

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO E DO PRÉ-TRATAMENTO COM DOPAMINA EM FIBRAS OCAS DE ALUMINA REVESTIDAS COM MEMBRANAS DE ÓXIDO DE GRAFENO

ALINE M. J. M. CARDOSO ^{1*}, MIRIA H. M. REIS ¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química
*e-mail: alinemariammc@ufu.br

RESUMO – A formação de uma membrana compósita com estrutura íntegra sobre o substrato e seletividade desejada representa ainda um desafio. Diante disso, fibras ocas de alumina foram produzidas pelo método de inversão de fases seguido de sinterização a 1400°C a fim de serem utilizadas como substratos para a avaliação da deposição de membranas de óxido de grafeno (OG) em diferentes condições. Utilizou-se suspensão de OG nas concentrações de 0,025 e 0,05 g/L para deposição via imersão assistida a vácuo sobre o substrato com e sem camada intermediária de cloridrato de dopamina. As análises das microscopias de força atômica, mostraram que a rugosidade do substrato foi diminuída em aproximadamente 52% a partir do pré-tratamento com dopamina e do revestimento com a solução de óxido de grafeno na concentração de 0,050 g/L. Sobre os substratos pré-tratados com dopamina foi possível formar finos filmes OG, com espessuras de $0,730 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e $0,901 \pm 0,2 \mu\text{m}$, a partir de suspensões de OG nas concentrações de 0,025 e 0,050 g/L, respectivamente. Assim, conclui-se que as fibras ocas de alumina são substratos promissores para produção de membranas compósitas de OG, sendo o pré-tratamento com dopamina fundamental para a formação de filmes de óxido de grafeno.

INTRODUÇÃO

O óxido de grafeno (OG) é um nanomaterial proveniente do grafite, à base de carbono, com propriedades singulares devido aos seus numerosos grupos funcionais contendo oxigênio. Tais grupos (hidroxila, epóxi, carboxila, carbonila) conferem a esse promissor material a característica hidrofílica e estabilidade em água e em solventes orgânicos, podendo ser obtido dele folhas empilhadas, formando membranas seletivas (Osuna *et al.*, 2019).

De acordo com Terence e Carrió (2018), a obtenção do óxido de grafeno é datada desde 1859, a partir da investigação da oxidação do grafite pelo químico B. C. Brodie e, ao longo dos anos, essa síntese foi sendo modificada a fim de simplificar a reação de interesse. Kong *et al.* (2020) utilizaram o método de Hummers

modificado empregando grafite pré-oxidado, H₂SO₄, K₂S₂O₈, P₂O₅, água, H₂O₂ e HCl. A dispersão de OG obtida foi filtrada à vácuo sob uma membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) a fim de recobri-la. Ribeiro *et al.* (2022) também utilizaram o método de Hummers modificado para sintetizar o OG a fim de depositá-lo em fibra oca de espinélio. Nessa síntese foram utilizados como reagentes: grafite em pó, H₂SO₄, NaNO₃, KMnO₄, água, H₂O₂ e HCl em diferentes estágios. Um possível mecanismo de reação de formação do OG é representado na Figura 1 (Almeida, 2021).

A utilização de membranas de óxido de grafeno autodepositadas é limitada devido à elevada espessura da membrana para atingir a resistência mecânica desejada o que pode acarretar em um alto custo e baixa permeabilidade. Nesse contexto, as fibras ocas cerâmicas tornam-se substratos interessantes

para a deposição das membranas de óxido de grafeno. Esses substratos também possuem vantagens únicas, apresentando alta área de contato, facilidade de manuseio e resistência a condições adversas do meio como altas pressões e temperaturas (Sousa *et al.*, 2022; Wan *et al.*, 2017).

