio, conforme relatado por (BESSA et al., 2019).

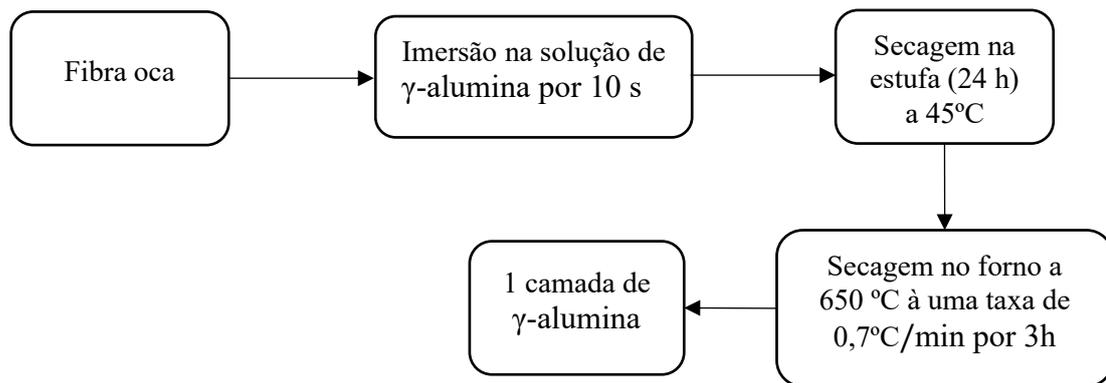
3.5 SÍNTESE DA γ -ALUMINA

Conforme sugerido por Zeynali et al. (2018), uma camada intermediária de γ -alumina foi depositada sobre os suportes cerâmicos a fim de diminuir a rugosidade da camada externa do suporte e favorecer a deposição de uma membrana fina e uniforme de óxido de grafeno. A suspensão de γ -alumina foi sintetizada conforme procedimento relatado por Zeynali et al. (2018). Dentro da capela e sob agitação magnética (300 rpm), a suspensão de γ -alumina foi preparada adicionando, gota a gota de alcóxido (ATSB) em água deionizada a 85 °C, na qual foram utilizadas cerca de 1,4 L de água por mol de alcóxido.

A suspensão coloidal branca resultante foi mantida em ebulição até que a maior parte do butanol tenha evaporado. Depois de dissolver PVA ($PM=70.000 - 100.000 \text{ g mol}^{-1}$) em água deionizada a 85 °C sob agitação vigorosa, a solução de PVA foi adicionada a suspensão de γ -alumina na concentração de 1% em base mássica. Em seguida, foi adicionado HNO_3 a fim de diminuir pH da suspensão de γ -alumina para 3. Após esta etapa, a suspensão foi refluxada por 16 h para formar uma suspensão de γ -alumina estável.

Conforme apresentado na Figura 9, as fibras ocas cerâmicas foram revestidas por uma ou mais camadas de γ -alumina pelo processo de *dip-coating* à temperatura ambiente, cujo tempo de imersão foi de 10 s. Após a etapa de imersão, as membranas foram secas em estufa a 40 °C por 24 h. Posteriormente, a camada de γ -alumina foi formada por calcinação a 650 °C por 3 h em condições atmosféricas com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 0,7 °C / min.

Figura 9 - Etapas da deposição da camada de γ -alumina.



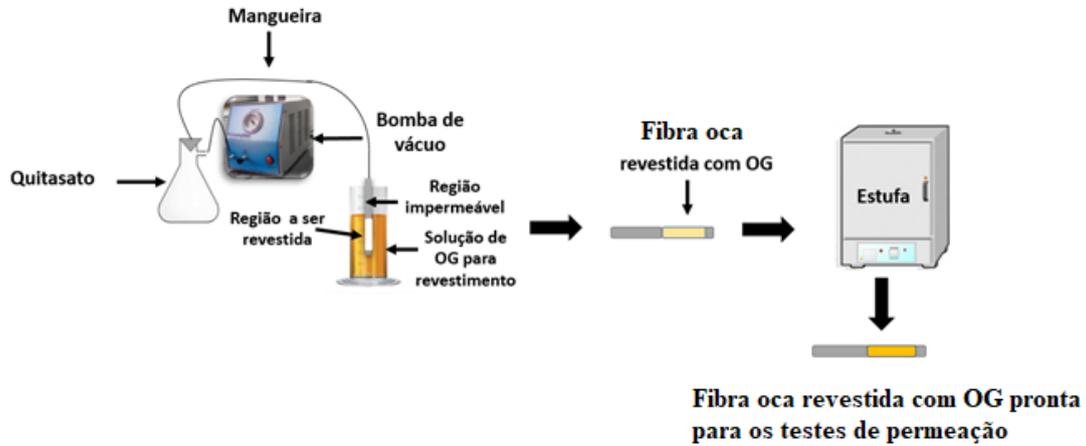
Fonte: a autora.

3.6 PROCESSO DE REVESTIMENTO DAS FIBRAS OCAS COM OG

A membrana de óxido de grafeno foi depositada sobre as fibras ocas cerâmicas pelo método de *dip-coating* assistido à vácuo ZHOU et al., 2019. De modo geral, o processo de revestimento ocorreu da seguinte maneira: primeiramente, foi isolada uma extensão de 4 cm da fibra oca para a deposição do revestimento, sendo o restante da fibra revestido com uma cola cerâmica pronta para uso (Esmalte Cerâmico Líquido, Gel TAC017). Uma das extremidades da fibra foi vedada com o material isolante, enquanto que a outra extremidade permaneceu aberta. A fibra foi então conectada em uma bomba de vácuo (Prismatec, I22-BCP) pela extremidade aberta. Então, a fibra foi imersa na solução de OG em concentração determinada. O tempo de imersão e a pressão de vácuo aplicados variaram de acordo com o objetivo da seletividade de separação desejada. Depois de retirada da suspensão de OG, o vácuo era ainda mantido sobre a fibra por um tempo específico a fim de favorecer a aderência da camada de OG. Antes do processo de deposição, a suspensão de OG era previamente sonicada (Eco-Sonic, Q5.9/40, 200 W, 40kHz) por pelo menos 10 min.

A fibra revestida foi submetida a um processo de secagem em estufa a 45 °C por 24 h para preservar adesão do revestimento, como relatado por Mohammed et al. (2019). A Figura 10 apresenta um esquema do processo de revestimento da membrana de OG sobre os suportes cerâmicos.

Figura 10 - Esquema generalizado do processo de revestimento da membrana de OG na superfície externa das fibras ocas cerâmicas.



Fonte: a autora.

3.7 PREPARO DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ÓXIDO DE GRAFENO (OG) PARA SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO (H₂)

Diferentes condições de deposição de OG sobre os suportes cerâmicos foram avaliadas a fim de obter membranas com seletividade satisfatória para separação de hidrogênio, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de preparo de membranas compósitas de óxido de grafeno para separação de hidrogênio.

Denominação	Suporte	Síntese do OG	Concentração de OG (mg mL ⁻¹)	Pressão de vácuo (mmHg)	Tempo de imersão sob vácuo (min)	Tempo de exposição ao ar sob vácuo (min)
F1	Fibra oca de espinélio sem camada intermediária de γ -alumina	OG1	0,1	600	5	10
F2	Fibra oca de α -alumina sem camada intermediária de γ -alumina	OG1	0,1	600	5	10
F3	Fibra oca de α -alumina com deposição de 2 camadas de γ -alumina	OG2	0,1	600	2	10
F4.A	Fibra oca de α -alumina com deposição de 1 camada de γ -alumina	OG2	0,1	600	40	0
F4.B	Fibra oca de α -alumina com deposição de 1 camada de γ -alumina	OG2	0,1	600	60	0
F4.C	Fibra oca de α -alumina com deposição de 1 camada de γ -alumina	OG2	1	600	40	0
F4.D	Fibra oca de α -alumina com deposição de 1 camada de γ -alumina	OG2	1	600	60	0
F4.E	Fibra oca de α -alumina com deposição de 1 camada de γ -alumina	OG2	10	600	40	0
F4.F	Fibra oca de α -alumina com deposição de 1 camada de γ -alumina	OG2	10	600	60	0

Fonte: a autora.

Para as membranas F1 e F2, foi realizada uma sementeira de OG antes do processo de *dip-coating* a vácuo, conforme sugerido por Zhou et al. (2019). Neste pré-tratamento, fez-se uma filtração da solução de OG a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ pela fibra oca por 30 min. Para essa filtração a fibra foi conectada em um módulo de acrílico, conforme apresentado na Figura 3.4.

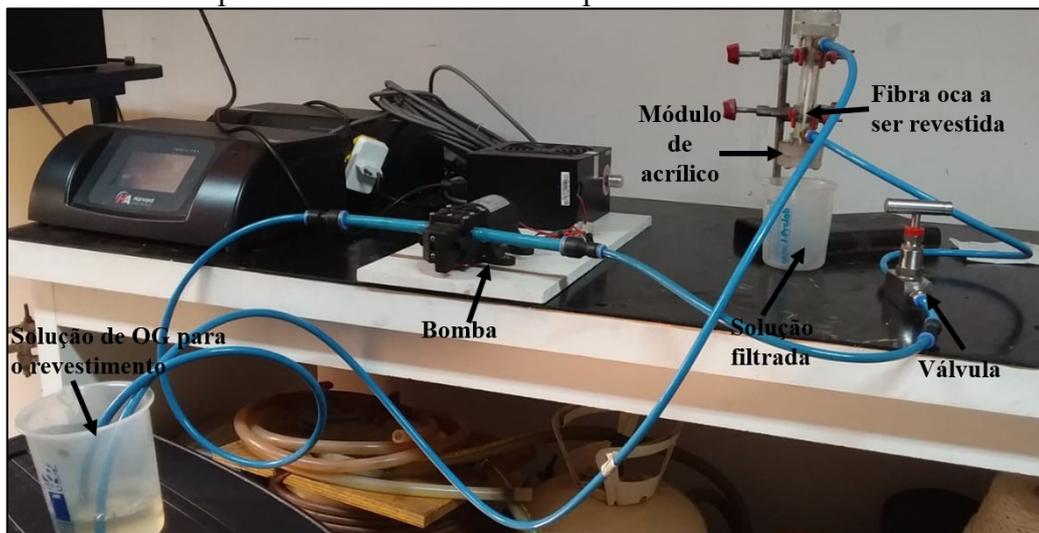
Figura 11 - Módulo de acrílico.



Fonte: a autora.

O módulo era então conectado a um sistema de filtração composto por uma bomba, uma válvula para controle da vazão, conforme mostra a Figura 12.

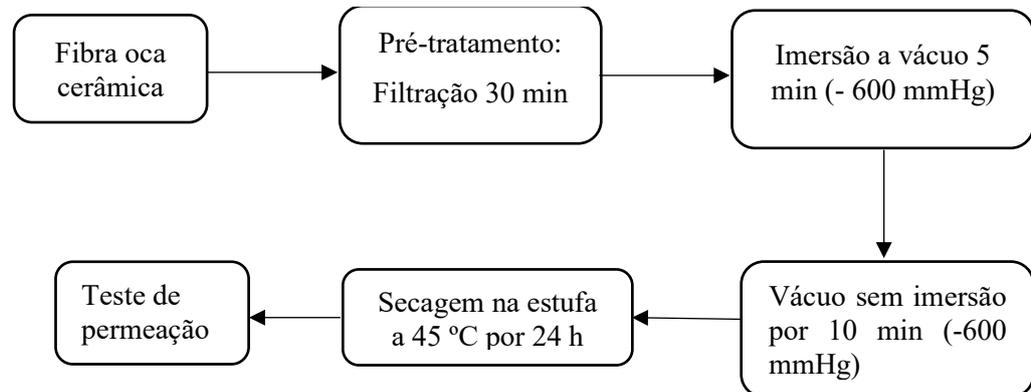
Figura 12 - Módulo de pré-tratamento da Fibra oca para o revestimento com OG.



Fonte: a autora.

A alimentação era bombeada para a superfície externa da membrana (lado *shell*). Um esquema do processo completo de deposição da membrana de OG para o preparo das membranas F1 e F2 é apresentado Figura 13.

Figura 13 - Etapas do processo de revestimento de OG para preparo das membranas F1 e F2.



Fonte: a autora.

A fim de melhorar a seletividade da membrana compósita de OG para o gás H_2 , as demais deposições (membranas F3 e F4) foram realizadas com a suspensão de óxido de grafeno OG2. Vale ressaltar que a síntese do OG2 foi baseada no trabalho de Mohammed et al. (2019), que aplicou o OG para deposição sobre um suporte polimérico e a membrana compósita obtida foi utilizada para separação de gases. Além disso, fez-se a deposição de 1 ou 2 camadas intermediárias de γ -alumina sobre o suporte cerâmico a fim de diminuir a rugosidade da superfície externa do mesmo. O processo de deposição da camada de γ -alumina já foi descrito no item 3.5 deste trabalho. Devido a menor porosidade da fibra oca de α -alumina em comparação com a fibra oca de espinélio, as membranas F3 e F4 foram preparadas utilizando apenas fibras ocas de α -alumina como suporte. Haja vista a baixa seletividade para o gás H_2 da membrana F2, a membrana F3 foi preparada com tempos superiores de vácuo e utilizando diferentes concentrações da suspensão de OG.

3.8 PREPARO DAS MEMBRANAS COMPÓSITAS DE OG PARA SEPARAÇÃO DE GÁS CARBÔNICO (CO₂)

Fibras ocas de α -alumina foram utilizadas como suporte para deposição de membranas de OG a partir da suspensão de OG1 nas concentrações de 0,1 g L⁻¹. No processo de deposição *dip-coating* assistido por vácuo foi aplicado um vácuo de 200 mmHg durante 10 min. Esta membrana foi denominada de F5. Foi testado a permeação com a membrana seca e posteriormente, deixando a membrana em água deionizada por 24 h e em seguida realizada os testes de permeação.

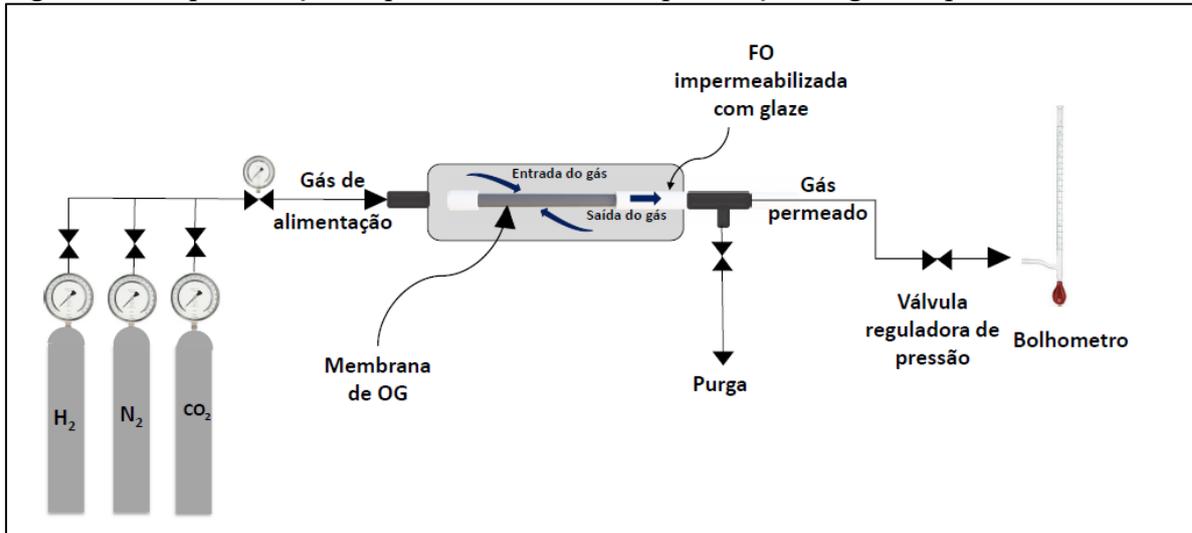
Além disso, fez-se um teste adicional com a suspensão de OG1 na concentração de 0,025 g L⁻¹ com 5% vol de EDA, conforme sugerido por Zhou et al., 2019. Então, a suspensão de OG/EDA foi depositada na superfície externa da fibra α -alumina sob vácuo a 200 mmHg durante 10 min. Posteriormente, a fibra revestida foi submetida a um processo de secagem em estufa a 80 °C por 1 h para promover a reticulação entre EDA e OG (ZHOU et al., 2019). Esta membrana foi denominada de F6.

3.9 ENSAIOS DE PERMEAÇÃO

Para os testes de permeação de gás único, as membranas preparadas foram coladas em um tubo de aço inoxidável com cola epóxi Araldite®. O gás individual (H₂, CO₂ ou N₂) foi alimentado no lado externo da membrana e o gás permeado foi coletado pelo lado interno da membrana.

Os testes de permeação de gás foram realizados em duplicata, à diferentes pressões (0,1 a 3 bar). Um manômetro foi usado para verificações de pressão, e a pressão foi ajustada por uma válvula de contrapressão (Omega®, PRG101). O volume do gás permeado foi medido usando um medidor de fluxo de bolhas. No presente trabalho, os ensaios de permeação foram realizados em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), pois, de acordo com Huang et al. (2017), o aumento de temperatura pode desordenar o empilhamento de OG e também romper algumas ligações C-O presentes entre as multicamadas de OG. A Figura 14 ilustra o processo de permeação utilizado.

Figura 14 - Representação esquemática do teste de permeação de gás simples.



Fonte: a autora

Os valores individuais da permeabilidade do gás foram calculados de acordo com (MOHAMMED et al., 2019c; RIBEIRO et al., 2022) a Equação 2:

$$\frac{P}{l} = \frac{Q_{atual}}{\vartheta^G A_m \Delta P} \frac{T_{STP}}{T_{atual}} \quad (2)$$

Onde $\frac{P}{l}$ é a permeabilidade do gás (a espessura normalizada da permeabilidade) através da membrana, em $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, Q_{atual} é a vazão volumétrica do gás medida a 298,15 K e 1 bar) no lado do permeado, em L s^{-1} , ϑ^G é o volume molar do gás na condição padrão (22,4 L (STP) mol^{-1}), A_m é a área de superfície da membrana, em m^2 , ΔP é o gradiente de pressão entre os lados de alimentação e da membrana permeada, em Pa, T_{atual} é a temperatura ambiente (298,15 K) e a T_{STP} é a temperatura padrão (273,15 K).

Os valores da seletividade ideal foram calculados da razão de permeabilidades de gases individuais e pode ser expressa usando a Equação 3:

$$\alpha_j^i = \frac{P_i}{P_j} \quad (3)$$

Sendo P_i e P_j são as permeabilidades dos diferentes gases que passam através da membrana.

3.10 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

As amostras de óxido de grafeno produzidas foram caracterizadas empregando as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman (RAMAN), Espectrofotometria UV-vis, Análise Elementar (C, H, N, O), Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia de Força Atômica (do inglês, AFM). Para todas as caracterizações, exceto a UV-vis e AFM, as amostras de óxido de grafeno foram submetidas a um processo de secagem na estufa a 45 °C por 24 h.

Tanto a espessura quanto a morfologia dos OGs foram analisadas (qualitativa e com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Carl Zeiss modelo EVO MA 10), disponível na Faculdade de Engenharia Química (FEQUI-UFU). Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV e uma corrente de 3,0 nA. Para evitar o carregamento da amostra, todas as amostras foram revestidas com uma camada de ouro usando um equipamento de pulverização catódica (LEICA Metallizer EM SCD 050) sob vácuo de 120 s a 50 mA.

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, Hitachi model HT7700), utilizando filmes de suporte para grade de microscopia eletrônica de transmissão (formvar). Disponível no Departamento de Biologia Celular, Histologia e Embriologia (ICBIM-UFU), foram realizadas para verificar a morfologia e estrutura do óxido de grafeno. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (ATR-FTIR, Perkin Elmer), realizados na Faculdade de Engenharia Química (FEQUI-UFU), foi obtida para investigar os grupos funcionais de amostras OG. A faixa do número de onda foi de 4000 a 500 cm^{-1} usando o modo de transmitância. Os espectros de absorbância das partículas foram realizados em espectrofotômetro (UV-1800, SHIMADZU), realizados no Instituto de Química (IQ-UFU) utilizando uma suspensão de OG na concentração de 0.1 g/L. A faixa do número de onda foi de 190 a 800 cm^{-1} usando o modo de absorbância. Com a Análise Elementar (C, H, N, O) (Perkin Elmer Series II 2400), realizada no Instituto de Química (IQ-UFU), foram determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio nas amostras. A temperatura de combustão empregada na análise foi de 1000 °C. Os elementos determinados foram C, H e N, sendo o oxigênio calculado por diferença.

A microscopia de Força Atômica (AFM) (Shimadzu, SPM 9600), realizada no Instituto de Física (INFIS-UFU) foi utilizada para detectar a morfologia e a espessura das amostras do óxido de grafeno. Essas amostras foram aplicadas sobre a superfície de aço inox 430 da porta

amostra, a uma concentração de 0,1 g/L. Foram utilizadas as ponteiras Tap300Al-G da Budget Sensors para fazer as leituras da análise.

