

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA 6 E DE SEUS
NANOCOMPÓSITOS COM ARGILA**

Amanda Melissa Damião Leite

Campina Grande

Setembro/2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA 6 E DE SEUS
NANOCOMPOSITOS COM ARGILA**

Amanda Melissa Damião Leite

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: CNPq/CT-Petro

Campina Grande

Setembro/2008



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA
UFSCG**

L533o

2008 Leite, Amanda Melissa Damião.

Obtenção de membranas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com argila / Amanda Melissa Damião Leite. — Campina Grande, 2008.

108f. : il. Color

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia

Referências.

Orientadores: Dr^a. Edcleide Maria Araújo e Dr. Hélio de Lucena Lira.

1. Poliamida 6. 2. Nanocompósitos. 3. Membranas. I. Título.


CDU - ~~547.725.2~~ (043)
547.725.2 (043)

**OBTENÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIAMIDA 6 E DE SEUS
NANOCOMPOSITOS COM ARGILA**

Amanda Melissa Damião Leite

Dissertação aprovada em 10 de setembro de 2008, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

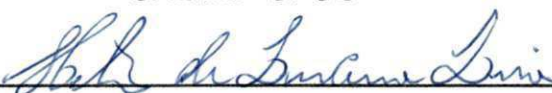
Banca Examinadora:



Prof.^a. Dr.^a. Edcleide Maria Araújo

Orientadora


UAEMa - UFCG



Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Co-Orientador

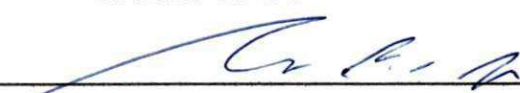
UAEMa - UFCG



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves Méto

Examinador Interno

UAEMa-UFCG



Prof. Dr. Cristiano Piaceck Borges

Examinador Externo

COPPE/UFRJ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas que sempre estão e estiveram próximas de mim ao longo dessa caminhada e que amo tanto, meu avô Damião (*in memoriam*), minha avó Ozelita, meu pai Epaminondas, minha mãe Socorro Maria, meu esposo Ricardo e meu filho Frederico Augusto.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFCG (2006).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder o dom da vida permitindo que eu chegasse onde estou e, humildemente lhe pedir saúde, vontade e determinação, para aceitar e enfrentar novos desafios que ainda surgirão em meu caminho.

Em caráter especial aos meus orientadores, Dra. Edcleide Maria Araújo e Dr. Hélio de Lucena Lira que sempre me ampararam sem deixar que eu me sentisse só nessa caminhada e sempre sendo grandes incentivadores, transmissores de conhecimentos e possuidores de grande dose de paciência, durante a realização desse trabalho.

Aos meus pais Epaminondas Leite Neto e Socorro Maria Damião Leite, pelas orações, conselhos, estímulo, força para realizar este trabalho e o grande amor dado a mim em todos os momentos bons e ruins de minha vida.

Aos meus avós, pelo carinho e apoio incondicional.

Ao meu esposo Ricardo, pelo amor, apoio e incentivo nessa etapa da minha vida e ao meu filho Frederico, mesmo sem entender muito, pelo amor, paciência e de certa forma apoio. E aos dois um agradecimento pela compreensão nos meus momentos de ausência.

Aos professores do PPG-CEMat, pelos conhecimentos e experiências transmitidos durante esse tempo nas disciplinas.

Aos colegas alunos de graduação e pós-graduação, pela amizade nascida ao longo de nossos trabalhos e momentos de convivência.

Aos vários colegas de trabalho no laboratório, em especial os que se tornaram amigos além das fronteiras da universidade, Renê, Larissa, Vanessa e Renata Barbosa.

Aos professores Drs. Tomás Jéferson Alves de Mélo e Cristiano Piacseck Borges, por terem aceitado o convite em participar da banca examinadora.

À Braskem, na pessoa de Bernadete Argolo Bittencourt e Walber Alexandre, pelos ensaios realizados de porosimetria por intrusão de mercúrio

Aos professores Dr. Edson N. Ito e Dr. Elias Hage Jr. Pela disponibilização dos laboratórios do DEMa/UFSCar.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, em especial, aos funcionários dos laboratórios pela cooperação na realização deste trabalho.

À Rhodia, Bentonit União Nordeste (BUN) e à Clariant, pelo fornecimento da PA 6, argila e os sais Dodigen e Genamin, respectivamente.

À coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelas condições oferecidas para que este trabalho tivesse êxito e à secretária do programa, Márcia que sempre esteve pronta para o apoio quando necessário, sendo muito atenciosa e paciente.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq/CT-Petro, pela concessão da bolsa de estudos, a qual possibilitou a execução dessa dissertação e à RENAMI, pelo apoio financeiro.

E a todos que de certa forma contribuíram para a realização dessa dissertação.

OBTENÇÃO DE MEMBRANAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/ARGILA ORGANOFÍLICA

RESUMO

Membranas poliméricas foram produzidas neste trabalho a partir de nanocompósitos de poliamida 6 é uma argila constituída de silicatos em camadas proveniente do interior da Paraíba, por meio da técnica de imersão-precipitação. A argila foi modificada organicamente utilizando-se três diferentes sais quaternários de amônio, Dodigen, Genamin e Cetremide, e essa modificação foi avaliada através de Difração de Raios-X, que comprovou a inserção dos sais nas camadas da argila. Os nanocompósitos foram obtidos a partir da poliamida 6 (PA 6) com argila sem tratamento (MMT) e com argilas tratadas com os sais (OMMT). Inicialmente, foi obtido um concentrado numa proporção de 1:1 (PA 6/argila), e este foi incorporado na matriz polimérica em um teor aproximado de 3% em peso de argila, usando-se uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional. Os nanocompósitos obtidos foram estudados por meio de DRX, MET, TG e DSC e, foi verificado que estes apresentaram estabilidade térmica e uma estrutura morfológica com lamelas de argila esfoliadas/parcialmente esfoliada/ intercalada na matriz de PA 6. As membranas foram produzidas pelo método de inversão de fase, utilizando-se a técnica de imersão-precipitação. Uma morfologia assimétrica foi obtida e caracterizada por MEV, sendo constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa, onde as superfícies de topo e base apresentaram-se com poros de tamanhos e distribuição uniformes. Portanto, membranas microporosas assimétricas foram obtidas com sucesso a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila regional. Foi observada ainda que a presença de água (utilizada na solução de preparação das membranas, ácido:água) e argila alteraram a morfologia da membrana, diminuindo o tamanho dos seus poros. A

permeabilidade com água foi avaliada, onde foi visto um baixo fluxo permeado e que foi reduzido de maneira significativa, devido a um inchamento ocorrido na matriz polimérica da membrana por esta apresentar elevada higroscopicidade, característica da poliamida.

PREPARATION OF POLYAMIDE 6 AND THEIR NANOCOMPOSITES WITH CLAYS MEMBRANES

ABSTRACT

In this work, polymer membranes were produced from of nylon 6 (Ny6) and a clay consisting of silicates layer from of Paraíba/Northeast of Brazil by immersion-precipitation technique. The clay was organically modified using three different quaternary ammonium salts, Dodigen, Genamin and Cetremide and, this modification was evaluated by XRD that showed the insertion of the salts molecules into silicates layer. Nanocomposites were obtained by nylon 6 with untreated clay (MMT) or treated clay with the salts (OMMT). Firstly, it was obtained a master, 1:1 (Ny6/clay) and this was incorporated in the polymer matrix, using close to 3 wt.% of clay, in a contra-rotational twin screw extruder. The nanocomposites were studied by XRD, TEM, TG and DSC. It was verified that these presented thermal stability and a morphological structure composed of exfoliated/partially exfoliated or intercalated clay layers in the Ny6 matrix. The membranes were produced by inversion phase method, using immersion-precipitation technique. An asymmetric morphology was obtained and analyzed by SEM. It composed by two layers, a "skin" and porous. The top and bottom surfaces showed porous size and distribution uniforms. Hence, microporous membranes were obtained with success from of nylon 6/regional clay nanocomposites. It also was observed that the water presence (used in the solution of preparation of the membranes, acid:water) and clay altered the membrane morphology, decreasing the porous size. The water permeability was analyzed and it was observed that the water flux was reduced significantly due to membrane swelling and large hygroscopicity, which is characteristic of nylon.

PUBLICAÇÕES

LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; MELO, T. J. A. Caracterização de membranas de nanocompósitos de nylon6/argila regional. In: VI CONGRESSO ÍBERO-AMERICANO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS. Campina Grande-PB. Julho, 2007.

LEITE, A. M. D.; MAIA, L.F ; MEDEIROS, V. N. ; ARAÚJO, E.M ; LIRA, H. L. . Comparasion of membranes obtained by nylon 6 and nylon 66 nanocomposites. In: 2nd International Congress on Ceramics, 2008, Verona. Global Roadmap for Ceramics-ICC2 Proceedings, 2008.

MAIA, L.F ; LEITE, A. M. D. ; ARAÚJO, E.M ; BARBOSA, R. ; LIRA, H. L. . Formation of Nylon6/Bentonite Clay Nanocomposites Membranes by Phase Inversion Method. In: International Symposium on Metastable and Nano-Materials- ISMANAM 2007, 2007, Corfu. Scientific Program and Book of Abstracts. Corfu-Grecia, 2007. v. 14. p. 146-146.

LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Thermal properties from membrane of polyamide 6/montmorillonite clay nanocompósitos obtained by immersion precipitation method.14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry. São Pedro – SP.

TRABALHOS ACEITOS

LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Membranas para separação água-óleo obtidas a partir de nanocompósitos de nylon 6/argila bentonita regional. 18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat. Porto de Galinhas – PE

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivo Geral.....	3
1.2 - Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Poliamida	4
2.2. Argilas	6
2.2.1. Argilas Bentoníticas	8
2.2.2. Ocorrência das argilas.....	8
2.2.3. Classificação das argilas Bentonitas	9
2.2.4. Argilas Organofílicas	9
2.3. Nanocompósitos.....	10
2.4. Processo de Separação por Membranas.....	15
2.4.1. Classificação das membranas	21
2.4.2. Preparação de Membranas Microporosas Assimétricas	22
2.4.3. Característica das Membranas.....	25
2.5. REVISÃO ESPECÍFICA SOBRE OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1. Materiais	36
3.2. Métodos	37

3.2.1.	Organofilização da Argila.....	37
3.2.2.	Preparação dos Nanocompósitos.....	40
3.2.3.	Preparação das Membranas.....	40
3.3.	Caracterização das Amostras.....	42
3.3.1.	Difração de Raios-X (DRX).....	42
3.3.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	43
3.3.3.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
3.3.4.	Termogravimetria (TG).....	43
3.3.5.	Análise Térmica Diferencial (ATD).....	44
3.3.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
3.3.7.	Permeabilidade.....	44
3.3.8.	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1.	Caracterização da argila e dos nanocompósitos obtidos por extrusão.....	47
4.1.1.	Difração de raios-X (DRX).....	47
4.1.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	49
4.1.3.	Termogravimetria (TG) das Argilas.....	54
4.1.4.	Análise Térmica Diferencial (DTA) das Argilas.....	56
4.1.5.	Termogravimetria (TG) dos Nanocompósitos.....	57
4.1.6.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	58
4.2.	Caracterização das membranas.....	60
4.2.1.	Difração de Raios-X (DRX).....	60
4.2.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	62
4.2.3.	Termogravimetria.....	65
4.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	67
4.2.5.	Medidas de Fluxo.....	87
5.	CONCLUSÕES.....	91
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
ANEXO 1	102
APENDICE A.....	103
APENDICE B.....	104

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Processos de separação por membranas e algumas de suas aplicações...	19
Tabela 2: Composição das soluções utilizadas na preparação das membranas e suas denominações	42
Tabela 3: Parâmetros de fusão da poliamida 6 e de seus nanocompósitos	60
Tabela 4: Parâmetros de fusão das membranas obtidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos, com maior teor de ácido	65
Tabela 5: Parâmetros de fusão das membranas obtidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos, com menor teor de ácido	65
Tabela 6: Diâmetro médio dos poros das membranas com maior e menor teor de ácido	73
Tabela 7: Medidas de espessura da pele filtrante e da camada porosa das membranas com maior e menor teor de ácido	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da poliamida 6.	4
Figura 2: Representação esquemática da polimerização do nylon 6 pela abertura do anel.	5
Figura 3: Estrutura 2:1 dos filossilicatos..	7
Figura 4: Representação esquemática de nanocompósitos obtidos por polimerização <i>in situ</i>	12
Figura 5: Representação esquemática de nanocompósitos obtidos por polimerização por solução..	13
Figura 6: Representação esquemática de nanocompósitos obtidos por polimerização por fusão.	13
Figura 7: Representação esquemática dos tipos de nanocompósitos.	14
Figura 8: Representação esquemática do processo de separação por membranas. ...	17
Figura 9: Representação esquemática das correntes no processo de separação por membranas.	17
Figura 10: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas.	22
Figura 11: Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente.	25
Figura 12: Estrutura molecular da poliamida 6.	36
Figura 13: Estrutura molecular dos sais quaternários de amônio: (a) Dodigen, (b) Genamin e (c) Cetremide.	37
Figura 14: Fluxograma da preparação e obtenção da argila organofílica (a) para os sais Dodigen e Genamin e (b) para o sal Cetremide.	39
Figura 15: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos de poliamida 6/argila.	40
Figura 16: Fluxograma de obtenção das membranas.	41
Figura 17: Célula de agitação da Amicon 8200. (a) e (b) Representação esquemática do sistema de filtração utilizado.	45
Figura 18: Difractogramas da argila sem tratamento (MMT) e da argila tratada com os sais Dodigen (OMMT-Dod), Genamin (OMMT-Gen) e Cetremide (OMMT-Cet).	47

Figura 19: Difractogramas das argilas organofílicas e dos nanocompósitos de PA 6/argila.	48
Figura 20: Fotomicrografias de MET para os filmes de nanocompósitos de PA 6/MMT.	50
Figura 21: Fotomicrografias de MET para os filmes de nanocompósitos de PA 6/OMMT-Dod.	51
Figura 22: Fotomicrografias de MET para os filmes de nanocompósitos de PA 6/OMMT-Gen.	52
Figura 23: Fotomicrografias de MET para os filmes de nanocompósitos de PA 6/OMMT-Cet.	53
Figura 24: Curvas de TG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar.	55
Figura 25: Curvas de DTG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar.	55
Figura 26: Curvas de análise térmica diferencial das argilas sem tratamento (MMT) e tratadas com diferentes sais (OMMT).	56
Figura 27: Curvas de TG da poliamida 6 e de seus nanocompósitos.	57
Figura 28: Curvas de DTG da poliamida 6 e de seus nanocompósitos.	58
Figura 29: Termogramas obtidos por DSC para a poliamida 6 e seus nanocompósitos.	59
Figura 30: Difractogramas das membranas de poliamida 6 e das membranas obtidas a partir de seus nanocompósitos, com maior teor de ácido.	61
Figura 31: Difractogramas das membranas de poliamida 6 e das membranas obtidas a partir de seus nanocompósitos, com menor teor de ácido.	61
Figura 32: Termogramas obtidos por DSC das membranas de poliamida 6 e seus nanocompósitos, com maior teor de ácido.	63
Figura 33: Termogramas obtidos por DSC das membranas de poliamida 6 e seus nanocompósitos, com menor teor de ácido.	63
Figura 34: Curvas de TG das membranas obtidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos, com maior teor de ácido.	66
Figura 35: Curvas de DTG das membranas obtidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos, com maior teor de ácido.	66
Figura 36: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6 (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.	68

Figura 37: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de...	69
Figura 38: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de...	70
Figura 39: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de...	71
Figura 40: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de...	72
Figura 41: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.	74
Figura 42: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6/MMT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.	75
Figura 43: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6/OMMT-Dod, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.	76
Figura 44: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6/OMMT-Gen, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.	77
Figura 45: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6/OMMT-Cet, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.	78
Figura 46: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6 com maior teor de ácido.	80
Figura 47: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6 (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.	82
Figura 48: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6/MMT (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.	83
Figura 49: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA6/OMMT-Dod (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.	84
Figura 50: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA6/OMMT-Gen (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.	85
Figura 51: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA6/OMMT-Cet (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.	86
Figura 52: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA 6 obtida com maior teor de ácido, para pressões de (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.	89
Figura 53: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA 6 obtida com menor teor de ácido, para pressões de (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.	90

SÍMBOLOS E ABREVIações

ATD	Análise Térmica Diferencial
BUN	Bentonit União Nordeste
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
D	Diálise
DRX	Difração de Raios -X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ED	Eletrodiálise
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Microfiltração
MMT	Montmorilonita
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
OMMT	Argila organofílica
OMMT-Cet	Argila tratada com o sal Cetremide
OMMT-Dod	Argila tratada com o sal Dodigen
OMMT-Gen	Argila tratada com o sal Genamin
PA	Poliamida
PA 6	Poliamida 6

PV	Pervaporação
rpm	Rotações por minuto
TG	Termogravimetria
UF	Ultrafiltração
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos são materiais formados por partículas nanométricas dispersas em uma matriz, onde esta pode ser única ou uma mistura de polímeros. Os nanocompósitos poliméricos são uma nova classe de materiais que está emergindo na indústria. Desde o desenvolvimento de nanocompósitos formados por poliamidas e argila, pelo grupo Toyota, os nanocompósitos poliméricos, com silicatos lamelares, têm recebido atenção considerável em diversos setores como: laboratórios acadêmicos, industriais e governamentais e, atualmente são estudados por inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo (Sinhá Ray & Okamoto, 2003; Pinnavaia et al., 2000; Utracki, 2004; Kato et al., 1997; Ozisik, & Yang, 2006; Messersmith et al., 1995; Chang et al., 2003; Gain et al., 2005; Ranade et al., 2003; Barbosa, 2005; Filho, 2005; Araújo et al., 2006; Tidjani & Wilkie, 2001; Kawasumi et al., 1997).

Os nanocompósitos, de modo geral, apresentam melhorias em algumas propriedades, tais como: propriedades mecânicas, resistência ao calor, redução da inflamabilidade, estabilidade dimensional, propriedades de barreira (para gases e líquidos), etc (Utracki, 2004). Essa melhoria nas propriedades de barreira e mecânica deve-se às partículas anisométricas lamelares, ao efeito reforçante das nanopartículas, a uma elevada razão de aspecto e às interações partícula-matriz. Com teores de carga de 2-3%, os nanocompósitos oferecem desempenho similar e até mesmo melhorado, em algumas propriedades, em comparação aos compósitos poliméricos convencionais com teores de 30-50% (Utracki, 2004). Das aplicações dos nanocompósitos, pode-se citar a obtenção de membranas a partir destes (Cheng et al., 2000; Tsai et al., 2008; Picard et al., 2008).

No final da década de 60, juntamente aos processos clássicos de separação, a tecnologia de separação com membranas se consolidou como uma alternativa importante em nível industrial. Os processos de separação com membranas caracterizam-se principalmente por sua simplicidade relativa, alta seletividade, baixo consumo de energia e por operarem sob condições moderadas.

Uma ampla gama de substâncias, de distintas faixas de massas

moleculares, pode ser submetida aos processos de separação com membranas, que se estendem desde a osmose inversa, até a microfiltração (Basseti, 2002).

Os esforços das empresas fornecedoras de membranas, e dos pesquisadores, vêm sendo também direcionados ao desenvolvimento de polímeros com maiores resistências, tanto química quanto física. Tais propriedades têm proporcionado a produção de membranas poliméricas mais duráveis e com maiores aplicabilidades nos mais diferentes ramos da indústria, favorecendo a utilização cada vez maior dos processos de separação por membranas.

Nos últimos anos a literatura tem apresentado um grande número de trabalhos abordando estudos tanto da termodinâmica das soluções poliméricas, quanto da cinética de transferência de massa, na formação da pele filtrante e da subcamada das membranas poliméricas assimétricas (Cheng et al.,2000; Espeso et al.,2006; Tsai et al.,2008; Picard et al., 2008; Picard et al.,2007). Mesmo assim, ainda há muito a ser feito, tendo em vista que essa tecnologia é relativamente nova, restrita a poucos países e, portanto, com custo muito elevado (Petrus, 1997). Dentro desta perspectiva, este trabalho pretende obter nanocompósitos de nylon 6 e argila e o estudo destes na obtenção de membranas poliméricas .

1.1 - Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar membranas poliméricas de poliamida 6 e seus nanocompósitos de poliamida 6/argila.

1.2 - Objetivos específicos

- Tratar uma argila do tipo bentonítica com os sais orgânicos do tipo quaternários de amônio para torná-la organofílica e caracterizá-la por Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimetria (TG);
- produzir nanocompósitos de poliamida 6/argila bentonítica por extrusão e caracterizar por DRX, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e TG;
- preparar membranas microporosas e assimétricas, pelo processo de inversão de fases, utilizando a técnica de imersão-precipitação, a partir dos nanocompósitos obtidos e caracterizar por DRX, DSC, TG, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), permeabilidade com água e Intrusão de Mercúrio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poliamida

As poliamidas foram os primeiros termoplásticos de engenharia a serem sintetizados e são materiais que podem ser processados via moldagem por injeção ou extrusão, dando origem a produtos que apresentam resistência, dureza, rigidez e durabilidade, requeridas de peças mecânicas (Kohan,1995).

Muitas pessoas contribuíram para a síntese desses importantes termoplásticos, porém o mais promissor foi Wallace Hume Carothers, que iniciou a polimerização por condensação em 1928 na DuPont, chegando a publicar algumas patentes (Kohan,1995).

A DuPont denominou estes polímeros de nylon por apresentar grupos funcionais, com características polares (CONH), regularmente espaçados ao longo das moléculas, proporcionando forte atração entre as cadeias (Kohan,1995).

Os grupos amidas são muito polares e podem gerar ligações de hidrogênio. Por causa disto e por conta da cadeia do nylon ser tão regular e simétrica é que os nylons são geralmente semicristalinos (Kohan, 1995).

A poliamida 6 (PA 6) é um tipo de polímero que contém conexões do tipo amida, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 1. Apresenta um tipo de cadeia carbônica, com seis átomos dispostos ao longo dela. A polimerização é feita pela abertura de anel a partir do monômero caprolactama. Este monômero é aquecido sob condições em que o anel se abre e forma uma cadeia linear, ver Figura 2 (Fornes et.al., 2001).

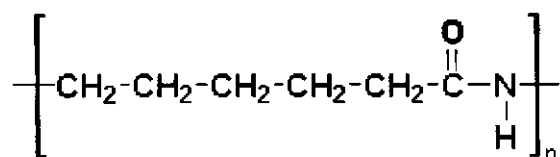


Figura 1: Estrutura molecular da poliamida 6.

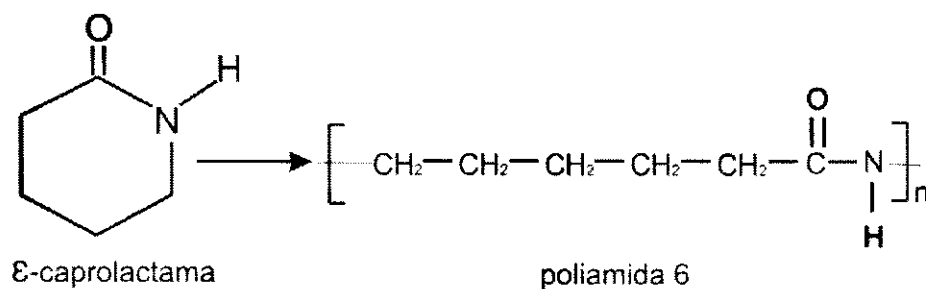


Figura 2: Representação esquemática da polimerização do nylon 6 pela abertura do anel.