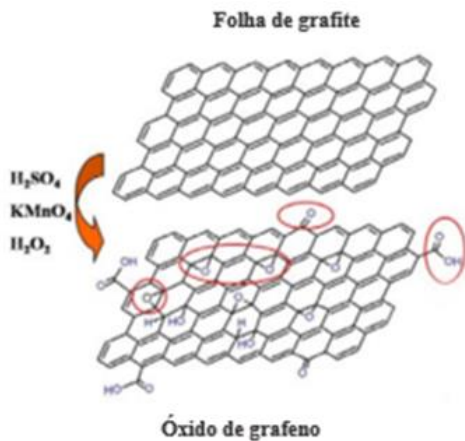


Figura 1: Possível mecanismo de reação de formação de OG pelo método de Hummers

Fibras ocas cerâmicas de alumina foram fabricadas utilizando-se da técnica de inversão de fases seguida de sinterização no trabalho de Terra *et al.* (2018). A suspensão cerâmica formada por Arlacel, dimetilsulfóxido (DMSO), pó de alumina e polietersulfona (PES) formou fibras ocas para serem aplicadas ao sistema de permeação de hidrogênio. Sousa *et al.* (2022) produziram fibras ocas a partir de uma solução cerâmica contendo alumina, N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), Arlacel P135 e PES para aplicação em um sistema de degradação fotocatalítica de azul de metileno. Aba *et al.* (2015) produziram dois tipos de fibras ocas cerâmicas, sendo uma de alumina e a outra de zircônia estabilizada com ítria, também pelos processos de inversão de fases e sinterização. Ambas as fibras serviram como substrato para a membrana de OG, que as recobriu por meio da imersão das fibras em solução de OG e deposição à vácuo. Esse sistema composto foi utilizado em diferentes filtrações de líquidos.

A membrana de óxido de grafeno pode sofrer descamação devido à característica hidrofílica das nanofolhas do material e um dos desafios encontrados na deposição da membrana de óxido de grafeno sob a fibra oca de alumina é a rugosidade do substrato, levando

à maior desordem na deposição das nanofolhas. Li *et al.* (2018) contornaram esse processo utilizando dopamina no substrato, a fim de evitar que as lâminas de OG se soltassem do suporte.

Diante disso, esse estudo propõe a avaliação da influência da concentração de óxido de grafeno (0,025 e 0,050 g/L) e do pré-tratamento com dopamina em fibras ocas de alumina revestidas com membranas de óxido de grafeno. As fibras ocas de alumina foram obtidas através dos processos de inversão de fase e sinterização. Em seguida, parte desses substratos foi pré-tratada com dopamina. O óxido de grafeno foi produzido a partir do método Hummers modificado e as membranas foram depositadas sobre as fibras ocas de alumina por meio de imersão à vácuo. Adicionalmente, fez-se as análises de rugosidade e qualidade da deposição das membranas com o auxílio das técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

MATERIAIS E MÉTODOS

Material

Óxido de alumínio (alumina, 1,4 μm , 99,94%, área superficial 3,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, Almatiss), Dimetilsulfóxido (PA, ACS, Êxodo Científica), Polivinilpirrolidona (Sigma Aldrich), Polietersulfona (Veradel 3600P, Solvay) e Álcool etílico (99%, Synth) foram utilizados para a fabricação da fibra oca de alumina. A solução concentrada de OG foi cedida pelo grupo de pesquisa do Núcleo de Processos Tecnológicos da Universidade Federal de Uberlândia. Conforme reportado em Ferreira *et al.* (2022), a suspensão de OG foi produzida pelo método de Hummers modificado utilizando os seguintes reagentes: pó de grafite (10,6 mm, 99,92 m/m%, Nacional Grafite), ácido sulfúrico (98%, Dinâmica Química), nitrato de sódio (85%, Dinâmica Química), permanganato de potássio (PA, Vetec), ácido clorídrico (98%, Vetec) e peróxido de hidrogênio (30%, Vetec) para sua síntese. Para a solução de dopamina foram utilizados cloridrato de dopamina (Sigma Aldrich), Tris(hidroximetil)-aminometano (PA, Dinâmica Química) e ácido clorídrico (98%, Êxodo Científica).

