

NANOCOMPÓSITOS DE PVA RETICULADO / ÓXIDO DE GRAFENO PARA FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS DESSALINIZADORAS

CROSS-LINKED PVA / GRAPHENE OXIDE NANOCOMPOSITES FOR THE FABRICATION OF DESALINATION MEMBRANES

Niraldo Mateus Medeiros Melo¹
Marcos Gomes Ghislandi²

RESUMO

A escassez de água potável é uma preocupação crescente; a disponibilidade limitada de água doce e o aumento da demanda devido ao crescimento populacional, urbanização e atividades industriais têm exacerbado essa problemática. Este estudo investiga o uso de grafite para sintetizar óxido de grafeno (OG) de baixo custo e modificar membranas comerciais por reticulação polimérica com Álcool Polivinílico (PVA)/Ácido Cítrico (AC), visando aprimoramento de suas propriedades para retenção de sais de água salobra. As amostras foram caracterizadas por análise óptica e testes de estabilidade mecânica, difratometria de raio-X (DRX), e calorimetria diferencial de varredura “DSC”, para investigar as alterações nas propriedades físico-químicas, térmicas e microestruturais das membranas modificadas. A caracterização via DSC confirma a reticulação polimérica nas membranas modificadas com PVA em relação as membranas de poliamida (PA) pura, e a caracterização por DRX indica traços de cristalização devido a interação PVA-AC. Os resultados de filtração obtidos mostraram que as membranas de poliamida reticuladas com 0,75 mg de OG (PA0,75/RET) obtiveram melhor eficiência no ensaio de retenção ($54,77 \pm 2,68\%$) e fluxo de permeado ($1,42 \pm 0,28$ L/m². h. bar) com solução de sulfato de magnésio. Este estudo confirma a importância da reticulação polimérica em membranas modificadas com OG para a estabilidade mecânica e eficiência na retenção de sais.

Palavras-chave: escassez de água; dessalinização; óxido de grafeno (OG); reticulação polimérica; caracterização.

ABSTRACT

The scarcity of drinking water is a growing concern; the limited availability of freshwater and increased demand due to population growth, urbanization and industrial activities have exacerbated this problem. This study investigates the use of graphite to synthesize low-cost graphene oxide (GO) and modify commercial membranes by polymeric crosslinking with Polyvinyl Alcohol (PVA)/Citric Acid (CA), aiming to improve its properties for retaining salts from brackish water. The samples were characterized by optical analysis and mechanical stability tests, X-ray diffractometry (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC), to investigate changes in the physicochemical, thermal, and microstructural properties of the modified membranes. Characterization via DSC confirms the polymeric crosslinking in

¹ Bacharelado em Engenharia de Materiais Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho. 2023.

² Doutor em Materials and Interface Science pela Eindhoven University of Technology, TU/e, Holanda, 2012.

membranes modified with PVA in relation to pure polyamide (PA) membranes, and characterization by XRD indicates traces of crystallization due to the PVA-AC interaction. The filtration results obtained showed that polyamide membranes crosslinked with 0.75 mg of OG (PA0.75/RET) obtained better efficiency in the salt retention test ($54.77 \pm 2.68\%$) and permeate flux (1.42 ± 0.28 L/m². h. bar) using magnesium sulfate solution. This study confirms the importance of polymeric cross-linking in OG-modified membranes for mechanical stability and salt retention efficiency.

Keywords: water scarcity; desalination; graphene oxide (GO); polymer crosslinking; characterization.

INTRODUÇÃO

A água cobre 71% da Terra, que é vital para seres humanos, animais e plantas. A maior parte dela está nas geleiras, calotas polares e águas subterrâneas, com apenas 0,008% sendo acessível na superfície. Em áreas desenvolvidas, o controle desses recursos impulsionou o desenvolvimento econômico. No mundo em desenvolvimento, muitas regiões enfrentam escassez de água e energia. Devido ao crescimento populacional e a industrialização houve um agravamento na escassez de água, afetando um terço da população mundial, com previsão de aumento dessa porcentagem. A escassez de água é definida como o abastecimento abaixo de 1.000 metros cúbicos por pessoa por ano^{1,2,3}.

A quantidade de água doce presente no Brasil equivale a cerca de 13% da água total disponível no planeta. No entanto, estudos indicam que aproximadamente 17% da população brasileira enfrenta desafios relacionados à falta de acesso a água potável. Essa escassez e as dificuldades de abastecimento estão associadas não somente à administração inadequada dos recursos hídricos, mas também a fatores naturais como a baixa precipitação pluviométrica, especialmente impactante na região Nordeste, bem como às influências do efeito estufa e do aquecimento global.

A vital importância do tratamento e fornecimento de água é inquestionável, visto que esse recurso é fundamental para a sobrevivência dos seres vivos. Além disso, a qualidade dos processos de tratamento de

água está intimamente ligada à prevenção da propagação de diversas enfermidades^{4,5}.