Os solventes mais comuns para PA 6 são: ácido fórmico, ácido acético glacial, fenóis e cresóis. Devido à flexibilidade de sua cadeia, apresenta transição dúctil-frágil, sob testes de impacto. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna o PA 6 um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos (Araujo, 2001).

Devido ao seu alto desempenho, é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia, pois tem ampla aplicação, substituindo os metais em componentes e conexões (Araújo, 2001; Kohan, 1995). As poliamidas são utilizadas para a produção de fios, engrenagens, roletes de correias, filamentos, bases de máquinas, tecidos, filmes para embalagens, peças e equipamentos que trabalham em contato com combustíveis, mangueiras para ar comprimido, componentes elétricos. Apesar de todas essas aplicações, as poliamidas são extremamente sensíveis ao entalhe, ou seja, exibem uma alta resistência para iniciar uma trinca, e fraturam devido à sua baixa resistência à propagação das trincas. A incorporação de elastômeros é utilizada para proporcionar o aumento da resistência à propagação dessas trincas das poliamidas, resultando em materiais tenazes e as vezes super-tenazes (Kohan, 1995; Araújo, 2001).

As poliamidas possuem em geral resistência química excelente. Sofrem reações onde o efeito dos grupos participantes amida e metileno são reações características de compostos orgânicos simples. O que torna as poliamidas parecerem compostos não reativos simples, é a influência da baixa solubilidade em reações medianas ou reagentes fracos (Kohan, 1995).

Pode ser encontrada na natureza, como as lãs ou a seda, e também ser

sintéticas, como o nylon ou o Kevlar. Atualmente, é classificada dentro de uma família de polímeros denominados poliamídicos, e sua produção é feita a partir de quatro elementos básicos extraídos do petróleo (ou gás natural), do benzeno, do ar e da água (carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio). Tais elementos são combinados por processos químicos especiais, dando origem a compostos conhecidos como ácido adípico, hexametileno diamina, caprolactama e outros compostos, que por sua vez, sofrem reações químicas, de forma a constituírem as macromoléculas que formam a poliamida (Kohan, 1995).

2.2. Argilas

A definição clássica de argila é como um material natural, terroso, de granulação fina e que quando umedecida com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênios e, octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênios e hidroxilas (Santos, 1989).

Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são as composições mineralógicas dos argilominerais e dos não argilominerais e as distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila (Barbosa, 2005).

Uma forma de classificar as argilas está relacionada com o tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se for um cátion divalente, como o Mg^{2+} , todos os sítios octaédricos estão ocupados e a argila é classificada como do tipo trioctaédrica. Quando os cátions são trivalentes como o Al^{3+} , somente 2/3 dos sítios estão ocupados e as argilas são do tipo dioctaédrica (Santos, 1989; Neumann et al., 2000; Filho et al., 2005).

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas. A maior parte se enquadra no segundo caso e, por isso é, chamada de filossilicatos (Figura 3). A nomenclatura para os tipos de camadas

é uma simples expressão da razão entre as folhas de tetraedros e as folhas de octaedros. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha de tetraedro e uma folha de octaedro, enquanto que um argilomineral do tipo 2:1, contém duas folhas de tetraedros e uma folha de octaedro interna (Santos, 1989; Neumann et al., 2000).

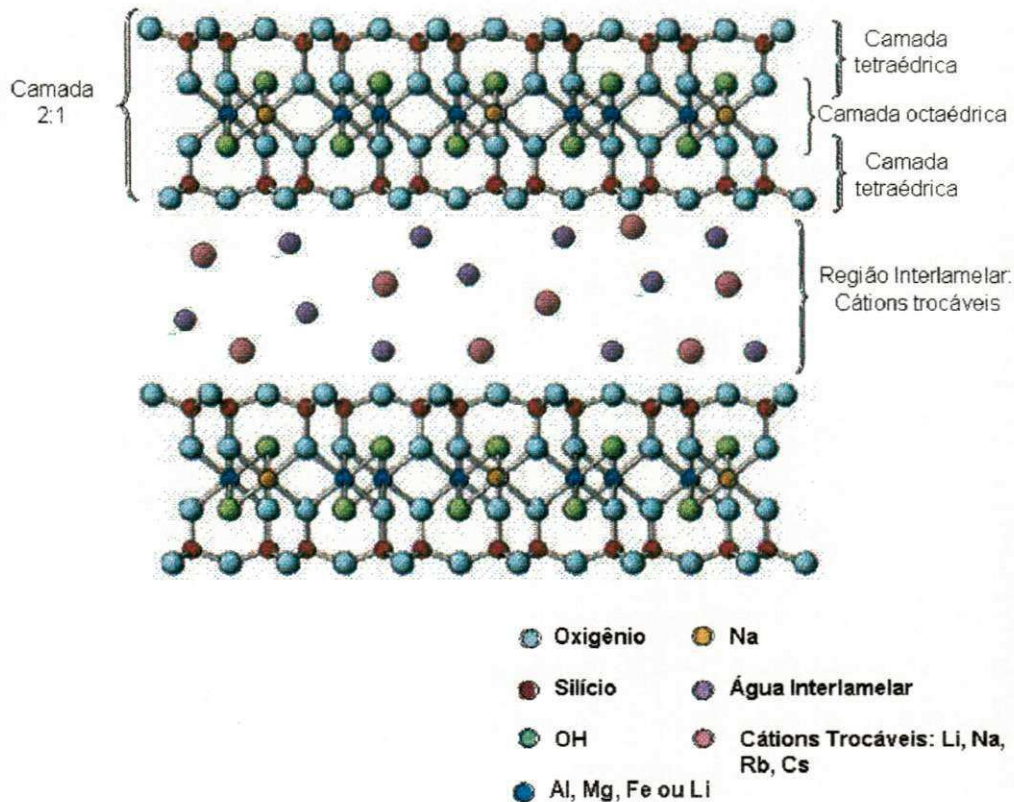


Figura 3: Estrutura 2:1 dos filossilicatos. (Fonte: Adaptado de Conditionade, 2008).

A região lamelar é ocupada por cátions trocáveis, Na^+ e/ou Ca^{2+} , balanceando a deficiência de carga da substituição isomórfica de Al^{3+} por íons metálicos de menor valência, como no caso de Fe^{2+} (Santos 1989).

As folhas são contínuas e estão umas sobre as outras, podendo ocorrer substituições isomórficas em porcentagem moderada do alumínio por silício nas posições tetraédricas e nas posições octaédricas por alumínio, ferro, magnésio e outros. As posições octaédricas podem ser preenchidas (formas

trioctaédricas – saponita, sauconita, hectorita) ou somente dois terços dela podem estar preenchidos (formas dioctraédricas – montmorilonita, beidelita, nontronita, volvonscovita) (Santos, 1989).

2.2.1. Argilas Bentoníticas

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica.

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Esta argila apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentoníticos para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou à composição mineralógica (Barbosa, 2005).

2.2.2. Ocorrência das argilas

A abundância das reservas mundiais de bentonita inviabiliza sua estimativa. Avalia-se, contudo, que as reservas medida e indicada oficiais brasileiras sejam de 40,2 e 7,0 milhões de toneladas respectivamente (DNPM, 2007).

Segundo Baraúna, citado por Barbosa (2005), com relação ao Nordeste brasileiro, destaca-se a Província Estrutural Borborema, com uma superfície de aproximadamente 380.000 km², que se estende do Estado de Sergipe ao Estado do Ceará, englobando várias ocorrências sedimentares. São registradas importantes ocorrências de argilas esmectíticas da Formação Campos Novos. Os depósitos sedimentares que contêm argilas esmectíticas nos Sítios de Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista, estão localizados a 60 km da cidade de Campina Grande no Estado da Paraíba. A descrição

completa e mais detalhada sobre as ocorrências de argilas esmectíticas encontra-se no sumário mineral do DNPM (2007).

2.2.3. Classificação das argilas Bentonitas

Segundo Díaz, citado por Barbosa (2005), as bentonitas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes:

- Homocatiônica: onde o cátion trocável predominante é o Na^+ , e apresenta a capacidade de inchar quando umedecida em água;
- Policatiônica: existem vários cátions trocáveis presentes e não apresenta tendência de inchar na presença de água.

2.2.4. Argilas Organofílicas

A simples mistura física de silicatos em camadas com polímeros pode não formar nanocompósitos. Esta situação é análoga a blendas poliméricas e, em muitos casos, misturas de fases distintas resultam em sistemas imiscíveis, correspondendo tipicamente para os polímeros mais convencionais uma fraca interação física entre os componentes, orgânico e inorgânico o que conduz à uma diminuição da estabilidade das propriedades mecânicas e térmicas (Sinhá Ray & Okamoto, 2003).

As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nessas dispersões aquosas, as partículas elementares ou lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. Essa troca é importante não só para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, mas também para aumentar as distâncias entre as camadas (espaçamento basal). Na montmorilonita, ocorre aumento da distância entre as camadas de 0,98 nm para 1,2 a 2,5 nm - conforme o

comprimento da cadeia do sal quaternário de amônio. A argila assim obtida não será solúvel em água e será compatível com matrizes poliméricas, desde que tenham sido escolhidos os íons de amônio orgânicos adequados. Os nanocompósitos polímero/argila exibem em geral propriedades atraentes do ponto de vista ótico, elétrico e de barreira, além da redução da inflamabilidade das resinas em que são empregados. Nos nanocompósitos polímero/argila, a fase dispersa (argila) está presente sob a forma de lamelas de aproximadamente 1,0 nm de espessura e vários microns de largura e comprimento, possuindo, portanto fator de forma (relação comprimento/espessura) elevadíssimo. As cargas, dentro dos nanocompósitos, interagem com o polímero em escala nanométrica (Araújo et al., 2006).

2.3. Nanocompósitos

Segundo Boesel, citado por Barbosa (2005), os nanocompósitos são materiais nos quais a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Além disso, a concentração de argila nos nanocompósitos é inferior a 5% em peso.

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza orgânico/inorgânica, inorgânico/orgânica ou ainda orgânico/orgânica. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com propriedades superiores. As cargas, tendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área superficial elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que depende da homogeneidade do material (Esteves et al., 2004).

Acredita-se que a nanotecnologia abriga um potencial-chave, especialmente desde que duas aproximações diferentes possam ser observadas. Primeiramente a miniaturização, além da nanoescala, e em segundo, a exploração de novos efeitos dos materiais nanoestruturados (Cho & Paul, 2001).

Uma variedade de materiais inorgânicos, tais como o vidro (na forma de fibras e esferas), a fibra, o talco, o carbonato de cálcio, e argila, foram usados com sucesso como aditivos ou reforço melhorando a rigidez e a dureza do

polímero. O aumento da propriedade depende de muitos fatores incluindo a razão de aspecto do enchimento, seu grau de dispersão e de orientação na matriz, e a adesão na relação do enchimento-matriz (Cho & Paul, 2001).

O interesse recente no nanocompósito polímero/argila organofílica é motivado pela possibilidade de se conseguir propriedades melhores com um teor mais baixo da argila em comparação aos enchimentos convencionais na ordem de micron (Fornes et al., 2001; Wang et al., 2001; Sinhá Ray & Okamoto, 2003). Por exemplo, ao adicionar a argila montmorilonita na poliamida 6 ocorre um aumento no módulo, rigidez, temperatura de deflexão térmica e melhora também as propriedades de barreira. Desde que somente um pouco do material inorgânico seja necessário para obtenção destas características desejadas, os nanocompósitos podem ser facilmente processados usando-se métodos existentes. O potencial para esta nova classe é de substituir no futuro os materiais compósitos (Loo & Gleason, 2004).

Segundo Cho & Paul (2001), a argila mais empregada na área de nanocompósitos polímero/silicato em camada é a bentonita, do grupo das esmectitas. Uma vez que, com a utilização dos silicatos em camadas como reforço para polímeros a interação entre polímero/argila pode aumentar consideravelmente devido à elevada razão de aspecto dessas argilas e características únicas de intercalação/esfoliação, maximizando a interação entre os componentes e, ampliando o número de superfícies e interfaces carga/matriz.

Os silicatos em camadas são materiais hidrofílicos, e precisam ser transformados em organofílicos para que haja compatibilidade com os polímeros que na sua maioria são hidrofóbicos. Sem o tratamento orgânico, os silicatos em camadas ficariam apenas dispersos e, na presença de polímeros fortemente polares haveria uma separação de fases (Digital Engineering Library, 2006).

Os nanocompósitos polímero/argila são classificados de acordo com o método de preparação:

A Polimerização *in situ* foi o primeiro método usado na síntese de nanocompósito polímero-argila baseado na poliamida 6 e, atualmente é o

processo convencional na síntese de nanocompósitos tanto de matriz termofixa como termoplástica, sendo mais comumente usado para termofixos. Primeiramente, a argila é dispersa no monômero para ocorrer o inchamento, depois, com a adição do agente de cura do termofixo, a reação de polimerização tem início (Kornman, 1999) (Figura 4).

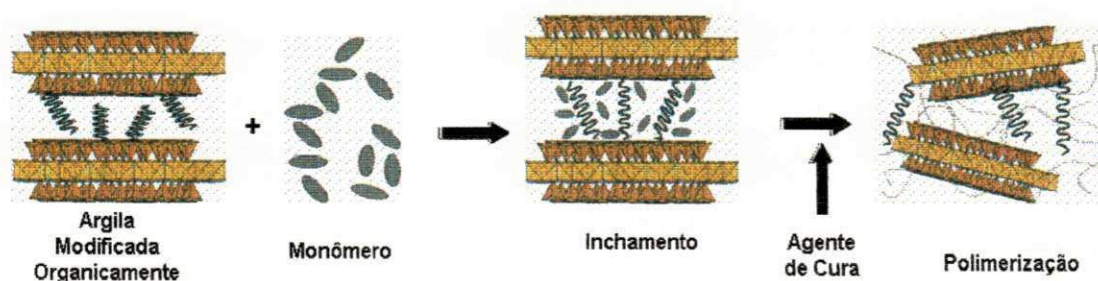


Figura 4: Representação esquemática de nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ*.
(Fonte: Adaptado de Kornman, 1999).

A Intercalação por solução faz uso de solvente ou mistura deles onde o polímero é solúvel e a argila organofílica é expandida. Primeiramente, a argila é dispersa e inchada no solvente. Em seguida, a solução do polímero nesse solvente é adicionada à dispersão da argila, permitindo assim a intercalação do polímero entre as lamelas. A última etapa consiste na remoção do solvente por evaporação, usualmente sob vácuo. A grande vantagem desse método é que ele oferece a possibilidade de sintetizar nanocompósitos intercalados com polímeros de baixa ou nenhuma polaridade. Entretanto, sua utilização na indústria é dificultada por envolver grandes quantidades de solventes (Kornman, 1999) (Figura 5).

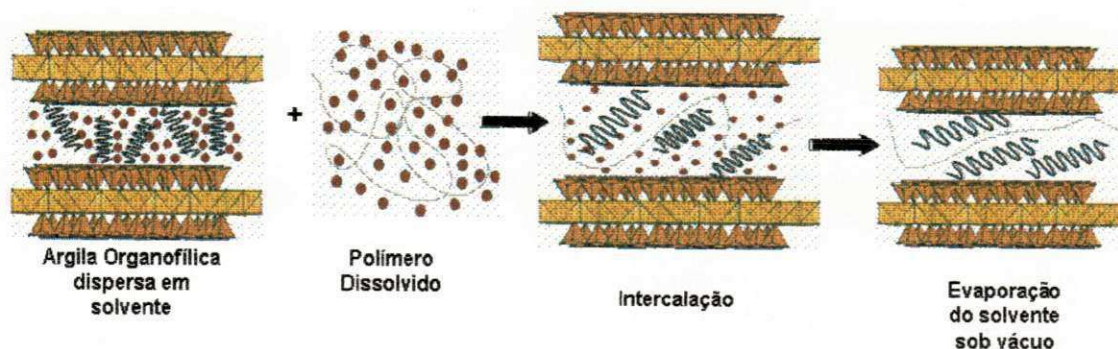


Figura 5: Representação esquemática de nanocompósitos obtidos por polimerização por solução. (Fonte: Adaptado de Kornman, 1999).

A Intercalação por fusão emprega mistura de polímero com a argila organofílica. Essa mistura é processada em equipamentos convencionais de misturas para que ocorra a fusão permitindo assim a intercalação das moléculas de polímero entre as lamelas da argila. Esse processo tornou-se cada vez mais popular por conta do seu grande potencial de aplicação na indústria. Vários termoplásticos, desde a poliamida fortemente polar até o estireno foram intercalados nas camadas de argila (Kornman, 1999) (Figura 6).

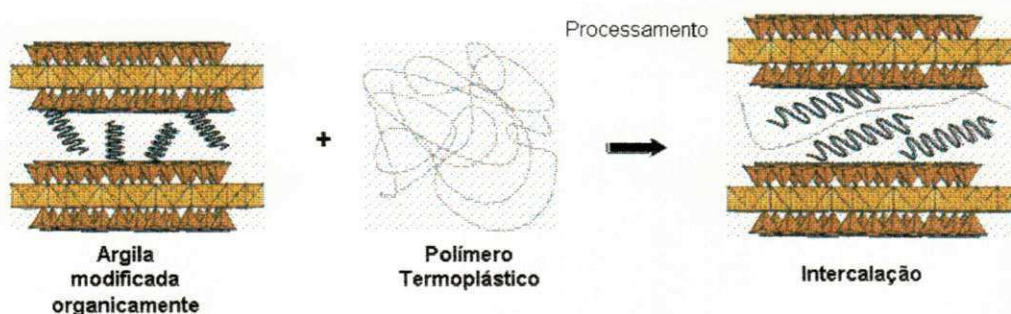


Figura 6: Representação esquemática de nanocompósitos obtidos por polimerização por fusão. (Fonte: Adaptado de Kornman, 1999).

De acordo com Sinhá Ray & Okamoto (2003), estruturas diferentes podem ser formadas dos nanocompósitos a partir da síntese dos mesmos (Figura 7):

Microcompósito, onde as moléculas do polímero não são capazes de intercalar nas camadas da argila, fazendo com que esta tenha um comportamento de uma carga convencional, não proporcionando melhora nas propriedades, ou seja, não ocorre a formação de um nanocompósito.

Nanocompósito Intercalado, onde ocorre a inserção de moléculas de polímero nas camadas da argila, ocasionando um aumento da distância interplanar basal sem a destruição do empilhamento natural da argila.

Nanocompósito Floculado, esse tipo é semelhante ao nanocompósito intercalado. As partículas dos silicatos em camadas são floculadas devido às interações aresta-aresta, formando aglomerados de partículas intercaladas por polímero.

Nanocompósito esfoliado, quantidades de cadeias intercaladas no espaço interlamelar são suficientes para ocorrer o aumento da distância basal, anulando o efeito das forças atrativas entre as lamelas e, fazendo com que estas camadas comportem-se como entidades isoladas umas das outras. Elas podem ficar dispersas de maneira uniforme na matriz polimérica, não apresentando ordem.

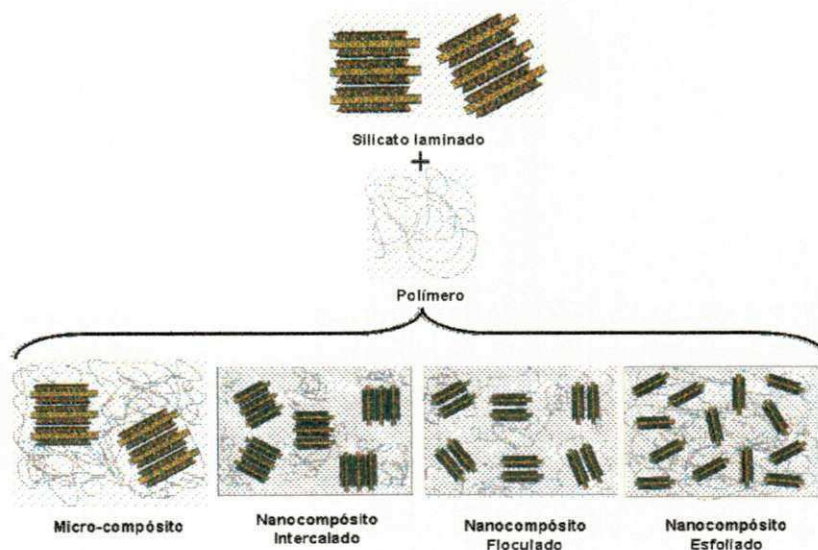


Figura 7: Representação esquemática dos tipos de nanocompósitos. (Fonte: Adaptado de Sinhá Ray & Okamoto, 2003).

2.4. Processo de Separação por Membranas

Os processos de separação com membranas, embora recentes, têm sido utilizados de maneira crescente como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, tais como as químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias (Hamza et al., 1997). Estes processos apresentam como principais atrativos, em relação aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e alta qualidade do produto final (Petrus, 1997).

Membranas podem ser consideradas películas poliméricas ou inorgânicas que funcionam como uma barreira semipermeável para uma filtração em escala molecular, separando duas fases e restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos) presentes na solução (Hamza et al., 1997).

Na década de 50, membranas de acetato de celulose, utilizadas no processo de osmose inversa para dessalinização da água do mar, apresentavam retenção elevada de sais, e fluxos permeados de baixa vazão devido à espessura. Na década de 60, Loeb e Sourirajan citados por Matsuyama et al.(1997) apresentaram uma técnica para o preparo de membranas assimétricas, sendo mais tarde denominada técnica de inversão de fase por imersão-coagulação, que aumentou muito a permeabilidade à água e manteve elevada a retenção de sais pela diminuição da espessura da “pele” filtrante. A partir daí, os processos de separação com membranas deixaram de ser apenas uma técnica de laboratório e passaram a ser utilizados em escala industrial.

Posteriormente, descobriu-se que o principal motivo para o sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era a sua morfologia especial e singular. Estas membranas apresentavam poros gradualmente maiores em sua seção transversal. A região superior, chamada de “pele” filtrante, que não apresentava poros ou possuía poros muito pequenos ($< 0,05 \mu\text{m}$), é a responsável pela seletividade da membrana. A região abaixo da “pele” apresentava poros progressivamente maiores e tinha

como função principal fornecer resistência mecânica à “pele” filtrante e pouca resistência ao fluxo de solvente. Membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas (Habert et al., 1997).

Atualmente, as membranas mais utilizadas mundialmente são as chamadas de segunda geração, produzidas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poliácridonitrila, policarbonatos, polieterimida, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros. Essas membranas apresentam não só melhor resistência química como também resistência térmica. Possuem também boa resistência a compostos clorados, apesar de apresentarem baixa resistência à compactação mecânica e, ainda, estas membranas podem ser utilizadas com solventes não-aquosos (Basseti, 2002).