A técnica de espectroscopia RAMAN (Shimadzu Scanning Probe Microscope, SPM-9600), realizada no Instituto de Física (INFIS-UFU) foi utilizada para obter informações cruciais sobre as características estruturais e eletrônicas das amostras produzidas. Um comprimento de onda do laser de 532 nm foi usado neste estudo. O carbono ordenado e desordenado, como as bandas D, G e 2D, foram atribuídos para indicar os defeitos e a vibração no plano dos átomos de carbono, respectivamente, o que possibilita a identificação de laminados de grafeno no material. Além disso, foi possível determinar o tamanho do cristalito (L_a) usando a razão de intensidade (I_D/I_G) e as Equação (4), conforme descrito por (CANÇADO et al., 2006; CANÇADO et al., 2011).

$$L_a (nm) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(I_D / I_G \right)^{-1} \quad (4)$$

Sendo λ_l é o comprimento de onda do laser de excitação (532 nm), I_D e I_G são as intensidades integradas nas bandas D e G, respectivamente.

Um difratômetro de raios-X (XRD -6000, Shimadzu) com radiação monocromática Cu-K ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), realizados no Instituto de Química (IQ-UFU), foi utilizado para caracterizações de amostras de OG, permitindo intensidades dos feixes difratados, bem como a medição do espaçamento d . O espaçamento d foi calculado de acordo com a lei de Bragg (Equação 5) (Li et al., 2013):

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (5)$$

Em que λ é o comprimento de onda do feixe de raios X (0,154 nm), d é a distância entre as folhas OG adjacentes, os valores de θ correspondem aos picos do ângulo de difração OG e $n = 1$ é um número constante.

A dimensão do cristal (C) foi calculada pela lei Scherrer's (ALADEKOMO; BRAGG, 1990), conforme apresentado na Equação 6.

$$C = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

Em que λ é o comprimento de onda da radiação Cu ($0,154 \text{ nm}$), β é a largura na metade da altura (em radianos) e θ é o ângulo de Bragg no plano relacionado ao pico. Os resultados foram retirados dos gráficos de DRX pelo software Origin.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são discutidos os resultados de caracterizações das suspensões de OG sintetizadas, bem como a sua incorporação, em diferentes condições, nas fibras ocas para a formação das membranas compostas. Estes resultados serão apresentados em duas partes, a primeira referente as caracterizações e a segunda as aplicações do óxido de grafeno para separação de gases, com ênfase em métodos para aumentar a seletividade da membrana tanto para H_2 quanto para o CO_2 .

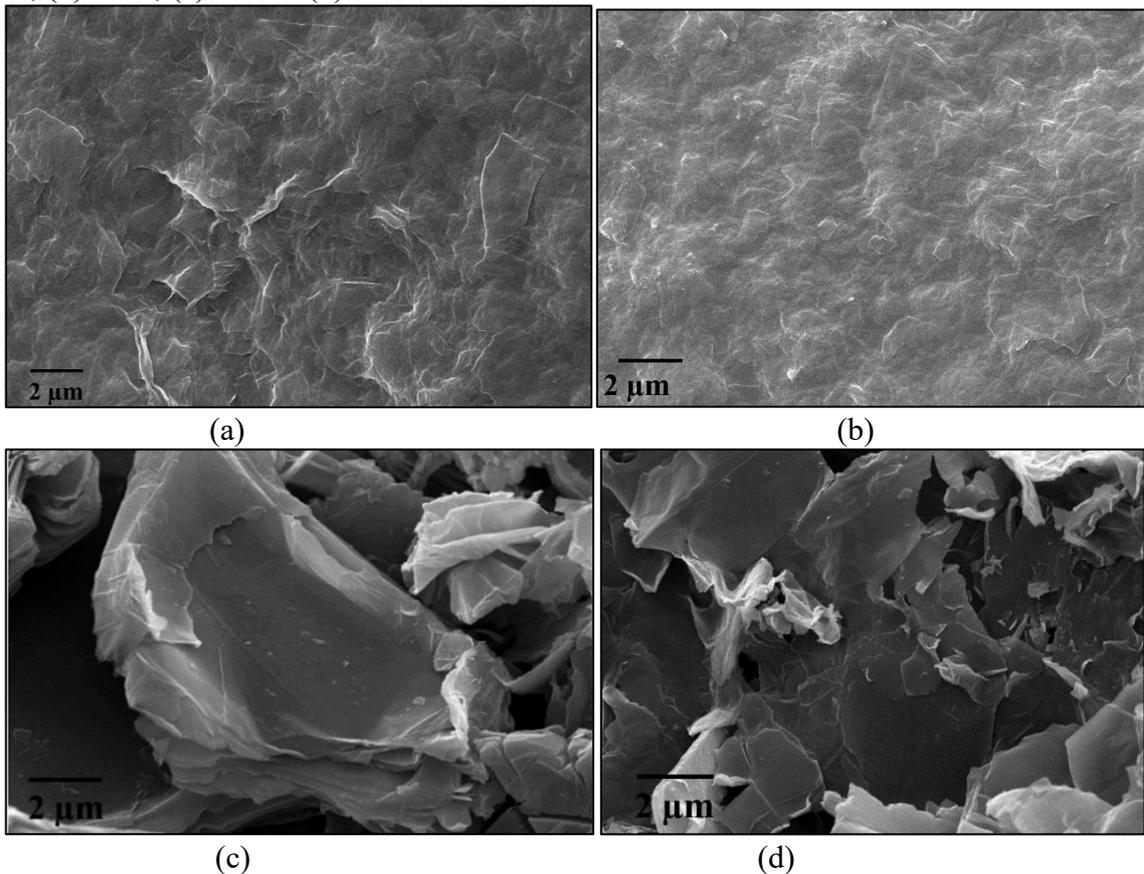
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE GRAFENO SINTETIZADAS

4.1.1 Morfologia e composição química

As morfologias dos OGs sintetizados foram avaliadas por meio das micrografias MEV e MET e são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 15 (a – d) e 16 (a - d). Observa-se que, para todas as amostras, as superfícies dos OGs apresentam texturas irregulares e regiões com dobras, que são características atribuídas a presença das cadeias dos grupos epóxi e hidroxilas, resultantes do processo de oxidação do grafite, conforme relatado por Kim et al. (2015); Schniepp et al. (2006).

Nota-se que as lâminas de óxido de grafeno das Figuras 15 (a-b) apresentaram estruturas organizadas em folhas empilhadas amarrotadas, estando de acordo com a morfologia encontrada em (Mohammed et al., 2019). Por outro lado, nas Figuras 15 (c-d) nota-se que as lâminas de óxido de grafeno apresentaram tendência à aglomeração, com aspecto de placas laminares empilhadas, de tamanhos variados, conforme apresentado por Zhou et al. (2019); Li et al. (2013); Rahman et al. (2018) .

Figura 15 - Micrografias MEV dos 4 óxidos de grafeno sintetizados com ampliação = 5 kx: (a) OG1, (b) OG2, (c) OG3 e (d) OG4.

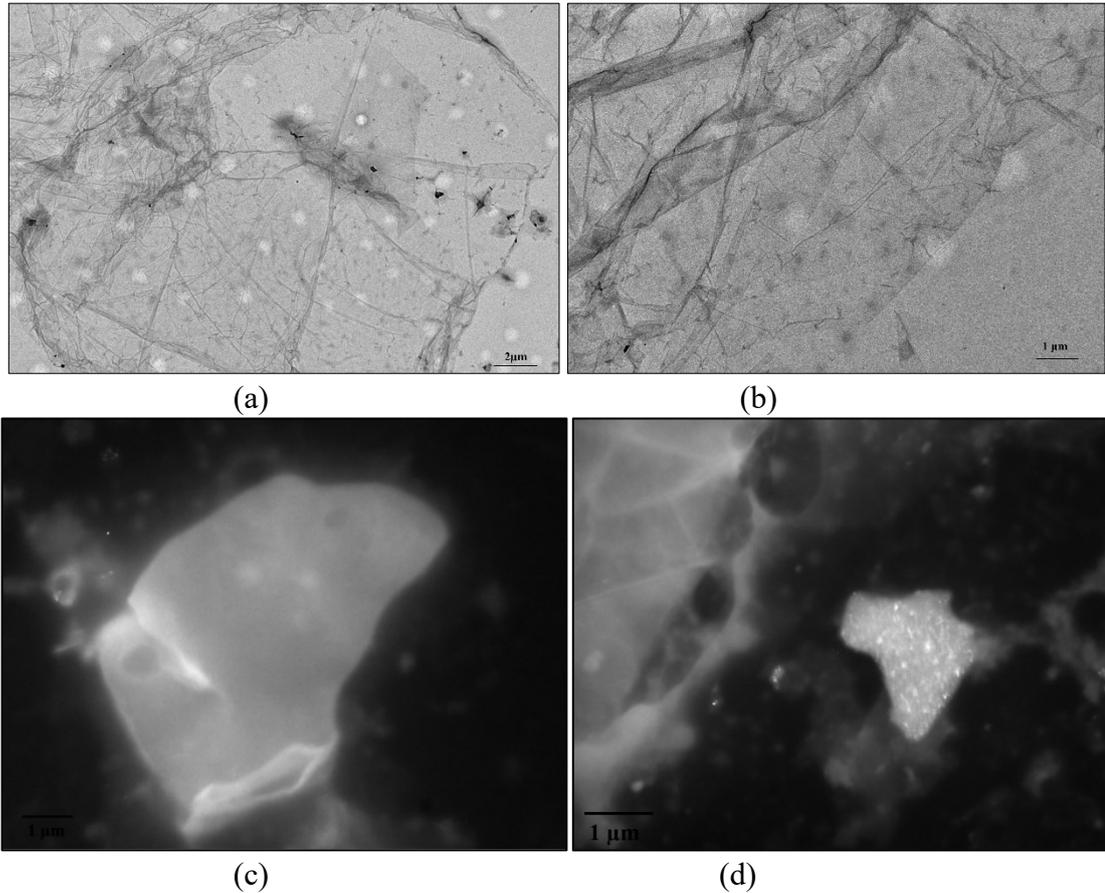


Fonte: a autora.

A formação de estruturas heterogêneas do OG pode ser observada com o auxílio de MET, como ilustra a Figura 16. Observa-se que as morfologias retratadas pelos OG1 (a) e OG2 (b) apresentaram algumas camadas finas e transparentes, outras um pouco mais escuras, em crescimento desordenado, diferentemente das morfologias apresentadas pelos OG3 (c) e OG4 (d), os quais apresentaram o aspecto de folhas opacas e densas. De acordo com SUN et al. (2018) estas diferenças podem ser relacionadas com o grau de empilhamento das folhas de óxido de grafeno.

De acordo com Alhouzamm et al. (2020), quanto maior o empilhamento de folhas, maior o aspecto de folhas densas e opacas, entretanto, para as folhas com aparência mais enrugadas e transparentes como os OG1 (a) e OG2 (b) estão associadas com a presença de grupos funcionais de oxigênio, com o maior nível de oxidação e com menor empilhamento, se comparadas ao aspecto das folhas mais escuras e densas como os encontrados nos OG3 (c) e OG4 (d).

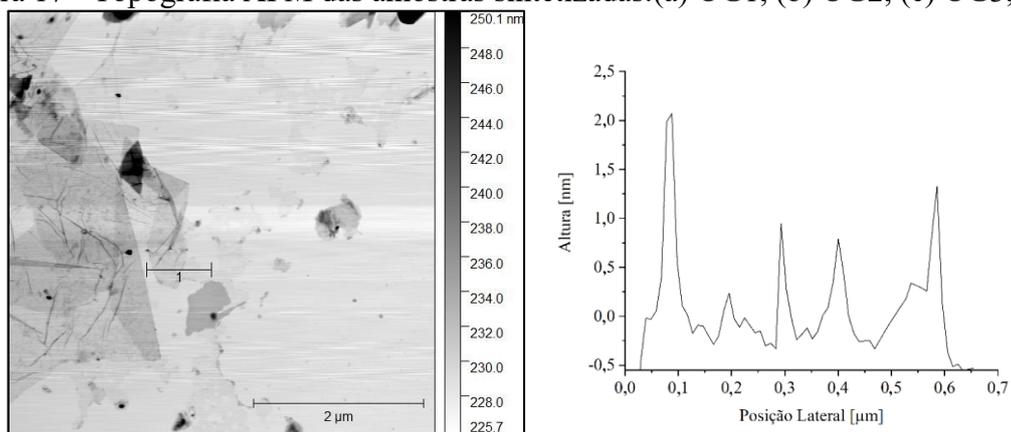
Figura 16 - Micrografia do HR-TEM dos quatros óxido de grafeno (a) OG1, (b) OG2, (c) OG3 e (d) OG4.



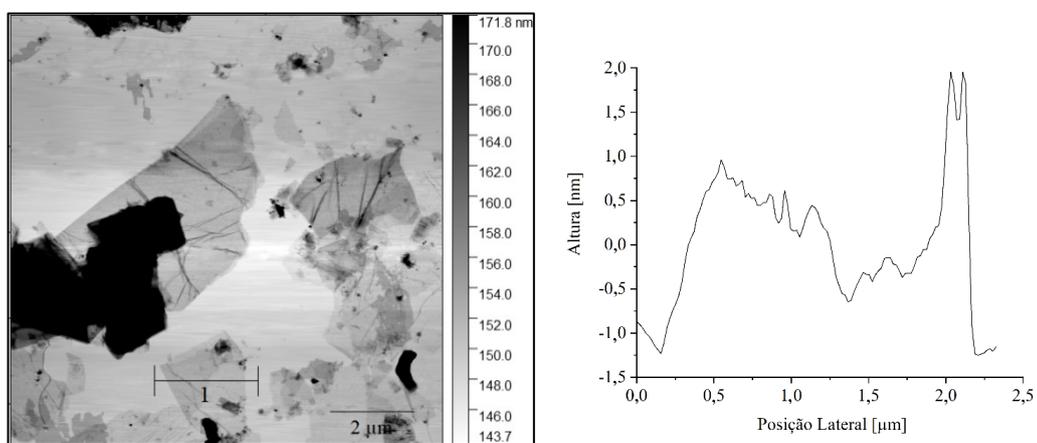
Fonte: a autora.

As Figuras 17 (a-d) mostram as imagens de microscopia de força atômica dos OGs, bem como o comprimento médio da folha selecionada pelo traço (1). As imagens do AFM das amostras OG1 e OG2 (Figuras 17a e 17b) apresentam a morfologia típica de nano folhas empilhadas, de poucas camadas com contraste brilhante. Nota-se um contraste mais escuro nas imagens AFM das amostras OG3 e OG4 (Figuras 17a e 17b), o que pode ser atribuído a presença de multicamadas.

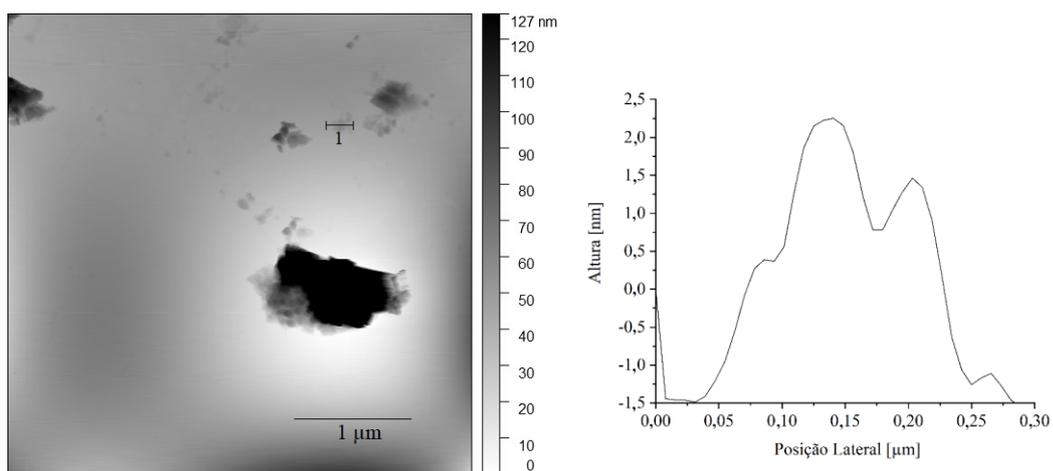
Figura 17 - Topografia AFM das amostras sintetizadas:(a) OG1, (b) OG2, (c) OG3, (d) OG4.



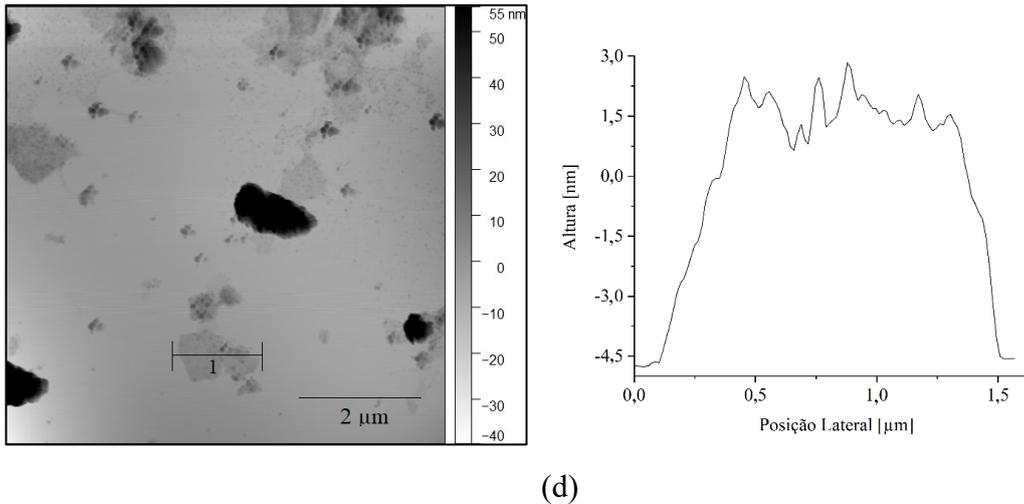
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: a autora.

Com as imagens apresentadas na Figura 17 é possível selecionar aleatoriamente uma folha de OG, com aspecto transparente, e traçar uma linha na vertical sobre a sua superfície para saber o tamanho lateral da folha selecionada, como é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores obtidos da espessura e tamanho lateral da folha de OG pelo AFM.

Amostra	Espessura (nm)	Tamanho lateral (μm)
OG1	0,95	0,67
OG2	1,08	2,21
OG3	1,42	0,32
OG4	2,03	1,56

Fonte: a autora.

Analisando os valores das amostras dos OGs da Tabela 5, nota-se que o OG1 e OG4 obtiveram, respectivamente, a menor e a maior espessura da folha. Esta diferença de espessura pode ser atribuída a umidade relativa da amostra após a secagem, a qual pode influenciar na aglomeração das folhas, tornando-as mais empilhadas. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (ALKHOUZAAM et al., 2020).

A análise elementar CHNO permitiu apresentar a composição elementar das amostras, conforme ilustra a Tabela 6. As diferenças nas formações estruturais dos filamentos de óxido de grafeno podem ser associadas ao grau de oxidação das sínteses (ALKHOUZAAM et al., 2020). Os resultados obtidos para a relação O/C mostraram que os óxidos de grafeno OG1 e OG2 apresentaram os maiores grau de oxidação.

Tabela 6 - Composições da análise elementar CHNO e relação O/C para os OGs sintetizados.

Amostra	C	H	N	O	O/C
OG1	39,94	2,34	0,59	57,13	1,43
OG2	42,26	2,45	0,28	55,01	1,30
OG3	62,05	1,42	0,39	36,14	0,58
OG4	58,49	1,25	0,34	39,92	0,68

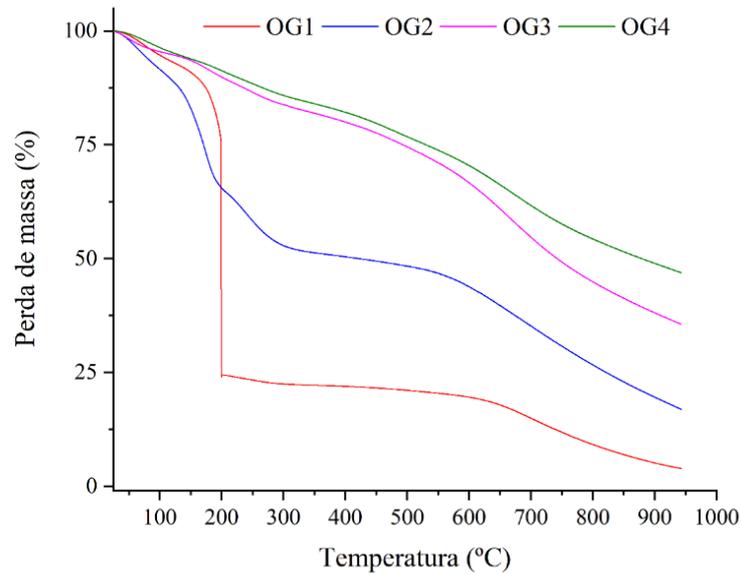
Fonte: a autora.

Conforme apresentado na Tabela 6, nota-se que os óxidos de grafeno contendo o menor (OG3 e OG4) e a maior (OG1 e OG2) relação O/C, obtiveram, respectivamente, os maiores (OG1 e OG2) e menores (OG3 e OG4) teores de oxigênio em sua composição. O grau de oxidação do OG1 foi 2,46 vezes maior do que o OG3, e este resultado sugere que o grau de oxigenação aumenta durante tempo de reação de 1 h à temperatura de 95 °C. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Alkhouzaam et al. (2020), onde os maiores teores de oxigênio (0,50) e relação O/C (080) foram obtidos com o tempo de reação 30 min, a temperatura de 95 °C. Além disso, Schniepp et al. (2006) relacionaram a relação O/C com os grupos epóxi, concluindo que quanto maior o teor de oxigênio maior a presença dos grupos epóxi na superfície do GO, tornando-a mais enrugada.