A dessalinização é uma abordagem promissora para enfrentar a escassez global de água doce, mas atualmente representa apenas uma pequena fração do abastecimento de água potável devido as suas desvantagens, como alto consumo de energia e custos elevados. A osmose reversa é a técnica mais eficiente em termos energéticos, atingindo um recorde de 1,8 kWh/m³ em uma planta comercial, no ano de 2001^{6,7}.

Pesquisas investigaram a eficiência de membranas revestidas com óxido de grafeno (OG) na filtração de sais de sódio, metais pesados, contaminantes orgânicos, e por fim, a mistura dos materiais citados. Os resultados mostram que os sais de sódio passam mais rapidamente através das membranas OG do que os sais de metais pesados, mostrando a importância do estudo de grafeno na confecção de membranas dessalinizadoras. Além da osmose reversa, os processos de membrana relevantes para purificação e dessalinização de água incluem microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, destilação por membrana, íon troca de membranas, etc. A utilização de membranas de nanofiltração é uma das melhores alternativas para a dessalinização, pois pode reduzir parcialmente a salinidade, além de outros íons como cálcio e magnésio^{8,9}.

O processo de reticulação está sendo utilizado para síntese de novas membranas para dessalinização, pois aumenta a permeação de água, através da incorporação de grupos funcionais resultantes da reação,

além de elevar a seletividade e rejeição de sal¹⁰.

Neste contexto, o objetivo deste estudo é analisar o comportamento e eficiência das membranas comerciais modificadas com óxido de grafeno (OG) na retenção de sais encontrados em água salobra. As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raio-X (DRX), para conferir a composição e propriedades térmicas das membranas modificadas.

METODOLOGIA

Todas as sínteses deste trabalho foram realizadas no Laboratório do Grupo de Nanotecnologia Aplicada e Ambiental (NanoA) pertencente à UACSA-UFRPE.

Preparação da dispersão de óxido de grafeno (OG)

A dispersão de óxido de grafeno foi produzida através do método de Hummers modificado^{11,12,13}. 1 g de grafite em pó foi combinado com 25 mL de ácido sulfúrico em um béquer de 500 mL, colocado em um banho de gelo, em sequência a dispersão foi homogeneizada por 10 minutos com agitação magnética. Enquanto as amostras estavam no processo de agitação foram adicionados 3 g de permanganato de potássio em um intervalo de 20 minutos. Para ocorrer a reação, o béquer foi retirado do banho de gelo e seguiu na agitação por cerca de 6 horas a 35 °C.

Ao término do tempo de reação, ainda em agitação, foram adicionados 46 mL de água destilada gradualmente, seguidos por 150 mL adicionais de água destilada. Em seguida, 10 mL de peróxido de hidrogênio foram introduzidos na dispersão, que permaneceu em temperatura ambiente por 24 horas. O controle de impurezas foi dado pela lavagem de 50 mL de ácido clorídrico 5% com a posterior adição de água deionizada.

A lavagem do material foi realizada com água deionizada em tubos Falcon 50 mL através de centrifugação, cerca de 8

vezes, para que o pH da dispersão atingisse 5-6, sob rotação de 8500 rpm em um intervalo de 15 minutos. Por fim, a dispersão foi transferida para béqueres de 250 mL para o banho de ultrassom. A dispersão foi então esfoliada por cerca de uma hora e meia a temperatura ambiente.

Alíquotas de 10 mL foram retiradas da dispersão de OG. Em seguida foram transferidas para placas de Petri e pesadas, posteriormente. As placas seguiram para estufa a cerca de 80 °C por 24 h, para assim determinar a concentração média de OG (g/L) por meio da pesagem das amostras.

Preparação da solução polimérica

Para fazer a solução de polímero, foi misturado 15 g de PVA em 200 mL de água deionizada a cerca de 90 °C, com agitação mecânica por 2 horas e meia.

A solução de ácido cítrico padrão foi feita diluindo-se 1,5 g de ácido cítrico em 200 mL de água deionizada e ajustando-se o pH com ácido clorídrico¹⁴.

Para o processo de reticulação polimérica, o agente reticulante ácido cítrico (AC) foi utilizado na proporção em massa de 1:10 na relação AC:PVA, e a aplicação no volume de solução foi de 1:1¹⁵.

Preparação das membranas modificadas

A dispersão de óxido de grafeno (OG), com 1,2 g/L, passou pelo processo de diluição até alcançar uma concentração de 0,5 g/L, e posteriormente 20 mg/L¹⁶. Para síntese da solução polimérica foram utilizados 100 mg de Álcool polivinílico (PVA) diluídos em 1 L de água deionizada a cerca de 90 °C, sob agitação mecânica durante 2 horas e meia. Para preparação da solução padrão de ácido cítrico, concentração 0,01 g/L, diluiu-se 10 mg de ácido cítrico em 1 L de água deionizada, e o pH da solução foi ajustado para 1 com uma solução de ácido clorídrico (HCL)¹⁴.

Para melhor compreensão sobre o processo de reticulação e modificação de membranas comerciais, foram utilizadas diferentes massas de óxido de grafeno (0,25; 0,5 e 0,75 mg), seguindo a proporção

de 1:5 de OG:PVA em relação a massa e 1:1 em volume.