Segundo Montgomery citado por Teixeira (2001), a filtração define-se como a separação de dois ou mais componentes de uma corrente fluida baseada, primeiramente, na diferença de tamanhos. Convencionalmente, a filtração refere-se à separação de partículas sólidas de correntes líquidas ou gasosas. A filtração por membranas estende esta aplicação à separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e à separação de misturas gasosas.

Uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que seletivamente transfere massa entre essas fases (Figura 8). A membrana tem assim, a capacidade de transportar determinados componentes mais eficazmente, retraindo outros que fazem parte da mistura de alimentação. É, portanto, uma barreira permeável e seletiva ou uma interface entre duas fases (Mulder, 1997).

O que distingue o processo de separação de membranas de outras técnicas de separação é a utilização de outra fase, a membrana. Esta fase, introduz uma interface entre o volume das duas fases envolvidas na separação e pode originar vantagens de eficiência e seletividade (Mulder, 1997).

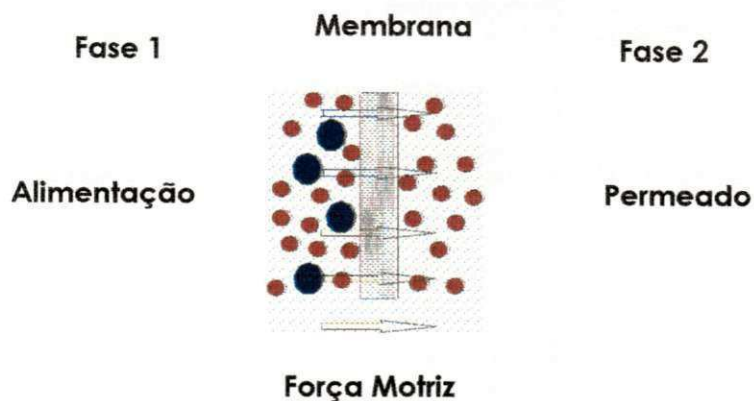


Figura 8: Representação esquemática do processo de separação por membranas. (Fonte: Adaptado de Bulte, 1994).

Segundo Teixeira (2001), o processo de separação por membranas é caracterizado pelo fato da corrente de alimentação ser dividida em duas correntes, a de concentrado e a de permeado, o que implica que a corrente de concentrado ou a de permeado será o resultado da separação. As partículas e os solutos retidos na superfície da membrana são continuamente removidos no concentrado que flui através da membrana como permeado (Figura 9).

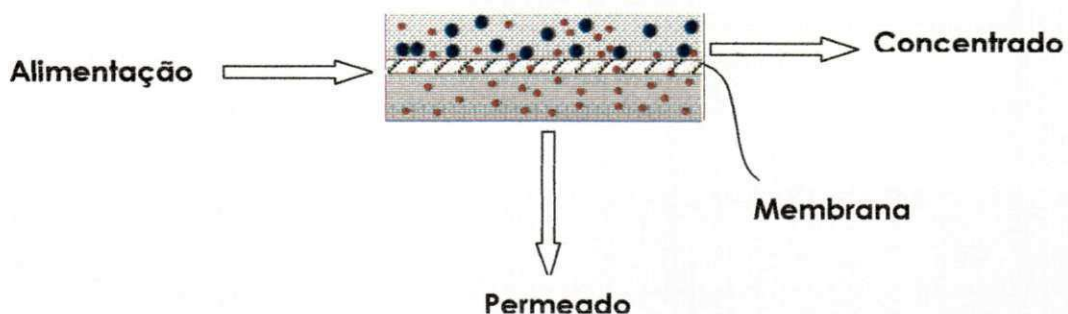


Figura 9: Representação esquemática das correntes no processo de separação por membranas. (Fonte: Adaptado de Mulder, 1997).

Em geral, o desempenho de uma membrana é caracterizado pelo fluxo permeado e pela retenção e passagem de espécies químicas. Nas operações governadas por diferenciais de pressão, tais como, a ultrafiltração e a

microfiltração, a passagem de espécies para o permeado dependerá de suas dimensões ou massas molares médias. Nestes casos, removem-se partículas em suspensão e macromoléculas como, por exemplo, células em processos fermentativos e proteínas. Já na nanofiltração e osmose inversa (também governadas por diferenciais de pressão), levam-se em consideração espécies iônicas que são retidas ou passam numa determinada percentagem da concentração da corrente total. Neste caso, retêm-se íons metálicos, sais em solução, e até açúcares de baixa massa molar, como a glicose, frutose e sacarose. O mecanismo de sorção-difusão passa também a ser importante. Além dos processos cuja força motriz necessária à separação é a diferença de pressão, e existem também aqueles que são conduzidos por forças motrizes de natureza distinta, tais como diferenças de concentração, de potencial elétrico e de pressão de vapor. A Tabela 1 apresenta os principais processos de separação por membranas e suas diversas aplicações (Habert et al., 1997).

Tabela 1: Processos de separação por membranas e algumas de suas aplicações

Processo	Força motriz	Material retido	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração (MF)	Diferencial de pressão (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar 500.000 g/mol	Água e sais dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> • Esterilização • Clarificação de vinhos e cervejas • Concentração de células
Ultrafiltração (UF)	Diferencial de pressão (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5.000 g/mol	Água, sais solúveis de baixa massa molar, açúcares	<ul style="list-style-type: none"> • Fracionamento e concentração de proteínas • Clarificação de bebidas • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
Nanofiltração (NF)	Diferencial de pressão (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média, entre 500 e 2.000 g/mol	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	<ul style="list-style-type: none"> • Purificação de enzimas • Recuperação de corantes de efluentes da indústria têxtil • Concentração de lactose e outros açúcares
Osiose inversa (OI)	Diferencial de pressão (15 – 80 atm)	Retém algum material solúvel ou em suspensão	Água	<ul style="list-style-type: none"> • Dessalinização de águas • Concentração de suco de frutas • Desalcoholização de bebidas • Desmineralização de águas
Diálise (D)	Diferencial de concentração	Moléculas de massa molar maior que 5.000 g/mol	Íons e orgânicos de baixa massa molar	<ul style="list-style-type: none"> • Hemodiálise • Recuperação de NaOH
Eletrodialise (ED)	Diferencial de potencial elétrico	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração de soluções salinas • Purificação de águas
Pervaporação (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Desidratação de álcoois • Remoção de aromas

O uso de processos de separação por membranas em escala industrial ocorreu por volta de 1970, após os sistemas de fluxo tangencial serem introduzidos. Até esse período utilizava-se a filtração convencional, na qual o fluido a ser filtrado escoava perpendicularmente à superfície filtrante. Os solutos retidos no filtro cresciam rapidamente, diminuindo a taxa de filtração, como consequência do aumento da resistência hidráulica, fazendo com que o processo fosse interrompido constantemente para a execução da limpeza ou troca do filtro. Nos processos de separação por membranas com fluxo tangencial, o fluido (solução a ser tratada) escoava paralelamente, ou seja, tangencialmente à superfície da membrana (Hamza et al., 1997).

Um dos maiores problemas associados aos processos de separação por membranas, como a OI, NF, UF e MF é a formação, desde o início do processo, de uma camada na superfície da membrana, que embora delgada, oferece uma resistência ao fluxo permeado e altera a seletividade da membrana. E esta é composta pelos solutos e outras espécies que se pretende separar ou concentrar. As moléculas ou macromoléculas rejeitadas, devido à sua baixa difusividade na solução ou em função de sua carga elétrica, acumulam-se na superfície da membrana, favorecendo a formação de uma camada de gel (Hamza et al., 1997).

A viabilidade em escala industrial dos processos de separação por membranas depende, dentre outros fatores, da escolha adequada da membrana para o processamento de um determinado produto. É de grande interesse que a membrana tenha alto fluxo, além de apresentar retenção desejada, altas resistências, química, mecânica e térmica, e vida útil relativamente longa. O elevado custo destes processos em nível industrial deve-se principalmente ao preço das membranas e, em alguns casos, à necessidade de freqüente substituição destas (Petrus, 1997). No entanto hoje este custo vai estar diretamente ligado à aplicação do processo.

As membranas de poliamida oferecem a vantagem de ser um material hidrofílico: membranas deste polímero não necessitam de agentes de molhamento. Uma desvantagem das membranas de poliamida, é que esse polímero não pode ser esterilizado a vapor. As membranas de poliamida são

usadas em aplicações de microfiltrações e em osmose inversa (Bulte, 1994, Cheng et al.,2006).

2.4.1. Classificação das membranas

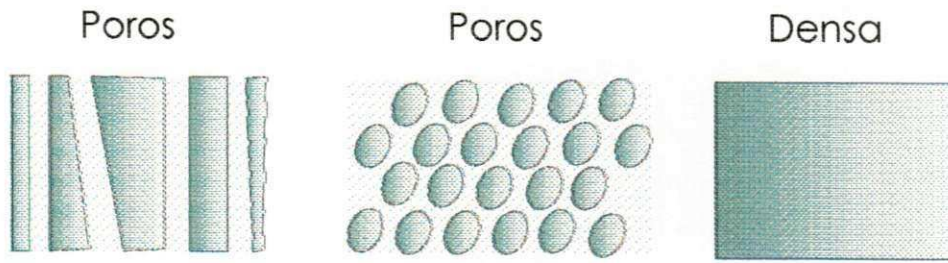
Uma membrana pode ser espessa ou fina. A sua estrutura pode ser homogênea ou heterogênea, o transporte pode ser ativo ou passivo; o transporte passivo pode ser originado pela pressão, concentração ou diferença de temperatura. As membranas podem ainda ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas. Desta forma, Mulder (1997) classifica as membranas pela sua:

- (a) natureza: sintéticas (orgânicas ou inorgânicas) e biológicas (vivas ou não vivas);
- (b) estrutura ou morfologia: simétricas (porosas ou não-porosas) e assimétricas;
- (c) aplicação: separação gasosa, sólido-líquido, gás-líquido, líquido-líquido;
- (d) mecanismo de separação: exclusão, difusão, migração em um campo elétrico, solubilidade.

As membranas sintéticas podem subdividir-se em orgânicas, onde se encontram as membranas poliméricas e inorgânicas como, as cerâmicas e as metálicas (Mulder, 1997).

As membranas sólidas sintéticas podem ser ainda assimétricas e simétricas. As simétricas apresentam uma espessura entre 10 a 200 μm e podem ser porosas ou não porosas. As membranas assimétricas propiciaram o desenvolvimento das aplicações industriais das membranas. Estas são constituídas por uma camada densa homogênea, muito fina (camada ativa ou "pele"), cuja espessura pode variar entre 0,1 a 0,5 μm , suportada por uma camada porosa com uma espessura entre 50 e 150 μm (Mulder, 1997). A Figura 10 mostra uma representação esquemática das membranas simétricas e assimétricas.

Membranas Simétricas



Membranas Assimétricas

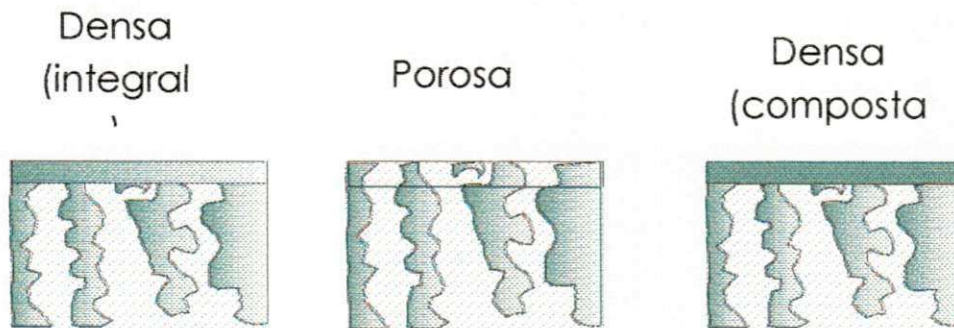


Figura 10: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas. (Fonte: Adaptado de Habert et. al, 2006).

2.4.2. Preparação de Membranas Microporosas Assimétricas

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de reprodução das membranas naturais (por exemplo, as membranas celulares), que possuem características únicas de seletividade e permeabilidade. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são alguns dos fatores que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação (Habert et al., 2006).

A maioria das membranas poliméricas disponíveis comercialmente é fabricada pela técnica da inversão de fases, que consiste de três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície formando um filme de espessura determinada e, finalmente, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema (Altinkaya et al., 2005, Thomas et al., 2002). Dois importantes

processos de inversão de fases são a precipitação por evaporação do solvente e a precipitação em banho de um não-solvente ao polímero. No primeiro processo, muito utilizado na fabricação de membranas densas, o filme polimérico é exposto a uma atmosfera inerte com temperatura e umidade relativa controladas e o solvente é gradativamente evaporado e o não-solvente presente no meio, por exemplo, vapor d'água, penetra no filme polimérico até que ocorra a precipitação do polímero, dando origem à estrutura da membrana. Este método é utilizado para preparar membranas simétricas (Mulder, 1997, Habert et al., 1997, Baker, 2004, Bulte et al.1996). A técnica de precipitação em banho de não-solvente (Figura 11) para o polímero é uma técnica onde existem vários parâmetros de avaliação e muito utilizada no preparo de membranas poliméricas assimétricas com bom desempenho (Altinkaya et al., 2005). O filme polimérico é imerso em um banho composto de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura de solvente e não-solvente, que devem ser completamente miscíveis entre si. Esse banho também é conhecido como banho de coagulação. Ocorre a difusão do solvente do filme polimérico para o banho de coagulação, e do não solvente do banho para o filme polimérico até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana (Thomas et al.,2002).

O processo de inversão de fase caracteriza-se pela desestabilização de uma solução polimérica, que foi obtida através de um estado de supersaturação, promovida por alterações de natureza química, composição, temperatura ou pressão. A solução torna-se instável ou metaestável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas de composições diferentes. Durante o preparo da solução para obtenção das membranas, a fase rica formará a estrutura da matriz polimérica e a outra fase, que é pobre de polímero, dá origem aos poros (Baker, 2004, Peinemann et al., 1998).

Esse processo permite a obtenção de membranas com uma grande diversidade de morfologia e uma gama de aplicação diversificada (Baker, 2004).

A separação de fases e a coagulação ocorrem primeiramente na superfície do filme em contato direto com o banho de coagulação. Assim, é formada a pele filtrante, que é a porção funcional da membrana, com espessura variando normalmente entre 0,5 a 3,0 μm . Uma vez formada a pele filtrante, ocorre à formação das outras camadas da membrana (Habert et al., 1997).

No processo de inversão de fases, as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada (Habert et al., 1997). As membranas preparadas por este método de modo geral apresentam uma distribuição de poros esféricos e poros maiores em determinadas partes da membrana (Tanaka, 1995).

A escolha do polímero e a sua concentração na solução polimérica são de fundamental importância na obtenção de uma membrana com características adequadas a uma determinada aplicação específica. Soluções com baixas concentrações de polímero são menos viscosas devido à maior distância entre as cadeias do polímero, favorecendo uma maior difusão do solvente e não-solvente na matriz polimérica e levando-se à formação de membranas com poros maiores na superfície e grandes cavidades na subestrutura. Conseqüentemente, obtêm-se maiores fluxos permeados, mas baixa retenção de solutos (Habert et al., 2006).

Apesar de todos os benefícios que as membranas obtidas pela técnica de imersão-precipitação, continua o desafio de se obter membranas com uma pele ultrafina e sem defeitos, devido a complexidade dos fenômenos envolvidos na formação da membrana (Pereira et al., 2001).

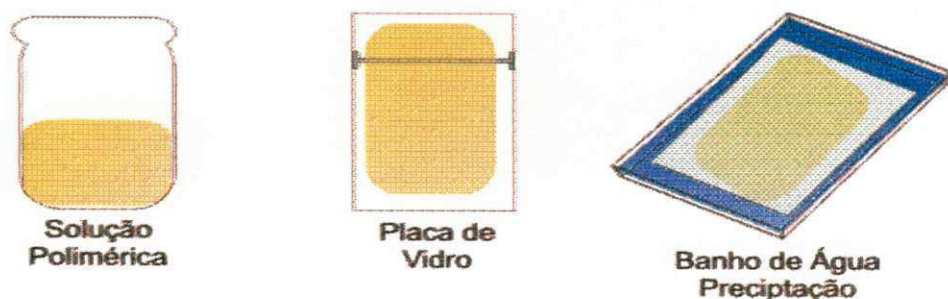


Figura 11: Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente. (Fonte: Adaptado de Habert et. al, 2006).

2.4.3. Característica das Membranas

Algumas características das membranas são importantes para se verificar se estas são convenientes para uma determinada aplicação de separação, são elas: a porosidade, a espessura, o diâmetro médio de poros e a permeabilidade. Estas características dependem do material do qual é feita a membrana e também da técnica de fabricação utilizada (Habert et al., 2006).

a) Porosidade

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume total da membrana e é um parâmetro de avaliação importante (Witte, 1996). Esta pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou ainda ser relativa à toda a membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com um aumento em seus diâmetros médios. Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que membranas com desempenhos melhores sejam desenvolvidas (Habert et al., 2006).

b) Espessura

A influência da espessura está relacionada com a resistência da

subcamada, que é a região onde se formam os maiores poros. Para membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior a espessura da subcamada, maior a resistência ao fluxo de solvente e, portanto, menor a taxa de permeação (Habert et al., 2006).

As membranas normalmente utilizadas industrialmente apresentam a espessura basicamente subdividida em três regiões, que são: pele filtrante, subcamada e o suporte poroso.

- **Pele filtrante:** é a camada superficial da membrana onde ocorre a maior resistência ao fluxo de massa.
- **Subcamada:** a resistência da subcamada vai depender de sua estrutura mais ou menos fechada e de sua espessura. Normalmente para membranas com características semelhantes, quanto maior a espessura da subcamada, maior será a resistência ao fluxo permeado.
- **Suporte:** para que a membrana tenha uma resistência mecânica maior, na sua elaboração ela é depositada sobre outro material denominado suporte. Este oferece também uma resistência à filtração, mas sempre inferior à subcamada.

Logo, a pele filtrante, a subcamada e a camada porosa funcionam como resistências decrescentes em série ao fluxo permeado.

As espessuras da pele filtrante, bem como da subcamada, podem ser observadas através de fotomicrografias de fraturas das membranas, feitas através de microscopia eletrônica de varredura. Através dessas fotomicrografias também podem ser vistas as características morfológicas da subcamada, tais como os tipos e a formação dos poros. Estas características ajudam a estabelecer a influência das variações das condições de preparo, no desempenho (fluxo permeado e seletividade) da membrana (Basseti, 2002).

c) Diâmetro de poros

A determinação do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas

microporosas, em particular membranas de micro e ultrafiltração. Não é adequado falar em um único tamanho de poros, uma vez que os poros não são idênticos e uniformes (Habert et al., 2006).

Devido a certa variedade no tamanho, é feita uma curva de distribuição de tamanho de poros (curva de exclusão de massa molar) de uma determinada membrana, para a determinação do tamanho médio destes poros. As técnicas mais utilizadas são a porosimetria de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura e rejeição de solutos polidispersos. Esta última técnica consiste na ultrafiltração de soluções contendo solutos poliméricos com uma distribuição de massa molar bastante ampla (Basseti, 2002).

d) Permeabilidade

O fluxo permeado permite quantificar o material que atravessa a membrana e é normalmente expresso em L/hm^2 ou kg/hm^2 , permitindo comparar a permeabilidade de membranas com áreas distintas.

A permeabilidade da membrana depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada. Por exemplo, o aumento da temperatura eleva o fluxo permeado, devido à redução da viscosidade da solução, além de promover o aumento da difusão através da membrana e da camada de gel. Entretanto, o aumento de temperatura deve respeitar os limites de estabilidade da membrana e do produto. Geralmente para membranas poliméricas são utilizadas temperaturas variando-se de 30 a 60 °C (Habert et al., 2006).

Sabe-se que o aumento da pressão, até certo valor, aumenta o fluxo permeado. Porém esse limite de pressão é específico para cada processo e, acima desta pressão, o fluxo pode ser reduzido com conseqüências adversas sobre a integridade física da membrana (Habert et al., 2006).

Para avaliação da permeabilidade, a água é uma substância muito importante para a realização desse estudo, pois é um material inerte e, portanto, não compromete a membrana, além de fornecer informações a respeito do caráter hidrofóbico-hidrofílico das membranas. Jonsson & Jonsson (1995) afirmam que as propriedades hidrofílicas-hidrofóbicas do material que

constitui a membrana influenciam significativamente o fluxo permeado, quando se trata de soluções contendo solutos hidrofóbicos. Geralmente, as membranas poliméricas são altamente hidrofóbicas, mas muitos estudos têm sido realizados a fim de torná-la menos hidrofóbicas ou mais hidrofílicas. A permeabilidade da membrana depende das condições operacionais, da viscosidade da solução a ser filtrada e das características geométricas da membrana, como porosidade, tortuosidade e distribuição de tamanho de poros.

2.5. REVISÃO ESPECÍFICA SOBRE OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS

Cheng et al. (2000), sintetizaram uma membrana microporosa a partir de um nanocompósito polimérico, de nylon 6 com mica intercalada pela técnica de imersão precipitação isotérmica em um banho de água pura. A membrana de nylon 6 exibiu uma morfologia assimétrica com uma pele rígida chamada de subcamada celular, entretanto, não são molháveis por água e não apropriada para aplicação de microfiltração. Em contraste, a membrana com mica presente, precipitou-se numa membrana microporosa com “pele”, caracterizando uma estrutura microporosa aberta. A análise de DSC dessas membranas indicou uma elevada cristalinidade em relação aos grânulos dos nanocompósitos. A porosidade da membrana foi facilmente ajustada com a variação da quantidade de água utilizada e, esta porosidade ficou assim evidenciada pelas medidas de fluxo realizadas com água.

Espeso et al. (2006) avaliaram o efeito dos substituintes laterais da poliamida nas propriedades de permeação de membranas deste polímero. Foi utilizada uma poliamida aromática para avaliação da separação de gás por estas membranas. Elas foram processadas a partir de filmes densos, cujas propriedades foram avaliadas com ênfase especial nas propriedades mecânicas e térmicas. Os polímeros foram sintetizados a partir de monômeros com grupos substituintes como metil, isopropil ou terc-butil. A permeabilidade dos filmes poliméricos foi investigada usando hélio, oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono e metano. As poliamidas utilizadas nesse trabalho apresentam maiores vantagens entre permeabilidade e seletividade em relação às poliamidas de engenharia. O desempenho dessas membranas pode ser comparado ou até mesmo ser melhor do que as membranas clássicas e comerciais formadas por polímeros, como por exemplo, polissulfonas, polimidas ou poliéter-imida. Os resultados obtidos de permeabilidade quando comparado com outros polímeros vítreos aromáticos, são melhores, isso pode estar relacionado com a presença de grupos laterais volumosos, que mantém a rigidez da cadeia. As poliamidas aromáticas apresentaram uma combinação

favorável de permeabilidade-seletividade, confirmando assim a hipótese de que a incorporação de substituintes melhorou a permeabilidade sem que houvesse uma redução significativa na seletividade exibida pelas poliamidas convencionais.

