UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física

PROJETO DE PESQUISA

Síntese e aplicação de nanomateriais de grafeno em membranas para descontaminação/dessalinização de água

COORDENADOR:

Marcos Gomes Ghislandi

Dezembro de 2021

Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho - UACSA
Rua Cento e Sessenta e Três, 300 – Garapu
54518-430 Cabo de Santo Agostinho/PE
www.ppengfis.ufrpe.br

I- IDENTIFICAÇÃO DO PROJETO

1- Título	
Síntese e aplicação de nanomateriais de grafeno em membranas para descontaminação/dessalinização de água	
2- Vigência	
Início previsto (mês/ano):	01/2022
Término previsto (mês/ano):	01/2026
3- Classificação da área do projeto (classificação definida pelo CNPq)	
Nome da área :	Engenharias
Número do código:	3.00.00.00-9
Nome da sub-área :	Engenharia de Materiais e Metalúrgica
Número do código:	3.03.00.00-2
Nome da especialidade:	Materiais não Metálicos (Carbonáceos)
Número do código:	3.03.05.00-4 (3.03.05.02-0)
4- Linhas de pesquisa do PPENGFIS contempladas no projeto	
☒	Materiais Nanoestruturados
☒	Materiais para aplicações ambientais, energéticas e industriais
☐	Metrologia e Instrumentação
☐	Espectroscopia coerente e óptica não linear
☐	Controle e dinâmica não linear
5- Palavras-chaves (máximo 5 palavras)	
• Nanotecnologia	• Tratamento de efluentes
• Dessalinização	•
• Caracterização de Materiais	

Cabo de Santo Agostinho, 1 de fevereiro de 2022

Coordenador: Marcos Gomes Ghislandi
(SIAPE: 2144771)

6- Participantes docentes:

Nome:	Marcos Gomes Ghislandi
CPF:	03820104933
E-mail:	marcos.ghislandi@ufrpe.br
Bolsista do CNPq:	◉ NÃO ○ SIM Se sim, qual nível?:
Função:	Coordenador ☒ Colaborador ☐

Nome:	Ana Cláudia Vaz de Araújo
CPF:	83415742415
E-mail:	claudia.vaz@ufrpe.br
Bolsista do CNPq:	◉ NÃO ○ SIM Se sim, qual nível?:
Função:	Coordenador ☐ Colaborador ☒

Nome:	Vinícius Dantas de Araújo
CPF:	32864249863
E-mail:	vinicius.dantas@ufrpe.br
Bolsista do CNPq:	◉ NÃO ○ SIM Se sim, qual nível?:
Função:	Coordenador ☐ Colaborador ☒

Nome:	Ramón Raudel Peña Garcia
CPF:	70460871480
E-mail:	ramon.raudel@ufrpe.br
Bolsista do CNPq:	○ NÃO ◉ SIM Se sim, qual nível?: 2
Função:	Coordenador ☐ Colaborador ☒

II- DETALHAMENTO DO PROJETO

1. Resumo

Todos os dias podemos ver notícias de regiões do Estado de Pernambuco que enfrentam situações de seca, que se prolongam normalmente por vários anos. A seca se concentra em uma área conhecida como Polígono das Secas, caracterizada pelo clima semiárido, chuva irregular e por um amplo quadro de subdesenvolvimento socioeconômico. Nesta região, grande parte dos poços artesianos existentes possuem água salobra, imprópria para consumo. O diagnóstico socioambiental já vem sendo desenvolvido pelo programa Água Doce, do Ministério do Meio Ambiente. A necessidade premente de água potável nestas zonas, e as dificuldades associadas à minimização dos custos das soluções tecnológicas necessárias, tornam a dessalinização/descontaminação da água num objetivo para o qual urge uma solução eficaz.

As indústrias têxteis, com várias tinturarias, em torno de Toritama-PE formam uma zona fortemente habitada e industrializada. Todas se caracterizam pela necessidade de utilização de grandes quantidades de água e corantes. Se faz necessário estudos sobre o processo de síntese de nanoestruturas eficientes, como membranas, que possam remediar o impacto causado pelo lançamento de corantes industriais em efluentes e rios da região, contaminando os recursos hídricos locais.