No experimento, 12,5 mL de uma dispersão padrão de óxido de grafeno (20 mg/L) foi esfoliada em um béquer. Em seguida, 12,5 mL de uma solução padrão de PVA (100 mg/L) foram pipetadas e misturadas com a dispersão de óxido de grafeno (OG) esfoliada em 200 mL de água deionizada. Após isso, a solução seguiu 5 minutos em um agitador magnético e, finalmente, foi filtrada através de membranas comerciais puras de Poliamida (PA, 0,22 μm , Filtrilo), utilizando um sistema de filtração a vácuo. O processo de síntese foi utilizado para cada uma das massas de óxido de grafeno (0,25; 0,5 e 0,75 mg) utilizadas para a deposição¹¹.

O processo de reticulação polimérica foi realizado seguindo a proporção de 1:10 de AC:PVA em relação a massa, e 1:1 de volume da solução. As membranas modificadas foram submersas em 12,5 mL de ácido cítrico (10 mg/L) a temperatura ambiente durante 24 h. Por fim, as membranas foram removidas do substrato de ácido cítrico e postas na estufa por 2 h 30 min a 80 °C, para finalização da reação de reticulação¹⁵, e identificadas como: PA0,25/RET; PA0,5/RET; PA0,75/RET, sendo RET o termo referente a reticulação. Após este procedimento todas as amostras foram analisadas visualmente e submetidas a um banho de ultrassom a 40 kHz, por 2 min (temperatura ambiente), para verificação da estabilidade estrutural.

Difração de raios-x (DRX)

As análises de difração de raios-x foram realizadas para análise das fases cristalinas das amostras de membranas reticuladas e inserção de óxido de grafeno (OG), pó de grafite, óxido de grafeno em pó e na forma de filme. Para realização da caracterização, os parâmetros adotados resumem-se a faixa 2θ na margem de 5 a 50°, em passos 0,02° a tempo de aquisição de 1,0 s por passo. Os resultados obtidos foram comparados com as fichas

cristalográficas Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), fornecidas pela CAPES.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os procedimentos relacionados a produção dos filmes PVA, para caracterização via DSC, que foram realizadas com base as técnicas de confecção de membranas modificadas com óxido de grafeno (OG)¹¹, com modificações em certos processos e parâmetros.

Para confecção da amostra de PVA Puro (A1), adicionou-se 25 mL do polímero PVA (100 mg/L) a 200 mL de água deionizada, em seguida as soluções foram postas em placas de Petri e secas em temperatura ambiente no dessecador¹⁶.

Já para as soluções de PVA/AC, o processo foi semelhante, mas com a adição de 25 mL de AC (10 mg/L) ao processo, e variando os parâmetros de agitação (manual ou mecânica), mas mantendo o tempo de agitação 5 min. Parte das amostras foram secas a temperatura ambiente no dessecador (A2 e A3) e a outra parte na estufa 90 °C por 24 h (B2 e B3).

O processo de liofilização (freeze dryer) foi utilizado em algumas amostras, para remoção do excesso de água e solidificação do PVA¹⁷. Para estas amostras liofilizadas (FD24h, FD48h e FD120h), seguiu a mesma base das soluções de PVA/AC, com exceção da secagem, pois a solução foi congelada e submetida ao processo de liofilização a -40 °C por 24, 48 e 120 h. O Quadro 1 apresenta os parâmetros utilizados no processo de cada amostra DSC. As amostras de filme de PVA foram pesadas e colocadas em recipientes de alumínio para a análise no DSC, com uma massa de amostra variando entre 5,0 mg a 10,0 mg.

Quadro 1 – Amostras das análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Método	Amostra
PVA puro – Secagem à 25 °C	A1
PVA + AC + Agitação Manual – Secagem à 25 °C	A2
PVA + AC + Agitação Mecânica – Secagem à 25 °C	A3
PVA + AC + Agitação Manual – 90 °C estufa (24 h)	B2
PVA + AC + Agitação Mecânica – 90 °C estufa (24 h)	B3
PVA + AC + Agitação Mecânica + Liofilizador (24 h)	FD24h
PVA + AC + Agitação Mecânica + Liofilizador (48 h)	FD48h
PVA + AC + Agitação Mecânica + Liofilizador (120 h)	FD120h

Fonte: O autor, 2023.

As amostras foram posicionadas no equipamento em um ambiente inerte de gás nitrogênio e os parâmetros necessários foram configurados no software TRIOS, que permite observar o gráfico de taxa de aquecimento x temperatura em tempo real e acompanhar modificações nos parâmetros do processo. O Quadro 2 apresenta os parâmetros utilizados para prosseguir com as análises.

Quadro 2 – Parâmetros utilizados na Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Etapa	Parâmetro
1	Temperatura inicial 25 °C
2	Aquecimento até 300 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min
3	Resfriamento até 25 °C com taxa de resfriamento de 10 °C/min
4	Aquecimento até 300 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min

Fonte: O autor, 2023.