Tsai et al (2008) avaliaram as propriedades de permeabilidade de membranas obtidas a partir de nanocompósitos de nylon 6 com diferentes argilominerais. Os nanocompósitos de nylon 6 foram obtidos através de polimerização *in situ* apresentaram uma estrutura intercalada e esfoliada para os diferentes tipos de argilominerais utilizados. Os preparados filmes com espessuras entre 80-100 μm foram avaliados quanto a permeabilidade com o gás CO_2 , tanto para os filmes de nylon 6 puro como para os filmes dos nanocompósitos. Foi observado que as propriedades de barreira a gás não foram melhoradas em comparação ao nylon 6 puro, onde esta propriedade é significativamente melhor a propriedade. Foi verificado que após 1 hora de permeação, o volume do permeado é muito reduzido para três dos nanocompósitos estudados. Eles atribuíram ao fato de que a morfologia esfoliada nos nanocompósitos forma uma camada protetora de argila, ou seja, uma barreira, dificultando o percurso da difusão do gás CO_2 . Para os nanocompósitos com morfologia intercalada, onde as camadas da argila formam agregados, ocorre uma maior difusão do gás CO_2 através do filme. Eles concluíram que quanto maior a dispersão da argila, maior é a barreira de gás.

Picard et al (2008) avaliaram a importância do estado de dispersão da argila nas propriedades de transporte de água com elevada atividade utilizando filmes de nanocompósitos de nylon 6 preparados por fusão, contendo de 0 a 13% de montmorilonita. Os nanocompósitos foram obtidos por fusão e os filmes foram produzidos numa extrusora balão com espessura de $80\pm 5\mu\text{m}$. Era esperado que as argilas fossem cargas impermeáveis ao vapor de água, mas foi observado um decréscimo na solubilidade de água e no coeficiente de difusão da água, isso em função do aumento do teor de argila no filme de nylon 6. O estado de dispersão da argila foi um parâmetro chave para o controle das propriedades de transporte de água. Os agregados de argila foram capazes de

inchar quando a própria matriz foi inchada, com isso diminuiu a captação de água, isso para uma das variações de peso. Mas de modo geral, a maioria das camadas inorgânicas ficou bem dispersa no polímero. As propriedades de barreira de quase todos os filmes obtidos a partir de nanocompósitos foram melhoradas em comparação com a matriz pura, permitindo a previsão de utilização em aplicações de barreira em embalagens e tanques de armazenagem.

Picard et al. (2007) prepararam membranas de poliamida 6 e montmorilonita e estudaram uma ampla faixa de teores de argila (de 0 a 18%). As propriedades de barreira desses sistemas foram determinadas por variação de difusividade molecular, por diâmetro cinético e capacidade de interação, que são modelos propostos pela literatura. A propriedade de barreira foi testada para os gases de hélio, hidrogênio e vapor de água. De acordo com os dados obtidos foi verificado que houve uma boa dispersão da argila para todos os filmes obtidos a partir dos nanocompósitos, ou seja, todos os filmes apresentaram orientação ideal para que houvesse aumento na propriedade de barreira. As análises de DRX e DSC permitiram verificar que a presença da argila não modificou muito a cristalinidade dos filmes. Os filmes obtidos a partir dos nanocompósitos exibiram propriedades superiores de barreira para Hélio, hidrogênio e água em comparação ao filme de poliamida pura. Assim, de forma geral, os resultados sugeriram que modelos convencionais baseados em argila monodispersa apresentam boa esfoliação nos nanocompósitos. Já o modelo baseado em cargas polidispersas tornou-se mais adequado para relatar a diminuição da permeabilidade.

Ya-nan et al. (2008) estudaram o processo de formação de uma membrana do híbrido PSF/TiO₂ (polissulfona e dióxido de titânio), investigando a descrição completa do mecanismo de formação da membrana do híbrido orgânico-inorgânico. O efeito da introdução do nano-TiO₂ nas propriedades reológicas e termodinâmicas da solução de polissulfona foi estudado pelo teste de viscosidade e o método de ponto de turbidez. O método de formação das membranas foi o de inversão de fases utilizando o ácido acético como solvente. Os resultados demonstraram que a adição do nano-TiO₂ teve grande influencia

no processo de formação da membrana, isto é, a adição de TiO_2 causou um aumento da temperatura do banho e variação da relação entre espessura e tempo de coagulação no processo de mistura da solução. Foi revelado neste estudo que o aumento da concentração de TiO_2 primeiramente aumentou a relação entre espessura e tempo de coagulação, diminuindo assim a viscosidade continuamente em função da composição. Essa relação entre a espessura e o tempo de coagulação influenciou principalmente na porosidade da membrana, onde através de microscopia eletrônica de varredura foi concluído que um maior valor da relação entre espessura e tempo de coagulação proporcionou uma membrana com estrutura mais aberta.

Garcia et al (2007) modificaram as propriedades de transporte de uma poliamida amorfa com a adição de nanosilicato, a montmorilonita (MMT) modificada com octadecilamina. O dióxido de carbono, vapor de água e oxigênio foram investigados em diferentes dispositivos de permeabilidade. Os filmes obtidos da poliamida pura apresentaram espessura entre 45-60 μm e dos nanocompósitos de poliamida/MMT uma espessura entre 90-110 μm . Os resultados de DRX e MET revelaram que houve uma boa dispersão da argila. Os nanocompósitos exibiram diferentes comportamentos dependendo do penetrante. Foi verificado também que as propriedades de transporte estão relacionadas com os aspectos estruturais. Para o dióxido de carbono e oxigênio puro, houve uma leve melhoria, no entanto, a propriedade de barreira piorou para o vapor de água e oxigênio. Assim, a dispersão da argila não foi suficiente para criar um tortuoso caminho para a difusão do penetrante. Os autores observaram que embora a formação de um tortuoso caminho seja o principal efeito da argila para a melhoria da propriedade de barreira, outros fatos podem afetar também o transporte, como uma maior solubilidade, devido a uma maior interação entre o penetrante com a argila, gerando uma via preferencial para a difusão. O comportamento da poliamida pura e de seus nanocompósitos em relação à permeabilidade do oxigênio com elevada umidade relativa é interessante para a produção de embalagens.

Wang et al. (2004) prepararam membranas a partir de nanocompósitos de poliamida/argila através do método de policondensação direta para

aplicação em separação por pervaporação de misturas de etanol aquoso. A argila utilizada foi modificada organicamente com dodecil sulfato de sódio. A membrana foi preparada a partir de uma solução sobre uma placa de vidro utilizando uma faca com espessura determinada de 40 μm . O filme na placa foi exposto em estufa a 80^oC por 1 hora para eliminação do solvente. Os resultados de DRX e MET mostraram que a membrana obtida apresentou esfoliação da argila na matriz polimérica e uma maior estabilidade ao calor em relação à de poliamida pura. Houve também um aumento de tensão com o aumento do teor de argila, porém quando esse teor foi diminuído, entre 1; 3 e 3,5%, ocorreu uma diminuição da permeabilidade para o O₂ e N₂ e houve um aumento de seletividade em razão da quantidade de argila. Comparando as membranas de poliamida pura com as de nanocompósitos, estas últimas apresentaram maiores valores de separação de etanol em um determinado intervalo de concentração.

Lin et al. (2002) estudaram o efeito da nucleação de grãos na morfologia de membranas porosas de nylon 6. Este trabalho baseou-se no mecanismo de formação de membranas de nylon 6 e de misturas compatíveis de Nylon 6/PPO (óxido de polifenil). As membranas foram obtidas por meio de uma solução de ácido fórmico/nanocompósito ou misturas, ácido fórmico e água com nylon 6 ou nanocompósito. As membranas foram preparadas pelo método de imersão precipitação, sendo imersas rapidamente em banhos de não-solvente ou em banho de coagulação contendo água e ácido fórmico e, em seguida lavadas e secas em estufa. Foram caracterizadas por FTIR, tamanho de partícula e análises elementares. Verificou-se que com uma baixa quantidade de PPO como fase dispersa, os resultados foram equivalentes aos do nylon 6 puro. Quando a solução apresentava-se mais concentrada em PPO tornava-se mais difícil o início da precipitação. O fenômeno de cristalização durante a formação da membrana foi promovido pelo aumento da densidade dos grãos de PPO ou pela compatibilidade do PPO com o nylon na interface.

Huang et al. (2006) prepararam membranas compostas por filmes finos de poliamida através de polimerização interfacial para separação por pervaporação. Neste estudo os filmes finos compostos de poliamida foram

preparados por polimerização interfacial com o trietilenotetramine (TETA) e cloreto de trimesoyl (TMC) sobre uma superfície assimétrica de membranas de poliacrilonitrila (PAN), para ser utilizado em pervaporação de misturas aquosas de álcool. A partir das análises de MEV, verificou-se que a pele ativa de poliamida era bastante densa. A poliamida estava bem dispersa e empacotada por glóbulos esféricos de TETA e TMC. A partir dos resultados experimentais, considerou-se que a membrana composta de poliamida pode ser uma forte candidata ao processo de pervaporação.

Song et al. (2004) caracterizaram membranas de nanocompósitos poliméricos com silicatos em camadas para utilização em células combustíveis de metanol. Para este estudo foi utilizado uma solução de Nafion[®] e uma montmorilonita Cloisita. As membranas compostas de Nafion[®]/MMT foram preparadas sobre um substrato de vidro numa temperatura de 100^oC sob vácuo. As membranas preparadas foram fervidas em peróxido de hidrogênio e lavadas com água deionizada e por último fervidas em ácido sulfúrico e lavadas várias vezes para remoção do excesso de ácido. A forte interação das cadeias poliméricas do Nafion[®] delaminou a argila, melhorando a temperatura de decomposição térmica, bem como as propriedades de tração. Além das ligações cruzadas do metanol nas membranas de nanocompósitos de Nafion[®]/MMT houve uma diminuição de 1% de argila organofílica utilizada como carga,. As membranas de nanocompósitos apresentaram espessura menor quando comparadas com a membrana de Nafion[®] pura, possibilitando melhora em outras propriedades sem que sacrificasse a condutividade do próton do Nafion[®]. Uma esfoliação considerável da argila foi confirmada por DRX. A condutividade dos prótons na membrana de nanocompósitos é comparável com a membrana de Nafion[®] mesmo quando usada uma carga superior a 2% em peso de MMT. O bom equilíbrio hidrofóbico-hidrofílico foi alcançado com membranas de nanocompósitos com 1% em peso de MMT. Em consequência disso, as membranas de Nafion[®]/MMT são membranas adequadas para método de separação de metanol em altas potências e são células duráveis.

Mo et al. (2008) fizeram tratamento de soluções aquosas com corantes utilizando membranas de nanofiltração de poliamida na reutilização de águas residuais. A membrana de nanofiltração de poliamida foi preparada com o apoio de um suporte poroso utilizando a técnica de polimerização interfacial. Foram utilizadas 5 diferentes tipos de corantes em soluções aquosas. A separação dos corantes feita pela membrana foi de quase 100% para todos os corantes utilizados, produzindo água incolor. Quando foi feito um tingimento artificial nas águas residuais, foi necessária a adição de agentes químicos coagulantes, no caso alumínio, no tratamento prévio dessas águas para uma melhor separação. Os resultados desse estudo mostraram que as membranas de nanofiltração compostas de poliamida são eficazes na separação de corantes em solução. Essas membranas são boas para separar corantes cujo peso molecular seja superior a 50g/mol.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Argila Bentonita Brasgel PA (sódica), CTC = 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno), fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande/PB/Brasil, sob a forma de pó de granulometria inferior a $d = 0,074$ mm, foi empregada como nanocarga. Esta argila foi denominada de argila sem tratamento (MMT) em referência ao argilomineral montmorilonita predominante neste tipo de argila.

A matriz polimérica foi a poliamida 6 com massa molecular de 10.500 g/mol, IV = 134 ml/g (Technyl C216) fornecido pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca. A poliamida 6, com estrutura molecular mostrada na Figura 12, apresenta alto desempenho, elevada resistência mecânica, boa resistência à fadiga, à abrasão e ao impacto. No ANEXO A, encontra-se a Tabela A1 com as características gerais da poliamida 6, conforme catálogo do fabricante.

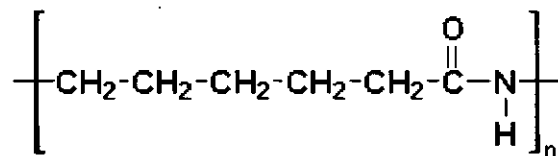


Figura 12: Estrutura molecular da poliamida 6.

Os sais quaternários de amônio utilizados foram: o Genamin CTAC 50ET[®] (Cloreto de hexadeciltrimetil amônio – Figura 13 a, Dodigen 1611[®] (Cloreto de alquil dimetil benzil amônio – Figura 13 b), ambos fornecidos pela Clariant/PE e o Cetremide[®] (Brometo de hexadeciltrimetil amônio – como estrutura molecular mostrada na Figura 13 c) produzido pela Vetec/SP. Estes sais estão sendo estudados para efeito de comparação, de suas estabilidades térmicas de possíveis interações com a matriz polimérica.

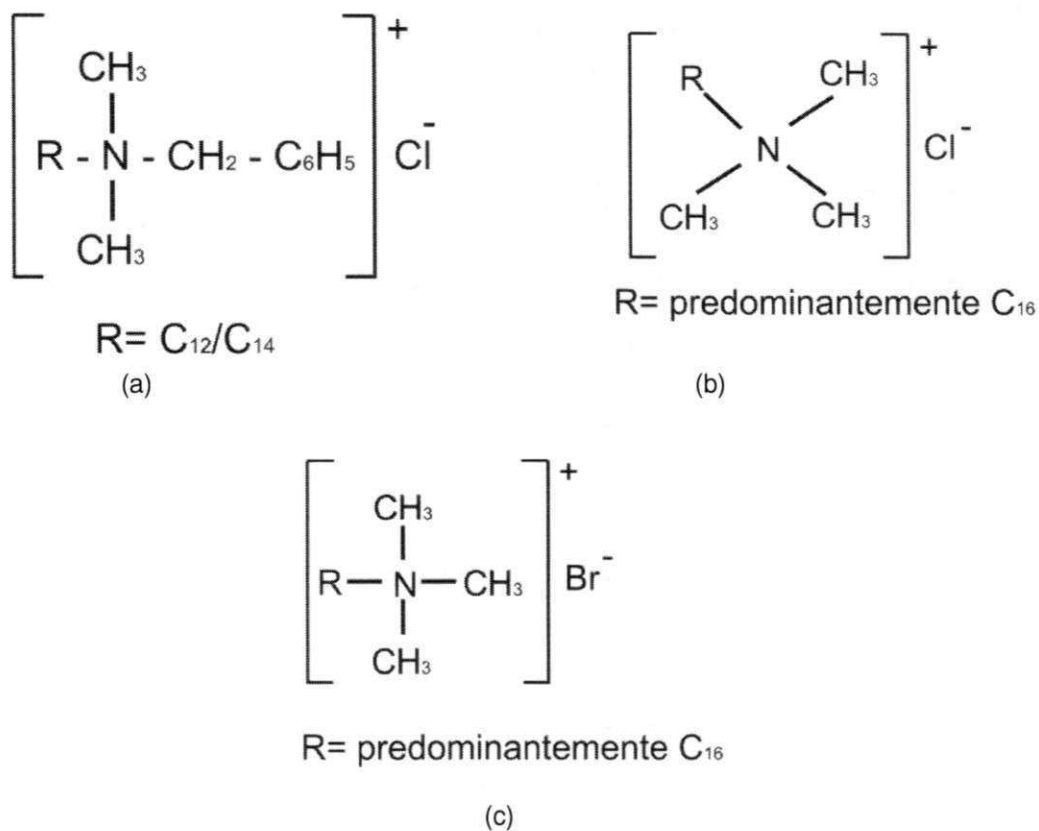


Figura 13: Estrutura molecular dos sais quaternários de amônio: (a) Dodigen, (b) Genamin e (c) Cetremide.

Foi usado para a preparação das membranas o solvente Ácido Fórmico a 99% da Synth.

3.2. Métodos

3.2.1. Organofilização da Argila

Para a obtenção das argilas organofílicas foram realizados tratamentos distintos de acordo com cada tipo de sal quaternário e baseando-se na capacidade de troca de cátions (CTC) da argila (Barbosa, 2005, Araújo, 2006). O modo de preparação da argila organofílica tratada com o sal Dodigen e Genamin é similar. Foram preparadas dispersões contendo 800 ml de água destilada com 32 gramas de argila Brasgel PA que foram adicionadas aos

poucos sob agitação mecânica. Após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20 minutos. Foi adicionada uma solução contendo 20,53 gramas de água e 20,53 gramas do sal, e a agitação foi mantida por mais 20 minutos. Em seguida, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Depois desse tempo, foi realizada uma filtração para a retirada do excesso de sal, lavagem esta feita com 2.000 ml de água destilada, utilizando-se um funil de Büchner com um kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo. O material obtido após essa filtração foi secado numa estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ num período de 48 horas. Após esse tempo, os aglomerados foram desagregados utilizando-se um almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos que foram passados em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,074 mm) para serem caracterizados posteriormente. Para a obtenção das argilas organofílicas utilizando-se o sal Cetremide há uma diferença na preparação em virtude do sal se apresentar na forma de pó, para isto foram preparadas dispersões contendo 1600 ml de água destilada para 32g de argila. Inicialmente, um becker contendo água destilada foi aquecido com temperatura controlada de $80 \pm 5^\circ\text{C}$. Em seguida, a argila e o Cetremide (9,8g) foram adicionados aos poucos e com agitação mecânica concomitante e continua onde permaneceram por 20 minutos. Passado esse tempo, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Depois desse tempo, foi adotado o mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descrito anteriormente. A argila montmorilonita organofilizada com Dodigen, Genamin e Cetremide foi nomeada de OMMT-Dod, OMMT-Gen e OMMT-Cet, respectivamente. A Figura 14(a e b) mostra a metodologia empregada na organofilização da argila para os sais Dodigen, Genamin e Cetremide, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 14: Fluxograma da preparação e obtenção da argila organofílica (a) para os sais Dodigen e Genamin e (b) para o sal Cetremide.

3.2.2. Preparação dos Nanocompósitos

Para a obtenção dos nanocompósitos (Figura 15) de poliamida 6/argila, foram preparados concentrados (1:1) em misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchner, operando a 240 °C, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados obtidos foram granulados e adicionados à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3% em massa de argila. As misturas foram processadas em extrusora de rosca dupla contra-rotativa acoplada a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Blücher, utilizando uma temperatura de 240 °C em todas as zonas de aquecimento e velocidade das roscas de 60 rpm. Antes de qualquer etapa de processamento, os materiais contendo poliamida 6 foram secados a $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 24 horas em estufa a vácuo, antes de serem processados para a retirada de umidade.



Figura 15: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos de poliamida 6/argila.

3.2.3. Preparação das Membranas

Para a preparação das membranas foi utilizado o método de inversão de fases através da técnica de imersão-precipitação, para a obtenção de membranas microporosas assimétricas. A metodologia utilizada encontra-se apresentada na Figura 16.

A poliamida 6 e os nanocompósitos (secados a 80 °C sob vácuo, por um período de 24 horas) foram dissolvidos numa quantidade conhecida de ácido fórmico, conforme Tabela 2, a uma temperatura de 40 °C, até a total dissolução do polímero. A poliamida 6 dissolvida em ácido fórmico forma uma solução clara e homogênea, enquanto que, os nanocompósitos formam uma solução turva. Para as soluções preparadas foram feitas duas variações no teor de ácido, uma com 80% de ácido e outra com 70% com acréscimo de 10% de água, tendo como base a literatura (Cheng et al, 2000). Em ambas as composições, a quantidade de polímero foi mantida a mesma, ou seja, 20% de polímero. Após o preparo da solução, esta foi espalhada em uma placa de vidro e depois imersa rapidamente em um banho de um não-solvente, no caso, água destilada. Depois de concluída a precipitação, a membrana foi removida e lavada com água destilada e secada em estufa a 50°C por um período de 2 horas.

A denominação, bem como as composições das soluções utilizadas na preparação das membranas encontram-se na Tabela 2.

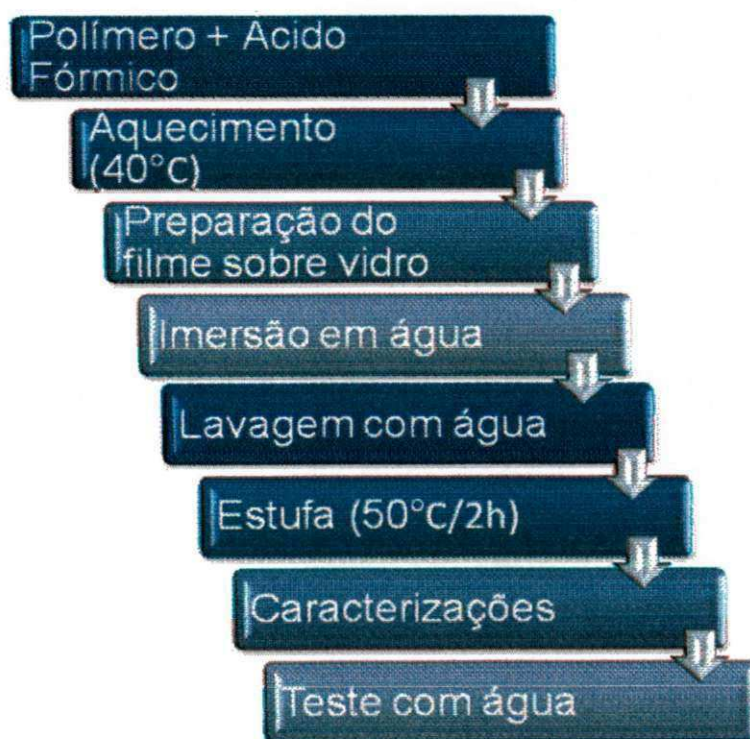


Figura 16: Fluxograma de obtenção das membranas.

Tabela 2: Composição das soluções utilizadas na preparação das membranas e suas denominações

MEMBRANAS	COMPOSIÇÃO (% em massa)		
	Polímero	Ácido Fórmico	Água
Memb-PA 6	20	80	-
Memb-PA 6/MMT	20	80	-
Memb-PA 6/OMMT-Dod	20	80	-
Memb-PA 6/OMMT-Gen	20	80	-
Memb-PA 6/OMMT-Cet	20	80	-
H-Memb-PA 6	20	70	10
H-Memb-PA 6/MMT	20	70	10
H-Memb-PA 6/OMMT-Dod	20	70	10
H-Memb-PA 6/OMMT-Gen	20	70	10
H-Memb-PA 6/OMMT-Cet	20	70	10

Fonte: Cheng et. al., 2000

3.3. Caracterização das Amostras

3.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a ocorrência da intercalação/esfoliação das camadas da argila após incorporação do sal na argila e da poliamida 6, visando-se identificar se houve intercalação das moléculas de sal na argila e o tipo de nanocompósito formado. As análises de DRX foram feitas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG, no pó da argila MMT e organofílica e, nos filmes obtidos de grânulos pós-extrusão e das membranas.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão da marca PHILIPS CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 Kv, pertencente ao DEMA/UFSCar. As análises foram realizadas em filmes obtidos a partir dos grânulos dos nanocompósitos. As amostras foram preparadas através da redução de área pelo procedimento de “trimmer”, em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente 0,5mm². Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrótomo da marca RMC modelo MT-7000 usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, em condições criogênicas, com velocidade de corte de 0,1mm/s e espessura entre 25 a 50 nm.