Fabricação da fibra oca de alumina

A fibra oca cerâmica foi produzida pelo método de inversão de fase seguida pelo processo de sinterização à 1400 °C. A composição percentual da massa cerâmica seguiu o descrito no trabalho de Ferreira (2018), como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Composição percentual da massa cerâmica da fibra oca de alumina

Material	Composição percentual em peso
Alumina	60
DMSO	33,6
PES	6
PVP	0,4

O processo de fabricação da fibra oca cerâmica seguiu conforme Bessa *et al.* (2022) descreveram, iniciando-se com a dissolução com agitação magnética (IKA, RH basic 2) do dispersante PVP no solvente DMSO. À essa mistura foi adicionada, aos poucos, a alumina sem cessar a agitação. Essa suspensão cerâmica foi colocada em um moinho de bolas por 48 h seguida da adição do polímero (PES) e novamente submetida ao moinho de bolas por 48 h. Ao fim desse processo, a massa cerâmica foi desgaseificada em um módulo com bomba à vácuo (Prismatec, I22-BCP) para posterior extrusão na bomba de seringa contendo duas seringas e uma fieira com diâmetro externo de 3 mm e diâmetro interno de 1,2 mm (Harvard Apparatus, PHD Ultra). O coagulante interno usado na extrusão foi composto por 70% (m/m) de DMSO e 30% (m/m) de álcool etílico. Os fluxos de coagulante interno e da massa de suspensão cerâmica contidos em cada uma das seringas foram de 15 mL min⁻¹ e 10 mL min⁻¹, respectivamente. Água foi utilizada como coagulante externo, contida em um banho rente à ponta da fieira (distância do airgap \cong 0 cm). O processo de inversão de fases deu-se pela imersão dos tubos formados nesse banho de água por 24 h. Após esse período, os tubos formados foram dispostos esticados sobre um plano à temperatura ambiente para secarem

retilíneos. Por fim, a sinterização ocorreu em forno tubular de alta temperatura (Carbolite, TZF 16/610) à 1400°C sob a seguinte rampa de temperaturas: inicialmente houve um incremento de 2 °C min⁻¹ até 300 °C, seguido pelo incremento de 1 °C min⁻¹ até 600 °C, permanecendo nessa temperatura por 60 min. A temperatura de 1400 °C foi alcançada com o incremento de 5 °C min⁻¹ e mantida por 5 h. Após alcançar tal condição, abaixou-se a temperatura para 30 °C à 3 °C min⁻¹ retirando-se, por fim, as fibras ocas de alumina do forno. A Figura 2 mostra o esquema simplificado do processo descrito acima.

Pré-tratamento da fibra oca de alumina com dopamina

A solução de dopamina utilizada para o pré-tratamento da fibra oca de alumina foi sintetizada de acordo com o descrito por Li *et al.* (2018), solubilizando o cloridrato de dopamina na solução de tris-buffer (0,01 M, pH = 8,5) sob a concentração de 0,01 mol/L. As fibras ocas de alumina foram imersas nessa solução por 4 h e, após esse período, as superfícies foram rinsadas com água ultrapura para remover o excesso de dopamina não aderida.



Figura 2: Esquema simplificado do processo de fabricação da fibra oca de alumina

Preparo das soluções de OG

Foram preparadas duas soluções de OG, nas concentrações de 0,025 mg/mL e 0,050 mg/mL. Inicialmente, a solução estoque de OG foi colocada em banho ultrassônico para melhor dispersão das folhas do nanomaterial. Essa etapa foi seguida da diluição da solução para as duas concentrações de interesse e as soluções produzidas foram centrifugadas, tendo sido o corpo de fundo descartado e utilizado somente o sobrenadante para a etapa subsequente.