O Quadro 2 apresenta os métodos relacionados a cada amostra e suas respectivas identificações, conforme os procedimentos de produção dos filmes poliméricos, com base nos métodos e parâmetros abordados nos procedimentos de produção de filmes poliméricos PVA presentes no Quadro 1.

Teste de desempenho das membranas modificadas

As membranas foram avaliadas conforme o desempenho no teste de filtração direta, utilizando o sistema de nanofiltração produzido por PORANGABA¹¹, onde uma solução de 100 mL de sulfato de magnésio (MgSO₄) com concentração igual a 0,2 g/L, foi preparada com água deionizada^{13,14,16}. Os valores de pH foram ajustados entre 6-7, à temperatura ambiente.

A retenção de sais foi calculada através das medidas de condutividade elétrica, conforme a Equação 1. As medições foram realizadas com a solução no interior da estrutura de filtração¹⁸.

$$R(\%) = \frac{c_a - c_p}{c_a} \times 100 \quad (1)$$

sendo: C_a a condutividade da solução de alimentação em mS/cm (Milisiemens por centímetro) e C_p a condutividade da solução permeada em mS/cm.

A permeabilidade das membranas foi mensurada a partir do fluxo de permeado médio (L/m². h. bar), que é definido pela vazão de permeado por área da membrana, conforme a Equação 2¹⁹.

$$\bar{J} = \frac{V}{A \cdot t \cdot P} \quad (2)$$

onde: V é o volume permeado no sistema (L); A é a área efetiva da membrana, por onde ocorre a passagem da água (m²); P é a pressão aplicada no sistema (bar), enquanto t é o tempo de operação (h).

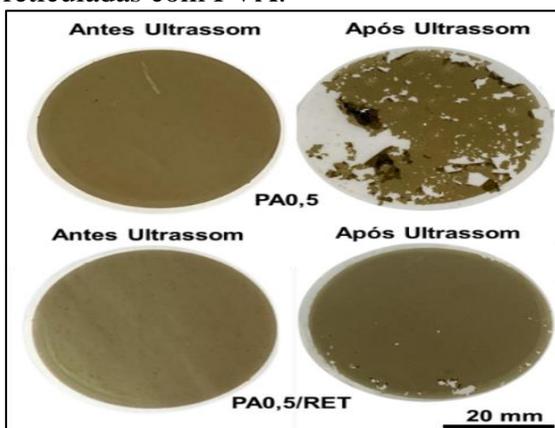
Os parâmetros do processo foram selecionados de forma a manter a integridade da estrutura de nanofiltração, com 10 min de duração de ensaio, área inicial de 0,0012 (m²) e pressão constante de 3 bar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estabilidade estrutural das membranas

Avaliou-se o aspecto visual e estabilidade estrutural das membranas produzidas com 0,5 mg de OG, conforme descrito na metodologia e mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Imagem ótica das membranas modificadas com 0,5 mg de OG e reticuladas com PVA.



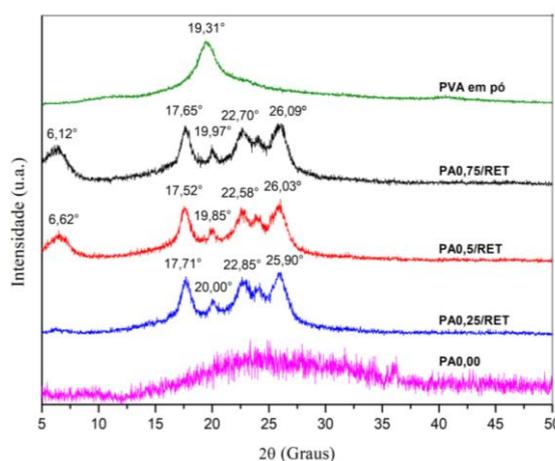
Fonte: Adaptado PORANGABA, 2022.

Observa-se que as membranas PA0,5, isto é, não reticuladas, tiveram uma perda considerável do filme de OG quando comparadas às membranas reticuladas (PA0,5/RET) após o teste em ultrassom. A boa reticulação foi proporcionada pelo ácido cítrico que teve a função de agente de ligação cruzada entre o óxido de grafeno e o PVA, em função de seus grupos funcionais presentes em sua estrutura, permitindo maior resistência química e mecânica. JOSE & Al-HARTHI²⁰ afirmam que em cadeias poliméricas que contêm hidroxilas, o ácido cítrico reage melhor no processo de reticulação e, como resultado, tem-se o aumento da propriedade mecânica e estabilidade na água.

Difração de raios-x (DRX)

Os resultados de difração de raios-x (DRX) permitiu a identificar os planos cristalinos relacionados as membranas de poliamida pura (PA0,0), de PVA em pó, e das membranas modificadas com PVA, sendo estas PA0,25/RET, PA0,5/RET e PA0,75/RET, ilustradas no Gráfico 1.

Gráfico 1 – DRX das membranas de PA puro/modificadas e de PVA em pó.



Fonte: Adaptado PORANGABA, 2022.