A proposta busca investigar métodos de obtenção de óxido de grafeno (OG), de forma controlada, e comparar seu comportamento para a fabricação de membranas de matriz mista, a serem utilizadas para purificação de água salobra ou contaminada com corantes. Propomos uma nova tecnologia, visando uma melhoria significativa no processo de descontaminação/dessalinização, alternativa/complementar as já existentes e aplicadas no Estado. O resultado maior do projeto será uma nova classe de membranas (nanocompósitos) multifuncionais contendo folhas individuais de óxido de grafeno e matriz polimérica. Nanoestruturas de grafeno apresentam propriedades atraentes, além de serem facilmente produzidas em massa, devem se tornar disponíveis a custos muito mais baixos e em quantidades maiores que as disponíveis atualmente. Tal projeto busca viabilizar a solução de um problema ambiental e ainda agregar valor ao processo. Com isso, contribuiremos com a geração de processos baseados em tecnologias limpas e contribuindo para a dessalinização e descontaminação de mananciais aquíferos do Estado de Pernambuco.

2. Introdução

A água cobre ¾ da superfície do planeta Terra. Apesar disso, 97% de toda essa água é salgada, imprópria para ser consumida (Aito, 2017). Para agravar o problema, o homem, pela sua ânsia em melhorar as suas condições de vida, teima em poluir o ambiente. O resultado é, em primeira instância, a diminuição das fontes de água potável. Todos os dias podemos ver notícias de regiões do Estado de Pernambuco que enfrentam situações de seca, que se prolongam normalmente por vários anos. A necessidade premente de água potável nestas zonas, e as dificuldades associadas à minimização dos custos das soluções tecnológicas necessárias, tornam a dessalinização/descontaminação da água num objetivo para o qual urge uma solução eficaz.

O grafeno, uma camada densamente povoada por átomos de carbono entrelaçados numa estrutura bi-dimensional, tem atraído grande interesse desde sua descoberta, em 2004 (Geim e Novoselov, 2007). Devido a suas propriedades únicas, tais como área superficial e condutividade elétrica extremamente elevada, além de altíssima resistência mecânica (Frank et al., 2007), o grafeno tem sido amplamente aplicado na síntese de nanocompósitos (Kim et al., 2010; Tkalya et al., 2010). Nos últimos anos, têm-se estudado várias rotas sintéticas para a produção de grafeno, incluindo métodos de redução química a partir

do grafite esfoliado em óxido de grafeno (OG) (Stankovich et al., 2007; Li et al., 2008). A conversão química a partir do grafite é atraente devido ao seu baixo custo e grande escalabilidade. Folhas de OG podem ser produzidas tratando-se grafite com oxidantes fortes (Hummers e Offeman, 1958). Devido à presença de ácido carboxílico, grupos fenólicos e hidroxila, folhas de OG são fortemente hidrofílicas e podem ser prontamente dispersas e esfoliadas em água, resultando em praticamente 100% de folhas individuais de OG (Stankovich et al., 2007). Estes nanomateriais de carbono permitem também ligação fácil a várias moléculas, incluindo metais, corantes etc, com ou sem agentes de acoplamento (Carvallho et al., 2016).

Recentemente, alguns estudos mostram a utilização direta de OG como membrana de filtração (Joshi et al., 2015) ou como substrato sólido para fabricação de membranas de matriz mista (MMM) (Ganesh et al., 2013; Feng et al., 2017). MMM é definida como uma classe de membrana compósita onde um ou mais aditivos inorgânicos são dispersos em matriz polimérica (Mukherjee et al., 2016). A MMM impregnada com GO tem as seguintes vantagens: (i) não lixiviação de nanopartículas GO; (ii) a membrana pode ser facilmente regenerada e (iii) como a quantidade requerida de GO é menor, o processo será rentável. A adição de aditivos inorgânicos oferece várias vantagens, como maior capacidade de adsorção e carga superficial (Abdullah et al., 2016). Assim, a capacidade de adsorção específica de solutos menores direcionados por aditivo inorgânico é conseguida em MMM juntamente com a filtração de solutos maiores por matriz polimérica, alargando assim a sua aplicabilidade. A seleção de nanopartículas de GO como um aditivo inorgânico numa matriz polimérica pode ter um enorme potencial para a remoção, por exemplo, de corantes têxteis presentes em efluentes industriais (Carvallho et al., 2016). Espera-se também que uma membrana de matriz mista (MMM) de grau de ultrafiltração (UF) possa oferecer uma alternativa atraente para dessalinização (Ganesh et al., 2013).