Com base nisso, nota-se que o OG1 obteve a maior relação O/C, sugerindo que obteve o maior grau de oxigenação em comparação com as outras amostras (OG2, OG3 e OG4). Isto ocorreu pois foram utilizados os métodos distintos para esfoliar os OGs, por agitação mecânica e sonicação (OG1), agitação mecânica (OG2), centrifugação e agitação mecânica (OG3 e OG4). Ressalta-se que o uso do sonicador para a esfoliação pode provocar danos na estrutura gráfica, aumentando o grau de oxidação da síntese (DREYER et al., 2010)

A análise termogravimétrica (TGA), demonstrada na Figura 18, foi utilizada para medir a porcentagem de perda de massa das amostras dos OG sintetizados com o aumento da temperatura.

Figura 18 - Análises termogravimétricas das amostras de óxido de grafeno (OG).



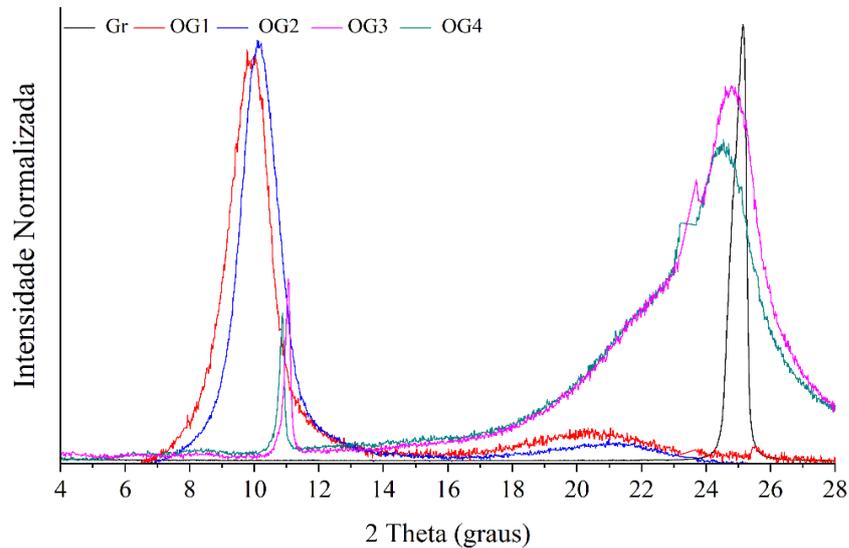
Fonte: a autora.

Observa-se na Figura 18 que as amostras de OGs apresentaram três estágios de ocorrências de perdas de massa: a primeira delas ocorre à 100 °C a qual está relacionada a evaporação das moléculas de água adsorvida nas camadas das folhas dos OGs (CHEN et al., 2015), a segunda entre a faixa de 100 a 200°C, a qual resultou da degradação térmica dos grupamentos oxigenados (hidroxila, carbonila e epoxila), resultante da oxidação do grafite (YADAV et al., 2019), e a terceira à 550 °C que pode ser atribuída à decomposição da maioria dos grupos devido a combustão da estrutura carbônica.

Com estes resultados, nota-se que as amostras de OGs preparadas tiveram estabilidades térmicas distintas, sendo que estas estão diretamente relacionadas com a perda de massa da composição elementar dos OGs, ou seja, o aumento do teor de oxigênio implica na diminuição da estabilidade térmica da mesma (ALKHOUZAAM et al., 2020). Dentro desse contexto, as distintas curvas de TGA para as amostras de OGs refletiram o fato de que as sínteses tiveram graus de oxigenação distintos, como demonstrados pela análise elementar. Assim, as amostras OG1 e OG2, que tiveram uma maior relação O/C, apresentaram uma maior perda de massa com aumento da temperatura, enquanto que as amostras OG3 e OG4, que tiveram uma menor relação O/C, exibiram uma maior estabilidade térmica.

A análise de difratograma de raios-X (DRX) foi usada para caracterizar os OGs sintetizados e o grafite (Gr), como apresenta a Figura 19.

Figura 19 - Padrões de DRX obtidos para as amostras de óxido de grafeno (OG1, OG2, OG3 e OG4) e grafite (Gr).



Fonte: a autora.

Os comportamentos das amostras são apresentados na Figura 19 nota-se que as amostras possuem uma intensidade maior e mais definida no pico de $2\theta = 9,7^\circ$ (OG1) e de $2\theta = 10,16^\circ$ (OG2). Já para o OG3 e OG4 as intensidades foram menores nos picos de $2\theta = 10,9^\circ$ e $2\theta = 11^\circ$, respectivamente, e esta intensidade menor pode ser atribuída a um domínio grafítico menos oxidado (ZHOU et al., 2019).

Além disso, observa-se claramente que na Figura 19 a intensidade do pico em $2\theta = 25,5^\circ$ praticamente desapareceu para as amostras OG1 e OG2 e expandiu para as amostras OG3 e OG4. Isto ocorreu pois, na medida que há o aumento de oxidação do grafite, ocorre uma diminuição do domínio sp^2 grafítico ($2\theta = 25,5^\circ$) para o domínio do grafite oxidado sp^3 (KRISHNAMOORTHY et al., 2013).

É importante ressaltar que durante a etapa de oxidação, a temperatura T2 do OG1 foi de 95°C , já no OG3 foi de 10°C e, de acordo com Alkhouzaam et al. (2020), a temperatura ideal para fase T2 é acima de 85°C , uma vez que esta pode influenciar no grau de oxidação. Então, justifica-se que para o OG3 o fator temperatura na fase T2 foi crucial para ter um grau de oxidação mais baixo do que as outras sínteses.

Conquanto que, para o OG4 a T2 foi de 97°C , porém, ao adicionar o outro agente oxidante o H_3SO_4 a síntese ficou extremamente exotérmica, aumentando de forma abrupta a temperatura na fase T2, dificultando o controle da temperatura da reação e, conseqüentemente, diminuindo o tempo de reação, o que pode ter influenciado na qualidade da síntese. Logo, os

padrões DRX das amostras de óxido de grafeno apresentaram mudanças significativas na cristalinidade de OG, podendo atribuir que cada amostra sintetizada possui um grau de oxidação específico.

Dentro deste contexto, segundo Karunakaran et al. (2015), durante a etapa de oxidação ocorre a fixação dos radicais oxigenados (hidroxilas e pontes epóxi), causando uma expansão da distância interplanar (d). Assim, à medida que o tempo de oxidação aumenta, a distância interplanar (d) também aumenta, uma vez que o O_2 é fixado entre as nano folhas ou nas camadas de GO, destruindo as interações $\pi - \pi$ e causando a expansão do espaçamento d. A Tabela 7 apresenta os resultados do tamanho do cristal (c), distância interplanar (d) e o número de camadas (n), que foram obtidos por meio da Lei de Bragg e Scherr, Eqs (5-6).

Tabela 7 - Resultados comparativos das amostras de corpo de fundo do ângulo 2θ , tamanho do cristal (c), distância interplanar (d) e o número de camadas (n), que foram obtidos por meio da Lei de Bragg e Scherr.

Amostra	Largura a meia altura (FWHM, graus)	2θ (graus)	C (nm)	d (nm)	Número de camadas (n)
OG1	1,574	9,86	5,06	0,89	5,64
OG2	1,507	10,16	5,29	0,87	6,08
OG3	0,172	10,86	46,23	0,814	56,77
OG4	0,185	11,04	42,92	0,80	53,60

Fonte: a autora.

Analisando os parâmetros das amostras dos OGs da Tabela 7, nota-se que a relação entre o espaçamento entre camadas (d), tamanho do cristal (C) e o número de camadas (n) são inversamente proporcionais. De acordo com Aladekomo et al. (1990), o número de camadas é fornecido pela razão entre o tamanho do cristal (C) e a distância interplanar (d).

Observa-se na tabela 7 que há uma diferença significativa entre os valores do tamanho do cristal (C), do espaçamento entre camadas (d) e também do número de camadas (n) das sínteses realizadas. Constata-se que as sínteses OG1 e OG3 produziram, respectivamente, os

óxidos de grafeno contendo o menor (OG1) e o maior (OG3) número de camadas, isto pode ser atribuído pelo fato de que a síntese (OG1) adotou como método de exfoliação o banho ultrassônico, diferentemente dos métodos adotados do OG2, OG3 e GO4 os quais foram, respectivamente, agitação mecânica e agitação mecânica com centrifugação, como método de esfoliação mecânica.

Acredita-se que o uso do banho ultrassônico como método de esfoliação pode ser mais eficiente, uma vez que a exfoliação por sonicação pode separar as lâminas de grafeno mais rapidamente aumentando o espaçamento entre camadas (d). Este resultado foi observado na Tabela 7, onde os óxidos de grafeno contendo o menor (OG1) e o maior (OG3) número de camadas (n), possui o maior (OG1) espaçamento entre camadas (d), e tamanho do cristal (C) e menor (OG3) espaçamento entre camadas (d), e tamanho do cristal (C). Resultados semelhantes foram encontrados por (HOU et al., 2020).

Além disso, verificou-se neste trabalho que o grau de oxidação do óxido de grafeno produzido está também relacionado com o controle sistemático da temperatura durante a realização das sínteses exotérmicas. De acordo com a Tabela 7, a sínteses (OG1) teve o maior espaçamento entre camadas (d= 5,63 nm), seguido do OG2 (d= 6,08 nm). É interessante que ambas possuem as mesmas proporções de reagentes, diferenciam-se nos mecanismos de controle da temperatura, durante oxidação OG1 (T =95°C), OG2 (T= 85°C) e do método de exfoliação (OG1: agitação mecânica e banho ultrassônico; OG2: agitação mecânica). A comparação entre as amostras OG1 e OG2 evidencia que tanto a temperatura na etapa de oxidação quando o método de exfoliação adotado contribui para o aumento na expansão do espaçamento (d).

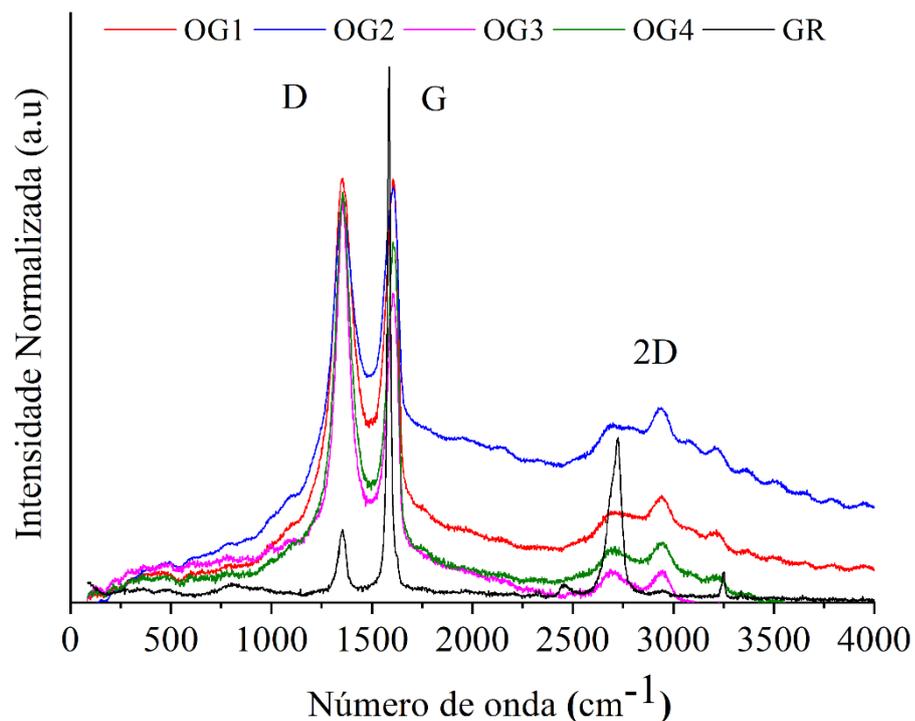
Já para a sínteses (OG3) esperava-se que tivesse o maior espaçamento (d) uma vez que foi utilizado um grafite expandido e também teve, proporcionalmente, maiores quantidades de agentes oxidantes do que as outras sínteses. Contudo, a amostra OG3 apresentou camadas de OG menos espaçadas que as amostras OG1 e OG2. Porém, a amostra OG3 apresentou o maior número de camadas dentre as amostras analisadas, o que deve estar relacionado ao uso do grafite expandido.

Observou-se também que para a síntese OG4 por ser a mais exotérmica, do que as outras, pode ter disposto de uma diminuição no seu tempo de oxidação que conseqüentemente, diminuiu a distância inter planar (d), ocasionando ao (OG4) o óxido de grafeno com um número de camadas maior que as amostras OG1 e OG2, como observado na Tabela 6.

Entretanto, é importante ressaltar que para a síntese (OG1), antes de começar a reação com o KMnO_4 , a mistura é levada ao ultra freezer, até atingir 0°C para depois adicionar o KMnO_4 auxiliando no controle da temperatura da reação.

A espectroscopia RAMAN foi utilizada para identificar as bandas G, D e 2D, as quais são características de matérias à base de carbono. A partir dos valores dessas bandas é possível obter informações qualitativas e quantitativas sobre materiais de carbono, como os defeitos presentes, tamanho do cristalino e número de camadas. A Figura 20 mostra os espectros RAMAN obtidos para as nano folhas dos OGs sintetizados.

Figura 20 - Espectro RAMAN dos OGs sintetizados (OG1, OG2, OG3 e OG4) e grafite (GR).



Fonte: a autora.

No geral, o espectro do óxido de grafeno é dominado por localizações sp^2 , uma vez que a excitação visível se reflete nos estados π (FERRARI, 2007). Os picos D e G estão relacionados à estrutura "molecular" do carbono. Basicamente, o pico G se deve ao alongamento das ligações de todos os pares de átomos sp^2 nos anéis e cadeias, enquanto o pico D se deve aos modos de vibração dos átomos sp^3 nos anéis, ou seja, a desordem do grafite (FERRARI, 2007 ; LI et al., 2013; TUINSTRA et al., 1970).

Para auxiliar na análise foram calculados os valores das bandas, bem como, os valores do tamanho do cristalito (L_a) calculado pela Eq. (3), Caçado et al. (2006); Caçado et al. (2011), conforme representados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados comparativos das bandas D, G e 2D e do tamanho do cristalito (L_a) das amostras de OGs sintetizados.

Amostra	BANDA D	BANDA G	BANDA 2D	Banda I_D/I_G	L_a (nm)
OG1	1358	1614	2944	0,99	19,4
OG2	1357	1604	2955	1,01	19,0
OG3	1355	1609	2952	1,01	19,0
OG4	1357	1616	2944	0,97	19,8

Fonte: a autora.

De acordo com o perfil da banda 2D Raman das sínteses realizadas pode-se atribuir, de acordo com a quantidade de camadas, que os óxidos de grafenos sintetizados são do tipo multi camadas com diferentes graus de oxidação.

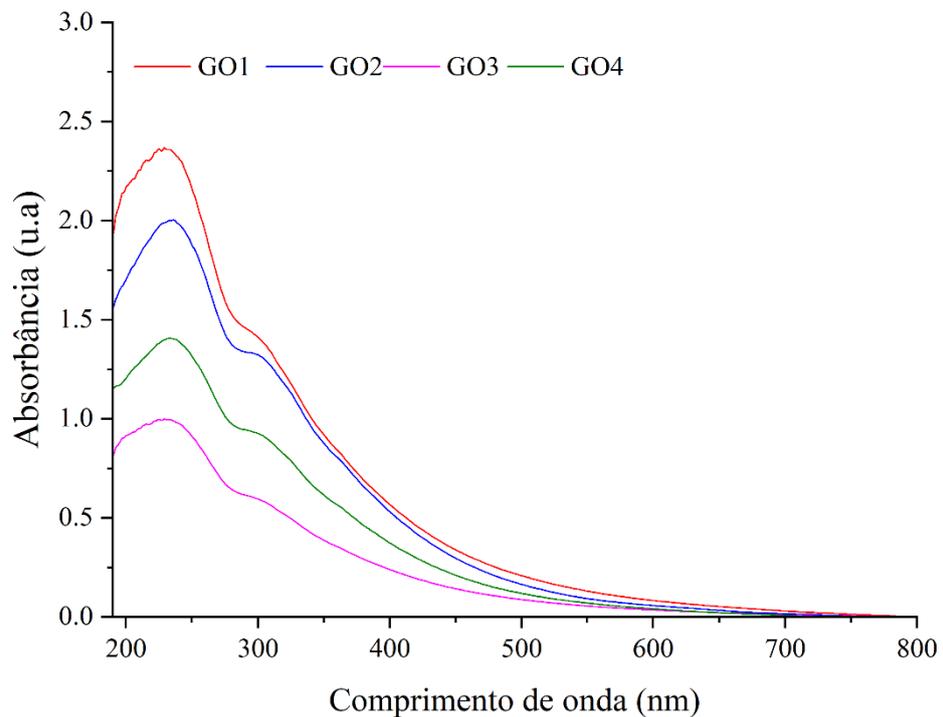
Os valores obtidos das bandas D e G das sínteses OG1, OG2, OG3 e OG4, retratados na Tabela 8, foram próximos, não observando uma diferença significativa entre os valores e, consequentemente, a razão I_D/I_G , e os valores de L_a foram similares, uma vez que as amostras foram analisadas no seu estado seco e não líquido. Sabe-se que o I_D/I_G mede o nível de desordem no material de carbono Ferrari (2007), ou seja, o aumento da razão I_D/I_G implica no aumento de defeitos, o qual está associado ao maior nível de oxidação em sua estrutura.

Logo quando o $I_D/I_G < 1$, indica uma interrupção na hibridização do plano sp^2 , aumentando os defeitos presentes na rede gráfica, ou seja, mais oxidado. Por outro lado, de $I_D / I_G > 1$ o material contém menos defeitos, sendo menos oxidado. O L_a é inversamente proporcional à razão I_D/I_G (KRISHNAMOORTHY et al. 2013). Portanto, o OG com o menor valor de L_a é o mais oxidado. Assim, de acordo com os valores de L_a apresentado na Tabela 8, observou-se que o óxido de grafeno mais e menos oxidados foram, respectivamente, o OG1 e OG4.

A Figura 21 apresenta o comportamento de absorção do UV / Vis das amostras de OG. Este espectro exhibe visivelmente uma banda de absorção ampla e forte em cerca de 230 nm, sendo que a banda observada é originada de várias transições intra e inter-bandas.

Nota-se que a absorção das amostras dos OG1, OG2, OG3 e OG4 são decaídas exponencialmente nos comprimentos de onda maiores que 300 nm. Além disso, para todas as amostras de OGs, são observadas uma banda em 230 nm, a qual pode ser atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C-C aromáticas, e outra banda de baixa intensidade em 300 nm atribuída as transições $n \rightarrow \pi^*$ de ligações C=O (SHABAN; ALI; RABIA, 2019).

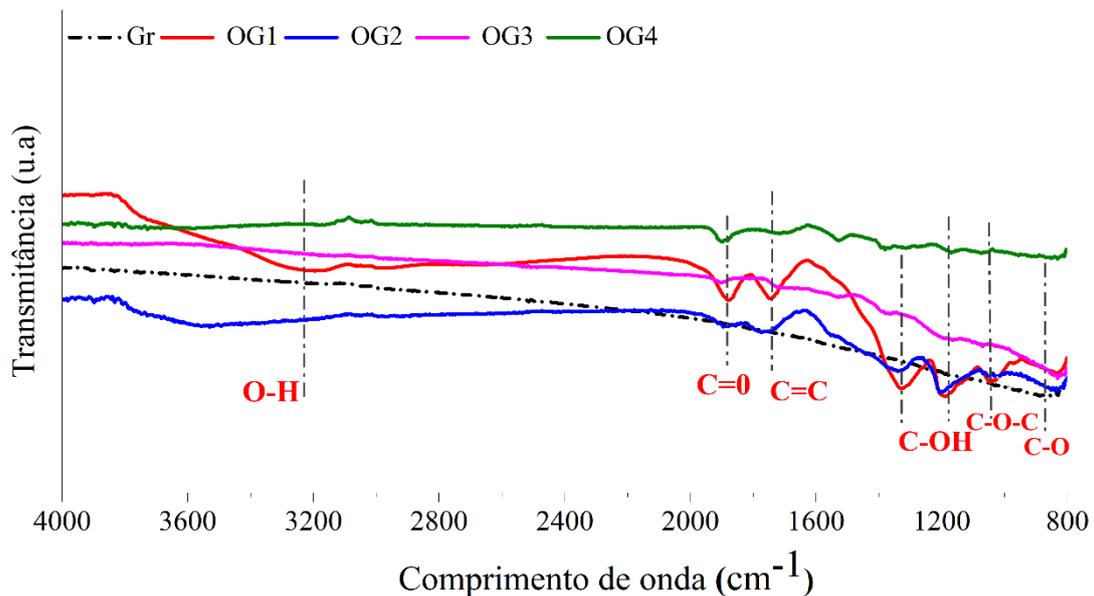
Figura 21 – Espectro de absorção das amostras de óxido de grafeno (OG1, OG2, OG3 e OG4).



Fonte: a autora.