No difratograma, o ruído presente no espectro de PA puro (PA0,0) é devido à ausência de planos cristalinos em sua estrutura, enquanto as membranas modificadas apresentam certos picos referentes a fases cristalinas. As amostras PA0,5/RET e PA0,75/RET apresentam picos ligeiramente acima de 5°, que apontam presença de óxido de grafeno com elevado grau de espaçamento interplanar, comprovando as cristalizações provindas da relação OG-PVA e a presença de PVA reticulado.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os Gráficos 2 e 3 mostram as curvas de fluxo de calor (W/g) em relação a temperatura (°C), passando pelas etapas de primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento, respectivamente.

As curvas de primeiro aquecimento presentes nos gráficos 2 e 3 possuem variações que estão associados ao histórico de processamento das amostras. Os

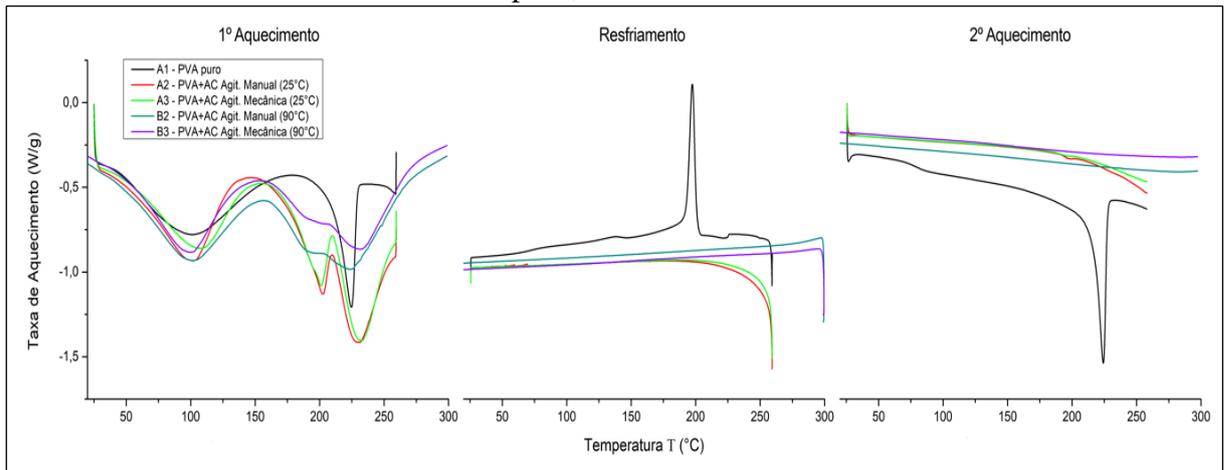
resultados apresentados apontam a variação entre os pontos de fusão do PVA em cada amostra, em torno de 230 °C. Os picos próximos a temperatura de 100 °C são referentes ao ponto de fusão da água absorvida, que foi utilizada para síntese, conforme abordado na metodologia utilizada no processo de caracterização via DSC. Além desses fatos, a amostra de PVA puro (A1) apresenta a temperatura de transição vítrea (T_g) por volta dos 65 °C, semelhante ao resultado obtido por PATEL *et al.*²¹.

No resfriamento, o PVA puro (A1) apresenta um pico exotérmico relacionado a cristalização do material em 180 °C, característico de PVA termoplástico, não

reticulado. As amostras liofilizadas (FD24h, FD48h e FD120h) possuem uma leve inclinação por volta de 100 °C, que indicam o início do processo de reticulação^{22,23}, nestas amostras a reação ocorre durante a calorimetria.

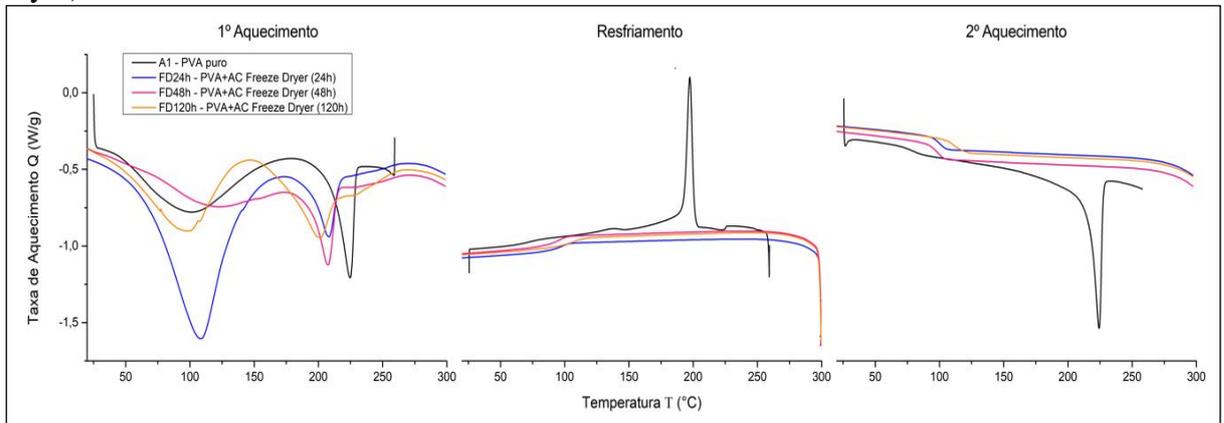
As curvas de aquecimento de PVA puro, são semelhantes ao resultado encontrado por SIDDAIAH *et al.*²⁴, onde são claras as variações térmicas relacionadas ao ponto de fusão e cristalização das amostras. Além disso, as amostras A2, A3, B2, B3, FD24h, FD48h e FD120h não apresentam ponto de fusão do PVA durante o segundo aquecimento, indicando eficácia na reticulação polimérica.