3.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi usada para a obtenção da temperatura de fusão cristalina (T_m), calor de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c). Foram utilizadas em torno de 5 mg de amostra de grânulos dos nanocompósitos obtidos, a análise foi feita da temperatura ambiente até 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar. A análise foi feita no equipamento, DSC 50 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais/CCT/UFCEG. Para esta análise foram utilizadas amostras pós-extrusão e amostras das membranas. Foi utilizado uma média de 3 corridas para cada amostra.

3.3.4. Termogravimetria (TG)

As análises das amostras pós-extrusão e das membranas foram conduzidas em aparelho TGA 51 da Shimadzu (CTGÁS-RN), empregando-se em torno de 5 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 20 a 900 °C, utilizando-se atmosfera de ar. Essa análise também foi realizada para o ácido fórmico que foi utilizado na preparação das membranas.

3.3.5. Análise Térmica Diferencial (ATD)

As análises do pós de argila e das argilas organofílicas foram conduzidas em aparelho DTA 50 da Shimadzu (CTGÁS-RN), empregando-se em torno de 10 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 20 a 900 °C, utilizando-se atmosfera de ar.

3.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu (CTGÁS-RN). Foram avaliadas a superfície de topo, base e seção transversal das membranas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa, operando-se em 15kv. As amostras foram recobertas com ouro ("sputtering" – Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4mA por um período de 3 minutos). Para algumas amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a identificação dos componentes presentes na amostras dentro de uma região, sendo esta uma técnica não destrutível, que pode determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes nessa amostra (Maliska, 2007).

O tamanho médio dos poros das membranas foi calculado a partir das imagens de MEV das superfícies de topo das membranas, usando o programa Mocha da Jandell (analisador de imagens), pela contagem média de 180 poros/amostra.

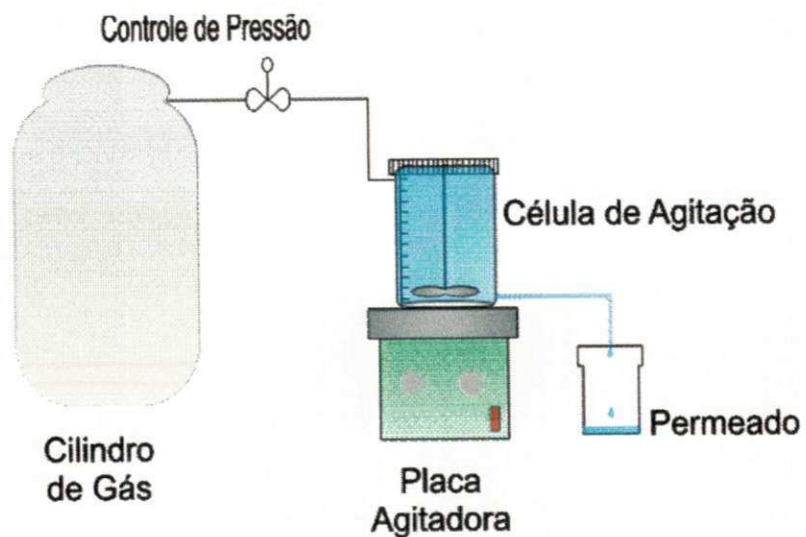
3.3.7. Permeabilidade

Para os ensaios de permeabilidade à água, foi utilizada uma célula de filtração perpendicular Amicon (área efetiva= 28,7 cm²), como mostra a Figura 17 (a) acoplada a um sistema de filtração (Figura 17 b).

As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade sob diferentes pressões: 0,5 e 1,0 bar. As coletas do permeado de água foram realizadas num intervalo de 3 minutos, sendo que cada coleta foi feita por um período de 1 minuto.



(a)



(b)

Figura 17: Célula de agitação da Amicon 8200. (a) e (b) Representação esquemática do sistema de filtração utilizado.

A medida de permeabilidade à água é um método muito importante para caracterização de membranas. A determinação é simples, não destrutiva e fornece informações sobre a membrana tais como: fluxo de água, porosidade, e tamanho de poros

3.3.8. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A característica que determina a utilização em engenharia de muitos materiais é a sua porosidade. A forma, o tamanho e o volume de poros que um material apresenta podem tornar esse material útil para uma determinada aplicação. A técnica de determinação da porosidade por porosimetria por intrusão de mercúrio é sem dúvida uma das técnicas mais importante para a determinação da porosidade de materiais (Lessa, 2006).

A caracterização por intrusão de mercúrio baseia-se nas medidas de volume de mercúrio que penetra nos poros de uma membrana seca, com aplicação de uma determinada pressão. O método permite uma determinação precisa da distribuição de tamanho de poros de uma membrana microporosa (Habert, 2006; Mulder, 1997).

Para a maioria dos materiais o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido é maior que 90° (o mercúrio não molha o sólido) pelo que é necessário aplicar uma pressão para forçar o mercúrio a entrar nos poros. Em condições de equilíbrio, a força aplicada iguala a força devida à tensão superficial (que tende a manter o mercúrio fora do poro). Com o aumento da pressão, o mercúrio é intrudido em poros sucessivamente menores. Na prática, para cada valor de pressão, é registrado o volume de mercúrio intrudido. Da curva resultante do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão (curva de intrusão) podem-se extrair valiosas informações sobre o material em estudo, designadamente sobre o tamanho e distribuição dos poros (Lessa, 2006).

O equipamento utilizado para a análise foi o Auto Pore IV 9500 da Micromeritics (Bittencourt, 2008) operando-se com um ângulo $\theta = 130^\circ$ e uma tensão superficial do mercúrio de $\gamma = 485 \text{ dyn/cm}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da argila e dos nanocompósitos obtidos por extrusão

4.1.1. Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram feitas para a argila sem tratamento (MMT) e para argila tratada com os três diferentes sais, Dodigen, Genamin e Cetremide. A Figura 18 mostra que houve um deslocamento do ângulo de 2θ de $6,97^\circ$ (MMT, $d_{001} = 12,74 \text{ \AA}$) para $3,74^\circ$ (OMMT-Dod, $d_{001} = 23,72 \text{ \AA}$), para $4,01^\circ$ (OMMT-Gen, $d_{001} = 22,34 \text{ \AA}$) e para $4,15^\circ$ (OMMT-Cet, $d_{001} = 21,41 \text{ \AA}$). O deslocamento para ângulos menores e, conseqüentemente, aumento da distância basal, indica que houve a intercalação das moléculas do sal entre as camadas de argila, conforme também foi verificado por Barbosa (2005), Souza (2006) e Paz (2008).

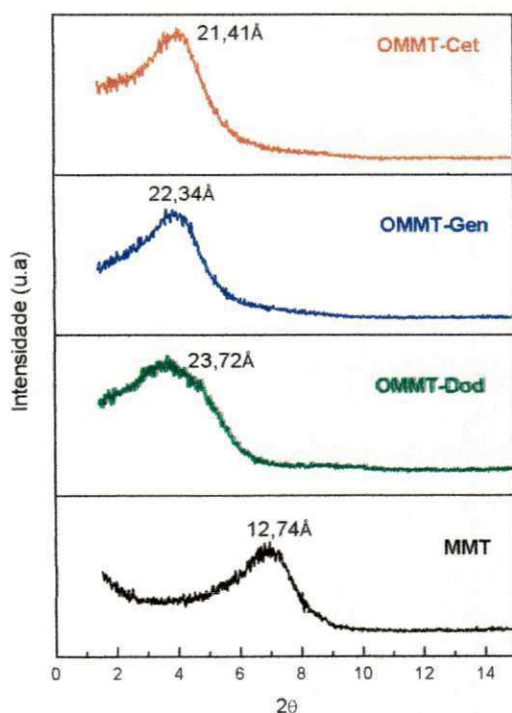


Figura 18: Difractogramas da argila sem tratamento (MMT) e da argila tratada com os sais Dodigen (OMMT-Dod), Genamin (OMMT-Gen) e Cetremide (OMMT-Cet).

A Figura 19 mostra os resultados de difração de raios-X para as argilas organofílicas e para os nanocompósitos de poliamida 6 (PA 6). Os nanocompósitos foram analisados através de filmes feitos com os grânulos obtidos na extrusora de rosca dupla, com o teor de 3% em massa de argila. Conforme foi visto na Figura 18, o pico está presente para as argilas com os sais e o mesmo desaparece quando ocorre à incorporação da argila na matriz polimérica.

Estes resultados mostram que aparentemente os nanocompósitos apresentam estrutura esfoliada, de acordo com a literatura (Cho & Paul, 2001; Sinhá Ray & Okamoto, 2003; Paz, 2007).

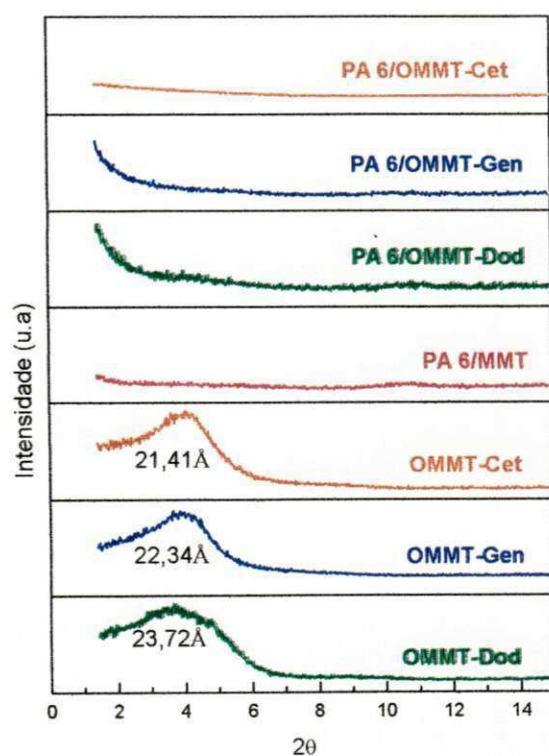


Figura 19: Difratomogramas das argilas organofílicas e dos nanocompósitos de PA 6/argila.

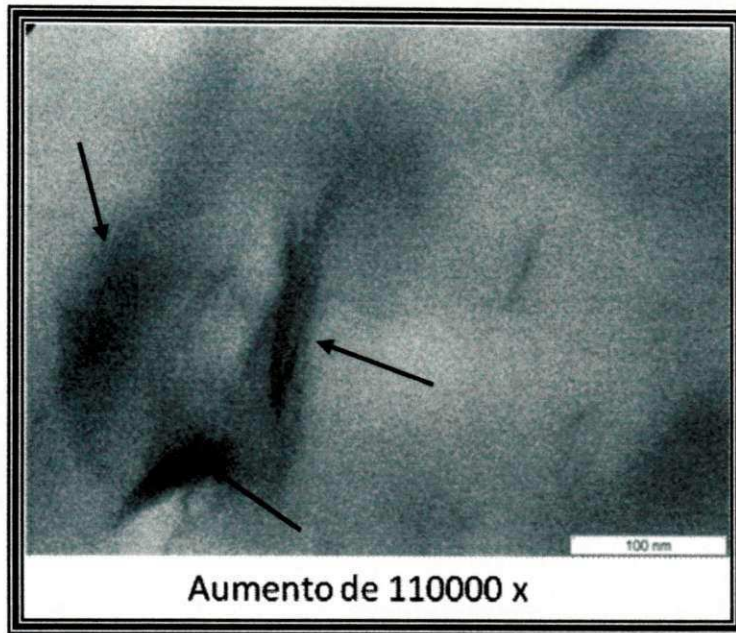
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão permite analisar localmente a morfologia obtida nos nanocompósitos e, portanto, apresenta uma melhor visualização de sua estrutura. As Figuras 20 (PA 6/MMT), 21 (PA 6/OMMT-Dod), 22 (PA 6/OMMT-Gen) e 23 (PA 6/OMMT-Cet) mostram as fotomicrografias dos sistemas de poliamida 6 com 3% em peso de argila organofílica.

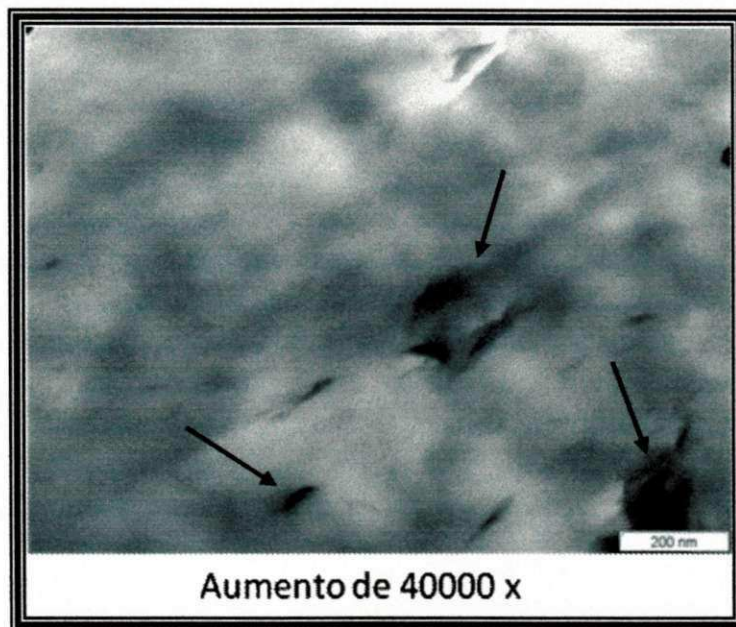
As fotomicrografias dos sistemas PA 6/MMT (Figura 20 a e b), PA 6/OMMT-Gen (Figura 22 a e b) e PA 6/OMMT-Cet (Figura 23 a e b) apresentam uma morfologia parcialmente esfoliada, composta de lamelas de argila e alguns aglomerados dispersos na matriz polimérica, sendo que o sistema PA 6/MMT apresenta aglomerados de tamanhos maiores, indicado por setas.

O sistema PA 6/OMMT-Dod (Figura 21 a e b) mostra uma morfologia esfoliada com presença de lamelas de argila distribuídas de modo uniforme, apresentando também alguns aglomerados, também indicado pelas setas.

Neste trabalho foi observado, de maneira geral, que para os sais quaternários de amônio estudados, os nanocompósitos exibiram uma estrutura com predominância de esfoliação, podendo confirmar os resultados obtidos e anteriormente exibidos de difração de raios-X (Figura 19), necessitando assim da utilização dessas duas técnicas na caracterização e interpretação do tipo de nanocompósito obtido, esse resultados também foram verificados por Souza (2006) e Paz (2008).

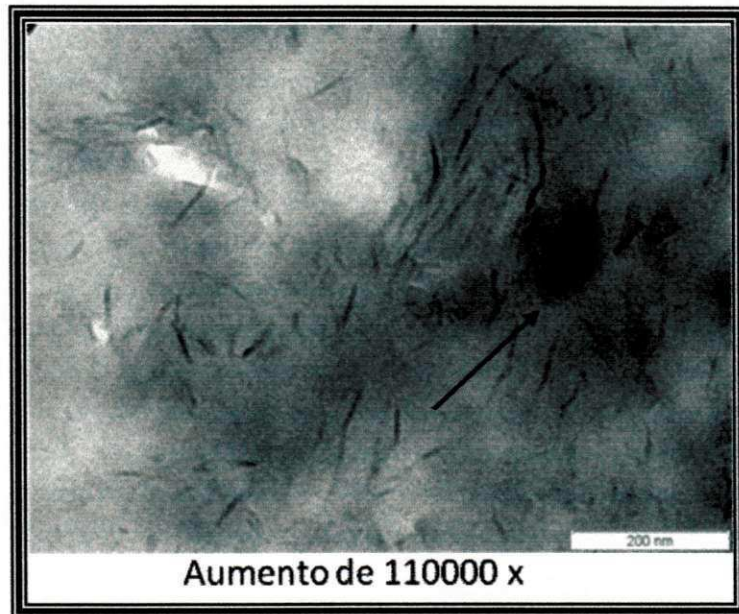


(a)

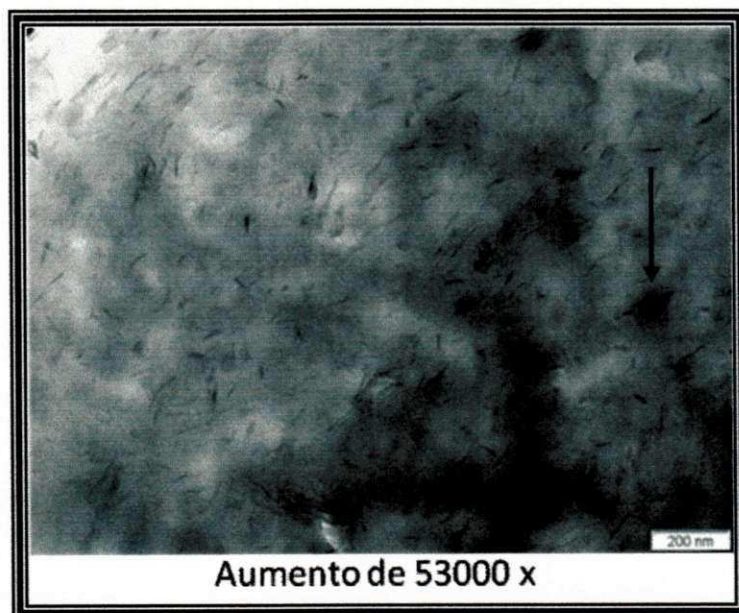


(b)

Figura 20: Fotomicrografias de MET para os filmes de nanocompósitos de PA 6/MMT.

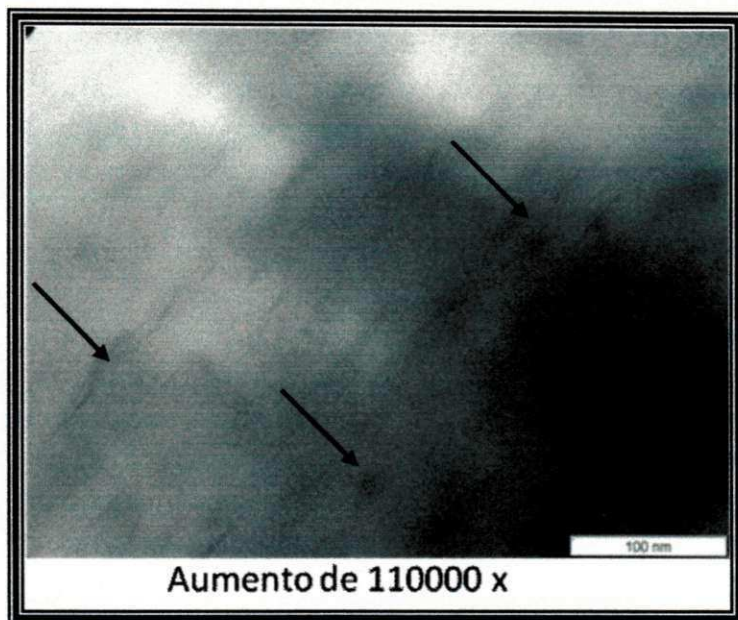


(a)

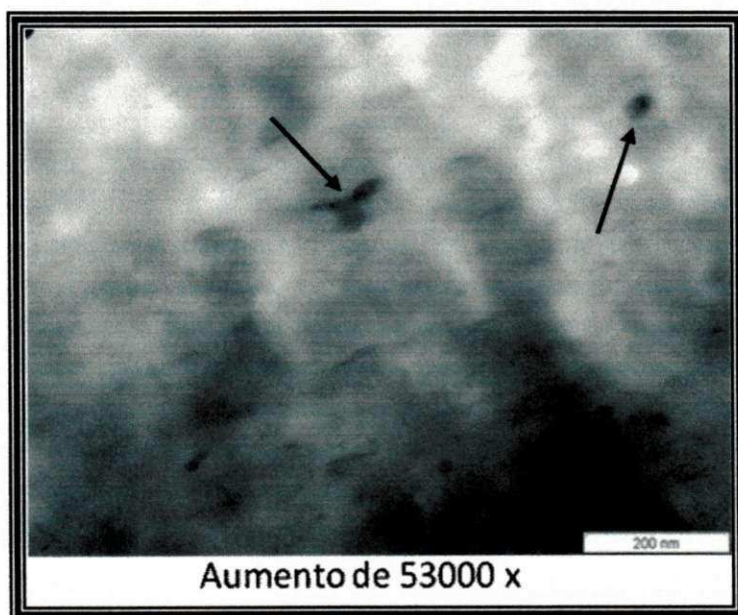


(b)

Figura 21: Fotomicrografias de MET para os filmes de nanocompósitos de PA 6/OMMT-Dod.

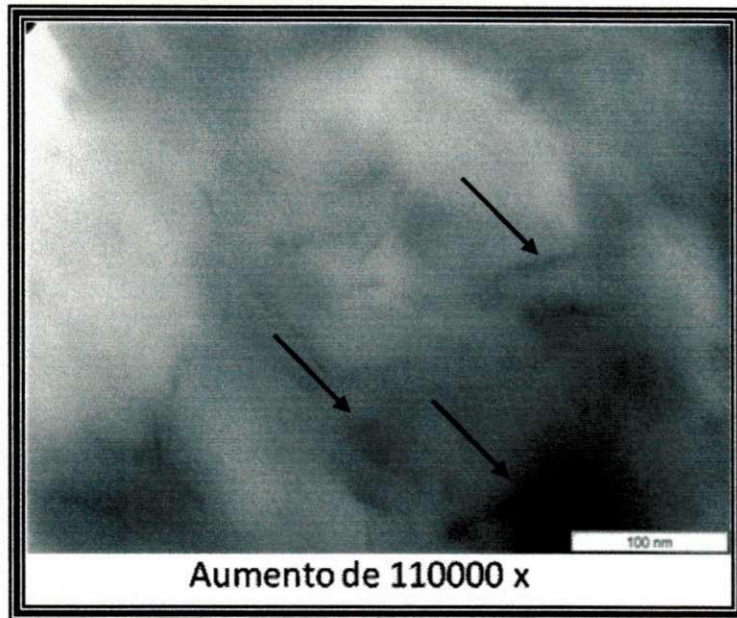


(a)

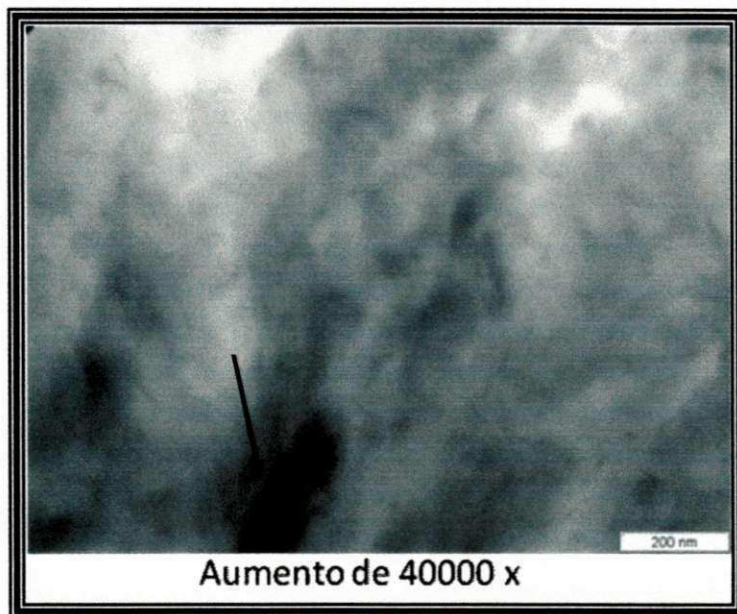


(b)

Figura 22: Fotomicrografias de MET para os filmes de nanocompósitos de PA 6/OMMT-Gen.