O projeto de pesquisa propõe alternativa tecnológica, recorrendo a processamentos de adsorção/filtração, capaz de garantir controle, mitigação ou eliminação de sais e contaminantes presentes em aquíferos ou efluentes. Óxido de grafeno (OG) e grafeno podem ser obtidos a partir de grafite barato, através de um tratamento químico simples, com prospecção de custo menor se comparado a outros materiais nanoestruturados, como carvão ativado e nanotubos de carbono. Diferentes tipos de óxidos de grafeno serão sintetizados e utilizados na fabricação de membranas de matriz mista, visando a purificação de água salobra, ou descontaminação de efluentes que contém corantes industriais, em condições de serem (re-) utilizadas para consumo.

3. Objetivos

Geral:

O presente trabalho tem como objetivo testar e propor materiais de baixo-custo de matriz essencialmente orgânica, facilmente disponíveis, como adsorventes de corantes têxteis e membranas dessalinizadoras. Desta forma, propõe-se investigar métodos de obtenção de grafeno e comparar seu comportamento na adsorção de corantes através de ligações fracas (hidrofóbicas eletrostáticas). Com isso, contribuiremos com a geração de processos baseados em tecnologias limpas e para a remediação do lançamento de efluentes carregados de compostos orgânicos nocivos ao meio ambiente.

Específicos:

- Sintetizar nanofolhas de óxido de grafeno a partir do grafite através do método de Hummers modificado;

- Caracterizar, através de técnicas de espectroscopia e microscopia disponíveis, o óxido de grafeno sintetizado;

- Otimização de fabricação de óxido de grafeno para fabricação de membranas de matriz mista, utilizadas para purificação de água salobra ou contaminada com corantes.

- Caracterizar, através de técnicas de espectroscopia e microscopia disponíveis, as membranas de matriz mista produzidas.

4. Metodologia

I. Obtenção e caracterização do óxido de grafeno (OG)

O grafeno será obtido através de preparação inicial de óxido de grafeno (OG) a partir de pó de grafite usando-se o método Hummers modificado (Hummers e Offeman, 1958). É importante salientar que a produção das folhas de óxido de grafeno será otimizada experimentalmente. Folhas de grafeno produzidas por outros métodos estão sendo atualmente produzidas em larga escala e estão disponíveis comercialmente. Este material será comprado e utilizado para comparações ou aplicações em reatores em larga escala.

Indicadores de desempenho:

Testes de solubilidade e análise de UV-vis serão utilizados para controle qualitativo do nível de oxidação do grafeno em solução aquosa. Análise elementar pode revelar a quantidade de oxigênio remanescente, indicando quantitativamente o grau oxidação do grafeno. Espectroscopia de raios-X é outra técnica que pode determinar o grau de cristalinidade do grafite precursor e do óxido produzido.

Microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), e microscopia eletrônica de transmissão (MET), além de espectroscopia Raman, são técnicas apropriadas para caracterizar folhas de grafeno. AFM aparece como uma poderosa ferramenta para caracterização dimensional inicial do grafeno produzido. As dimensões laterais e número de camadas de grafeno também podem ser investigados através do MET, com resolução espacial atômica. A espectroscopia de Raman é outra técnica adequada não só para a determinação do número de camadas, mas também para detectar a presença de defeitos estruturais, sendo importante, inicialmente, na determinação da "qualidade" do grafeno esfoliado.