A Figura 22 apresenta o comportamento do espectro na região do infravermelho das amostras de OGs em um comprimento de onda de 800 a 400 cm^{-1} . Verificou-se a presença de bandas relacionadas a funcionalização do oxigênio nos espectros de todas as amostras, como os grupamentos hidroxila (OH), carboxila (C = O), aromático (C = C), carboxila (C-OH), epóxila (C-O-C) e alcóxi (C-O), indicando que houve a oxidação do grafite (MOHAMMED et al., 2019).

Figura 22 - Espectro infravermelho das amostras de OG (OG1, OG2, OG3, OG4) e do grafite (Gr) com os respectivos grupos funcionais



Fonte: a autora.

Nota-se para todos os OGs à presença do estiramento da ligação -OH (~3235) devido à presença da água adsorvida na superfície do óxido de grafeno, à presença de funções C = C indicando que a estrutura gráfitica foi parcialmente mantida, mesmo com a oxidação da grafite, ou seja, grafeno não oxidado (~1739), enquanto a ocorrência da banda C = O refere-se aos grupos funcionais carboxila localizados na borda das folhas de óxido de grafeno (~1861). Entretanto as vibrações de alongamento C-O-C (~1190) de epóxi C-O (~1040), vibrações de flexão C-OH (~1319) de grupos hidroxila, foram encontrados apenas para as sínteses OG1 e OG2, indicando que tiveram o maior grau de oxidação.

Ao analisar os resultados do espectro FTIR (Figura 22) observa-se que os óxidos de grafeno OG3 e OG4 tiveram menos grupamentos funcionais, isto pode ser atribuído a dificuldade de controle da síntese, uma vez que ao utilizar o H_3PO_4 no OG4, síntese fica extremamente exotérmica e perigosa, aumentando de forma abrupta a temperatura na fase T2, o que também pode contribuir para o processo de exfoliação química durante o processo de oxidação, ocorrendo simultaneamente (oxidação e esfoliação química), reduzindo o aparecimento dos grupos oxigenados.

Já para o OG3, Pode-se atribuir o menor grau de oxidação a etapa T2 do processo de oxidação que no OG1 foi de 95°C já no OG3 foi de 10°, pois de acordo com Alkhouzaam et al. (2020) a temperatura na fase T2 acima de 85°C influencia no grau de oxidação, e para Dreyer

et al. (2010) o Mn_2O_7 resultante da primeira etapa de oxidação, fica mais reativo com a temperatura acima de $T=55^\circ C$, então justifica-se que para o OG3, a temperatura na fase T2, abaixo de $85^\circ C$ foi crucial para ter um grau de oxidação mais baixo do que as outras sínteses.

É importante ressaltar que, os grupos oxigenados presentes na estrutura da superfície do óxido de Grafeno são de suma importância para aplicações, pois é através desses grupos que a funcionalização ocorre. Portanto, os óxidos de grafeno obtidos pelo método OG1 e OG2 possuem uma síntese mais oxidante, pois foi observado uma maior quantidade e intensidade dos grupamentos funcionais, se comparados ao OG3 e ao OG4 as quais se mostraram com menos intensidades. Segundo Dreyer et al. (2010) o fato de ser mais oxidante é interessante para futuras aplicações, pois são através dos grupamentos funcionais presentes na superfície do OG, principalmente os epoxis que tornando-se estruturas eletrolíticas para a funcionalização.

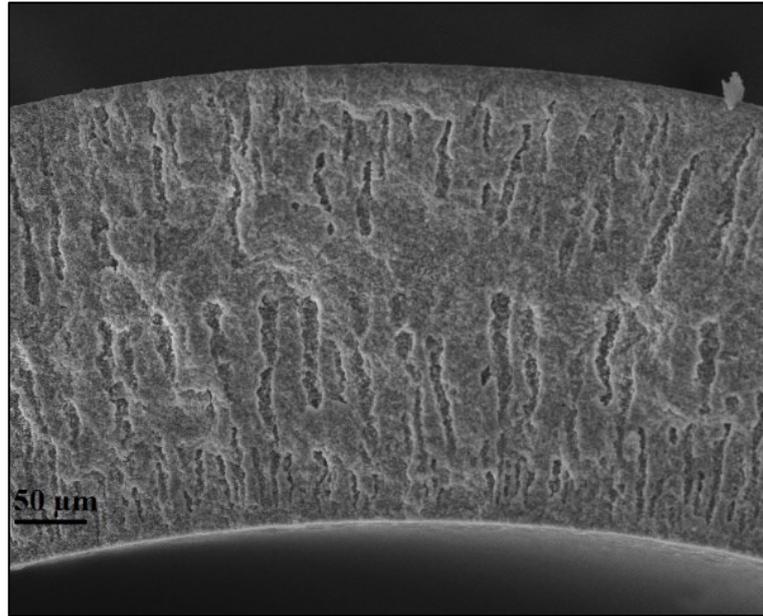
Portanto, para o presente trabalho, as sínteses e as amostras escolhidas para aplicação dos processos de separação gasosa por membrana compósita de óxido de grafeno foram OG1 e OG2, por obterem os melhores resultados de oxidação na caracterização realizada se comparados ao OG3 e ao OG4, e conseqüentemente, uma quantidade maior de grupos oxigenados na estrutura da superfície do óxido de Grafeno, tornando para este trabalho essencial para aplicações com separação de gases.

4.2 APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO

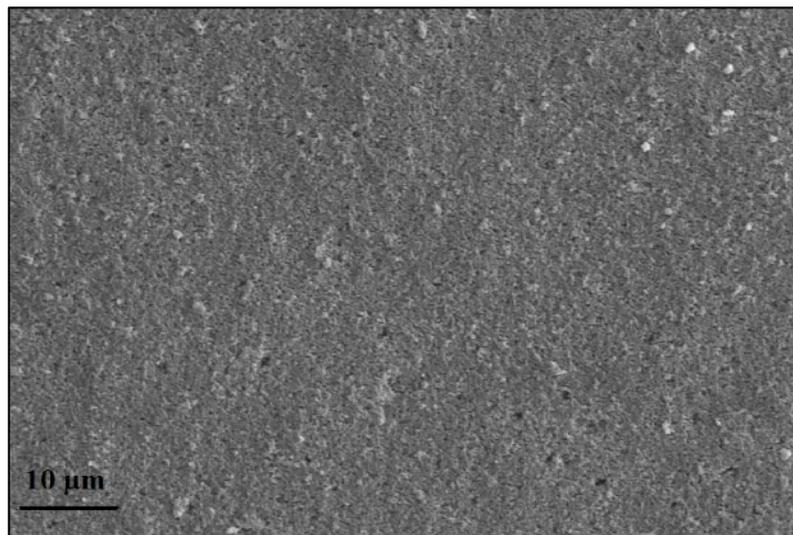
4.2.1 Caracterização das fibras ocas cerâmicas de α -alumina e espinélio

A morfologia das fibras ocas (FO) de α -alumina e espinélio e foram avaliadas pela micrografia MEV, apresentadas nas Figuras 23 (a – b) e 24 (a-b), respectivamente.

Figura 23 - Micrografias MEV da fibra oca de α -alumina: (a) vista frontal (b) vista da superfície externa.



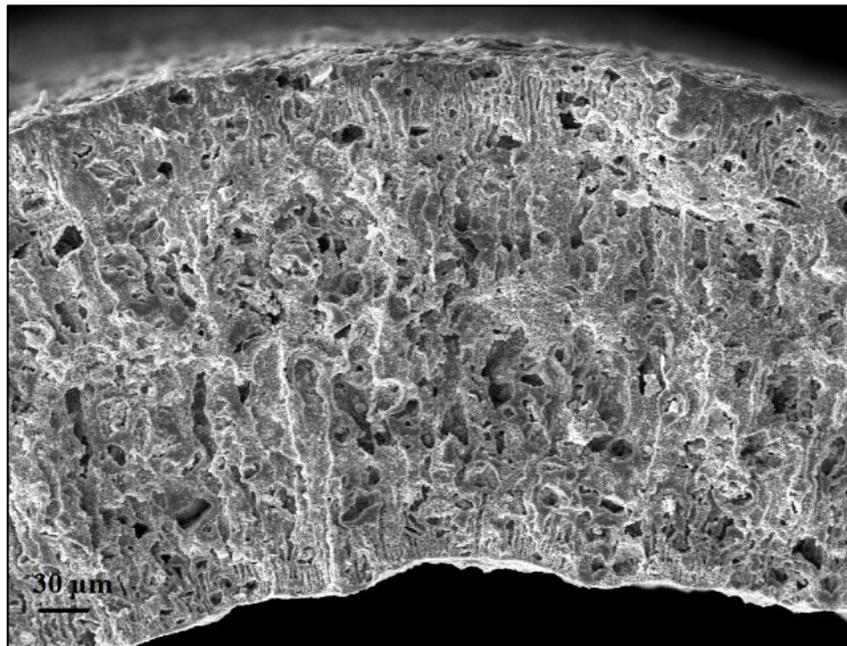
(a)



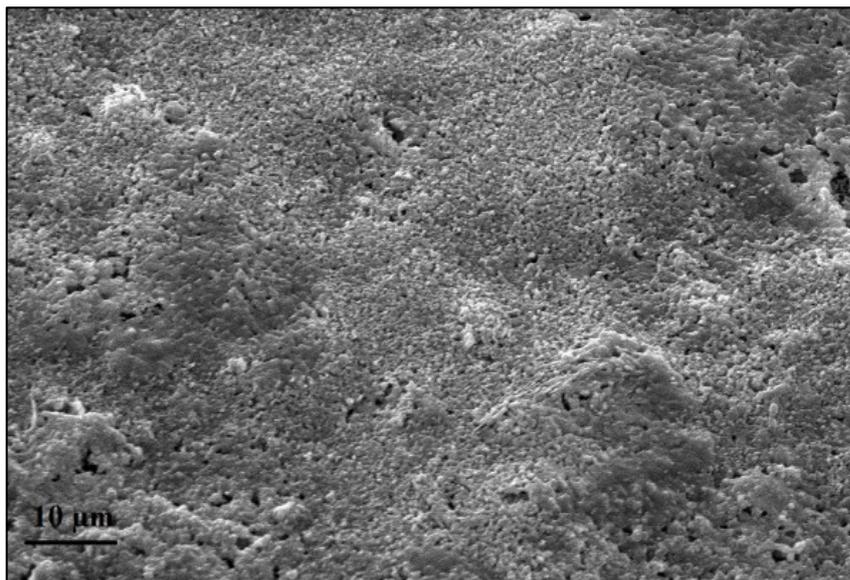
(b)

Fonte: a autora.

.Figura 24 - Micrografias MEV da fibra oca de espinélio: (a) vista frontal (b) vista da superfície externa.



(a)



(b)

Fonte: a autora.

A fibra de α -alumina (Figura 23 (a)) apresentou filamentos que se formaram na parte interna e externa da fibra, visto que foi utilizada água como coagulante interno e externo. Assim, a água, um não-solvente para a polietersulfona, proporcionou a inversão de fases do polímero contido na suspensão cerâmica. O polímero precipitou-se na suspensão cerâmica na forma de filamentos. O polímero foi removido após sinterização da suspensão cerâmica, formando então esses vazios filamentosos. Esta estrutura porosa é desejável a fim de facilitar o transporte do

fluido pelo suporte cerâmico. Por outro lado, deseja-se a formação de uma camada esponjosa, de menor porosidade, na superfície externa da fibra para que seja facilitada a deposição da camada de óxido de grafeno sobre o suporte. A aplicação do *air-gap* de 5 cm proporcionou o contato prévio da suspensão cerâmica com o ar, o que resultou na fina camada esponjosa observada na Figura 23 (a). Ainda, a superfície externa da fibra mostrou-se relativamente fechada, como observado na Figura 23 (b).

Além disso, observa-se uma camada esponjosa no interior da fibra, visto que os filamentos formados de fora para dentro e de dentro para fora não atravessaram toda a seção transversal da fibra. Essas camadas esponjosas devem garantir a resistência mecânica da fibra. Trabalhos prévios executados pelo grupo de pesquisa relataram resistência mecânica de 31.72 MPa para fibras ocas de alumina similares às utilizadas neste trabalho (TERRA et al., 2018).

A fibra oca de espinélio, Figura 24 (a), apresentou uma distribuição assimétrica do tamanho dos poros, com micro canais em toda a sua estrutura, que representam uma região em forma de filamentos a qual auxilia obter altas permeações através do substrato. Além disso, a superfície externa da fibra oca de espinélio (Figura 24 (b)) apresentou uma rede de poros empacotada, que é adequado para outras deposições de membrana (BESSA et al., 2019).

A estrutura na seção transversal da fibra oca de espinélio (Figura 24 (a)) apresentou-se altamente porosa, com formação de filamentos mais desordenados em comparação com a fibra de α -alumina. Este comportamento deve-se a porosidade do pó cerâmico utilizado como precursor da fibra, além das transformações ocorridas em decorrência do processo de sinterização, com liberação de gases (BESSA et al., 2019). De acordo com Bessa et al. (2019), utilizando a técnica de intrusão de mercúrio, a porosidade desta fibra oca de espinélio foi avaliada em 43% e resistência mecânica de $54,88 \pm 4,25$ MPa.

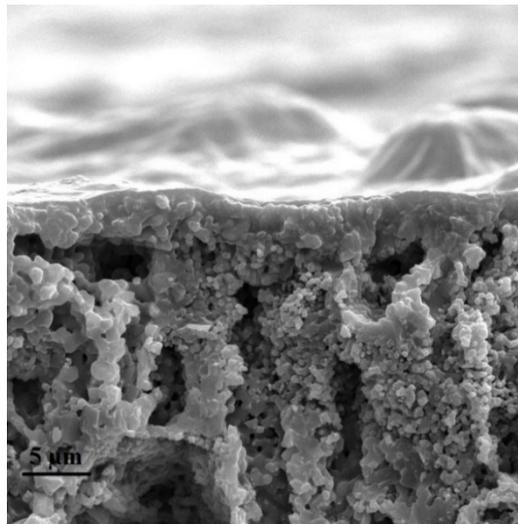
Então, as fibras de α -alumina e espinélio são adequadas para utilização como suporte para deposição da membrana de óxido de grafeno, pois apresentam resistência mecânica satisfatória, uma superfície externa relativamente lisa e alta porosidade na seção transversal.

4.2.2 Permeância de gases pela membrana compósita F1 (OG/espinélio)

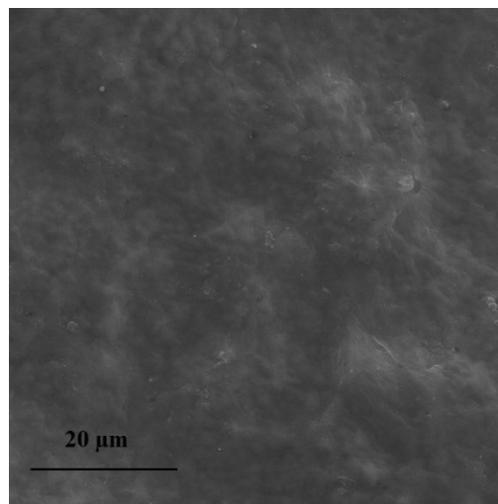
A Figura 25 apresenta a seção transversal da membrana compósita de espinélio após a deposição do OG1, que resultaram nas membranas denominadas como F1. Vale ressaltar que,

conforme descrito na metodologia, foi proposto um pré-tratamento de semeadura antes de realizar a técnica de imersão a vácuo a fim de preencher os poros do substrato cerâmico e promover um revestimento homogêneo.

Figura 25 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Mag = 5 kx, da membrana compósita de óxido de grafeno no substrato de espinélio: (a) vista transversal, (b) vista da superfície externa.



(a)



(b)

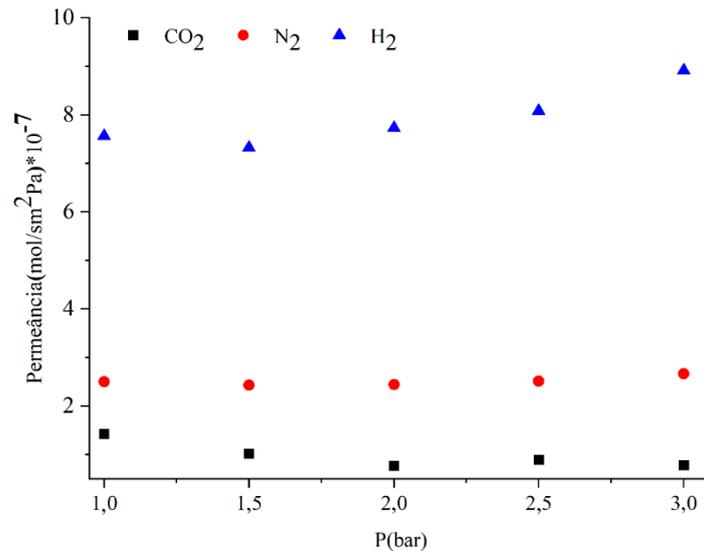
Fonte: a autora.

Em relação às condições de revestimento, nota-se pelas Figura 25 (a-b) que o filme OG1 cobriu uniformemente a superfície do substrato, resultado em membranas de óxido de grafeno com espessura de aproximadamente $1,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ sobre o suporte de espinélio, resultados semelhantes foram encontrados por Zhou et al. (2021). Este resultado pode ser atribuído ao processo de filtração adotado antes da imersão a vácuo, o qual preencheu os poros do substrato,

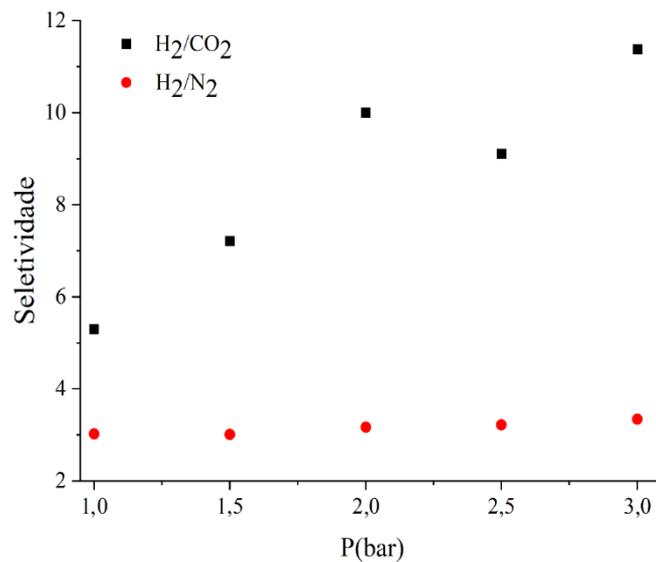
diminuindo a rugosidade da superfície e assim possibilitando a formação de uma camada lisa e uniforme na superfície da membrana.

Avaliou-se então o desempenho dos gases H_2 , N_2 , CO_2 através da membrana compósita F1 em diferentes pressões transmembrana, como retrata a Figura 26.

Figura 26 - (a) Permeância dos gases H_2 , N_2 , CO_2 através da membrana compósita F1 e (b) seletividades H_2/N_2 e H_2/CO_2 da membrana compósita F1.



(a)



(b)

Fonte: a autora.

Os valores de permeância do gás H₂ através da membrana F1 foram maiores que dos gases CO₂ e N₂ (Figura 26 (a)), visto que o H₂ possui o menor diâmetro cinético. Este comportamento está associado ao mecanismo de peneira molecular resultante dos defeitos estruturais e do empacotamento das camadas de OG, de modo que as moléculas de gás são separadas por diferenças de tamanho (ZEYNALI et al., 2018). Assim, a permeação do gás H₂ é causada pelo efeito Knudsen sobre os microdefeitos existentes, uma vez que o diâmetro do poro da membrana de OG é menor que o comprimento livre médio do caminho da molécula do gás (Zeynali et al., 2020). Controversamente, a permeância do CO₂ foi menor do que a do N₂, embora o diâmetro cinético do CO₂ seja maior do que o do N₂. Assim, este comportamento não foi completamente explicado pelo mecanismo de peneira molecular. SHEN et al. (2021) consideraram que as interações do CO₂ com grupos polares de oxigênio na estrutura do OG causam um aprisionamento de adsorção de moléculas de CO₂ e, assim, afetam o transporte de CO₂ através da membrana do OG. XU et al. (2020) mostraram que as interações de CO₂ para uma estrutura à base de carbono são mais fortes do que as interações de H₂ também devido à estrutura triatômica do CO₂ e seu quadrupolo.

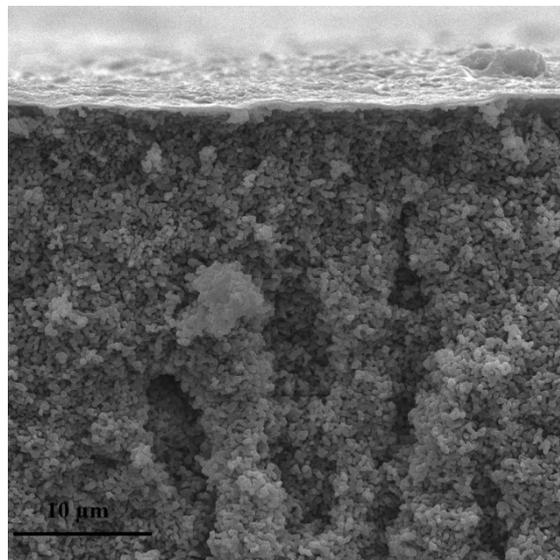
Com base no efeito Knudsen, as permeâncias dos gases N₂ e H₂ foram, em geral, levemente favorecidas pelo aumento da pressão. Para a membrana F1, observa-se uma diminuição na permeância de H₂ de $7,57 \pm 0,0$ para $7,33 \pm 0,0$ mol s⁻¹ m⁻² Pa⁻¹ quando a pressão aumentou de 1,0 para 1,5 bar. Esse comportamento pode estar associado ao processo de “inchaço” da membrana em contato com os gases. Já a permeância do CO₂ foi, em geral, ligeiramente diminuída com o aumento da pressão, o que está de acordo com a previsão do modelo de difusão superficial (XU et al., 2019).