Gráfico 2 – DSC das amostras de PVA puro, e PVA reticulado.



Fonte: O autor, 2023.

Gráfico 3 – DSC das amostras de PVA puro, e amostras reticuladas pós liofilização (freeze dryer).



Fonte: O autor, 2023.

Desempenho das membranas de PA

O desempenho das membranas modificadas com OG foi avaliado através de testes de filtração. As membranas puras de PA foram submetidas aos ensaios visando valores de referência, cenário de retenção salina sem adição de OG. Na Tabela 1 são apresentados os resultados de desempenho referentes as membranas de poliamida (PA), em relação ao sulfato de magnésio. No teste de filtração de membranas de PA puras, os valores de retenção de íons de Mg^{2+} foram menores que 2%, com fluxo permeado menor que 7 segundos (instantâneo), já que as membranas puras não são utilizadas para retenção de sais. Já as membranas de PA modificadas obtiveram resultados melhores, em que a membrana PA0,75/RET apresentou retenção de $54,77\pm 2,68\%$ e fluxo permeado de $1,42\pm 0,28$ L/m². h. bar.;

enquanto as membranas PA0,25/RET e PA0,5/RET apresentaram retenção de $34,56\pm 2,66\%$ e $42,72\pm 0,67\%$, respectivamente. O aumento da concentração de OG e PVA na superfície das membranas é diretamente proporcional a retenção dos íons de magnésio e, inversamente proporcional ao fluxo de permeado. Isto mostra que a interação do OG com o PVA e reticulação com AC na membrana, a qual o empilhamento destes na superfície da membrana reduziu sua porosidade após a modificação e reticulação e formou-se nanocanais. Teoricamente, esse comportamento observado pelo fluxo seja justificado pela teoria do fluxo de escorregamento, a qual muitos oxigênios nos grupos presentes nas folhas de grafeno interagem fortemente com as moléculas de água, bloqueando sua passagem²⁵.

Tabela 3 – Resultados dos ensaios de retenção e permeabilidade de sulfato de magnésio.

Membrana	Alimentação (mS/cm)	Concentrado (mS/cm)	Permeado (mS/cm)	Retenção (%)	Permeabilidade (L/m ² . h. bar)
PA0,0	1,246	-	1,223	1,85	Instantâneo
	1,329	-	1,305	1,81	Instantâneo
	1,271	-	1,252	1,49	Instantâneo
	1,231	-	1,215	1,30	Instantâneo
	1,229	-	1,212	1,38	Instantâneo
			Média:	1,57±0,21	Instantâneo
PA0,25/RET	1,275	1,267	0,859	32,63	2,08
	1,217	1,228	0,804	33,94	2,08
	1,333	1,288	0,854	35,93	1,67
	1,295	1,183	0,779	39,85	2,08
	1,231	1,212	0,856	30,46	3,33
			Média:	34,56±2,66	2,25±0,56
PA0,5/RET	1,206	1,204	0,672	44,28	2,08
	1,222	1,202	0,701	42,64	2,50
	1,228	1,182	0,711	42,10	1,67
	1,234	1,221	0,719	41,73	2,50
	1,228	1,231	0,702	42,83	2,08
			Média:	42,72±0,67	2,17±0,31
PA0,75/RET	1,273	1,266	0,582	54,28	2,08
	1,228	1,216	0,573	53,34	1,25
	1,236	1,139	0,434	64,89	1,25
	1,211	1,151	0,562	53,59	1,67
	1,241	1,238	0,581	53,18	1,25
	1,223	1,218	0,603	50,70	1,67
	1,269	1,266	0,578	54,45	1,25
	1,271	1,259	0,533	58,06	1,25
	1,281	1,265	0,624	51,29	1,25
1,233	1,238	0,568	53,93	1,25	
		Média:	54,77±2,68	1,42±0,28	

Fonte: Adaptado PORANGABA, 2022.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O recobrimento das membranas comerciais de PA com OG através do processo de filtração a vácuo se mostrou eficiente, resultando em uma deposição homogênea de OG. As amostras reticuladas com PVA exibiram uma estabilidade mecânica superior quando submetidas ao banho de ultrassom, demonstrando maior resistência mecânica. A análise de difração de raios-x (DRX) indica traços de cristalização nas amostras PA0,5/RET e PA0,75/RET, devido a interação PVA-AC-OG. Na calorimetria diferencial de varredura (DSC), todas as membranas reticuladas suprimiram o ponto fusão durante o segundo aquecimento, indicando comportamento de polímero termofixo (reticulado). As membranas liofilizadas apresentaram degraus a 100 °C, no resfriamento e segundo aquecimento, que também estão ligadas a reação de reticulação.