Deposições das membranas de OG nas fibras ocas de alumina

A etapa de deposição das membranas de OG foi realizada baseada no trabalho de Ribeiro *et al.* (2022). As fibras ocas de alumina tiveram uma das pontas vedadas para que a deposição das membranas de OG fosse apenas na superfície externa do substrato. A deposição à vácuo ocorreu em um módulo montado com a bomba à vácuo (Primatec, I22-BCP), um béquer contendo cada solução de interesse, um kitasato e mangueiras plásticas, conforme ilustrado na Figura 3. Inicialmente houve a sucção da solução de OG por 10 min sob vácuo de -50 mmHg, seguida da exposição da fibra no ar, também sob vácuo, por 1 min. Após essa etapa, as fibras recobertas foram colocadas na estufa (Biomatic) por 5 min à 50 °C.

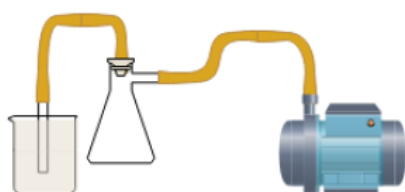


Figura 3: Montagem do sistema de deposição das membranas de OG sobre as fibras ocas de alumina

Caracterizações

Análises morfológicas das membranas de óxido de grafeno e da fibra oca de alumina produzidas foram feitas utilizando o microscópio de força atômica (AFM, Shimatzu SPM 9600) para avaliar a rugosidade da superfície externa do substrato e das membranas. As medidas das rugosidades foram feitas com o auxílio do *software Gwyddion*. A

morfologia das membranas também foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Carl Zeiss EVO MA 10). As espessuras dos recobrimentos foram medidas através das imagens de MEV e utilizando o *software ImageJ*. Os resultados de rugosidade e espessura são apresentados como média e desvio padrão, obtidos através do *software Statistica*, sendo considerados pelo menos 5 pontos de medida para cada caracterização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fibras produzidas apresentaram diâmetros interno e externo de $2,1 \pm 0,1$ mm e $2,9 \pm 0,2$ mm, respectivamente. Como visto na Figura 4, ao longo da seção circular da fibra oca de alumina há uma distribuição assimétrica do tamanho dos poros, com a presença de microcanais em sua estrutura assim como apresentado por Bessa *et al.* (2022).

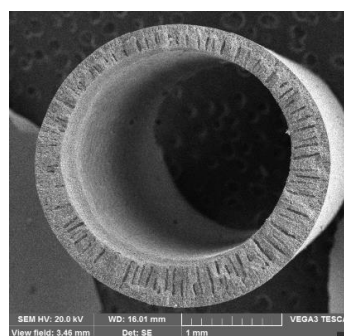


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura da seção circular da fibra oca de alumina

A partir das microscopias de força atômica (Figura 5) foi possível mensurar as rugosidades das superfícies. A fibra oca de alumina denominada branca apresentou a rugosidade de $122,5 \pm 5,6$ nm. O pré-tratamento com dopamina sobre o substrato resultou em uma leve diminuição da rugosidade, apresentando o valor de $118,6 \pm 10,7$ nm. Assim, maiores tempo de vácuo durante a deposição da camada de dopamina devem ainda ser avaliados a fim de atingir uma diminuição mais significativa da rugosidade do substrato. As fibras ocas de alumina sem o pré-tratamento com dopamina e revestidas com as soluções de OG de 0,025 mg/mL e 0,050 mg/mL apresentaram rugosidades de $78,9 \pm 7,2$ nm e $68,8 \pm 2,5$ nm, respectivamente.