(a)



(b)

Figura 23: Fotomicrografias de MET para os filmes de nanocompósitos de PA 6/OMMT-Cet.

4.1.3. Termogravimetria (TG) das Argilas

As Figuras 24 e 25 mostram as curvas de TG e DTG para as argilas sem tratamento (MMT) e organofílicas (OMMT) obtidas em atmosfera de ar. Pode-se observar que a argila MMT apresenta uma faixa de perda de massa que ocorre entre 21 a 101 °C, correspondente à perda de água adsorvida, e outra faixa entre 400 a 566 °C correspondente à desidroxilação do argilomineral.

Para a argila organofílica OMMT-Dod ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 28 a 105 °C, correspondente à perda de água adsorvida e outra perda na faixa de 140 a 280 °C com um máximo em 210 °C correspondente à decomposição inicial do sal quaternário de amônio. A partir dessa faixa de temperatura inicia-se a decomposição final do sal. Para a argila organofílica OMMT-Gen ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 34 a 146 °C correspondente à perda de água adsorvida. A faixa de 185 a 320 °C com um máximo em 264 °C corresponde à decomposição inicial do sal quaternário de amônio. A partir dessa faixa de temperatura inicia-se a decomposição final do sal. Para a argila organofílica OMMT-Cet a faixa de 180 °C a 380 °C com um máximo em 270 °C corresponde a decomposição inicial do sal quaternário de amônio. A partir dessa faixa de temperatura inicia-se a decomposição final do sal. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Xi et al. (2001). Com base nos resultados obtidos é possível confirmar a organofilização da argila pela pequena perda de massa de água adsorvida em relação à argila não modificada. E que aparentemente a argila tratada com o sal Cetremide apresenta maior estabilidade comparada com as outras argilas.

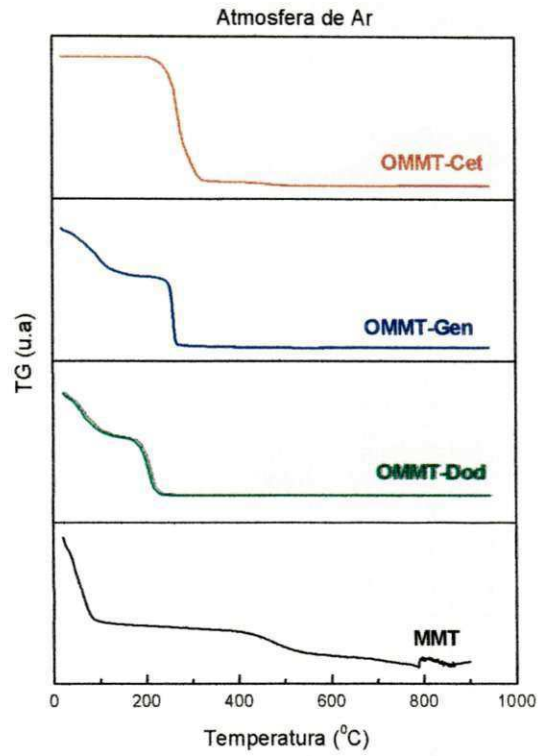


Figura 24: Curvas de TG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar.

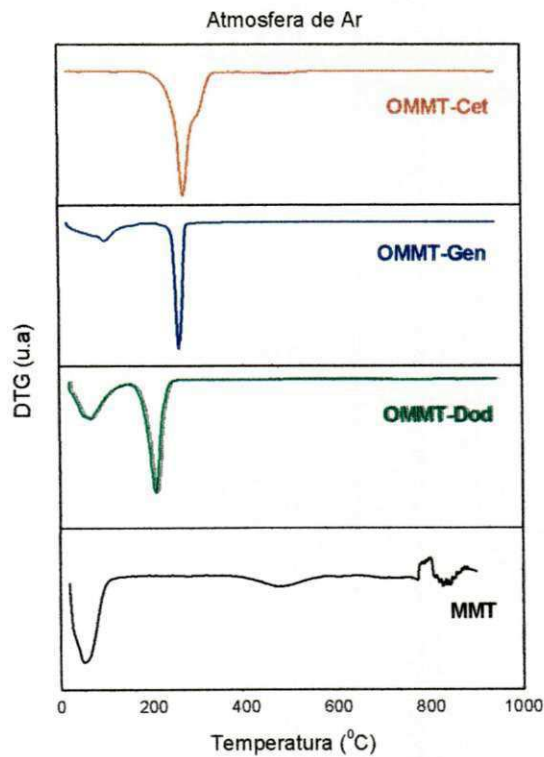


Figura 25: Curvas de DTG da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) em atmosfera de ar.

4.1.4. Análise Térmica Diferencial (ATD) das Argilas

A Figura 26 apresenta as curvas obtidas por meio de análise térmica diferencial para as argilas sem tratamento (MMT) e para as tratadas com os sais (OMMT/Dod, OMMT/Gen e OMMT/Cet). Observando-se a figura, vê-se um pico endotérmico na faixa de 20°C a 90°C, mostrando a presença de água, sendo este pico mais intenso, como esperado, para a argila sem tratamento (MMT), como também visto nas Figuras 24 e 25. Em seguida, observam-se picos exotérmicos para as argilas tratadas, na faixa de 200 a 400°C, referente à decomposição dos sais quaternários. Logo em seguida, observa-se a desidroxilação da argila organofílica e queima de matéria orgânica, na faixa de 400 a 700°C. Estes resultados confirmam aqueles obtidos por termogravimetria.

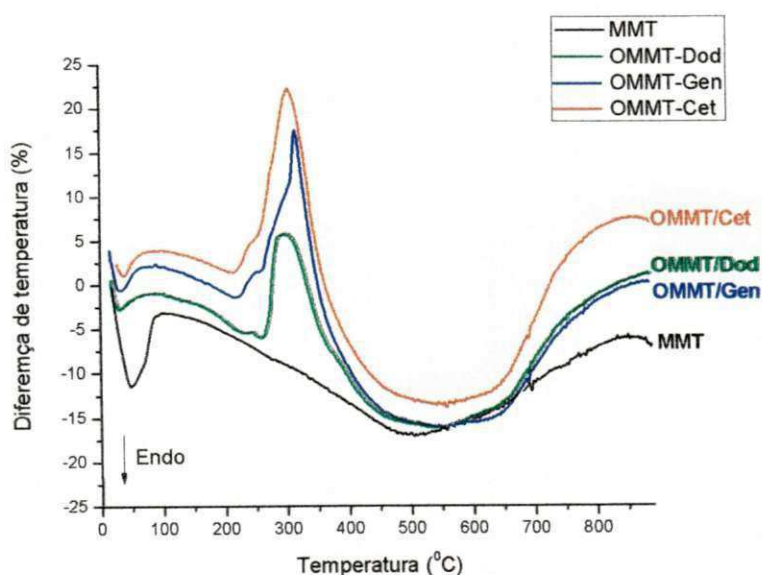


Figura 26: Curvas de análise térmica diferencial das argilas sem tratamento (MMT) e tratadas com diferentes sais (OMMT).

4.1.5. Termogravimetria (TG) dos Nanocompósitos

As Figuras 27 e 28 mostram as curvas de TG e DTG para a poliamida e os nanocompósitos obtidos em atmosfera de ar. Pode-se observar que a poliamida 6 e seus nanocompósitos apresentaram comportamento térmico semelhante, visto que ocorreu uma perda de massa na faixa de aproximadamente 401 a 520 °C um máximo na faixa de 478 °C, referente à decomposição do nanocompósito, com exceção do nanocompósito que utilizou a argila modificada com o sal Genamin, apresentando um valor máximo em 492°C e em 620 °C a decomposição final do nanocompósito. Aparentemente, não houve grandes mudanças do comportamento térmico comparando-se a poliamida 6 e seus nanocompósitos, o que se torna interessante devido à estabilidade térmica destes materiais na presença das argilas modificadas. O nanocompósito que utilizou a argila com o sal Genamin apresentou uma temperatura máxima de decomposição de 492°C, superior aos demais.

É importante enfatizar que a temperatura de degradação das argilas organofílicas foi inferior quando comparada com a temperatura de degradação dos nanocompósitos. Isto pode ser atribuído às interações previstas entre as cadeias do polímero e os compostos orgânicos das argilas modificadas, alterando desta forma a estabilidade térmica.

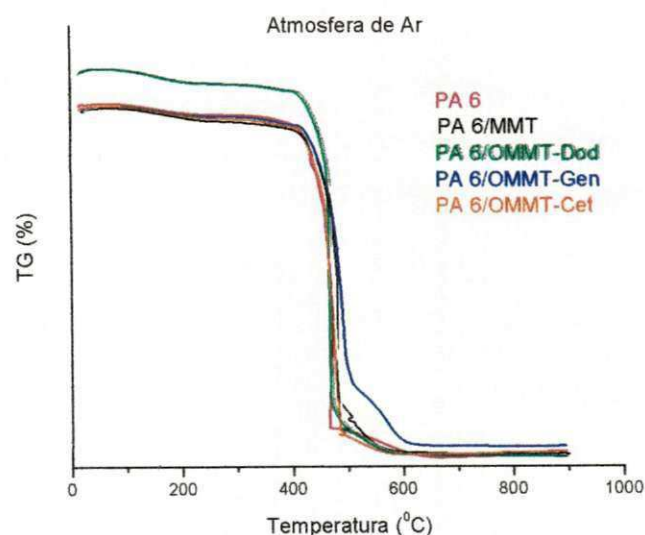


Figura 27: Curvas de TG da poliamida 6 e de seus nanocompósitos.

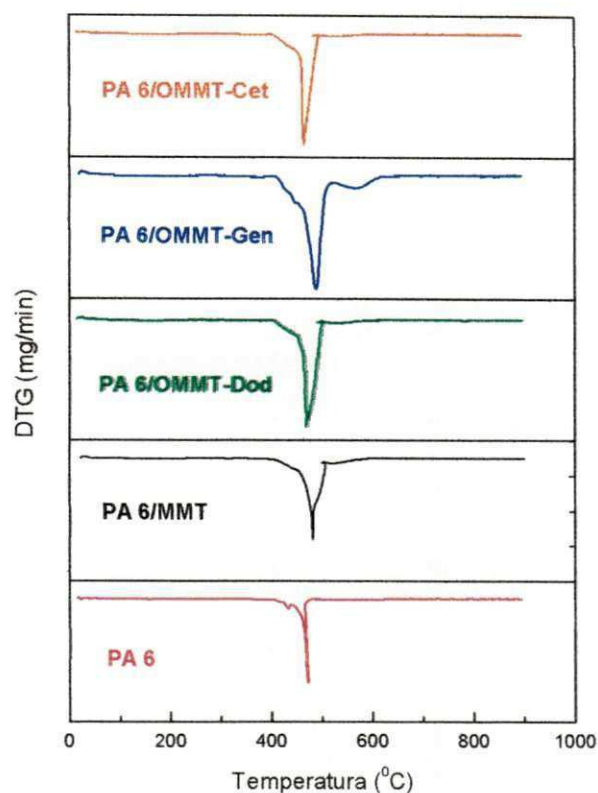


Figura 28: Curvas de DTG da poliamida 6 e de seus nanocompósitos.

4.1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 29 apresenta os termogramas obtidos por DSC para a poliamida 6 e seus nanocompósitos e, a Tabela 3 mostra os valores obtidos para temperatura de fusão cristalina (T_m), calor de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c).

De acordo com a Figura 29 e a Tabela 3, os resultados apresentaram algumas variações de temperatura e entalpia de fusão, ou seja, mostraram mudanças no formato do pico de fusão quando comparado com a poliamida 6. Observa-se que para os nanocompósitos ocorreu uma pequena diminuição da temperatura do pico de fusão em relação à poliamida 6 pura. Observa-se a presença de um leve pico exotérmico a aproximadamente 190 °C, podendo ser atribuído a uma cristalização incompleta durante o resfriamento na preparação

dos nanocompósitos. Verifica-se também que o grau de cristalinidade diminuiu levemente para o nanocompósito com a argila sem tratamento (MMT) e para o nanocompósito organofilizado com o sal Genamin. Para a argila com o sal Dodigen a cristalinidade foi praticamente a mesma, e para o Cetremide ela foi maior um pouco em comparação com a poliamida 6. Provavelmente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da matriz de poliamida. De maneira geral, pequenas quantidades de argila quando adicionadas em matrizes poliméricas praticamente não alterou o grau de cristalinidade, X_c , o que pode evidenciar um efeito nucleante da argila em nanocompósitos, conforme descrito por Souza (2006) e Paz (2008).

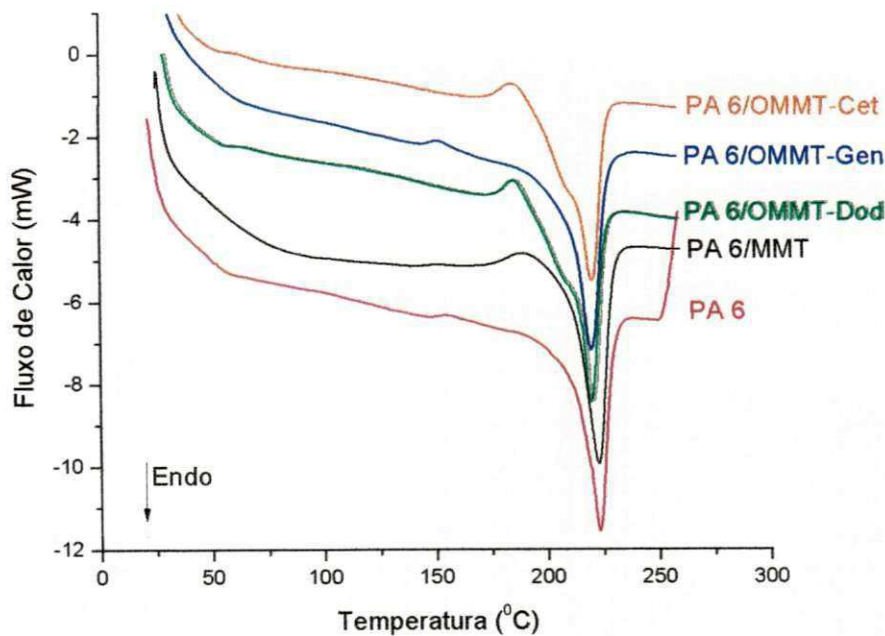


Figura 29: Termogramas obtidos por DSC para a poliamida 6 e seus nanocompósitos.

Tabela 3: Parâmetros de fusão da poliamida 6 e de seus nanocompósitos

Amostras	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PA 6	224,2	45,7	24,3
PA 6/MMT	222,7	43,6	22,5
PA 6/OMMT-Dod	220,9	47,5	24,5
PA 6/OMMT-Gen	221,1	45,5	23,4
PA 6/OMMT-Cet	221,3	48,8	25,2

T_m = Temperatura do pico de fusão;

ΔH_m = Entalpia de fusão;

X_c = Grau de cristalinidade, $\Delta H_F/\Delta H_{F100\%}$;

$\Delta H_{F100\%}$ = Entalpia de fusão da PA 6, 100% cristalina, 188 J/g (Kohan, 1995);

* As variações de entalpia, ΔH , foram normalizadas em relação apenas à PA 6.

4.2. Caracterização das membranas

4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 30 e 31 apresentam os difratogramas obtidos por DRX das membranas com menor e maior teor de ácido, respectivamente, preparadas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos, cujas composições foram apresentadas na Tabela 2. De acordo com o que foi mencionado para os difratogramas de DRX dos filmes obtidos a partir dos grânulos de nanocompósitos, Figura 19, pode-se enfatizar aqui o desaparecimento também do pico característico da argila, confirmando a esfoliação desta nas membranas produzidas a partir dos nanocompósitos, ou seja, comportamento semelhante ao já estudado. Por meio desses difratogramas, Figura 30, pode-se perceber a presença de dois picos, em 2θ de aproximadamente 20° e 24° , para todas as composições das membranas, sendo mais intensos para a membrana com argila e o sal Cetremide e para a membrana de poliamida 6 pura. O aparecimento de ambos os picos pode estar relacionado à formação de uma fase cristalina da poliamida, denominada de fase α (alfa) (KOHAN, 1995).

Observa-se ainda nos difratogramas das membranas com menor teor de ácido (Figura 31), o aparecimento de um ombro na faixa de $2\theta = 4,2^\circ$ com

distância interplanar basal de 21,03 Å para a membrana preparada a partir do nanocompósito com argila sem tratamento (MMT) e para o Dodigen também, que pode estar relacionado a uma parcial esfoliação/intercalação das lamelas da argila.

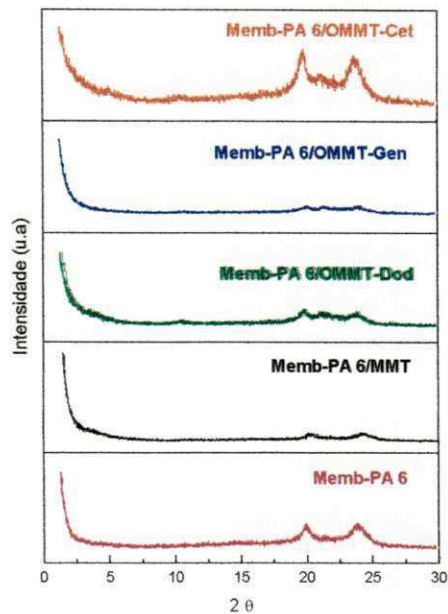


Figura 30: Difratomogramas das membranas de poliamida 6 e das membranas obtidas a partir de seus nanocompósitos, com maior teor de ácido.

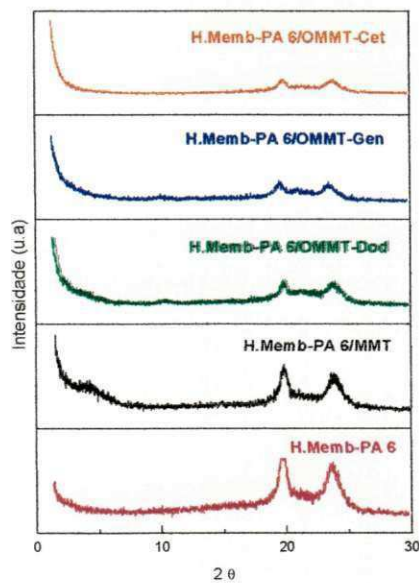


Figura 31: Difratomogramas das membranas de poliamida 6 e das membranas obtidas a partir de seus nanocompósitos, com menor teor de ácido.

4.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A poliamida 6 pode exibir 2 fases cristalinas majoritárias: fases α e γ . A fase α refere-se a uma estrutura monoclinica com pontes de hidrogênio formadas entre as cadeias. A fase γ é também uma fase monoclinica, porém apresentada por um arranjo pseudo-hexagonal. Neste caso, as cadeias retorcidas permitem que pontes de hidrogênio sejam formadas entre cadeias paralelas. A introdução de silicatos na matriz polimérica na produção de filmes pode alterar significativamente as características cristalinas da matriz polimérica. Geralmente os silicatos em camadas promovem o crescimento dos cristais da fase γ . Além disso, a fração relativa das fases α e γ depende da interação interfacial existente entre o silicato em camadas e a poliamida 6. De acordo com Lincoln (2001), esses dois parâmetros resultam numa mobilidade diferente da cadeia, interferindo assim no comportamento de cristalização.

As Figuras 32 e 33 apresentam os termogramas obtidos por DSC para as membranas de poliamida 6 e seus nanocompósitos, com maior e menor teor de ácido, respectivamente e, as Tabelas 4 e 5 apresentam os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), calor de fusão (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c) obtidos. Nesses termogramas observa-se um comportamento semelhante no que diz respeito ao formato dos picos e suas posições. Verifica-se um pico endotérmico na faixa entre 100 e 115 °C, referente à volatilização do ácido fórmico e da água que foram utilizados para a preparação das membranas. Esse dado foi confirmado por meio da análise termogravimétrica realizada para o ácido fórmico puro, cujo termograma se encontra no Apêndice A.

Há ainda a existência de dois picos endotérmicos referentes às duas fases cristalinas existentes e anteriormente citadas, na faixa de 220 °C referente à fase α e na faixa de 215 °C referente à fase γ . As diferenças de alturas dos picos podem ser atribuídas à espessura dos filmes feitos, à distribuição lamelar e à recristalização do polímero como resultado do processo de dissolução no ácido. A introdução de argila favorece uma melhoria nas propriedades de barreira dos filmes obtidos, porém induz o surgimento da fase γ .

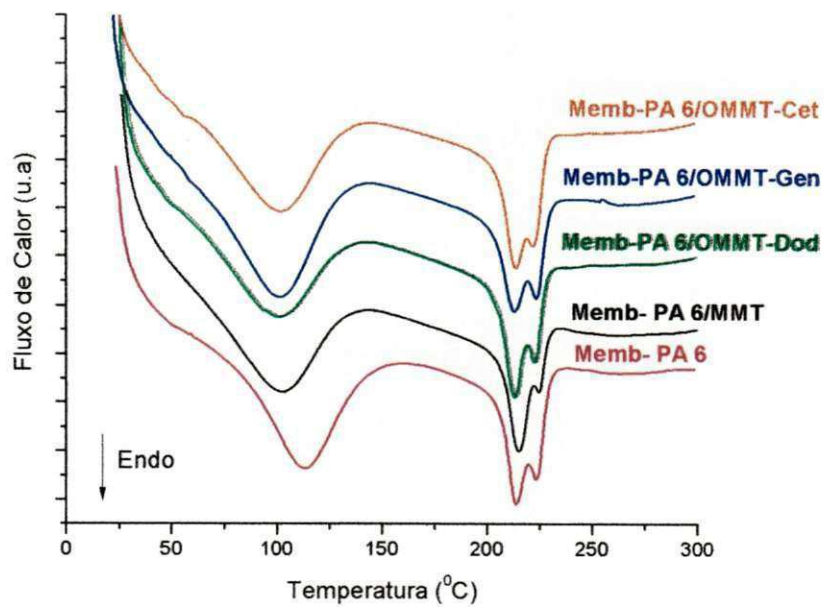


Figura 32: Termogramas obtidos por DSC das membranas de poliamida 6 e seus nanocompósitos, com maior teor de ácido.