Conforme apresentado na Figura 26 (b), os valores de seletividade H₂/N₂ foram superiores a 3,0 e a mudança de pressão não causou um efeito significativo nos valores de seletividade H₂/N₂, uma vez que a permeação de ambos os gases foi levemente aumentada pelo aumento da pressão. Para o suporte de espinélio, os valores de seletividade H₂/CO₂ variaram de $5,30 \pm 0,06$ a $11,39 \pm 0,12$ dependendo da pressão transmembrana aplicada, valores semelhantes aos reportados por (ZEYNALI et al., 2018).

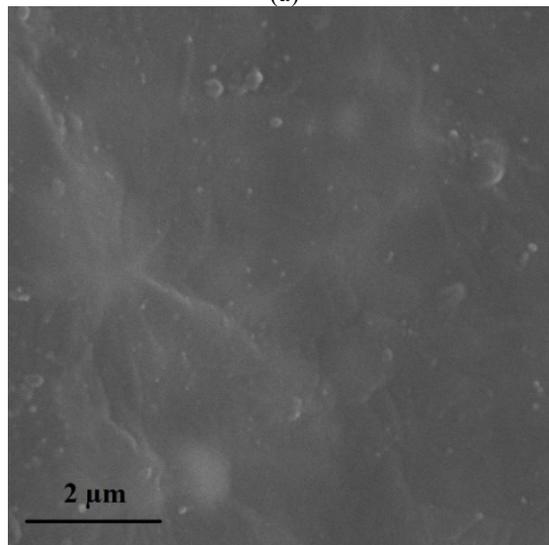
4.2.3 Permeância de gases pela membrana compósita F2 (OG/ α -alumina)

A Figura 27 apresenta a seção transversal da membrana compósitas de α -alumina após a deposição do OG1, que resultaram nas membranas denominadas como F2. Vale ressaltar que, conforme descrito na metodologia, foi proposto um pré-tratamento de semeadura antes de realizar a técnica de imersão a vácuo a fim de preencher os poros do substrato cerâmico e promover um revestimento homogêneo.

Figura 27 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Mag = 5 kx, da membrana compósita de óxido de grafeno no substrato de α -alumina: (a) vista transversal, (b) vista da superfície externa.



(a)



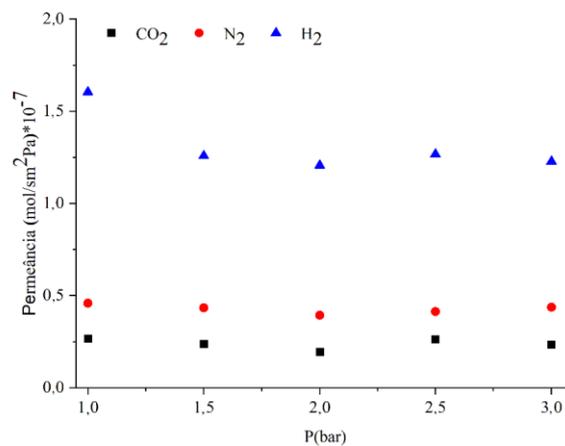
(b)

Fonte: a autora.

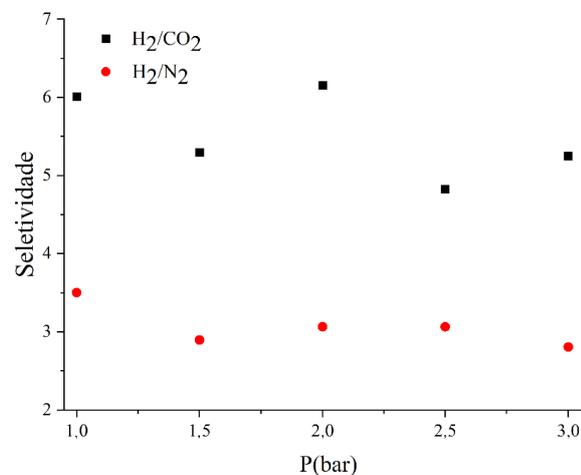
Em relação às condições de revestimento, nota-se pelas Figuras 25 (a-b) que o filme OG1 cobriu uniformemente a superfície do substrato, resultado em membranas de óxido de grafeno com espessura de aproximadamente $0,45 \pm 0,05 \mu\text{m}$ sobre o suporte de α -alumina. Em comparação com a membrana F1, que adotou os mesmos procedimentos de deposição, nota-se que a espessura da camada de OG da membrana F2 é menor que a da membrana F1. O substrato de espinélio apresentou superfície externa mais porosa e irregular que o substrato de alumina o que pode ter proporcionado um crescimento mais desordenado da camada de OG resultado, assim, em uma membrana mais espessa.

Avaliou-se então o desempenho dos gases H_2 , N_2 , CO_2 através da membrana compósita F2 em diferentes pressões transmembrana, como retrata a Figura 28.

Figura 28 - (a) Permeância dos gases H_2 , N_2 , CO_2 através da membrana compósita F2 e (b) seletividades H_2/N_2 e H_2/CO_2 da membrana compósita F2.



(a)



(b)

Similarmente à membrana F1, os valores de permeância do gás H₂ através das membranas avaliadas foram maiores que dos gases CO₂ e N₂ e os menores valores de permeância foram observados para o gás CO₂. Para todos os gases, os valores de permeância através da membrana F2 permaneceram praticamente constantes com o aumento de pressão. Para a membrana F2, observa-se também uma diminuição na permeância de H₂ de $1,60 \pm 0,0$ para $1,26 \pm 0,0$ mol s⁻¹ m⁻² Pa⁻¹ quando a pressão aumentou de 1,0 para 1,5 bar.

Como apresentado na Figura 28 (b), os valores das seletividades H₂/N₂ e H₂/CO₂ foram, respectivamente, superiores a $2,80 \pm 0,02$ e $4,80 \pm 0,06$, valores inferiores aos reportados por (ZEYNALI et al., 2018). A mudança de pressão não causou um efeito significativo nos valores das seletividades H₂/N₂ e H₂/CO₂.

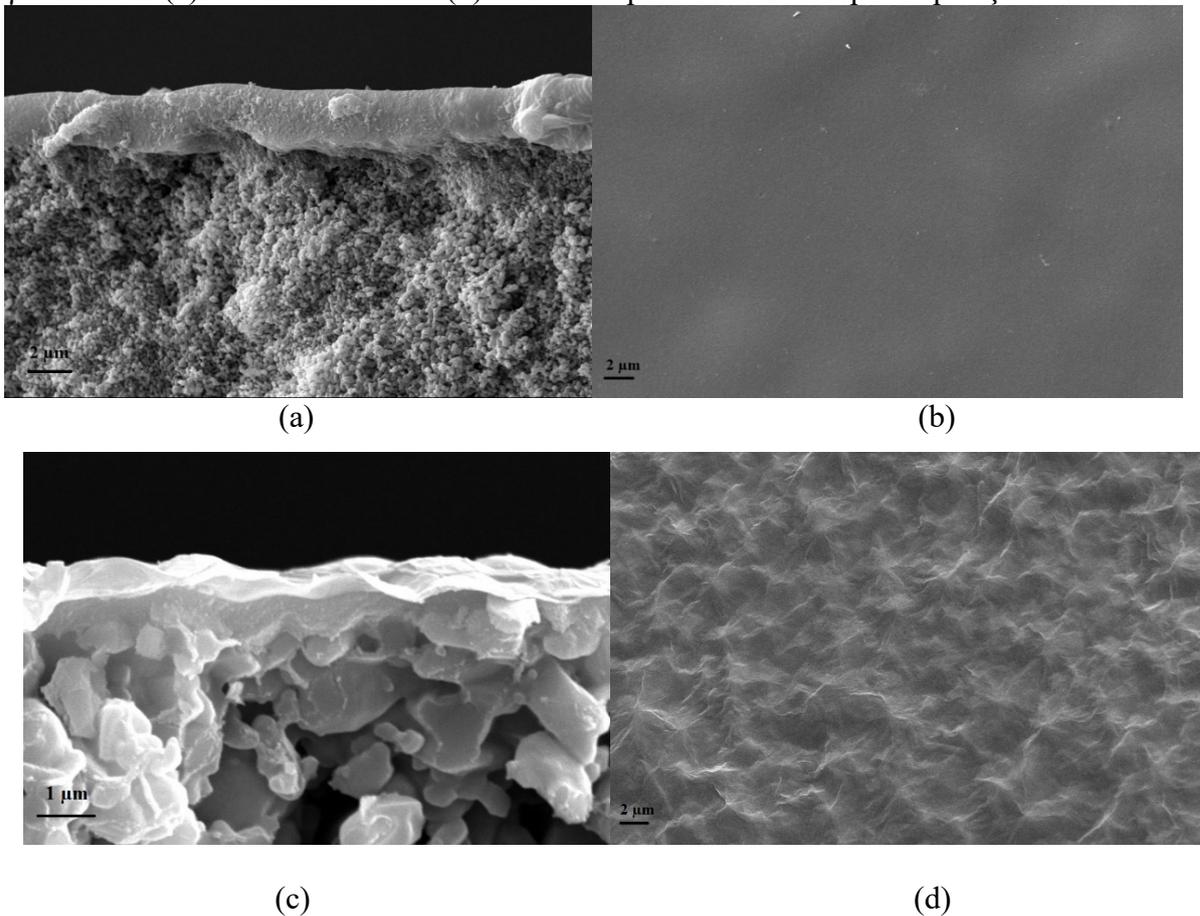
4.2.4 Permeância de gases pela membrana compósita F3 (OG/2xγ-alumina/α-alumina)

Com o objetivo de se obter um revestimento de OG com menor espessura e mais uniforme, foi incorporado ao substrato uma camada intermediária de γ-alumina a fim de homogeneizar a superfície do substrato deixando-a mais lisa e, conseqüentemente, facilitando a deposição do óxido de grafeno.

Para este estudo, foi escolhido o substrato de α-alumina por ser menos poroso, facilitando o processo de deposição da camada intermediária. Já para a escolha das sínteses realizadas, foi escolhido o óxido de grafeno OG2, uma vez que a referência desta síntese é específica para aplicação gasosa, diferentemente da OG1 cuja referência de aplicação é generalizada. A membrana compósita produzida foi denominada de F3, conforme apresentado na Tabela 4.

A Figura 27 (a-b) mostra a secção transversal e a superfície externa do suporte de α-alumina após o revestimento de γ-alumina. Na Figura 29 (c-d) tem-se a secção transversal e a superfície externa do suporte de α-alumina após o revestimento de γ-alumina e de OG, resultando na membrana F3.

Figura 29 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Mag = 6,0 kx, do substrato de α -alumina: (a) vista transversal e (b) vista da superfície externa após deposição de γ -alumina e (c) vista transversal e (d) vista da superfície externa após deposição.

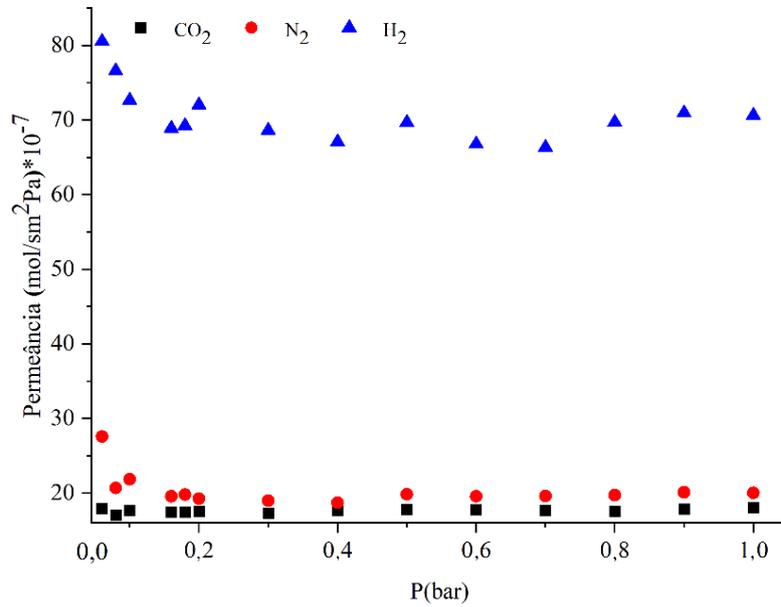


Fonte: a autora.

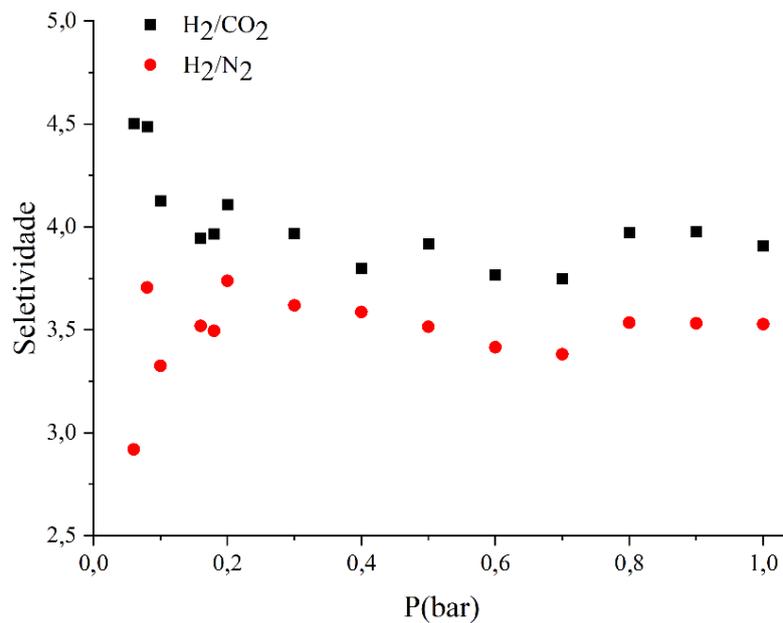
Nota-se pelas Figuras 29 (a-b) que a camada de γ -alumina cobriu homogeneamente a superfície do substrato com espessura de $4,31 \pm 0,2 \mu\text{m}$, conforme apresentado na Figura 29 (a). Na Figura 27 (c) observa-se uma fina camada de OG depositada sobre a camada de γ -alumina. A espessura estimada para a camada de OG foi de $0,091 \pm 0,06 \mu\text{m}$. Assim, tem-se que a espessura da camada de OG da membrana F3 é 13,2 vezes menor que a membrana F2. Embora as duas membranas tenham sido produzidas com o mesmo suporte, a membrana F3 foi produzida com um tempo de vácuo menor e sem a sementeira prévia de OG pelo processo de filtração. Além disso, a camada intermediária de γ -alumina, que diminuiu a rugosidade da superfície externa do suporte, provavelmente ocasionou na deposição de uma camada mais fina.

As Figuras 30 (a) e (b) apresentam os resultados de permeância dos gases e de seletividade, respectivamente. Para estes testes foram aplicados valores de pressão transmembrana menores que 1,0 bar devido aos valores superiores de fluxos de gases observados em pressões maiores.

Figura 30 - (a) Permeância dos gases H₂, N₂, CO₂ através da membrana compósita F3 e (b) seletividades H₂/N₂ e H₂/CO₂ da membrana compósita F3.



(a)



(b)

Fonte: a autora.

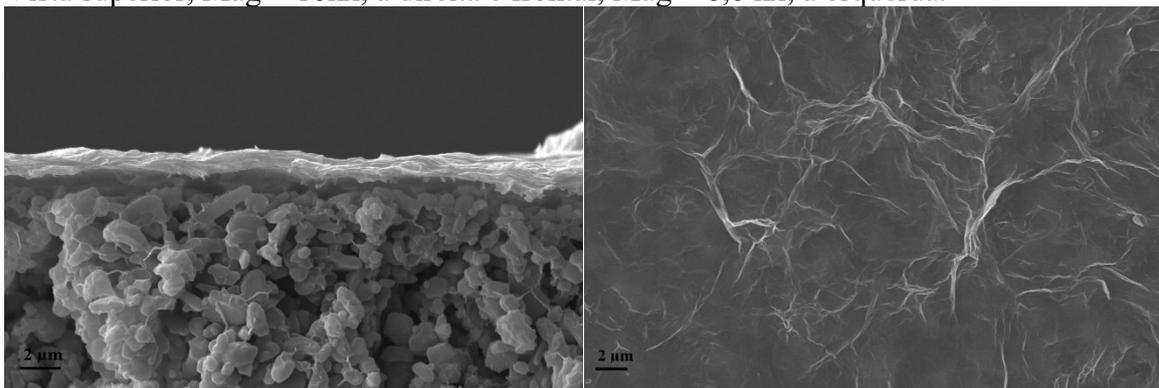
Novamente, observa-se a seguinte ordem crescente de permeância para os gases avaliados: H₂>N₂>CO₂, conforme já discutido para as membranas F1 e F2. Tem-se também um

ligeiro aumento na permeância dos gases H_2 e N_2 com o aumento inicial de pressão, que pode ser atribuído ao acondicionamento inicial da membrana. A partir de 0,2 bar, a seletividade da membrana F3 permaneceu praticamente constante com o aumento da pressão. Deve-se já destacar os valores de permeância de H_2 são maiores na membrana F3 que nas membranas F1 e F2, devido principalmente a menor espessura de OG na membrana F3. Uma comparação sistematizada entre as membranas produzidas será apresentada a seguir.

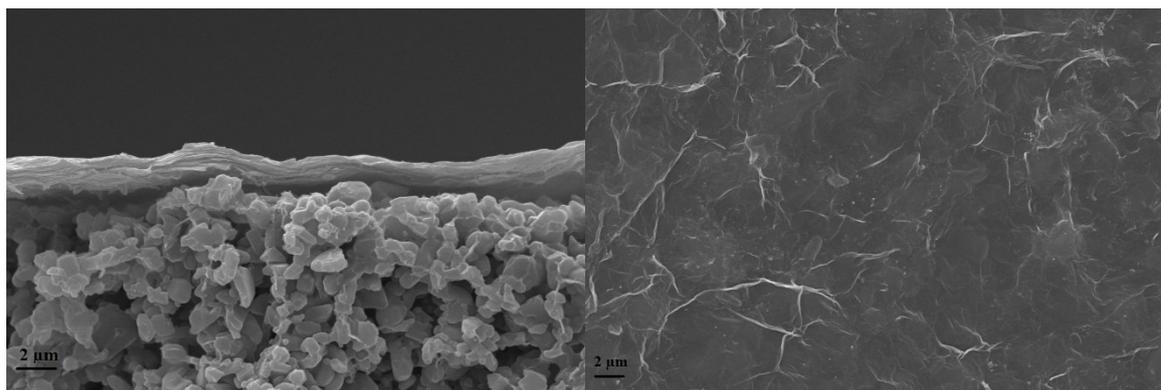
4.2.5 Permeância de gases pela membrana compósita F4 (OG/ γ -alumina/ α -alumina) com variação nas condições de vácuo para deposição

Com o objetivo de obter um revestimento uniforme, homogêneo e com boa aderência na superfície da camada intermediária de γ -alumina, foram realizados testes da incorporação do OG2 em diferentes concentrações e tempos de vácuo, como retrata a Tabela 9. A Figura 31 apresenta a morfologia das membranas obtidas nas diferentes condições de deposição do OG2 com uma camada intermediária de γ -alumina. A Tabela 9 apresenta um resumo das observações constatadas para essas membranas.

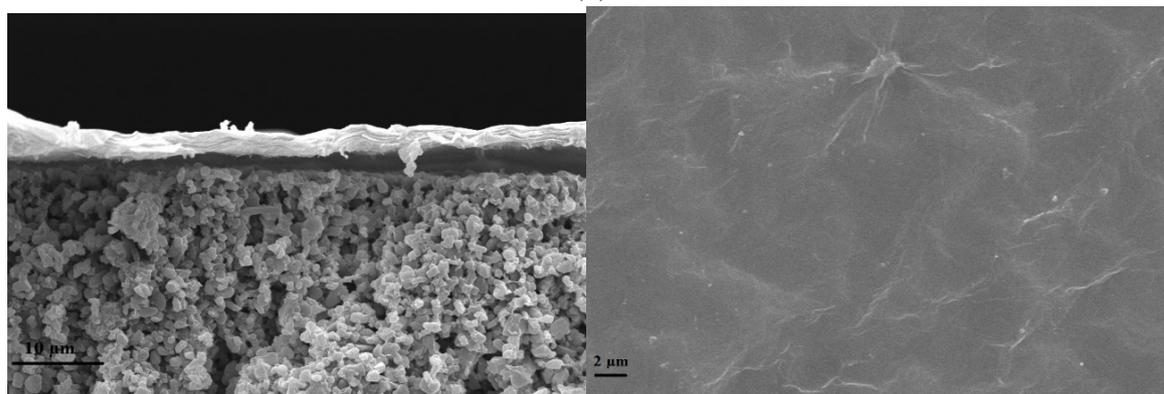
Figura 31 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da membrana compósita F4 obtida em diferentes condições: (a) F4.A, (b) F4.B, (c) F4.C, (d) F4.D, (e) F4.E e (f) F4.F. Vista superior, Mag = 10kx, à direita e frontal, Mag = 6,0 kx, à esquerda.