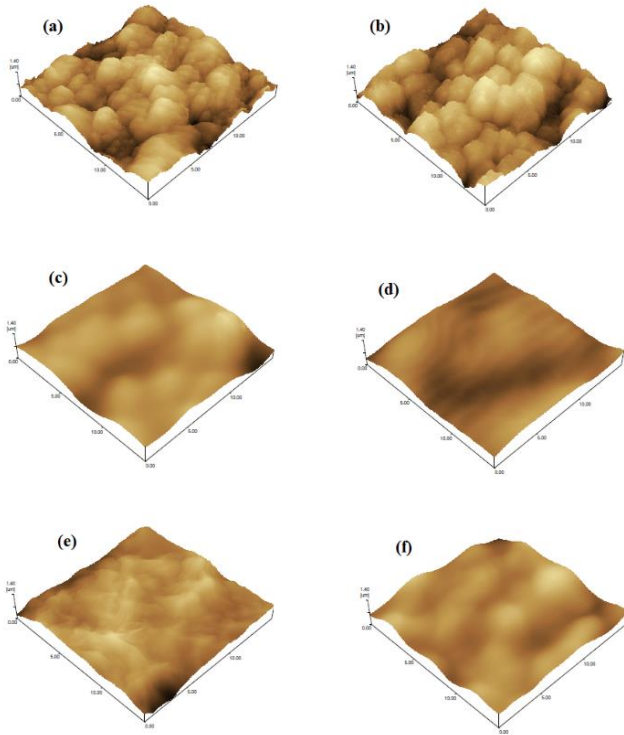


Figura 5: Microscopias de força atômica da superfície da fibra oca de alumina: (a) sem recobrimentos; (b) pré-tratada com dopamina; (c) revestida com solução de OG 0,025 mg/mL; (d) revestida com solução de OG 0,050 mg/mL; (e) pré-tratada com dopamina e revestida com solução de OG 0,025 mg/mL; (f) pré-tratada com dopamina e revestida com solução de OG 0,050 mg/mL

As microscopias de força atômica dos substratos pré-tratados com dopamina e revestidos com as soluções de OG de 0,025 mg/mL e 0,050 mg/mL resultaram nas medidas de rugosidade de $80,5 \pm 9,8$ nm e $59,2 \pm 1,1$ nm, respectivamente. Portanto, o aumento da concentração da suspensão de OG diminuiu significativamente a rugosidade da membrana formada, haja vista a formação de uma membrana mais densa e uniforme. O pré-tratamento com dopamina foi eficiente para diminuir a rugosidade da superfície externa da membrana de OG somente para deposições a partir de suspensões de óxido de grafeno em concentração de 0,05 g/L.

As microscopias obtidas no MEV (Figura 6) corroboraram com os resultados do AFM, demonstrando a suavização da superfície do substrato de alumina com o pré-tratamento de dopamina e o revestimento com a solução de OG na concentração de 0,050 mg/mL, tendo os

poros do substrato ficando menos aparentes com o pré-tratamento e a deposição de OG.

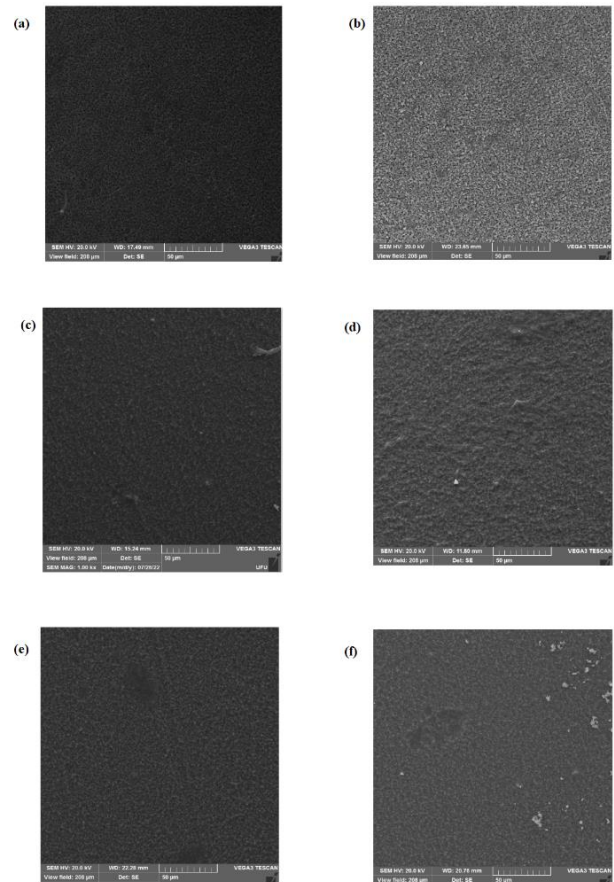


Figura 6: Microscopias eletrônicas de varredura da superfície da fibra oca de alumina: (a) sem recobrimentos; (b) pré-tratada com dopamina; (c) revestida com solução de OG 0,025 mg/mL; (d) revestida com solução de OG 0,050 mg/mL; (e) pré-tratada com dopamina e revestida com solução de OG 0,025 mg/mL; (f) pré-tratada com dopamina e revestida com solução de OG 0,050 mg/mL