Os resultados de retenção de sais das membranas modificadas afirmam a qualidade da membrana de poliamida modificada com 0,75 mg de óxido de grafeno (PA0,75/RET), com os melhores resultados de retenção de 54,77±2,68% e fluxo de permeado de 1,42±0,28 L/m². h. para sulfato de magnésio. Logo, estas membranas atuam filtrando grande parte dos íons presentes no meio aquoso.

Este trabalho comprova a relevância do estudo sobre reticulação polimérica e sua aplicação em membranas de dessalinização.

REFERÊNCIAS

- 1 WONG, Kafui Vincent., PECORA, Charles. Recommendations for Energy-Water-Food Nexus Problems. **Journal of Energy Resources Technology**, 137(3):32002-7. 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/274865433_Recommendations_for_Energy-Water-Food_Nexus_Problems Acesso em: 02. set. 2023.
- 2 JIMENEZ-CISNEROS, Blanca. Responding to the challenges of water security: the Eighth Phase of the International Hydrological Programme, 2014- 2021. **Proceedings of the International Association of Hydrological Sciences**. v. 366, p. 10-19. 2015. Disponível em: <https://piahs.copernicus.org/articles/366/10/2015/> Acesso em: 02. set. 2023.
- 3 RIJSBERMAN, Frank R. Water scarcity: fact or fiction? **Agricultural water management**, v. 80, n. 1-3, p. 5-22, 2006. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378377405002854?casa_token=v3r0LKqONkUAAAAA:W8IYhiY54f1kv5saEqTrQWsWfNGe1XRIEjTBVZlQzI7X5Z-zkg3mTkhGTgH4_Ws-FFn-QZcR Acesso em: 02. set. 2023.
- 4 PASINI, Fernando., DAMKE, Tainara. A importância da potabilidade da água no saneamento básico para a promoção da saúde pública no Brasil. **Revista Eletrônica TECCEN**, v. 13, n. 1, p. 8-15, 2020. Disponível em: <http://editora.universidadedevassouras.edu.br/index.php/TECCEN/article/view/2200> Acesso em: 31. ago. 2023.
- 5 ROSA, Daniel Jordão de Magalhães. **Sistemas Fotovoltaicos Domiciliares de Dessalinização de Água para Consumo Humano: Um Estudo de sua Viabilidade e Configurações**. 2013. Tese (Doutorado em Energia) – Universidade de São Paulo, Instituto de Energia e Ambiente, São Paulo, 2013. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde07032014161629/publico/djmr_tese_doutorado.pdf Acesso em: 31. ago. 2023.
- 6 MCKINSEY & COMPANY. Charting our water future: economic frameworks to inform decision-making. 2030 Water Resources Group, 2009. Disponível em: https://www.mckinsey.com/~media/mckinsey/dotcom/client_service/sustainability/pd

fs/charting%20our%20water%20future/charting_our_water_future_full_report_.ashx Acesso em: 03 set. 2023.

7 SPIEGLER, K.S., EL-SAYED, Y.M. The energetics of desalination processes. **Desalination**. v. 134, p. 109–128, 2001. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/222543994_El-Sayed_YM_The_energetics_of_desalination_processes_Desalination_134_109-128 Acesso em: 03. set. 2023.

8 SUN, Pengzhan., ZHU, Miao., WANG, Kunlin., ZHONG, Minlin., WEI, Jinqian., WU, Aoran., XU, Zhiping., ZHU, Hongwei. Selective ion penetration of graphene oxide membranes. **ACS Nano**. v. 7, p. 428–437, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/233872658_Selective_Ion_Penetration_of_Graphene_Oxide_Membranes Acesso em: 03. set. 2023.

9 WERBER, Jay. R., OSUJI, Chinedum. O., ELIMELECH, Menachem. Materials for next-generation desalination and water purification membranes. **Nature Reviews Materials**. v. 1, 16018, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/301237759_Materials_for_Next-Generation_Desalination_and_Water_Purification_Membranes Acesso em: 03. set. 2023.

10 XUE, Yun Long., LAU, Cher Hon., CAO, Bing., LI, Pei. Elucidating the impact of Polymer crosslinking and fixed carrier on enhanced water transport during desalination using pervaporation membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 575, p. 135–146, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/330334432_Elucidating_the_impact_of_polymer_crosslinking_and_fixed_carrier_on_enhanced_water_transport_during_desalin

ation_using_pervaporation_membranes Acesso em: 03.set. 2023.

11 PORANGABA, Markus Antonio de Oliveira. **Funcionalização de membranas microporosas com nanomateriais de grafeno e reticulação polimérica para dessalinização de água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2022. Disponível em: <http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede2/handle/tede2/8695> Acesso em: 04. set. 2023.