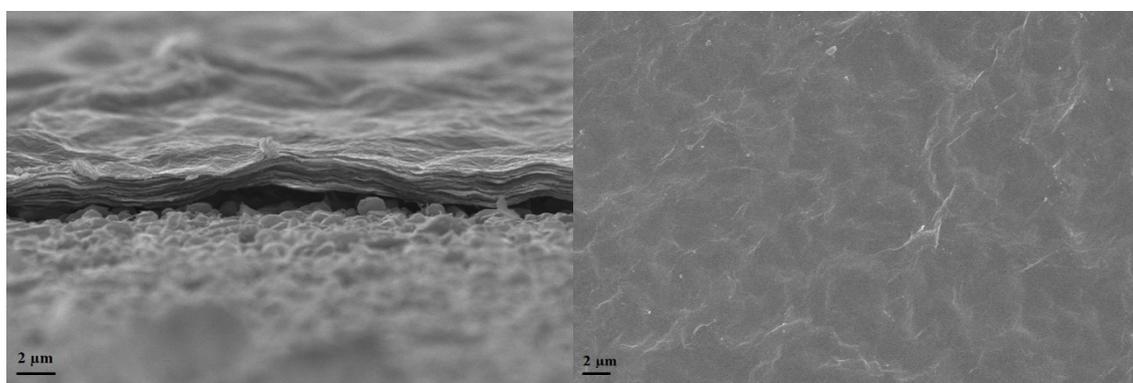
(a)



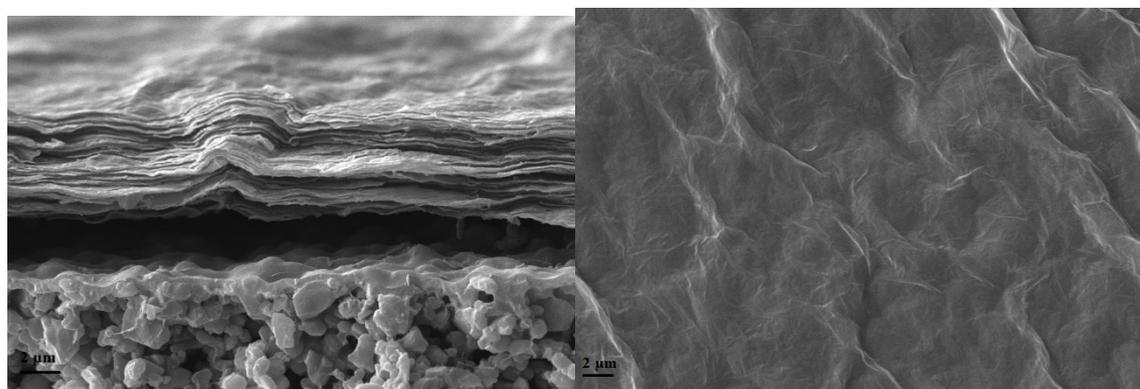
(b)



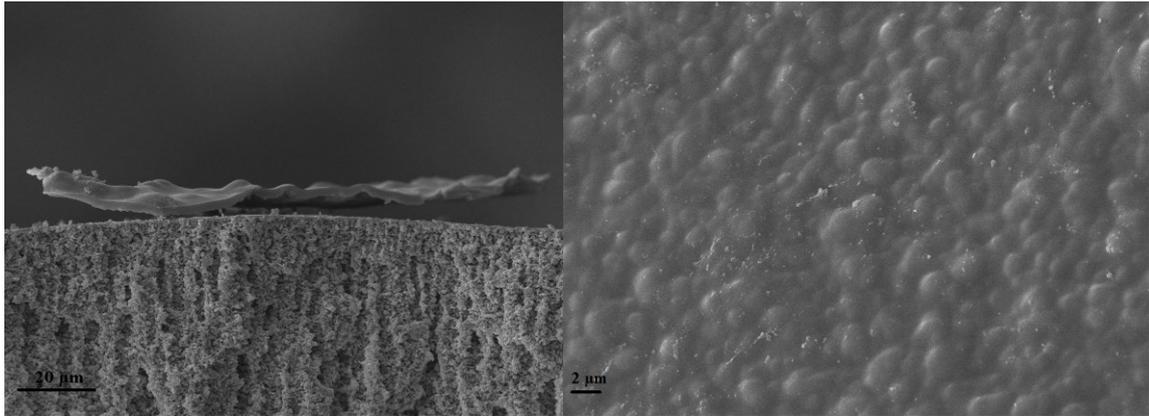
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: a autora.

Tabela 9 – Resultados da morfologia da membrana F4.

Amostra	Concentração de OG (g/L)	Tempo de vácuo(min)	de Espessura de OG (μm), com o desvio padrão	de Aspecto visual da camada de OG
F4.A	0,1	40	$0,76 \pm 0,12$	Não uniforme
F4.B	0,1	60	$0,99 \pm 0,08$	Não uniforme
F4.C	1	40	$1,68 \pm 0,36$	Não uniforme
F4.D	1	60	$1,76 \pm 0,09$	Não uniforme
F4.E	10	40	$4,85 \pm 0,07$	Uniforme
F4.F	10	60	$4,92 \pm 0,21$	Sem aderência ao substrato

Conforme apresentado na Tabela 9, o aumento do tempo de vácuo de 40 para min aumentou ligeiramente (menos que 1,3 vezes) a espessura da membrana de OG. Um aumento mais expressivo da espessura de OG, de pelo menos 1,7 vezes, foi observado quando a concentração da suspensão de OG foi aumentada. A Figura 31 (e) evidencia a deposição de folhas de OG sobre o substrato. Esse arranjo é desejável para favorecer a permeação dos gases de interesse pelos canais formados entre as folhas.

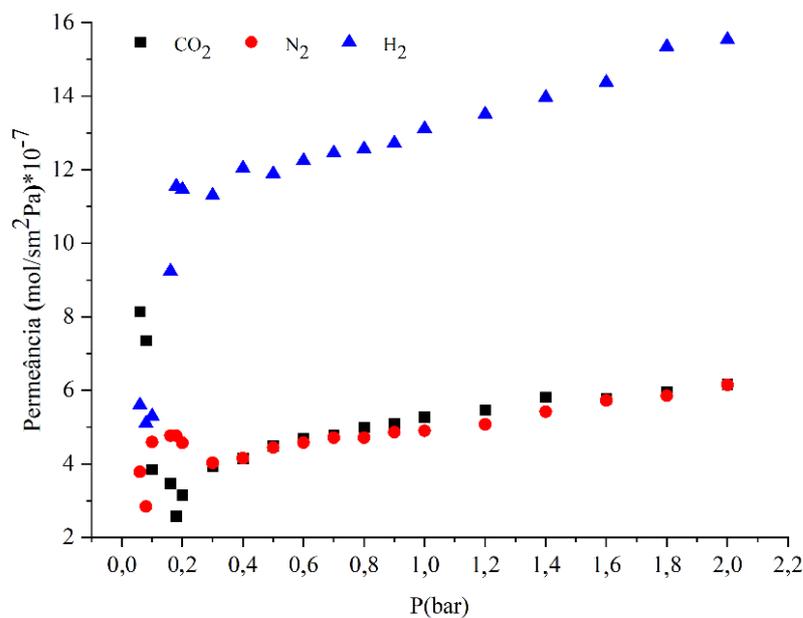
Contudo, observou-se que as membranas F4.A a F4.D não apresentaram uma camada uniforme sobre o suporte, sendo possível visualizar regiões mais claras e outras mais escuras. Este comportamento certamente comprometeria a seletividade da membrana, visto que a

permeação dos gases seria completamente favorecida pelas regiões da membrana sem OG. Portanto, as concentrações de OG de 0,1 e 1 g/L não permitiram uma deposição satisfatória de OG sobre o substrato. A membrana F3 foi também preparada com uma concentração de OG de 0,1 g/L e apresentou uma camada uniforme de OG. Neste caso, as duas camadas de γ -alumina depositadas na membrana F3 e o tempo de vácuo no ar podem ter contribuído para uma deposição mais uniforme da camada de OG.

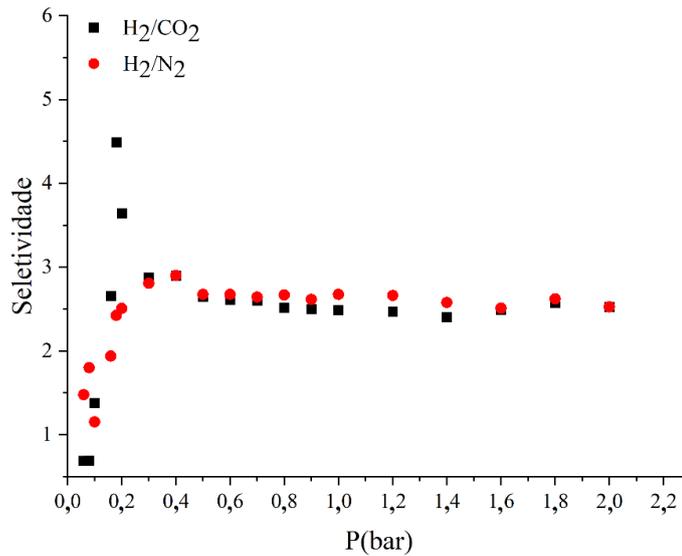
Seguindo com a análise da membrana F4, a Figura 31 (f) mostra que a camada de OG despregou-se completamente do substrato. Portanto, a deposição da membrana de OG sobre o substrato de alumina com geometria do tipo fibra oca a partir de uma concentração de OG de 10 g/L e com tempo de vácuo de 60 min não foi efetiva para produção da membrana compósita. Por outro lado, a membrana de OG foi efetivamente aderida ao substrato quando o tempo de vácuo foi reduzido para 40 min a partir de uma suspensão de OG com concentração de 10 g/L, como mostra a Figura 31 (e). Portanto, a membrana F4.E foi escolhida para verificação da permeação de gases.

A Figuras 32 (a-b) apresentam os resultados de permeância dos gases e de seletividade da membrana F4.E.

Figura 32 - (a) Permeância dos gases H₂, N₂, CO₂ através da membrana compósita F4.E e (b) seletividades H₂/N₂ e H₂/CO₂ da membrana compósita F4.E.



(a)



(b)

Fonte: a autora.

O gás que apresentou maior escoamento pela membrana F4.E foi o H₂, o que comprova o efeito de peneiramento molecular da membrana de OG, conforme relatado anteriormente. Contudo, o fluxo de CO₂ pela membrana F4.E foi ligeiramente maior que o fluxo de N₂, controversamente ao observado nas membranas F1, F2 e F3. A presença da camada intermediária de γ -alumina e o maior tempo de vácuo provocaram a formação de camadas de OG arranjadas na forma de folhas, conforme observado na Figura 31 (e), o que tende a facilitar o transporte de CO₂ (SUN; LI, 2018).

Conforme apresentado na Figura 32 (a), a permeância de H₂ pela membrana F4.E foi de aproximadamente $1,30 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^2 \text{ Pa}^{-1} \pm 0,01$ que é cerca de 5 vezes menor que o fluxo observado pela membrana F3 na pressão de 1 bar. Já os fluxos de N₂ e CO₂ pela membrana F4.E na pressão de 1 bar foram de aproximadamente $4,90 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^2 \text{ Pa}^{-1} \pm 0,0$ e $5,17 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^2 \text{ Pa}^{-1} \pm 0,0$ respectivamente, também inferiores aos fluxos observados pela membrana F3 na mesma pressão. Isto pode ser atribuído a espessura da camada de OG, uma vez que a fibra F4.E possui uma espessura cerca de 10 vezes maior do que a fibra F3, prejudicando o desempenho dos fluxos dos diferentes gases analisados.

Os valores de seletividade apresentados pela Figura 32 (b) foram em média $2,7 \pm 0,02$ para H₂/N₂ e $2,5 \pm 0,01$ para H₂/CO₂ e a mudança de pressão não causou um efeito significativo nos valores das seletividades H₂/N₂ e H₂/CO₂ uma vez que a permeação de ambos os gases foi levemente aumentada pelo aumento da pressão.

4.2.6 Comparação do desempenho das membranas de OG para purificação de H₂

A Tabela 10 apresenta um comparativo entre as membranas de OG avaliadas neste trabalho para permeação de gases e purificação de H₂.

Tabela 10 - Quadro comparativo dos resultados de permeações gasosa das membranas compósitas de OG produzidas neste trabalho para purificação de H₂.

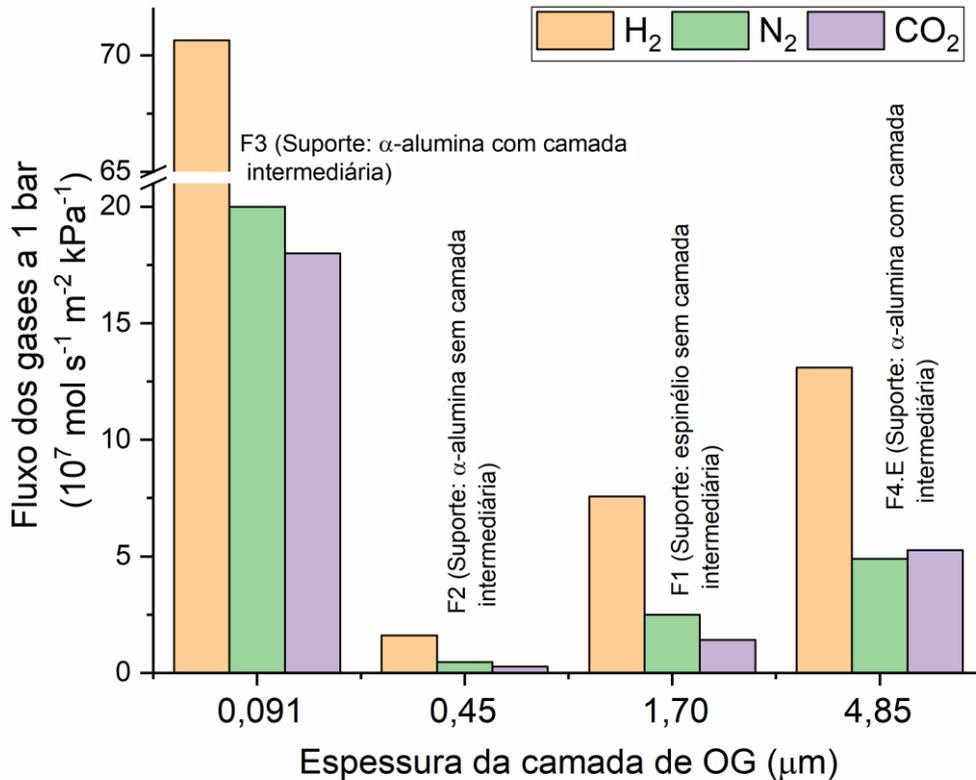
Membrana	Condição de deposição de GO	Espessura γ -alumina (μm), com desvio padrão	Espessura GO (μm), com desvio padrão	Permeância de H ₂ a 1 bar ($10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$), com desvio padrão	Permeância de N ₂ a 1 bar ($10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$), com desvio padrão	Permeância de CO ₂ a 1 bar ($10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$), com desvio padrão	Seletividade H ₂ /N ₂ a 1 bar	Seletividade H ₂ /CO ₂ a 1 bar
F1	C= 0,1 mg/mL, 30 min filtração + 5 min vácuo + 10 min vácuo sem solução	-	1,7 \pm 0, 2	7,6 \pm 0,0	2,5 \pm 0,0	1,42 \pm 0,0	3,0	5,5
F2	C= 0,1 mg/mL, 30 min filtração + 5 min vácuo + 10 min vácuo sem solução	-	0,45 \pm 0,05	1,60 \pm 0,0	0,46 \pm 0,0	0,27 \pm 0,0	3,5	6,0
F3	C= 0,1 mg/mL, 2 min vácuo + 10 min vácuo sem solução	4,31 \pm 0,2	0,091 \pm 0,06	70,64 \pm 0,0	20,0 \pm 0,0	18,1 \pm 0,08	3,5	3,9
F4.E	C=10 g/L 60 min de vácuo	0,87 \pm 0, 6	4,85 \pm 0,07	13,1 \pm 0,01	4,9 \pm 0,0	5,27 \pm 0,01	2,5	2,7

Fonte: a autora.

As membranas F1 e F2 foram produzidas sem a deposição de uma ou mais camadas intermediárias de γ -alumina. A membrana F3 foi produzida com a deposição sequencial de duas camadas de γ -alumina e apresentou uma espessura de γ -alumina de pelo menos 4 μm . Zeynali et al. (2018) realizaram uma deposição sequencial da solução de γ -alumina sobre tubos de α -alumina e após 4 deposições observaram uma camada de aproximadamente 2 μm . De fato, a espessura observada depende da porosidade suporte uma vez que em suportes mais porosos deve ocorrer uma maior absorção da solução depositada. A espessura da camada de γ -alumina na membrana F4 é quase 5 vezes menor que a membrana F3. Portanto, a deposição de uma única camada de γ -alumina diminui significativamente a espessura depositada, se comparada com a deposição sequencial de 2 camadas. A deposição de uma camada efetiva de γ -alumina é importante para diminuição da rugosidade da camada externa do suporte, uma vez que a qualidade do suporte interfere na integridade da camada de membrana durante a preparação de membranas de OG. De fato, a rugosidade superficial e a homogeneidade do suporte controlam não apenas a integridade da camada seletiva, mas também a espessura mínima da camada de membrana para cobertura completa da superfície. Assim, o uso de finas camadas intermediárias é uma boa alternativa que pode ser aplicada para formar uma superfície lisa, para melhorar a adesão química da camada de OG no suporte cerâmico, para limitar o efeito de coeficientes diferenciais de expansão térmica e, finalmente, limitar a difusão da suspensão de OG nos poros de suporte.

A Figura 33 apresenta um comparativo entre os fluxos dos gases a 1 bar nas membranas compósitas de OG avaliadas.

Figura 33 - Comparativo entre os fluxos dos gases a 1 bar com relação a espessura de OG das membranas compósitas avaliadas.



Fonte: a autora.

Com relação aos fluxos de gases, observa-se que, para as membranas F3 e F4.E, o aumento na espessura da membrana de OG diminui o fluxo dos gases. A membrana F2 apresentou uma espessura OG menor que as membranas F1 e F4.E, porém a passagem dos gases pela membrana F2 foi menor que pelas membranas F1 e F4.E. Neste caso, pode ter ocorrido o preenchimento dos poros da superfície do suporte pela suspensão de OG dentro dos poros do suporte da membrana F2, que não foi produzida com a camada intermediária de γ -alumina, como na membrana F4.E. Então, embora a espessura da camada de OG na membrana F2 seja menor que na membrana F4.E, o preenchimento dos poros da superfície do suporte pela suspensão de de OG no suporte da membrana F2 ocasionou uma diminuição significativa no fluxo dos gases. A membrana F1 também foi produzida sem nenhuma camada intermediária e, de fato, o suporte de espinélio usado na membrana F1 apresenta maior porosidade que o suporte de alumina usado na membrana F2. Contudo, a superfície externa do suporte de espinélio pode apresentar menor rugosidade que a superfície externa do suporte de alumina, conforme observado nas imagens do MEV (Figuras 23 e 24). A sinterização do precursor do suporte de

espinélio, produzido a partir da mistura de dolomita e alumina, provoca uma série de transformações de fases e um adensamento das partículas na superfície da fibra (Bessa et al., 2019). Porém, a membrana F1 apresentou uma espessura de OG menor que a membrana F4.E e, contudo, o fluxo de gases na membrana F1 foi menor que na membrana F4.E. Esse resultado comprova que a camada de γ -alumina controla a formação de uma camada mais uniforme sobre o suporte.

Com relação às seletividades, as membranas apresentaram maior seletividade H_2/CO_2 do que H_2/N_2 devido ao efeito de aprisionamento de CO_2 pela membrana de OG. Essa diferença é mais pronunciada nas membranas F1 e F2, que foram produzidas sem a camada intermediária de γ -alumina. Portanto, a inclusão da camada de γ -alumina favoreceu um arranjo estrutural em camadas empilhadas de OG sobre o suporte, o que tende a reter o transporte de CO_2 .

A Tabela 11 apresenta um quadro comparativo de resultados da literatura de membranas de OG para purificação de H_2 . A literatura relatada (Tabela 11) apresenta valores de permeância de H_2 variando de 0,17 a $7,60 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$, enquanto H_2/CO_2 e H_2/N_2 valores de seletividade variam de 47 a 6 e de 16 a 9, respectivamente. A ampla gama de valores de permeância e seletividade estão provavelmente relacionados a alguma funcionalidade na molécula de OG e/ou ao substrato usado. Além disso, são propostos métodos mais dispendiosos de deposição de OG que o método de dip-coating a vácuo, como a técnica de pulverização-
evaporação. De fato, deve-se melhorar a seletividade das membranas produzidas neste trabalho.

Tabela 11 - Comparativo de resultados da literatura de membranas de OG para purificação de H₂.