Ao aplicar uma maior magnificação sobre as microscopias do MEV dos cortes transversais das fibras, pôde-se analisar a forma como os revestimentos se depositaram sobre os substratos. Nas fibras ocas de alumina sem pré-tratamento com dopamina percebeu-se que a solução de OG, nas diferentes concentrações, transpassou os poros, originando uma camada superior mais densa que o restante do substrato (Figuras 7c e 7d). Já nas fibras ocas de alumina pré-tratadas com dopamina e revestidas com OG, foi possível notar a formação de finos filmes sobre o substrato, com espessura de $0,730 \pm 0,2$ μ m quando utilizada a solução de

OG de 0,025 mg/mL e $0,901 \pm 0,2 \mu\text{m}$ para a solução mais concentrada, como visto nas Figuras 7e e 7f. Portanto, o pré-tratamento com dopamina foi eficiente para formação de uma camada fina e densa de OG sobre o substrato.

Ensaio futuros serão realizados a fim de verificar a permeabilidade e seletividade das membranas produzidas para compostos de interesse.

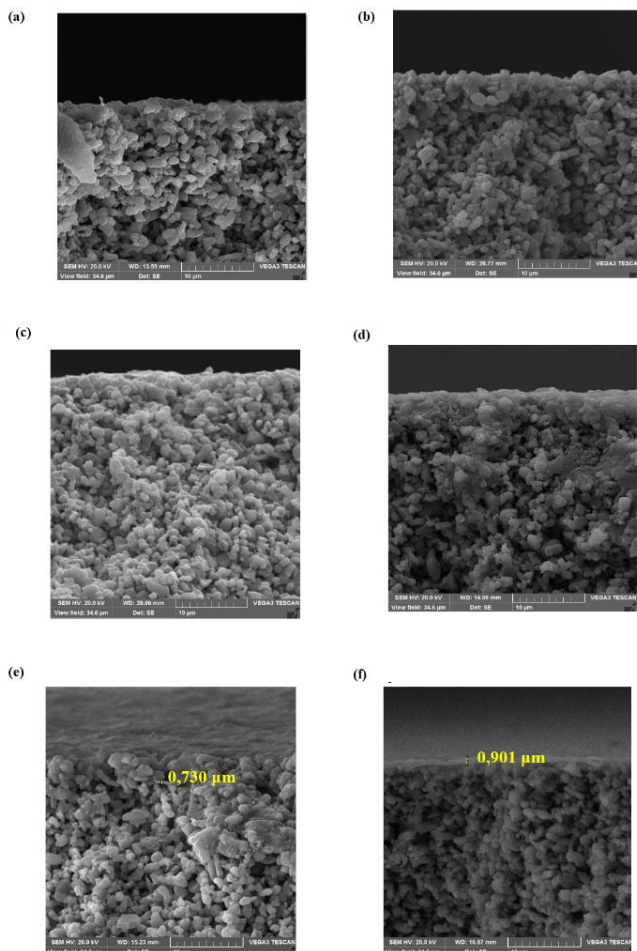


Figura 7: Microscopias eletrônicas de varredura do corte transversal da fibra oca de alumina: (a) branca; (b) pré-tratada com dopamina; (c) branca revestida com solução de OG 0,025 mg/mL; (d) branca revestida com solução de OG 0,050 mg/mL; (e) pré-tratada com dopamina e revestida com solução de OG 0,025 mg/mL; (f) pré-tratada com dopamina e revestida com solução de OG 0,050 mg/mL