12 ARAÚJO, Caroline Maria Bezerra. **Estudo da produção e aplicação de óxidos de grafite e grafeno para remoção de contaminantes em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/30380> Acesso em: 06. set. 2023.

13 NOGUEIRA, Fabiana Tavares. **Síntese e caracterização de membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana reticulada com glutaraldeído**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, São Paulo, 2012. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-12062013-171018/publico/Tese_final_versearevisada.pdf Acesso em: 06. set. 2023.

14 CHENG, Cheng., SHEN, Lingdi., YU, Xufeng., YANG, Yin., LI, Xiong., WANG, Xuefen. Robust construction of a graphene oxide barrier layer on a nanofibrous substrate assisted by the flexible poly(vinylalcohol) for efficient pervaporation desalination. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 5 n. 7, p. 3558–3568, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/312573142_Robust_Construction_of_Graph

ene_Oxide_Barrier_Layer_on_Nanofibrous_Substrate_Assisted_by_Flexible_Polyvinylalcohol_for_Efficient_Pervaporation_Desalination Acesso em: 04. set. 2023.

15 GOMES, Dassaele Felix. **Membranas poliméricas modificadas com nanomateriais de grafeno para descontaminação/dessalinização de água.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2021. Disponível em: <http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede2/handle/tede2/8542> Acesso em: 04. set. 2023.

16 BUENO, Marcelo Zawadzki. **Nanofiltração e osmose inversa aplicadas à remoção de agrotóxicos (carbamatos) em águas de abastecimento: avaliação em escala de bancada.** 2013. 194 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/122612> Acesso em: 09. set. 2023.

17 LI, Lan-Qian *et al.* RO membrane fabricated via a facile modified heat-treating strategy for high-flux desalination. **Journal of Membrane Science**, v. 614, p. 118498, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738820310759?casa_token=OdK8PhMioVMAAAAA:kiCieXGyGwY2AQ2ezP0B7c1ffX0Oso2WyHCozoajMkr7QBnadgarbSkpPIIp-Vt9boNKuF0I Acesso em: 12. set. 2023.

18 COUTO, Valdete. **Aplicação de membranas para recuperação de água residual industrial produzida em máquina de hidrocorte.** 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Nucleares) – Instituto de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/IEN_1d696eb3db152b0fd6397186f7298594 Acesso em: 07. set. 2023.

19 YANG, M.; ZHAO, C.; ZHANG, S; LI, P.; HOU; D. Preparation of graphene oxide modified poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane with improved water flux and antifouling property. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 149–159, 2017. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-cf89ba17-ac90-355d-bb7de1333f130729> Acesso em: 07. set. 2023.

20 JOSE, Jobin; AL-HARTHI, Mamdouh A. Citric acid crosslinking of poly (vinyl alcohol) /starch/graphene nanocomposites for superior properties. **Iranian Polymer Journal**, v. 26, n. 8, p. 579-587, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13726-017-0542-0> Acesso em 26. set. 2023.

21 PATEL, Arunendra Kumar., BAJPAI, R., KELLER, J. M. On the crystallinity of PVA/palm leaf biocomposite using DSC and XRD techniques. **Microsystem technologies**, v. 20, p. 41-49, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00542-013-1882-0> Acesso em: 12. set. 2023.

22 BIANCHI, O., OLIVEIRA, R.V.B., R. FIORIO, R., MARTINS, J. D. N., ZATTERA, A. J., CASTRO, L. B. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami–Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. **Polymer Testing**, v. 27, n. 6, p. 722-729, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941808000937> Acesso em: 08. set. 2023.

23 REYES-LABARTA, J. A.; OLAYA, M. M.; MARCILLA, A. DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent. **Polymer**, v. 47, n. 24, p. 8194-8202, 2006.

Disponível em:
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106011037?casa_token=_DpO6cWxqjEAAAAA:sVGhZT_8GT1SPNE6Qq0gLTK7Z0k2nGJi2TpEw8gc87XvE4kY9MOvOgpEXXPELTsI720opwMm
 Acesso em: 08. set. 2023.

24 SIDDAIAHA, Tellamekala et al. Structural, Optical and Thermal Characterizations of PVA/MAA: EA Polyblend Films. **Materials Research**, v. 21, n. 5, p. e20170987, 2018. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/mr/a/3BkqHRmQv8WnmrLsnNmxbnr/?lang=en> Acesso em: 12. set. 2023.

25 SUN, Jiawei; QUIAN, X.; WANG, Z.; ZENG, F.; BAI, H.; LI, N. Tailoring the microstructure of poly (vinyl alcohol) - intercalated graphene oxide membranes for enhanced desalination performance of high-salinity water by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 599, p. 117838, 2020. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738819335859> Acesso em: 07. set. 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES, pelo auxílio financeiro no desenvolvimento da pesquisa. Agradeço a minha família e parentes, ao meu orientador, aos meus amigos da universidade, aos professores do curso de Engenharia de Materiais, a Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), por todo apoio e incentivo durante todos esses anos.