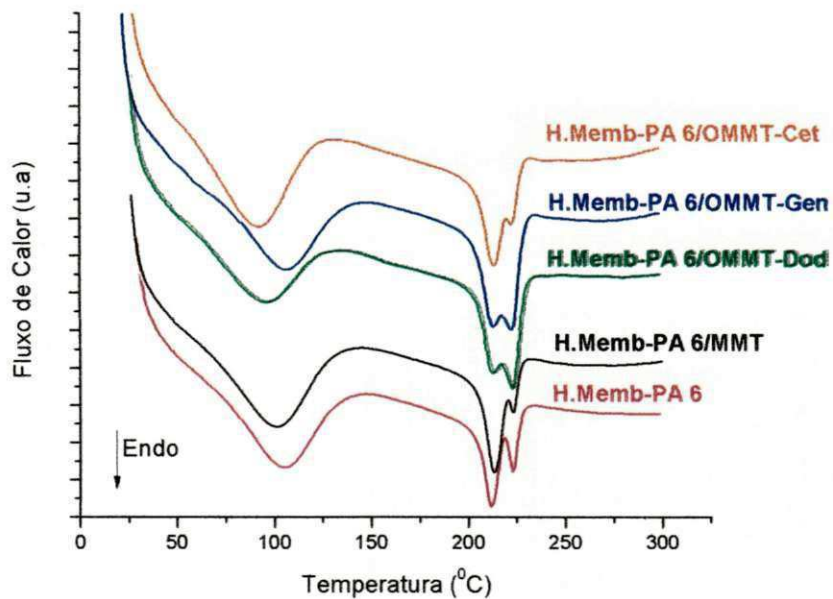


Figura 33: Termogramas obtidos por DSC das membranas de poliamida 6 e seus nanocompósitos, com menor teor de ácido.

As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores de temperatura, entalpia de fusão e o grau de cristalinidade das membranas com menor e maior teor de ácido, respectivamente, obtidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos. Analisando os dados obtidos, verifica-se que para as membranas com maior teor de ácido as temperaturas de fusão para as duas fases, mantiveram-se dentro da mesma faixa, ou seja, 220°C para a fase α e 215°C para a fase γ . Isso foi verificado tanto para as membranas de poliamida 6 como para as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos. Percebe-se ainda que as entalpias de fusão para as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos que utilizaram argilas com tratamento apresentaram valores superiores em relação à poliamida 6 e PA 6/MMT, conseqüentemente o grau de cristalinidade também foi maior nesses casos.

Para as membranas com menor teor de ácido, verifica-se que as temperaturas de fusão para as duas fases também se mantiveram dentro da mesma faixa. Os valores das entalpias de fusão e os graus de cristalinidade dos nanocompósitos OMMT seguiram a mesma tendência de aumento em relação à poliamida 6 e PA 6/MMT. Esses valores foram superiores quando comparados aos obtidos para as membranas com maior teor de ácido. Neste caso, deve-se observar uma diferença nos valores do grau de cristalinidade para os nanocompósitos que fizeram uso de argilas tratadas com os sais Dodigen e Genamin, podendo esses ter agido de forma mais efetiva como compatibilizantes dos sistemas, aumentando a interação polímero/argila.

Observa-se que na formação das membranas, tanto com maior teor de ácido como as com menor teor de ácido, a introdução da argila induziu o surgimento da fase γ , mas deve-se salientar também que não houve alterações drásticas na cristalinidade dos filmes.

UFUG/BIBLIOTECA

Tabela 4: Parâmetros de fusão das membranas obtidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos, com maior teor de ácido

Amostras	T _m (°C)		ΔH _m (J/g)	X _c (%)
	γ	α		
Memb-PA 6	215,1	224,6	31,0	16,4
Memb-PA 6/MMT	215,1	224,7	28,4	14,6
Memb-PA 6/OMMT-Dod	214,3	223,8	37,9	19,5
Memb-PA 6/OMMT-Gen	214,3	224,8	35,2	18,2
Memb-PA 6/OMMT-Cet	215,0	223,0	38,9	20,1

Tabela 5: Parâmetros de fusão das membranas obtidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos, com menor teor de ácido

Amostras	T _m (°C)		ΔH _m (J/g)	X _c (%)
	γ	α		
H.Memb-PA 6	213,6	224,3	37,1	19,7
H.Memb-PA 6/MMT	213,0	223,0	34,2	17,6
H.Memb-PA 6/OMMT-Dod	214,0	223,8	44,2	22,8
H.Memb-PA 6/OMMT-Gen	214,2	223,5	43,4	22,4
H.Memb-PA 6/OMMT-Cet	214,6	223,6	33,4	17,2

T_m = Temperatura do pico de fusão;

ΔH_m = Entalpia de fusão;

X_c = Grau de cristalinidade, ΔH_m/ΔH_{m100%};

ΔH_{m100%} = Entalpia de fusão da PA 6, 100% cristalina, 188 J/g (Kohan, 1995);

* As variações de entalpia, ΔH, foram normalizadas em relação apenas à PA 6.

4.2.3. Termogravimetria (TG)

As Figuras 34 e 35 mostram as curvas de TG e DTG, respectivamente, obtidas por termogravimetria para as membranas com maior teor de ácido de poliamida 6 e de seus nanocompósitos, em atmosfera de ar. Observa-se que todas as curvas apresentam comportamento térmico semelhante, com uma perda de massa na faixa de aproximadamente 400 a 620 °C, referente à decomposição do nanocompósito, ou seja, apesar dos nanocompósitos terem sido dissolvidos em ácido fórmico para se obter a membrana, aparentemente

não houve alterações na estrutura destes. As temperaturas de decomposição máximas para cada componente estão em torno de: 490°C para Memb-PA6/OMMT-Cet, 480°C para as membranas de PA6/OMMT-Gen, PA6/OMMT-Dod e PA6 e, 477°C para a membrana de PA6/MMT, isto é, valores próximos aos obtidos e mostrados nas Figuras 27 e 28.

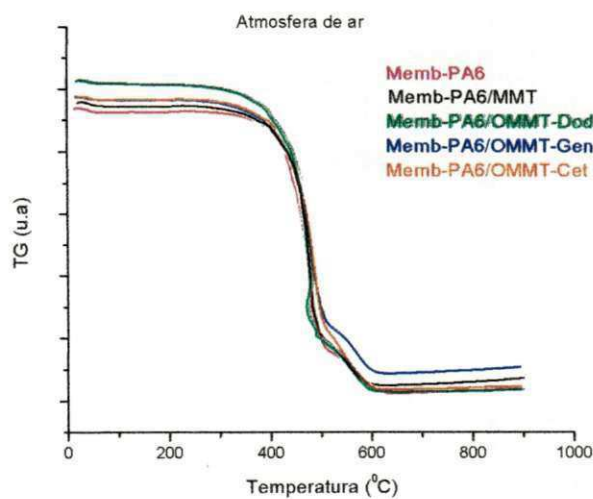


Figura 34: Curvas de TG das membranas obtidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos, com maior teor de ácido.

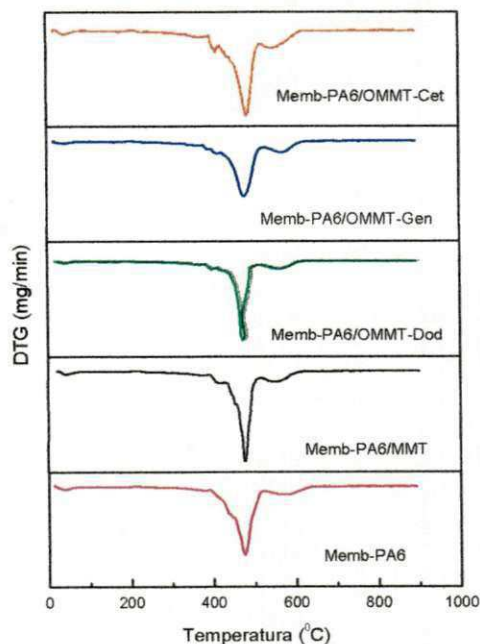


Figura 35: Curvas de DTG das membranas obtidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos, com maior teor de ácido.

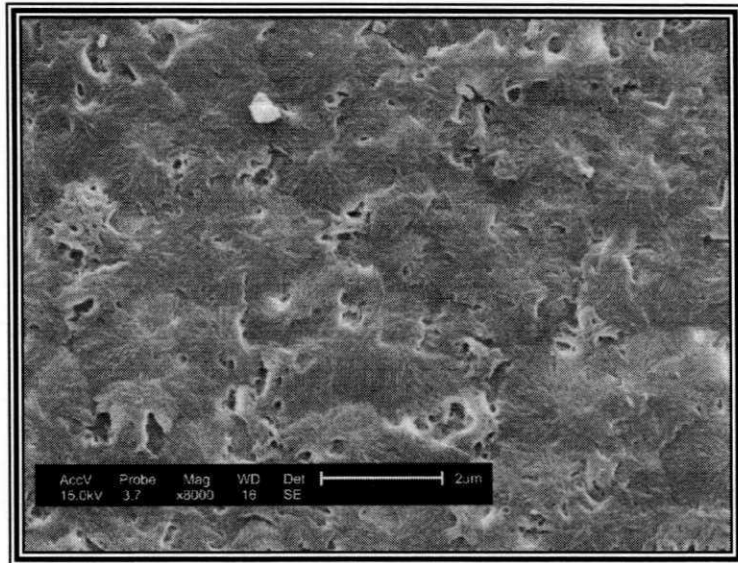
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fotomicrografias de MEV foram obtidas para todas as membranas com maior e menor teor de ácido a fim de se estudar as superfícies de topo, base e seção transversal delas. O estudo consiste em analisar e comparar o tamanho, quantidade e distribuição dos poros. Uma análise qualitativa por meio de EDS foi também realizada com o objetivo de se determinar a composição dos componentes.

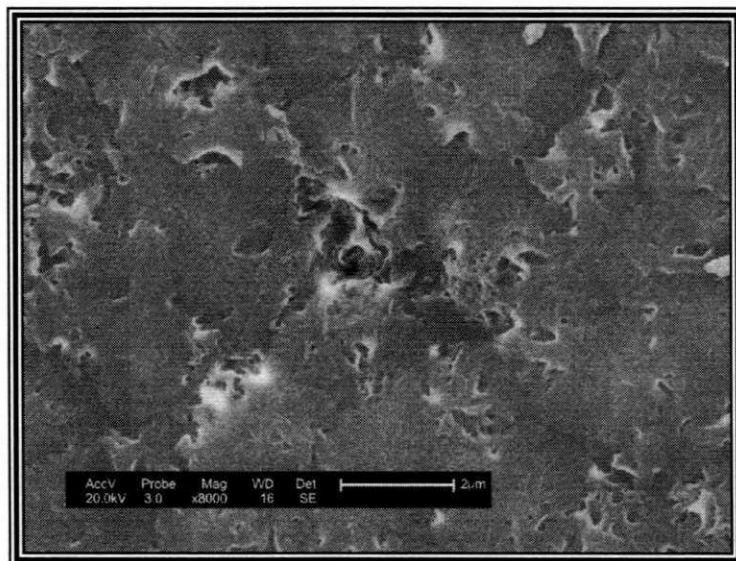
4.2.4.1 Superfície de Topo

As fotomicrografias de topo das membranas com maior e menor teor de ácido estão apresentadas nas Figuras 36-40. Analisando as imagens, pode-se verificar que as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentam uma maior quantidade de poros e distribuição destes de maneira mais uniforme quando comparado à membrana de PA 6. Esse comportamento foi observado para as membranas preparadas com maior e menor teor de ácido. Vê-se também que a presença de água influenciou significativamente na formação e no dimensionamento dos poros. Eles apresentam tamanhos menores (0,16 μm) quando comparados com as membranas que apresentam maior teor de ácido (0,18 μm). Além disso, observa-se que a presença da argila tratada diminui o tamanho dos poros para as membranas com maior teor de ácido (0,17 μm), porém para a argila tratada com o sal Cetremide, verifica-se um aumento no tamanho e melhor distribuição dos poros.

Visualizando as membranas com menor teor de ácido, percebe-se que a presença e a distribuição dos poros são semelhantes aos das membranas com maior teor de ácido, porém a membrana obtida com a presença da argila tratada apresentou poros menores e não tão bem distribuídos em relação às outras membranas.

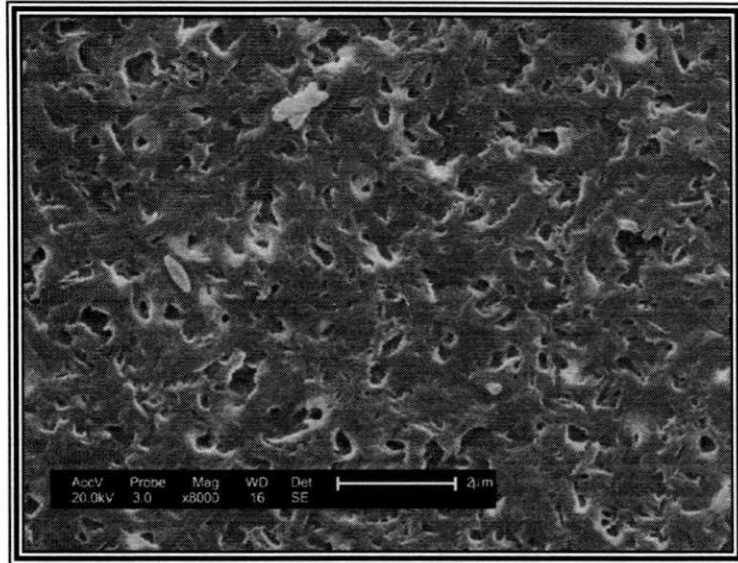


(a)

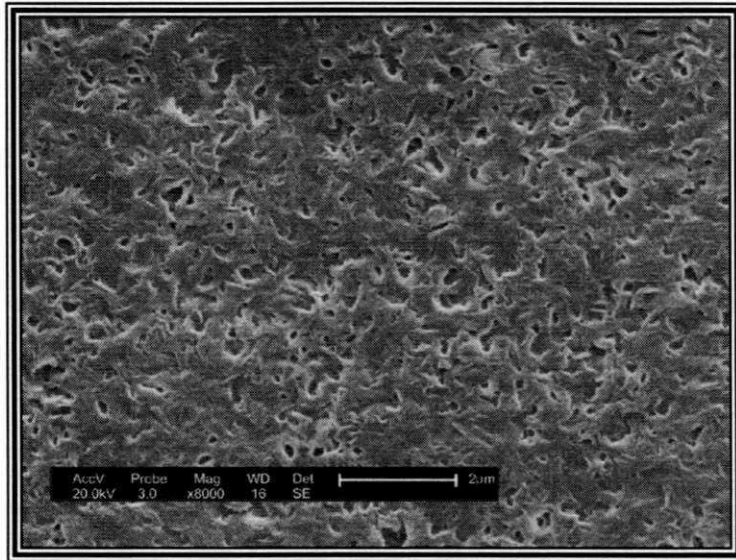


(b)

Figura 36: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6 (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

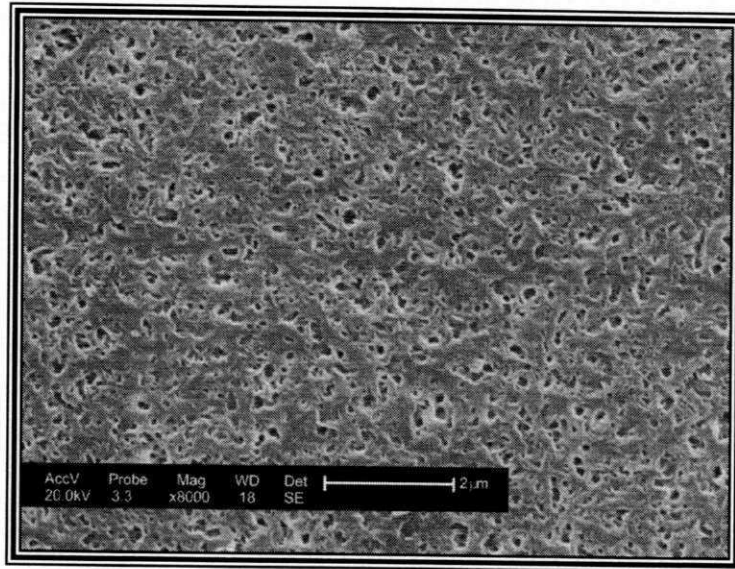


(a)

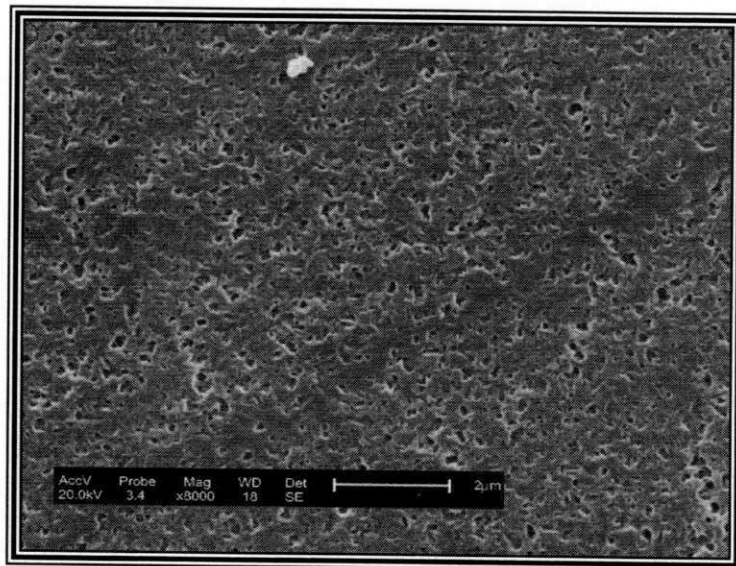


(b)

Figura 37: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6/MMT (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

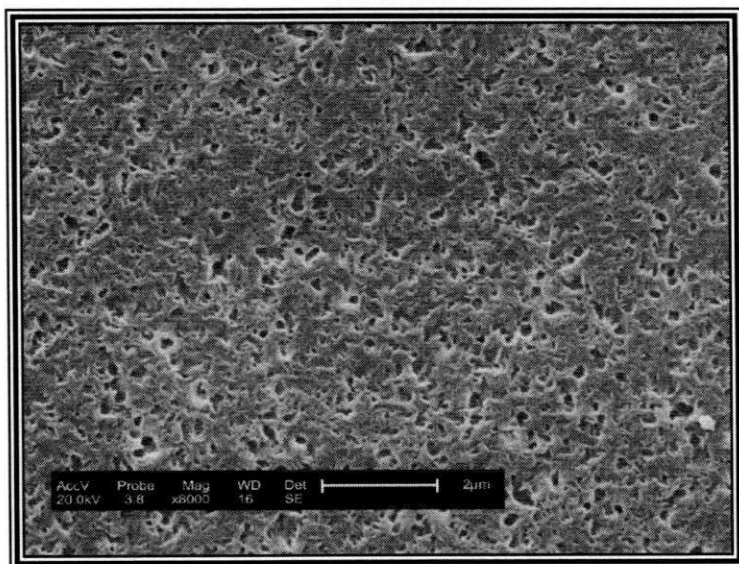


(a)

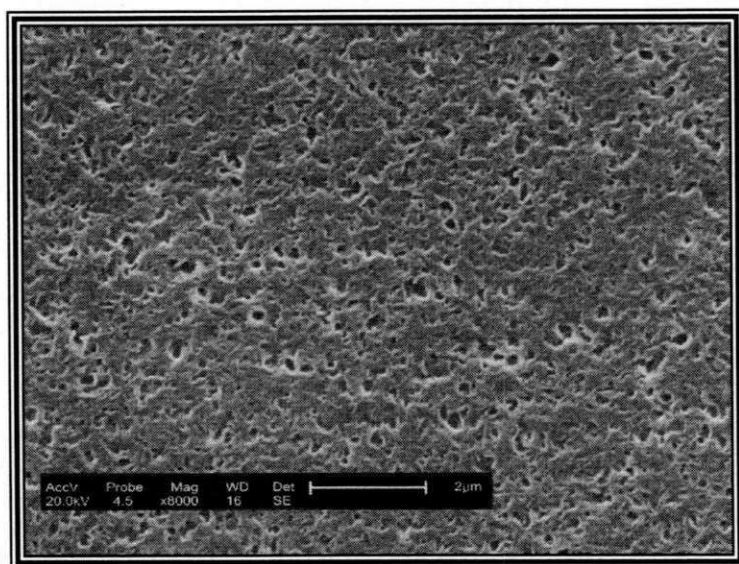


(b)

Figura 38: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6/OMMT-Dod (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

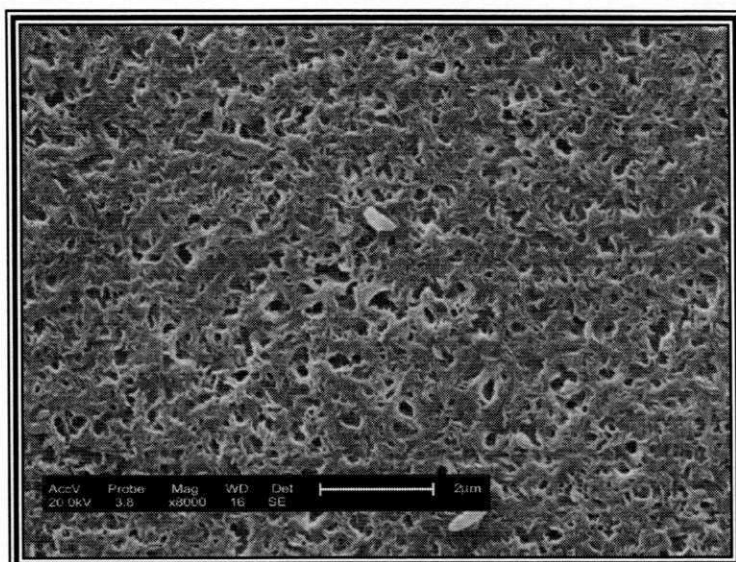


(a)

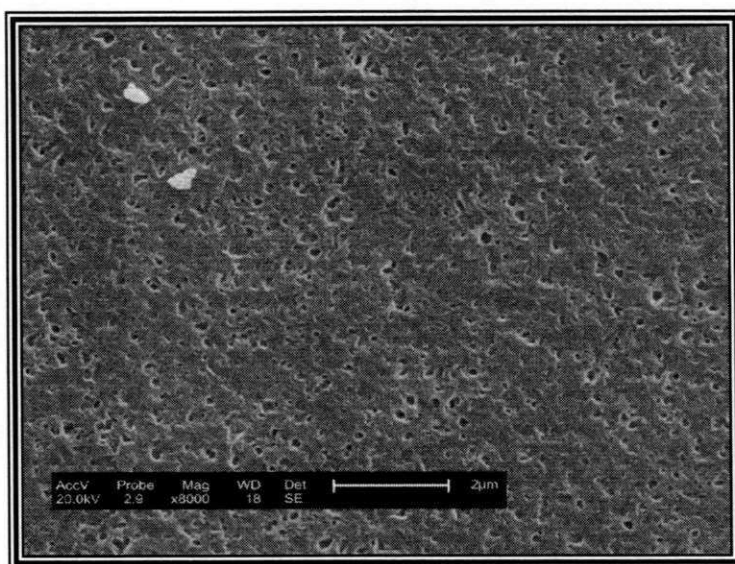


(b)

Figura 39: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6/OMMT-Gen (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.



(a)



(b)

Figura 40: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6/OMMT-Cet (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

A Tabela 6 apresenta o diâmetro médio dos poros obtido por porosimetria por intrusão de mercúrio e o diâmetro médio dos poros da superfície de topo obtido a partir das imagens de MEV, para todas as membranas. É possível verificar por meio dos dados mostrados que o diâmetro

médio dos poros apresenta valores próximos para as duas técnicas usadas, mesmo assumindo que um foi obtido a partir da superfície e o outro a partir do volume da membrana. As membranas produzidas dos nanocompósitos, de um modo geral, tiveram uma discreta diminuição nos tamanhos dos poros, observados por MEV, com a presença de água em seu processo de obtenção.