CONCLUSÃO

As fibras ocas de alumina produzidas mostraram-se substratos interessantes ao estudo da influência da concentração de soluções de óxido de grafeno e do pré-tratamento com dopamina de modo que a partir da produção das diferentes amostras pôde-se perceber o comportamento da deposição das membranas de óxido de grafeno sobre o material cerâmico escolhido nesse trabalho. Além disso, percebeu-se a diminuição da rugosidade da superfície das fibras produzidas ao realizar o pré-tratamento com dopamina e a deposição da membrana de OG. Foi possível mensurar a espessura dos filmes formados sob as concentrações de 0,025 mg/mL e 0,050 mg/mL de OG nos substratos que foram previamente imersos em dopamina, sendo tais espessuras de $0,730 \pm 0,2 \mu\text{m}$ e $0,901 \pm 0,2 \mu\text{m}$, respectivamente. Como sugestão para trabalhos futuros está a aplicação dessas fibras ocas de alumina produzidas com diferentes tratamentos em sistemas de filtração de soluções aquosa a fim de verificar suas capacidades de retenção de solutos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). Os autores também agradecem aos técnicos dos laboratórios utilizados na Universidade Federal de Uberlândia.

REFERÊNCIAS

- ABA, N. F. D.; CHONG, J. Y.; WANG, B.; MATTEVI, C.; LI, K. (2015) Graphene oxide membranes on ceramic hollow fibers—Microstructural stability and nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science*, Vol 484, p. 87-94, Londres.
- ALMEIDA, R. P. (2021), Desenvolvimento de membranas poliméricas baseadas em materiais híbridos de oxido de grafeno e

- zeólita para tratamentos de águas. Dissertação de Mestrado, p.42, São Paulo.
- BESSA, L. P.; FERREIRA, E. P.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. (2022), Air-sintered silicon (Si)-bonded silicon carbide (SiC) hollow fiber membranes for oil/water separation. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 42, n. 2, p. 402-411, Uberlândia.
- FERREIRA, E. P. (2018), Produção de membranas cerâmicas do tipo fibra oca utilizando pentóxido de nióbio. Dissertação de Mestrado, Uberlândia.
- GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. (2015), Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*, Vol 153, p. 209-220, México.
- KONG, F.; LIU, Q.; DONG, L.; ZHANG, T.; WEI, Y.; CHEN, J.; WANG, Y.; GUO, C. (2020), Rejection of pharmaceuticals by graphene oxide membranes: role of crosslinker and rejection mechanism. *Journal of Membrane Science*, Vol 612, p. 118338, China.
- LI, B.; CUI, Y.; JAPIP, S.; THONG, Z.; CHUNG, T. (2018), Graphene oxide (GO) laminar membranes for concentrating pharmaceuticals and food additives in organic solvents. *Carbon*, Vol 130, p. 503-514, Singapura.
- OSUNA, E. R. S.; BELTRÁN, C. G. A.; BELTRÁN, A. C. (2019) Eliminación de fosfatos, mediante nanofiltración utilizando membranas de óxido de grafeno. *Ingenierías*, Vol 22, n° 82, pág. 48-60, Los Mochis - México.
- RIBEIRO, S. R. F. L.; BESSA, L. P.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. (2022), 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, Uberlândia.
- SOUSA, T. S.; FERREIRA, E. P.; VIEIRA, P. A.; REIS, M. H. M. (2022), Decoration of alumina hollow fibers with zinc oxide: improvement of the photocatalytic system for methylene blue degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-16, Uberlândia.
- TERENCE, M. C.; CARRIÓ, J. A. G. (2018), Obtenção de óxido de grafeno a partir de grafite nacional, São Paulo.
- TERRA, N. M.; BESSA, L. P.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. (2018), Graphite coating on alumina substrate for the fabrication of hydrogen selective membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 43, n. 3, p. 1534-1544, Uberlândia.
- WAN, C. F.; YANG, T.; LIPSCOMB, G. G.; STOOKEY, D. J.; CHUNG, T. (2017), Design and fabrication of hollow fiber membrane modules. *Journal of membrane science*, v. 538, p. 96-107, Singapura.