II. Fabricação de membranas de matriz mista (MMM)

Utilizando o óxido de grafeno sintetizado, serão preparados um membranas de matriz mista, tendo como matriz o polímero polissulfona ou poliamida. O método utilizado para formação dessa membrana nanocompósita será por meio de intercalações de soluções, onde o óxido de grafeno será disperso, por ultrassom, em solvente adequado, e posteriormente o polímero, será adicionado ao sistema. A mistura será agitada mecanicamente visando uma melhor dispersão, e o sistema será submetido a temperatura para evaporação do solvente.

Serão preparadas membranas poliméricas contendo determinadas frações mássicas de óxido grafeno produzidos em laboratório. As MMM de óxido de grafeno serão testadas quanto a capacidade de remoção de corantes e sal (NaCl) de soluções aquosas.

Indicadores de desempenho:

As MMM serão sistematicamente caracterizadas em termos de porosidade, permeabilidade, tamanho médio dos poros, distribuição do tamanho dos poros, ângulo de contato, potencial zeta e resistência mecânica. A morfologia superficial e a rugosidade serão estudadas através de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM). A interação dos grupos funcionais oxigenados do oxido de grafeno e dos polímeros da matriz serão capturados através de espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR). A eficiência de remoção corantes e sais sob várias

condições operacionais, por exemplo, taxa de fluxo cruzado (CFR) e pH da solução, será quantificada. Além disso, a membrana será testada para filtração de longa duração de soluções contendo NaCl e corante.

5. Resultados esperados

O resultado maior do projeto será uma nova classe de membranas (nanocompósitos) multi-funcionais contendo folhas individuais de óxido de grafeno e matriz polimérica. Nanoestruturas de grafeno apresentam propriedades atraentes, além de serem facilmente produzidas em massa, devem se tornar disponíveis a custos muito mais baixos e em quantidades maiores que as disponíveis atualmente.

I. Impacto científico e tecnológico:

-Capacitar o estudante para a investigação científica e contribuir na estruturação da pesquisa científica da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, em específico no Grupo de Nanotecnologia Aplicada e Ambiental (NanoA).

-Possibilidade de transferência de tecnologia ao permitir que haja intercâmbios com centros de pesquisas e instituições, registro de patente, planejamento de protótipo para produção em escala piloto e desenvolvimento de produtos com efetiva aplicação tecnológica para empresas da área.

-Artigos para publicações em periódicos nacionais e internacionais relevantes, e trabalhos para apresentação e publicação em eventos regional, nacional e/ou internacional de grande impacto na área.

-Desenvolver ciência aplicada em áreas estratégicas do estado de Pernambuco.

-Fortalecer a interação científica e tecnológica entre a Universidade Federal Rural de Pernambuco e as indústrias do Arranjo Produtivo Local (APL) de Confecções do Agreste de Pernambuco.

II. Contribuição ao desenvolvimento econômico e social de Pernambuco:

O Arranjo Produtivo Local (APL) de Confecções do Agreste de Pernambuco é formado pelos municípios de Santa Cruz do Capibaribe, Toritama, Caruaru e outros do entorno com menor representatividade. Atrelado a esse setor, têm-se as indústrias de beneficiamento têxtil, as quais são as lavanderias industriais, isto é, as lavanderias de jeans. Dessa maneira, se faz necessário estudos sobre o processo de síntese de nanoestruturas eficientes, como membranas, que possam remediar o impacto causado pelo lançamento de corantes industriais em efluentes e rios da região, contaminando os recursos hídricos locais.

Um grande exemplo de região com necessidade de abastecimento de água potável é o Nordeste brasileiro, e especificamente, o sertão pernambucano. A seca, que é bastante presente nessa região, se concentra em uma área conhecida como Polígono das Secas, caracterizada pelo clima semiárido, chuva irregular e por um amplo quadro de subdesenvolvimento socioeconômico. Nesta região, grande parte dos poços artesianos existentes possuem água salobra, imprópria para consumo. Propomos uma nova tecnologia, visando uma melhoria significativa no processo de dessalinização, alternativa/complementar a duas já existentes e aplicadas no Estado: a osmose reversa e a destilação. A partir das tecnologias consolidadas, a escolha do processo se dará, basicamente, através de um estudo de viabilidade econômica.