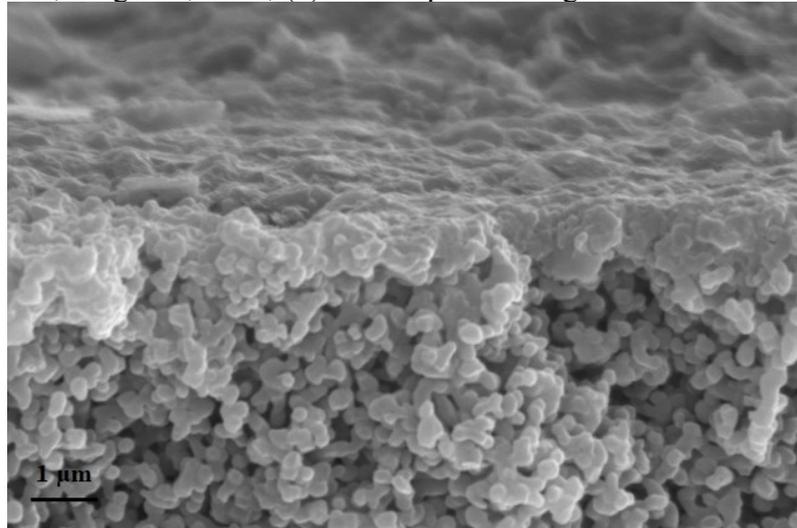
Referência	T (°C)	P (MPa)	Permeância de H ₂ (10 ⁻⁷ mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹)	Seletividade H ₂ /CO ₂	Seletividade H ₂ /N ₂
Cheng et al. (2020)	25	0,1	0,17	21,3	-
Guan et al. (2017)	25	0,1	0,27	20,9	-
Jia et al. (2017)	25	0,1	0,39	6,35	9,75
Huang et al. (2017)	25	0,1	1	15	-
Zhou et al. (2021)	25	0,1	2,16	39,2	-
Zeynali et al. (2020)	20	0,3	3	26	9
Zeynali et al. (2018)	25	0,3	5,9	38,5	16,5
Chi et al. (2016)	120	0,1	6,7	47	-
Zeynali et al. (2018)	200	0,3	7,6	15,7	10,6
Este trabalho, F1	25	0,1	7,6±0,0	5,5±0,1	3,0±0,0
Este trabalho, F2	25	0,1	1,60±0,0	6,0±0,1	3,5±0,0
Este trabalho, F3	25	0,1	70,64±0,0	3,9±0,1	3,5±0,0
Este trabalho, F4.E	25	0,1	13,1±0,01	2,7±0,1	2,5±0,0

Fonte: a autora.

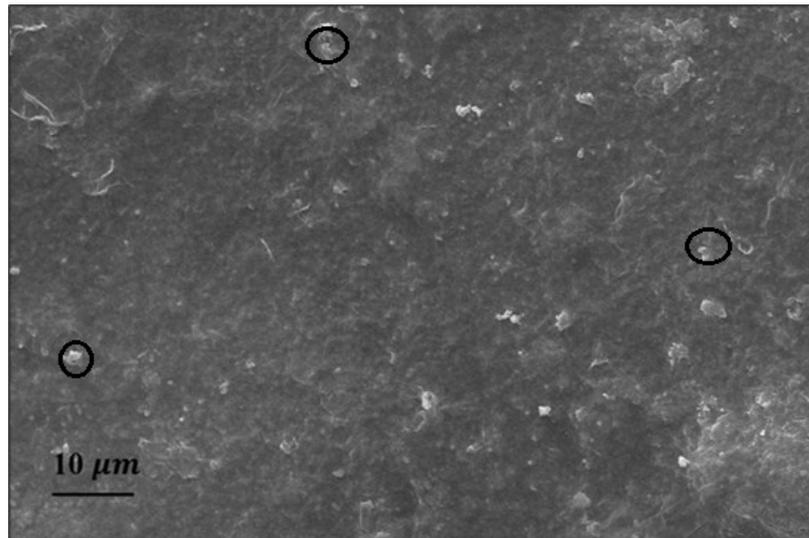
4.2.7 Permeância de gases pela membrana compósita F5 (OG/ α -alumina)

Este estudo objetiva também alcançar um revestimento ultrafino para a separação de CO₂. Para isso, é importante que a superfície onde o revestimento será depositado seja homogêneo o suficiente para que as camadas sobrepostas de óxido de grafeno sejam depositadas de forma mais uniforme possível garantindo, assim, uma superfície homogênea e sem defeitos. No entanto, com base nos resultados obtidos nas Figuras 31 (a-f) e na Tabela 9, constatou-se que a camada intermediária de γ -alumina pode prejudicar a deposição de revestimentos ultrafinos, pois a superfície externa do suporte se torna muito lisa e dificulta o revestimento de OG. Assim, optou-se pela deposição de OG a partir de uma concentração de 0,1 g/L sobre o suporte de α -alumina sem nenhuma camada intermediária. Além disso as condições de vácuo (0,1 g L⁻¹) no processo de deposição *dip-coating*, foi aplicado um vácuo (200 mmHg por 10 min). Ressaltando que o vácuo utilizado durante a deposição foi mais amenas do que aquelas usadas para produção da membrana F4. A Figura 32 apresenta a morfologia da membrana F5 produzida.

Figura 34 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da membrana compósita F5: (a) Vista frontal, Mag= 24,06 kx, (b) vista superior. Mag= 3 kx.



(a)



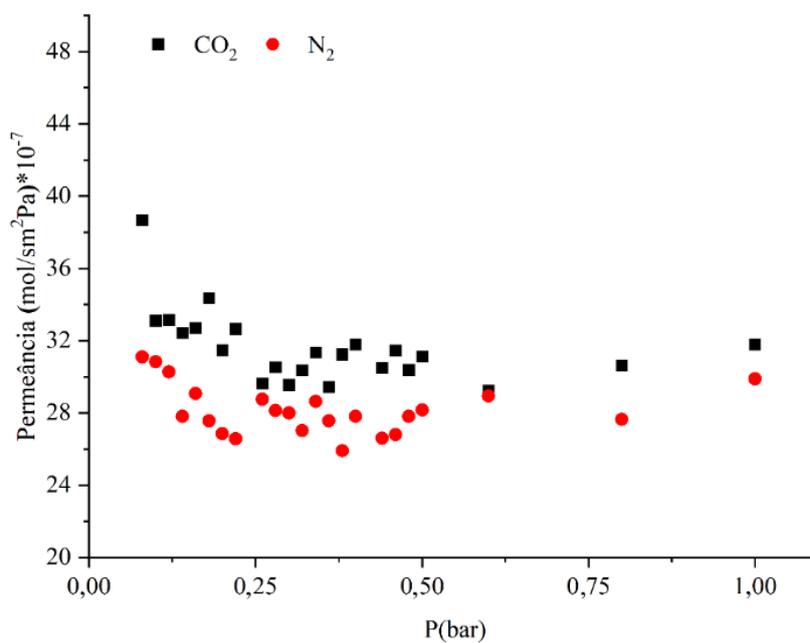
Fonte: a autora.

Observa-se na Figura 34 (a) que o revestimento de OG adentrou-se pela superfície do suporte de α -alumina, não sendo possível mensurar a espessura da camada de OG. Nesse caso, nota-se na Figura 34 (b) defeitos pontuais na membrana depositada ocasionada pela heterogeneidade a superfície porosa do substrato.

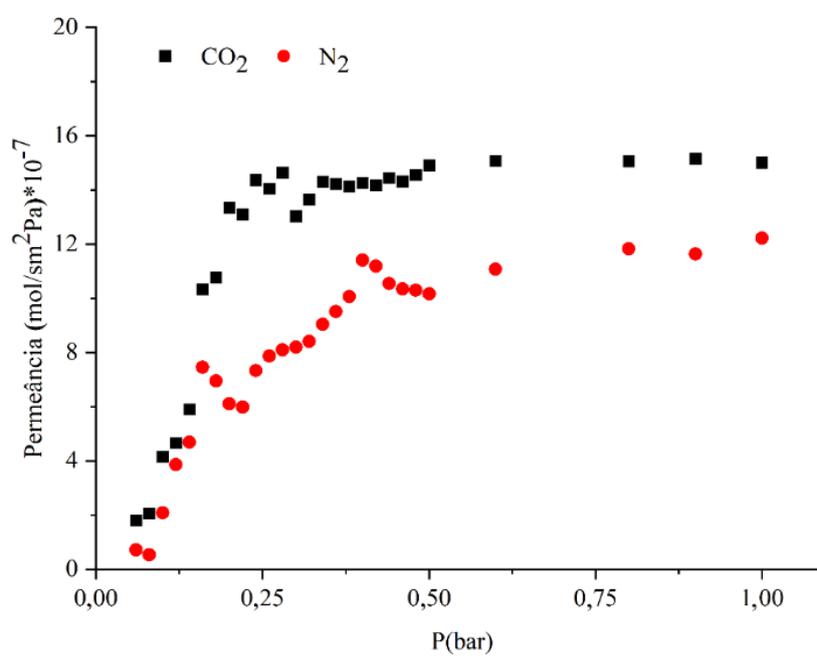
Para um bom desempenho do transporte do CO_2 através da membrana ultrafina de óxido de grafeno, o ambiente físico-químico que compõe os canais das lâminas de óxido de grafeno precisa ser eficiente, de forma que acomode o CO_2 , facilitando o seu transporte através das lâminas de OG. Estudos de Wang et al. (2016) mostraram que os canais de água permeáveis (AQP) incorporadas entre as camadas de OG funcionam como facilitadores do transporte do gás carbônico, ocasionando o aumento da sua permeação e melhorando o desempenho da membrana.

Diante disso, foi testado a permeação com a membrana seca e deixando a membrana em água deionizada por 24 h e em seguida realizada os testes de permeação, como ilustra a Figura 35. Os valores de seletividade da membrana em ambiente seco e úmido são apresentados na Figura 36.

Figura 35 - Resultados da permeação da membrana compósita F5 (a) sem umidade (b) após imersão em água (com umidade).



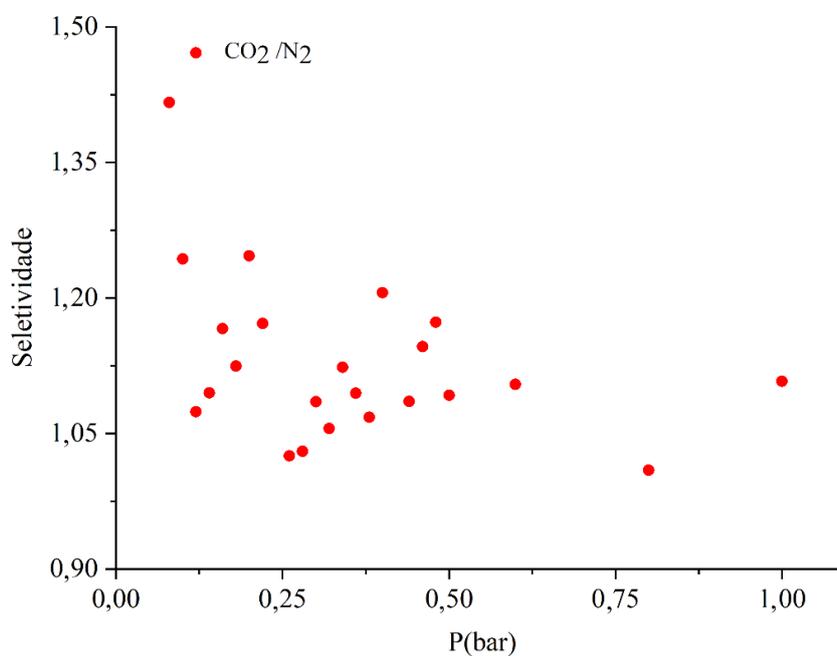
(a)



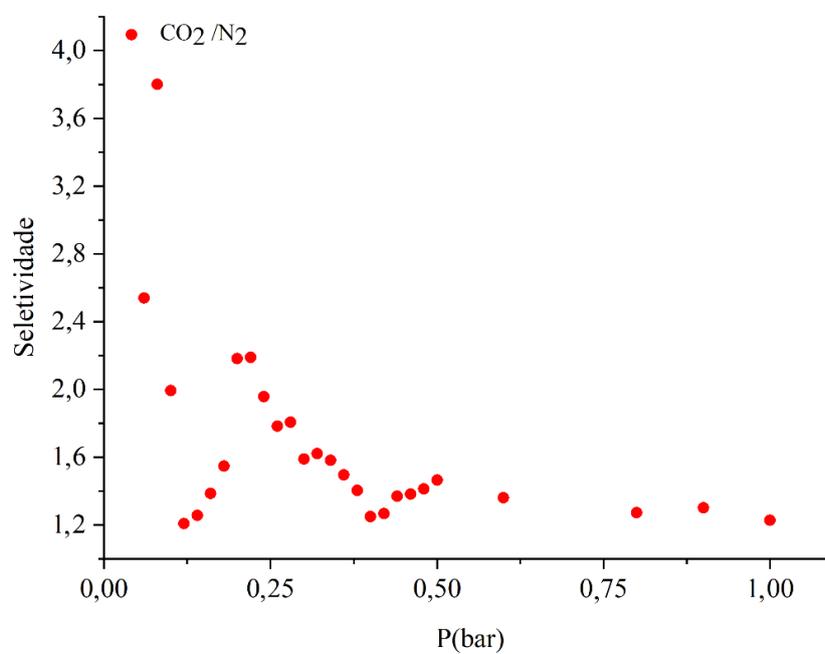
(b)

Fonte: a autora.

Figura 36 - Resultados da seletividade da membrana compósita OG2/ α -Alumina (a) sem umidade (b) com umidade.



(a)



(b)

Fonte: a autora.

A Figura 35(a) mostra que a permeância dos gases permaneceu praticamente constante com o aumento de pressão para a membrana seca. Para a membrana úmida (Figura 35 (b)), nota-se que o aumento de pressão favoreceu a permeação dos gases. Comparando os valores de permeância dos gases em ambientes úmido e seco, tem-se a permeância dos gases foi menor em ambiente úmido. Os valores de permeação de CO₂ foram de $31,8 \times 10^{-7} \pm 0,0$ e $15,0 \times 10^{-7} \pm 0,04$ mol s⁻¹ m⁻² kPa⁻¹ para as membranas seca e úmida, respectivamente, a 1 bar. Portanto, a permeação de CO₂ foi prejudicada pela presença de água. O aumento de fluxo em função do aumento de pressão para a membrana úmida pode ter ocorrido devido a retirada de água durante do teste.

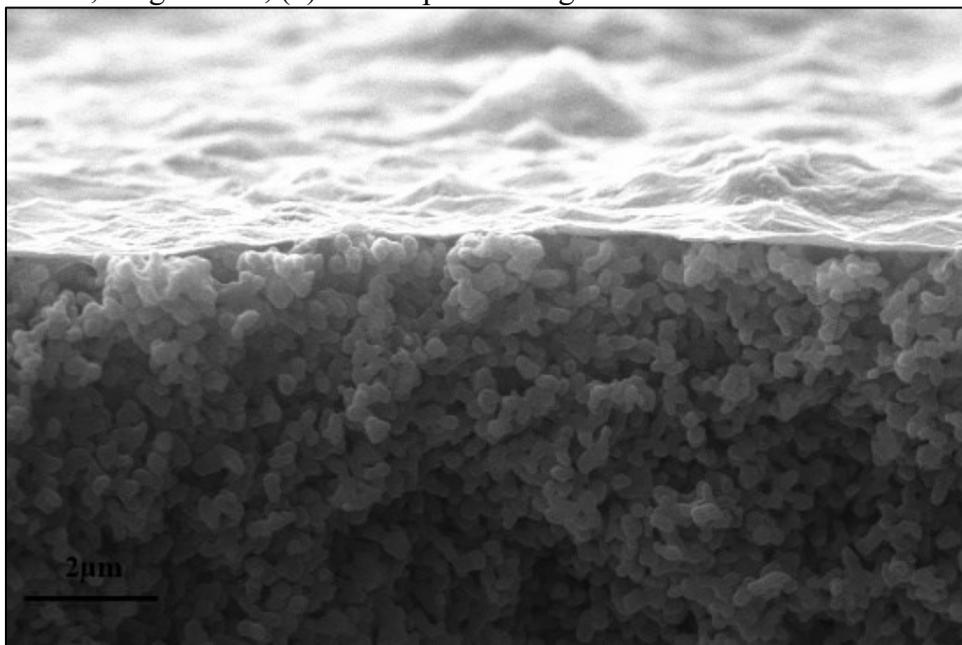
De fato, a simples imersão da membrana em água com subsequente teste de permeação não garante um ambiente com controle de umidade. Wang et al. (2016) avaliaram a permeação de gases em membranas de óxido de grafeno em ambientes seco e úmido. Os testes a úmido foram realizados pela mistura de vapor d'água com o gás de alimentação. O vapor d'água era produzido pelo bombeamento de água líquida para um aquecedor conectado na linha de alimentação dos gases. Então, Wang et al. (2016) mostraram que a permeação de CO₂ é cerca de 10 vezes maior em ambiente úmido do que em ambiente seco. A membrana de OG produzida por Wang et al. (2016) foi depositada sobre uma membrana plana polimérica e apresentou espessura de cerca de 8 nm e permeância de CO₂ de $2,18 \times 10^{-7}$ mol s⁻¹ m⁻² kPa⁻¹. Assim, os valores de permeância de CO₂ observados para a membrana F5 foram superiores ao reportado por Wang et al. (2016), o que indica a presença de defeitos na camada de OG.

Os valores de seletividade CO₂/N₂ da membrana F5 em ambiente seco e úmido foram de 1,10 e 1,23, respectivamente, na pressão de 1 bar. Wang et al. (2016) reportaram seletividade CO₂/N₂ = 48. Portanto, embora a membrana F5 tenha apresentado alguma seletividade para o CO₂, esse valor deve ser significativamente melhorado.

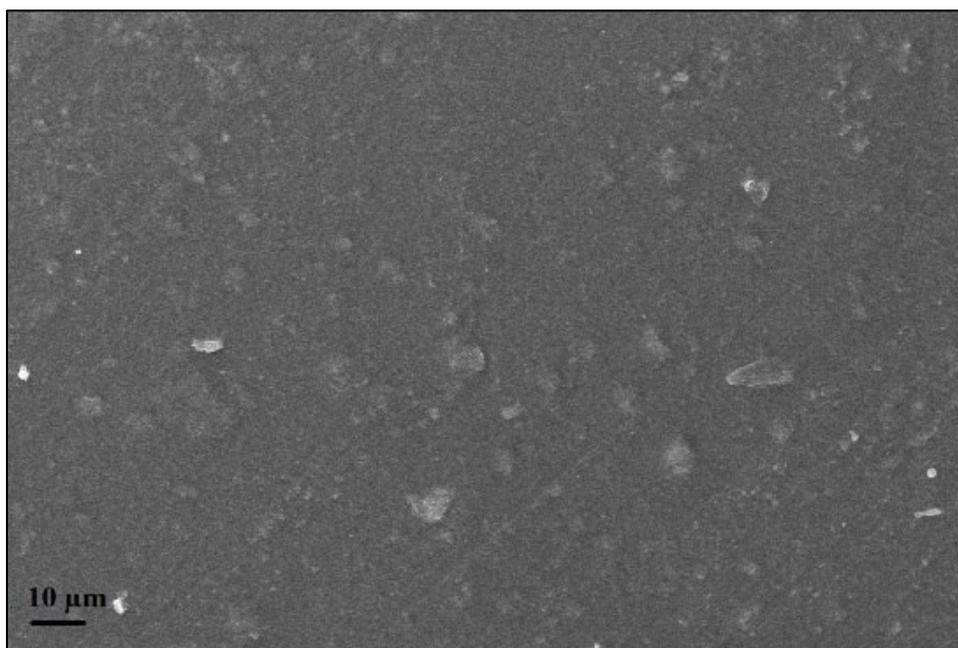
4.2.8 Permeância de gases pela membrana compósita F6 (OG/EDA/ α -alumina)

Então, foi realizada uma funcionalização do OG com etilenodiamida (EDA) afim de atingir um revestimento ultrafino favorável ao transporte do CO₂ (ZHOU et al., 2019). A Figura 37 mostra a secção transversal e a superfície externa da membrana compósita com OG funcionalizado com EDA.

Figura 37 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da membrana compósita F6: (a) Vista frontal, Mag= 20 kx, (b) vista superior. Mag= 3 kx.



(a)



(b)

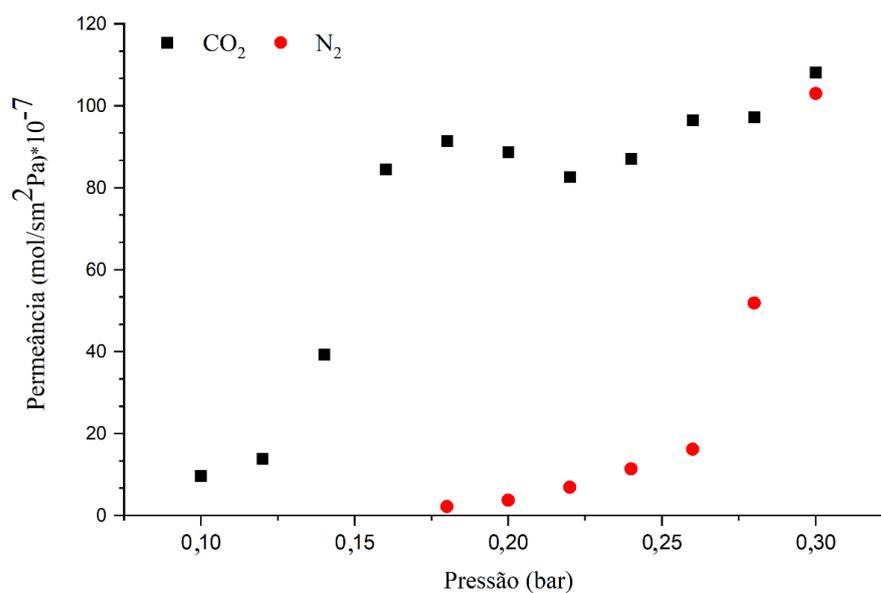
Fonte: a autora.