6. Cronograma de atividades

Semestre / Atividade	1	2	3	4	5	6	7	8
I	x	x						
II	x	x	x					
III		x	x					
IV			x	x	x			
V			x	x	x	x		
VI				x	x	x		
VII						x	x	x
VIII							x	x

Atividade I	Revisão Bibliográfica
Atividade II	Obtenção e caracterização de grafite e grafeno
Atividade III	Oxidação controlada de grafite para obtenção de óxido de grafeno
Atividade IV	Caracterização química e morfológica do grafeno obtido
Atividade V	Fabricação de MMM com proporções de óxido de grafeno e polímero, e testes de purificação e descontaminação de água
Atividade VI	Caracterização química e morfológica dos MMM obtidos
Atividade VII	Estudos experimentais recorrentes
Atividade VIII	Relatórios

7. Apoio financeiro e/ou institucional

Esta proposta tem o aporte financeiro do seguinte projeto de pesquisa:

- Projeto FACEPE Primeiros Projetos APQ-0443-3.03/14 (valor total de R$ 55.000,00).

Está aprovada a compra de matéria-prima (nanofolhas de grafeno) disponível comercialmente, a compra de reagentes de alta pureza para dispersão das nanopartículas, material de reposição, vidraria e todo material de laboratório necessário para obtenção e preparação das nanopartículas e para sua preparação para caracterizações estrutural, morfológica, óptica e catalítica.

8. Referências

ABDULLAH, N. et al. Polysulfone/hydrous ferric oxide ultrafiltration mixed matrix membrane: Preparation, characterization and its adsorptive removal of lead (II) from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, v. 289, p. 28-37, 4/1/ 2016. ISSN 1385-8947.

AITO, C. J. Planeta água morrendo de sede: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos. Edipucrs, 2017. ISBN 9788574306612.

CARVALLHO, M. N. et al. Dye removal from textile industrial effluents by adsorption on exfoliated graphite nanoplatelets: kinetic and equilibrium studies. Water Science and Technology, v. 73, n. 9, p. 2189-2198, 2016.

FENG, B.; XU, K.; HUANG, A. Synthesis of graphene oxide/polyimide mixed matrix membranes for desalination. RSC Advances, v. 7, n. 4, p. 2211-2217, 2017.

FRANK, I. W. et al. Mechanical properties of suspended graphene sheets. Journal of Vacuum Science & Technology B, v. 25, n. 6, p. 2558-2561, Nov 2007. ISSN 1071-1023.

GANESH, B. M.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F. Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. Desalination, v. 313, p. 199-207, 2013/03/15/ 2013. ISSN 0011-9164.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. Nature Materials, v. 6, n. 3, p. 183-191, Mar 2007. ISSN 1476-1122.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958 1958. ISSN 0002-7863.

JOSHI, R. K. et al. Graphene oxide: the new membrane material. Applied Materials Today, v. 1, n. 1, p. 1-12, 2015/11/01/ 2015. ISSN 2352-9407.

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polymer Nanocomposites. Macromolecules, v. 43, n. 16, p. 6515-6530, Aug 24, 2010. ISSN 0024-9297.

LI, D. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. Nature Nanotechnology, v. 3, n. 2, p. 101-105, Feb 2008. ISSN 1748-3387.

MUKHERJEE, R.; BHUNIA, P.; DE, S. Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane. Chemical Engineering Journal, v. 292, p. 284-297, 5/15/ 2016. ISSN 1385-8947.

STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, Jun 2007. ISSN 0008-6223.

TKALYA, E. et al. Latex-based concept for the preparation of graphene-based polymer nanocomposites. Journal of Materials Chemistry, v. 20, n. 15, p. 3035-3039, 2010 2010. ISSN 0959-9428.