Após o revestimento, a superfície externa da membrana compósita foi uniformemente coberta pelas nano folhas funcionalizadas de OG, e nenhum defeito pontual, como buracos ou rachaduras, pôde ser observado pelo MEV. Observa-se na Figura 37 (a) que a espessura obtida

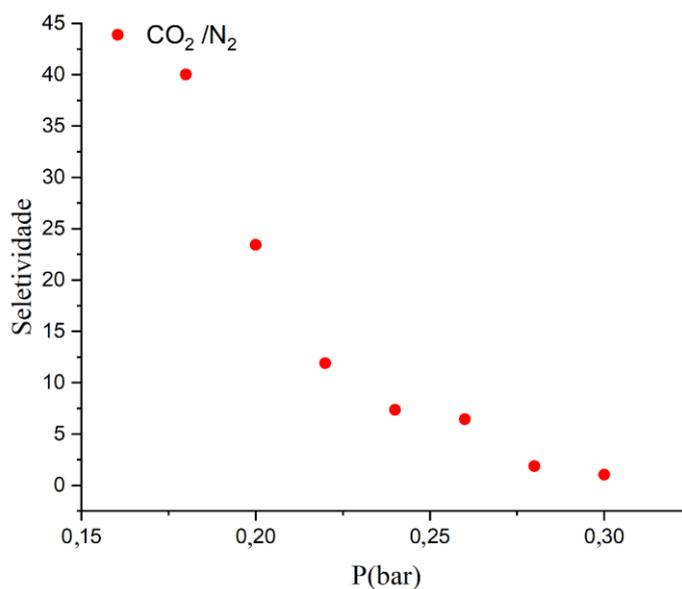
da camada OG foi de $30 \pm 0,02$ nm. Este valor de espessura é próximo ao reportado por ZHOU et al. (2019) de 28 nm.

Os resultados dos testes de permeabilidade e seletividade estão representados, respectivamente, pelas Figuras 38 (a) e (b).

Figura 38 - (a) Permeância dos gases N₂ e CO₂ através da membrana compósita F6 e (b) seletividade CO₂ /N₂ e da membrana compósita F6.



(a)



(b)

Fonte: a autora.

Como pode ser visto nos resultados de permeação e seletividade das Figuras 36 (a-b) o processo de funcionalizar as nano folhas de OG com EDA, melhorou significativamente a permeação do CO₂ principalmente, nas pressões mais baixas ocasionando uma seletividade infinita nestas condições. A permeabilidade de CO₂ aumentou exponencialmente de $9,74 \times 10^{-7} \pm 0,002 \times 10^{-7}$ para $108 \times 10^{-7} \pm 0,000 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$ quando a pressão aumentou de 0,1 para 0,3 bar. O fluxo de N₂ não foi detectado pelo medidor de bolhas nas pressões menores que 0,16 bar.

O aumento da permeabilidade do CO₂ está associado principalmente à funcionalização do OG com a amina, isto porque de acordo com Zhou et al., (2019), o EDA é um transportador eficiente de CO₂ com dois grupos de aminas primários. O EDA reage reversivelmente com as moléculas de CO₂, prevalecendo os mecanismos de solução - difusão, peneiramento molecular e reações de complexação, favorecendo assim, a sua permeabilidade perante outros gases (SINGH et al., 2021; ZHOU et al., 2019).

Entretanto, o aumento do fluxo do N₂ está diretamente associado ao aumento da pressão do sistema com o efeito do peneiramento molecular dos gases, uma vez que o revestimento fino pode provocar o aparecimento de orifícios, suficientemente pequenos, na superfície da membrana de OG, e se este for consideravelmente maior do que o diâmetro médio dos gases, pode acarretar no aumento da permeação de todos os gases, prejudicando a seletividade (MOHAMMED et al., 2019).

Os valores de permeância e de seletividade encontrados para a membrana F6 estão de acordo com os valores reportados na literatura para membranas de OG (WANG et al., 2016; ZHOU et al., 2019). Neste trabalho tem-se a vantagem de usar um suporte cerâmico, que resiste a ambientes mais agressivos, e com geometria do tipo fibra oca, que possibilita uma maior área de unidade de permeação por volume de equipamento.

5 CONCLUSÃO

Nesta seção são abordadas as principais conclusões obtidas da caracterização e aplicação dos óxidos de grafenos sintetizados.

O comportamento dos espectros obtidos para todas as sínteses foi o esperado, uma vez que funções oxidadas foram adicionadas à estrutura do grafite pelo processo de oxidação, mas como intensidades de oxidação diferentes. As amostras OG1 e OG2 mostraram maior grau de oxidação que as demais amostras sintetizadas, com uma estrutura em nano escala com os defeitos estruturais desejados causados pela oxidação do carbono.

O método simples de deposição assistida a vácuo garantiu o empilhamento uniforme de uma camada de OG homogênea no substrato. As membranas de OG suportadas pelo suporte cerâmico consistem em camadas empilhadas de OG suportadas por um substrato microporoso. A forma na qual as camadas estão empilhadas, influenciaram na permeação gasosa.

Observou-se que quando o OG foi depositado diretamente no suporte cerâmico, as nanopartículas de OG primeiramente adentraram nos micros poros da membrana para depois recobrir a superfície, ocasionando uma superfície ondulada com um empilhamento tortuoso, não-linear, prejudicando o transporte dos gases através das lâminas de óxido de grafeno, principalmente os gases maiores como o CO_2 . Portanto, a porosidade do suporte influenciou significativamente na morfologia da membrana de OG depositada.

A deposição de OG sobre os suportes de espinélio e α -alumina, sob mesmas condições, resultaram em membranas com espessuras de 1,7 e 0,45 μm , respectivamente. A permeação de H_2 na membrana compósita de espinélio/OG foi ligeiramente superior que na membrana de α -alumina/OG, provavelmente devido a maior porosidade do suporte de espinélio e a maior penetração de OG no suporte de α -alumina.

A deposição de camada intermediária de γ -alumina sobre o suporte de α -alumina permitiu a deposição de uma fina camada de OG com espessura menor que 1 μm e alta permeância de H_2 , mas ainda com baixa seletividade para H_2 (menor que 3,0). O estudo de deposição de OG a partir de suspensões com diferentes composições e sob diferentes condições de vácuo mostrou a necessidade de trabalhar com uma suspensão com concentração de OG de 10 g/L com imersão por 60 min sob vácuo de 200 mmHg para obter uma membrana de OG com cobertura uniforme e aderência satisfatória ao substrato. Essa membrana apresentou espessura de OG de 4,85 μm e permeância de H_2 de $13,1 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$. Porém, a seletividade da membrana foi ainda inferior a 3,0.

A reticulação do OG com etildietilamina (EDA) permitiu um aumento da permeância de CO₂, pois o EDA é um transportador eficiente de CO₂ com dois grupos de aminas primários. A membrana compósita de OG depositada diretamente sobre o substrato de α -alumina apresentou espessura de 30 nm, permeância de CO₂ de aproximadamente $40 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ e seletividade CO₂/N₂ superior a 40, sendo esse resultado superior ou equivalente aos resultados reportados na literatura para membranas de OG.

Portanto, os resultados desse trabalho mostraram a importância do controle na oxidação e esfoliação da síntese de OG, além do processo de deposição. As membranas compósitas produzidas apresentaram resultados favoráveis para permeação de gases.

As seguintes sugestões para trabalhos futuros podem ser destacadas: - avaliar o uso de camadas intermediárias de diferentes materiais que possibilitem uma melhor aderência da membrana de OG sobre o suporte; - propor novos métodos de deposição além do método de imersão sob vácuo; - avaliar a estabilidade da membrana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULHAMEED, M. A. et al. Carbon dioxide capture using a superhydrophobic ceramic hollow fibre membrane for gas-liquid contacting process. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1731–1738, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.015>

ALADEKOMO, J. B.; BRAGG, R. H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles. **Carbon**, v. 28, n. 6, p. 897–906, 1990. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90338-Y](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90338-Y)

AL-GAASHANI, R. et al. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14439–14448, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>

ALEN SK, et al. Recent Advances in Graphene Oxide Membranes for Gas Separation Applications. *International Journal of Molecular Sciences*. v. 20, n. 22, p. 5609-5629, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijmole.2019.04.057>

ALI, A. et al. Graphene-based membranes for CO₂ separation. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 1, p. 83–88, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.11.002>

ALKHOUZAAM, A. et al. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23997–24007, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.177>

ÁVILA, E. S. et al. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido para aplicação ambiental. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v. 3, n. 1, p. 19, 2017. DOI: [HTTPS://DOI.ORG/10.15210/RBES.V3I1.10188](https://doi.org/10.15210/RBES.V3I1.10188)

BEGLETSOVA, N. et al. Chemical synthesis of copper nanoparticles in aqueous solutions in the presence of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 552, n. May, p. 75–80, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.023>

BERNARDO, G. et al. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 12, p. 7313–7338, 4 mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.162>

BESSA, L. P. et al. Micro-structured and reinforced spinel hollow fiber membranes: Influence of sintering temperature and ceramic powder composition. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 23632–23642, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.075>

BRESSANE, A. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental mercado e perfil profissional**. [s.l: s.n.], 2021.

BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 149, p. 249–259, 1859. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>

- CANADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, p. 1–4, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>
- CANÇADO, L. G. et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011. [DOI:10.1021/nl201432g](https://doi.org/10.1021/nl201432g)
- CASADEI, R. et al. Polyvinylamine membranes containing graphene-based nanofillers for carbon capture applications. **Membranes**, v. 9, n. 9, 2019. [DOI:10.3390/membranes9090119](https://doi.org/10.3390/membranes9090119)
- CHEN, J. et al. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. **Carbon**, v. 81, n. 1, p. 826–834, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.033>
- CHENG, L. et al. Cysteamine-crosslinked graphene oxide membrane with enhanced hydrogen separation property. **Journal of Membrane Science**, v. 595, p. 117568, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117568>
- CHI, C. et al. Facile Preparation of Graphene Oxide Membranes for Gas Separation. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 9, p. 2921–2927, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04475>
- OLIVEIRA, L. R. et al. Experimental study on the thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol-based nanofluid containing diamond-silver hybrid material. **Diamond and Related Materials**, v. 96, n. December 2018, p. 216–230, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.05.004>
- DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. [DOI: 10.1039/b917103g](https://doi.org/10.1039/b917103g)
- FARIA, G. S. et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Revista Materia**, v. 22, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170005.0254>
- GIN, D. L. et al. Designing the Next Generation of Chemical Separation Membranes. **Science**, v. 332, n. May, p. 674–676, 2011. [DOI: 10.1126/science.1203771](https://doi.org/10.1126/science.1203771)
- GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 153, p. 209–220, 2015. [DOI: 10.1126/science.1203771](https://doi.org/10.1126/science.1203771)
- HABERT, A. C.; PIACSEK, C.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. 1. ed, Rio de Janeiro, 2006.
- HAN, Z. et al. Theoretical investigations of permeability and selectivity of Pd–Cu and Pd–Ni membranes for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 46, p. 23715–23722, 6 jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.145>
- HEO, J. et al. nanoparticles and graphene oxide for efficient CO₂ capture. **Journal of Membrane Science**, v. 601, n. June 2019, p. 117905, 2020.

HONG, Z. et al. Improvement of hydrogen-separating performance by on-stream catalytic cracking of silane over hollow fiber MFI zeolite membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 20, p. 8409–8414, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.154>

HOU, Y. et al. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2392–2402, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.231>

HUANG, K. et al. Graphene oxide membranes supported on the ceramic hollow fibre for efficient H₂ recovery. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 6, p. 752–759, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.11.010>

HUNG, W. S. et al. Cross-linking with diamine monomers to prepare composite graphene oxide-framework membranes with varying d-spacing. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 9, p. 2983–2990, 2014. <https://doi.org/10.1021/cm5007873>

ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. 3 - Reverse osmosis, forward osmosis, and pressure-retarded osmosis. In: ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. (Eds.). . **Membrane Separation Processes**. [s.l.] Elsevier, 2022a. p. 31–60. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114583>

ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. 6 - Membrane gas separation. In: ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. (Eds.). . **Membrane Separation Processes**. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 77–111.

ISMAIL, Z. Green reduction of graphene oxide by plant extracts: A short review. **Ceramics International**, v. 45, n. 18, p. 23857–23868, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.114>

JASWAL, T.; GUPTA, J. A review on the toxicity of silver nanoparticles on human health. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.266>

Jl, G.; ZHAO, M. Membrane Separation Technology in Carbon Capture. **Recent Advances in Carbon Capture and Storage**, n. March, 2017. [DOI: 10.5772/65723](https://doi.org/10.5772/65723)

KANEZASHI, M.; BRIEN-ABRAHAM, J. O.; LIN, Y. S. Gas Permeation Through DDR-Type Zeolite Membranes at High Temperatures. **AIChE Journal**, v. 61, n. 3, p. 857–866, 2015. <https://doi.org/10.1002/aic.11457>

KARUNAKARAN, M. et al. CO₂-selective PEO-PBT (PolyActive™)/graphene oxide composite membranes. **Chemical Communications**, v. 51, n. 75, p. 14187–14190, 2015. [DOI: 10.1039/c5cc04999g](https://doi.org/10.1039/c5cc04999g)

KIM, Y. J. et al. Impact of synthesis routes on the chemical, optical, and electrical properties of graphene oxides and its derivatives. **Current Applied Physics**, v. 15, n. 11, p. 1435–1444, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.08.008>

KOCH, K. R.; KRAUSE, P. F. Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide. **Journal of Chemical Education**, v. 59, n. 11, p. 973–974, 1982. <https://doi.org/10.1021/ed059p973.3>

KOVTYUKHOVA, N. I. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 3, p. 771–778, 1999. <https://doi.org/10.1021/cm981085u>

KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38–49, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>

KULKARNI, S. K. Nanotechnology: Principles and Practices. **Springer Cham**, 3. Ed. New Delhi, India, 2015.

KUMAR, R. et al. Bulk synthesis of highly conducting graphene oxide with long range ordering. **RSC Advances**, v. 5, n. 45, p. 35893–35898, 2015. [Doi:10.1039/C5RA01943E](https://doi.org/10.1039/C5RA01943E)

LI, H. et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. **Science**, v. 342, n. 6154, p. 95–98, 2013. [DOI: 10.1126/science.1236686](https://doi.org/10.1126/science.1236686)

LI, X. et al. Efficient CO₂ capture by functionalized graphene oxide nanosheets as fillers to fabricate multi-permselective mixed matrix membranes. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 7, p. 5528–5537, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00106>

MERKEL, T. C. et al. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1–2, p. 126–139, 1 set. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.041>

MOHAMMED, S. A. et al. CO₂/N₂ selectivity enhancement of PEBAX MH 1657/Aminated partially reduced graphene oxide mixed matrix composite membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 223, p. 142–153, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.061>

MOHSENPOUR, S. et al. PIM-1 Membranes Containing POSS - Graphene Oxide for CO₂ Separation. **Separation and Purification Technology**, v.13 p. 55517–55533, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121447>

NAEBE, M. et al. Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–7, 2014. [doi: 10.1038/srep04375](https://doi.org/10.1038/srep04375).

NAIR R.R , H.A. et al. Unimpeded permeation of water through Helium-leak-tight graphene-based membranes. **Science**, 335 (2012), pp. 442–444. [DOI: 10.1126/science.1211694](https://doi.org/10.1126/science.1211694)

O'HERN, S. C. et al. Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes. **Nano Letters**, v. 14, n. 3, p. 1234–1241, 2014. <https://doi.org/10.1021/nl404118f>

QIU, L. et al. Controllable corrugation of chemically converted graphene sheets in water and potential application for nanofiltration. **Chemical Communications**, v. 47, n. 20, p. 5810–5812, 2011. [DOI:10.1039/c1cc10720h](https://doi.org/10.1039/c1cc10720h)

RAHMAN et al. Performance evaluation of graphene oxide (GO) nanocomposite membrane for hydrogen separation: Effect of dip coating soZeynalil concentration. **Separation and**

Purification Technology, v. 200, n. January, p. 169–176, 2018.
[DOI:10.1016/J.SEPPUR.2018.02.032](https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.02.032)

RAJA, I. S. et al. A critical review on genotoxicity potential of low dimensional nanomaterials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, n. October 2020, p. 124915, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124915>

RIBEIRO, S. R. F. L. et al. Enhanced hydrogen permeance through graphene oxide membrane deposited on asymmetric spinel hollow fiber substrate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 16, p. 9616–9626, 22 fev. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.049>

SCHNIEPP, H. C. et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 17, p. 8535–8539, 2006.
<https://doi.org/10.1021/jp060936f>

SHABAN, M.; ALI, S.; RABIA, M. Design and application of nanoporous graphene oxide film for CO₂, H₂, and C₂H₂ gases sensing. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 4510–4520, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.064>

SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. Graphene oxide synthesized by using modified Hummers approach. **Renew. Energy Environ. Eng.**, v. 2, 1 jan. 2014. <https://doi.org/10.1063/1.5032515>

SHAMAILA, S.; SAJJAD, A. K. L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, n. February, p. 458–477, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.109>

SHEN, J. et al. Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO₂ capture. **Chem Int**, Ed., 127, v. 54, p. 588–592, 2015.
[DOI:10.1002/ange.201409563](https://doi.org/10.1002/ange.201409563)

SHEN, J. et al. 2D nanosheets-based novel architectures: Synthesis, assembly and applications. **Nano Today**, v. 11, n. 4, p. 483–520, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.07.005>

SILVA, C. L. DE M. et al. Improved hydrogen permeation through thin Pd/Al₂O₃ composite membranes with graphene oxide as intermediate layer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 43, p. 22990–23005, 3 set. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.117>

SINGH, S. et al. Graphene - Based membranes for carbon dioxide separation. **Journal of CO₂ Utilization**, v 49, p. 101544-101565, 1 jul. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101544>

SMITH, A. T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31–47, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>

SREEDHAR, I. et al. Process and engineering trends in membrane-based carbon capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. January 2016, p. 659–684, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.025>

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.
<https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>

SUN, M.; LI, J. Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications. **Nano Today**, v. 20, p. 121–137, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.04.007>

TAKHT RAVANCHI, M.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v. 235, n. 1–3, p. 199–244, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.042>

TERRA, N. M. et al. Graphite coating on alumina substrate for the fabrication of hydrogen selective membranes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 3, p. 1534–1544, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.179>

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>

VIKRANT, K. et al. Nanomaterials as efficient platforms for sensing DNA. **Biomaterials**, v. 214, n. January, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.05.026>

WALL, M. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. **Thermo scientific**, p. 5, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.05.026Get>

WANG, S. et al. A highly permeable graphene oxide membrane with fast and selective transport nanochannels for efficient carbon capture. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 10, p. 3107–3112, 2016. [DOI:10.1039/C6EE01984F](https://doi.org/10.1039/C6EE01984F)

WANG, X. et al. Fast and facile microwave-assisted synthesis of graphene oxide nanosheets. **RSC Advances**, v. 4, n. 104, p. 60102–60105, 2014. [DOI:10.1039/C4RA12022A](https://doi.org/10.1039/C4RA12022A)

WANI, A. A. et al. Graphene-supported organic-inorganic layered double hydroxides and their environmental applications: A review. **Journal of Cleaner Production**, p. 122980, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122980>

WILLIAM S. HUMMERS, R. E. O. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339–1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

XIN, Q. et al. Interface engineering of mixed matrix membrane via CO₂-philic polymer brush functionalized graphene oxide nanosheets for efficient gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 586, n. January, p. 23–33, 2019. [DOI:10.1016/j.memsci.2019.05.050](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.050)

XU, K. et al. Atomic-scale investigations of enhanced hydrogen separation performance from doping boron and nitrogen in graphdiyne membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28893–28902, 30 out. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.174>

YADAV, N.; LOCHAB, B. A comparative study of graphene oxide: Hummers, intermediate and improved method. **FlatChem**, v. 13, n. February, p. 40–49, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2019.02.001>

YIJIA, S. Enhanced Performance of a Novel Polyvinyl Amine/Chitosan/Graphene Oxide Mixed Matrix Membrane for CO₂ Capture, **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 8, p. 1819–1829, 2015. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00409>

YOO, B. M. et al. Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 16, p. 39–47, 1 maio 2017. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.04.004>

ZEYNALI, R. et al. Performance evaluation of graphene oxide (GO) nanocomposite membrane for hydrogen separation: Effect of dip coating sol concentration. **Separation and Purification Technology**, v. 200, n. February, p. 169–176, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.032>

ZEYNALI, R. et al. Experimental evaluation of graphene oxide/TiO₂-alumina nanocomposite membranes performance for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 12, p. 7479–7487, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.225>

ZHOU, F. et al. Ultrathin, ethylenediamine-functionalized graphene oxide membranes on hollow fibers for CO₂ capture. **Journal of Membrane Science**, v. 573, n. December 2018, p. 184–191, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.080>

ZHOU, Y. et al. Graphene oxide-modified g-C₃N₄ nanosheet membranes for efficient hydrogen purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, p. 129574, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129574>

ZHU, J. et al. Facile hydrogen/nitrogen separation through graphene oxide membranes supported on YSZ ceramic hollow fibers. **Journal of Membrane Science**, v. 535, p. 143–150, 1 ago. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.032>