Tabela 6: Diâmetro médio dos poros das membranas com maior e menor teor de ácido

Membranas	Diâmetro médio (μm)	
	MEV	Intrusão de Mercúrio
Memb-PA 6	0,14 \pm 0,06	0,25
Memb-PA 6/MMT	0,22 \pm 0,08	0,25
Memb-PA 6/OMMT-Dod	0,16 \pm 0,04	0,13
Memb-PA 6/OMMT-Gen	0,17 \pm 0,06	0,13
Memb-PA 6/OMMT-Cet	0,19 \pm 0,05	0,18
H.Memb-PA 6	0,16 \pm 0,06	N/D
H.Memb-PA 6/MMT	0,18 \pm 0,06	N/D
H.Memb-PA 6/OMMT-Dod	0,15 \pm 0,05	N/D
H.Memb-PA 6/OMMT-Gen	0,17 \pm 0,06	N/D
H.Memb-PA 6/OMMT-Cet	0,14 \pm 0,04	N/D

N/D – não determinado

A presença de algumas partículas na superfície de topo das membranas foi verificada e, por meio de análise qualitativa por EDS foi possível identificá-las.

Na Figura 41, encontra-se uma fotomicrografia da superfície de topo da membrana de PA 6, bem como o gráfico referente a análise de EDS feita na partícula, indicando elementos característicos da matriz polimérica. A presença desta partícula pode ser atribuída a uma precipitação diferenciada na superfície da membrana ou a uma dissolução incompleta do polímero durante o preparo da solução para obtenção das membranas.

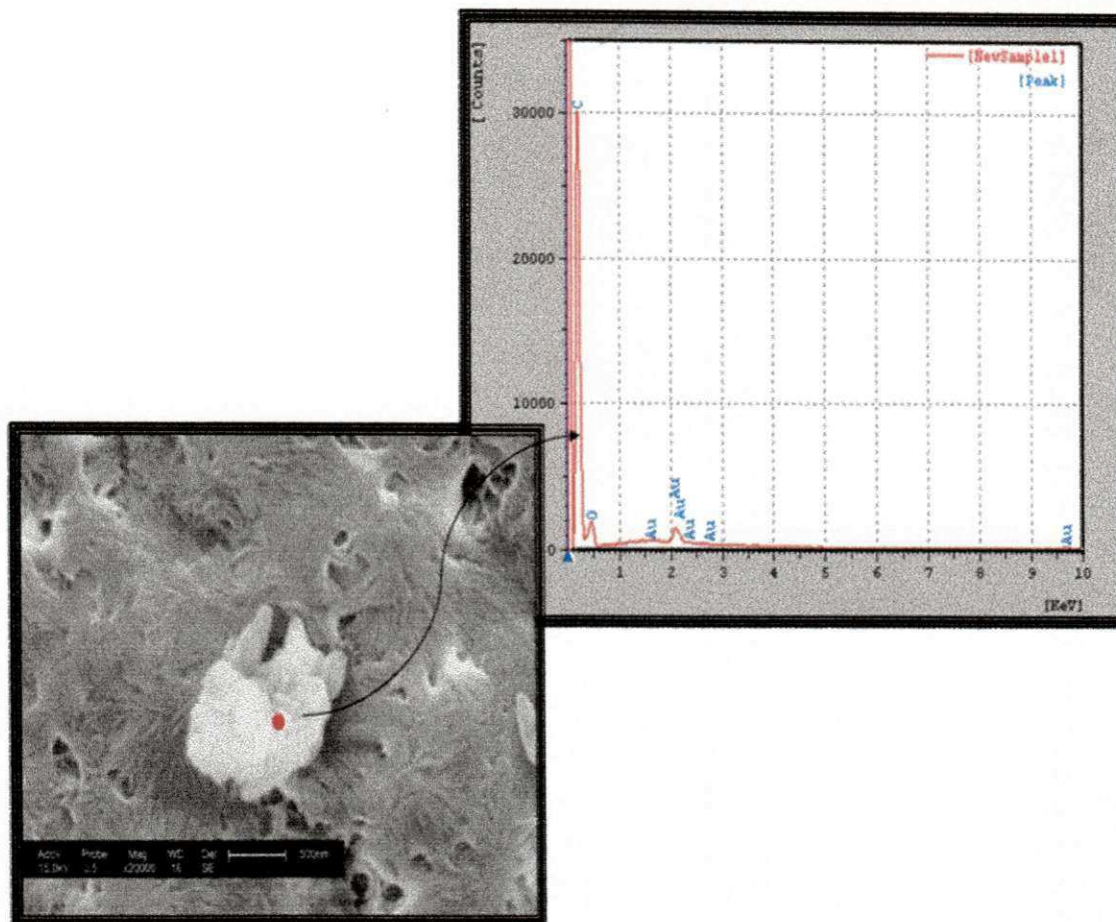


Figura 41: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

Já a Figura 42, apresenta uma fotomicrografia da superfície de topo para a membrana de PA 6/MMT, bem como o gráfico referente à análise de EDS feita na partícula, indicando elementos característicos, como Na, Al, Si e Ca, da argila utilizada. Isso pode ter ocorrido devido a uma não homogeneização total da argila com o polímero durante a preparação da solução.

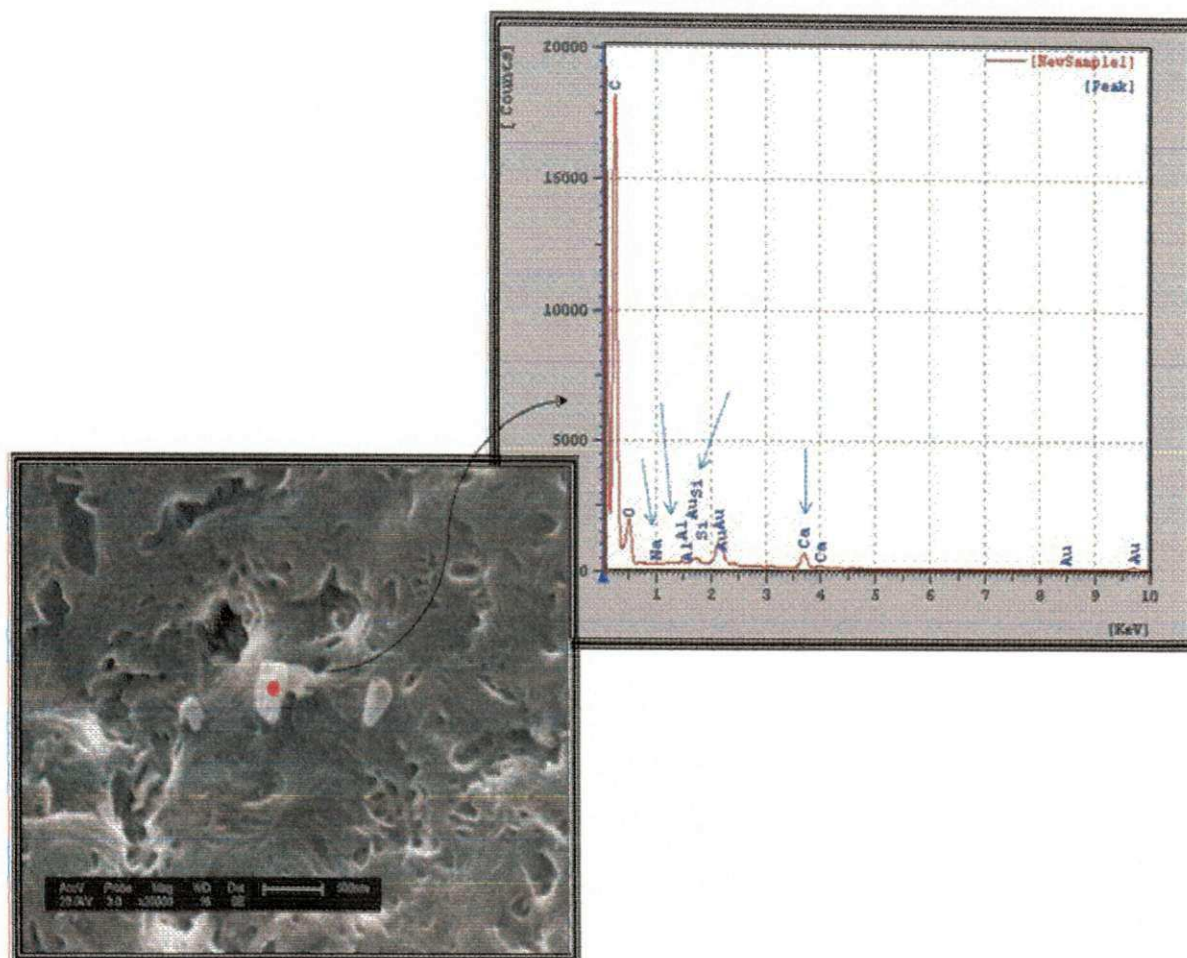


Figura 42: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6/MMT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

As Figuras 43, 44 e 45, apresentam fotomicrografias da superfície de topo para as membranas PA 6/OMMT-Dod, PA 6/OMMT-Gen e PA 6/OMMT-Cet, respectivamente, e também os gráficos da análise qualitativa das partículas encontradas. Identifica-se a presença de elementos característicos da argila como, Si, Mg, O, Ca, Fe, Ti, Si. Identifica-se também a presença de cloro que é característico das cadeias carbônicas do polímero e dos dois sais que foram utilizados, o Dodigen e o Genamin e o elemento Bromo, presente no

sal Cetremide. As partículas são provavelmente provenientes de aglomeração das lamelas de argila, em virtude de possíveis interações das moléculas do sal presentes na argila com o ácido fórmico. Essas aglomerações são vistas macroscopicamente em todas as membranas onde foram utilizados nanocompósitos com argilas tratadas.

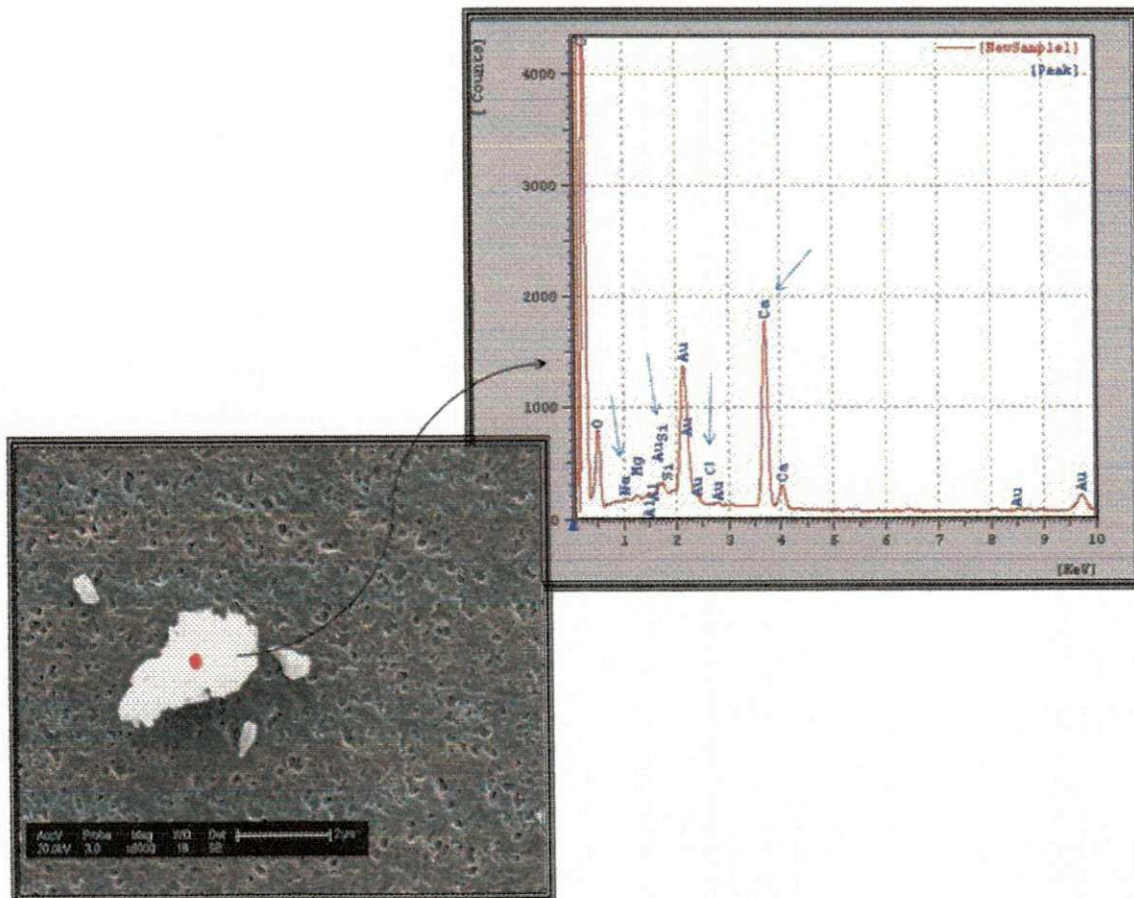


Figura 43: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6/OMMT-Dod, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

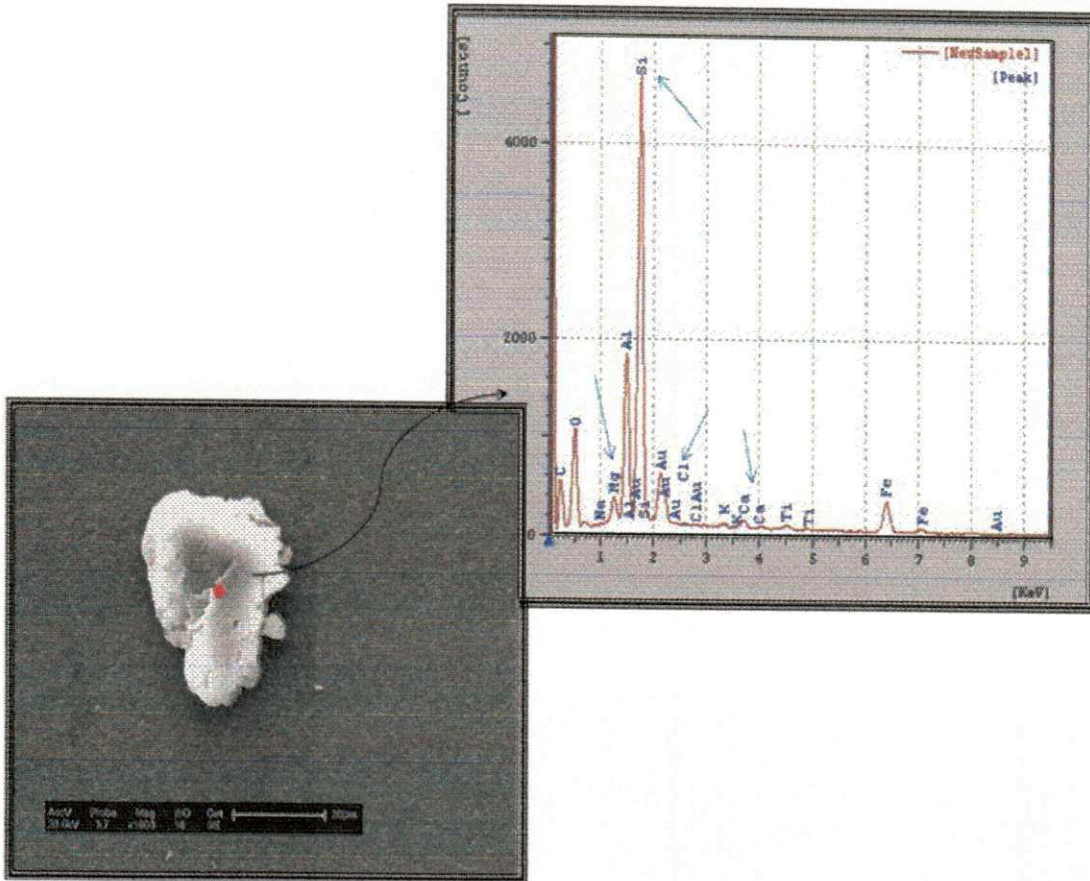


Figura 44: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6/OMMT-Gen, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

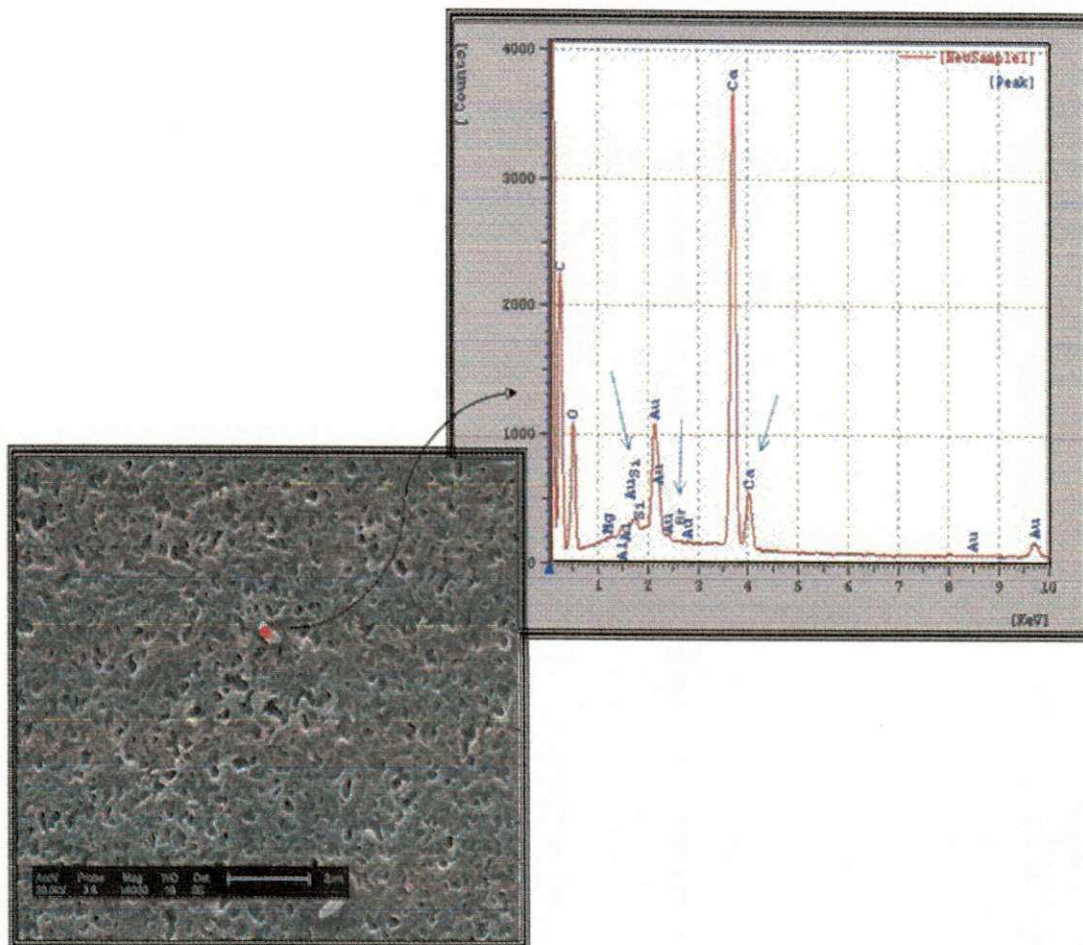


Figura 45: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA 6/OMMT-Cet, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.

4.2.4.2. Superfície de base

O Apêndice B1 (a e b) apresenta as fotomicrografias das superfícies de base das membranas de PA 6 com maior e menor teor de ácido, respectivamente. Observa-se que a presença de água na formação da membrana influenciou de forma significativa o tamanho dos poros e, conseqüentemente, sua distribuição. Também se percebe uma não homogeneidade no formato dos poros, dando a impressão que eles ficaram tão próximos um dos outros que ocasionou uma junção favorecendo à formação de diferentes tamanhos, principalmente para a membrana produzida com menor teor de ácido.

Já no Apêndice B2 (a e b), pode-se verificar a influência da presença da argila na formação dos poros, cujo formato muda significativamente, ou seja, não são mais visualizados poros mais ou menos esféricos como para as membranas de PA 6. Quando da adição de água na formulação (membranas hidratadas), verifica-se a diminuição desses poros e também presenças isoladas de algum poro com aparência esférica, como mostram as setas.

O Apêndice B3 (a e b) exibe fotomicrografia diferente das vistas anteriormente, isto é, trata-se da membrana de PA 6 e argila tratada com o sal Dodigen. Pode-se observar que para a membrana com maior teor de ácido, os poros apresentam formatos diferentes dos até aqui mostrados. Vê-se a presença de poros com tamanhos relativamente maiores e não distribuídos de maneira uniforme e, poros menores dentro dos maiores. Visualiza-se também a presença de partículas de argila (semelhante às Figuras 41-44, seção 4.2.4.1 superfícies de topo) sobre a superfície da membrana, podendo ser atribuída a uma não homogeneização total da argila com o polímero durante a preparação da solução. Já a membrana com menor teor de ácido aparenta ter uma melhor distribuição dos poros e uma maior uniformidade no tamanho deles, como também mostra a presença de partículas de argila. Embora as partículas de argila estejam presentes nas membranas obtidas a partir dos nanocompósitos, elas são maiores e mais evidentes visualmente naquelas produzidas a partir dos nanocompósitos com argila tratada. Especula-se que provavelmente esteja havendo interações entre as moléculas do sal presentes no interior das argilas e o ácido fórmico. Este estudo será realizado brevemente em trabalho futuro a fim de se entender o que realmente está ocorrendo.

O Apêndice B4a (PA 6/OMMT-Gen, com maior teor de ácido) mostra uma morfologia de poros bem distribuídos e aparentemente mais bem definidos e certa uniformidade no tamanho deles. Já a Figura B4b mostra uma morfologia diferente, trata-se de poros grandes com uma aparência interconectada. Os poros apesar de grandes encontram-se distribuídos uniformemente. Possivelmente, o sal quaternário de amônio utilizado também altera o formato, a distribuição e a uniformidade dos poros das membranas.

No Apêndice B5a está apresentada a morfologia de base para a membrana de nanocompósito com a presença do sal Cetremide. Esta apresenta uma morfologia mista bastante interessante, onde parte dela exibe poros definidos e mais ou menos esféricos, distribuídos uniformemente e, outra parte exibe poros pequenos e de formato não definido. No entanto, a morfologia da membrana com menor teor de ácido aparece de forma diferente, com poros esféricos e bem distribuídos, visualizando-se também a presença de partículas de argila sobre sua superfície.

Para todas as composições aqui estudadas é possível verificar que tanto a presença de água quanto os diferentes sais quaternários alteram significativamente a morfologia, a distribuição e a uniformidade dos poros. Isto significa que um estudo substancial deve ser realizado a fim de se buscar um entendimento destas ocorrências e escolha do método que proporcione a morfologia adequada para aplicações específicas.

4.2.4.3. Seção Transversal

A Figura 46 apresenta uma fotomicrografia geral da seção transversal das membranas obtidas com maior e menor teor de ácido.

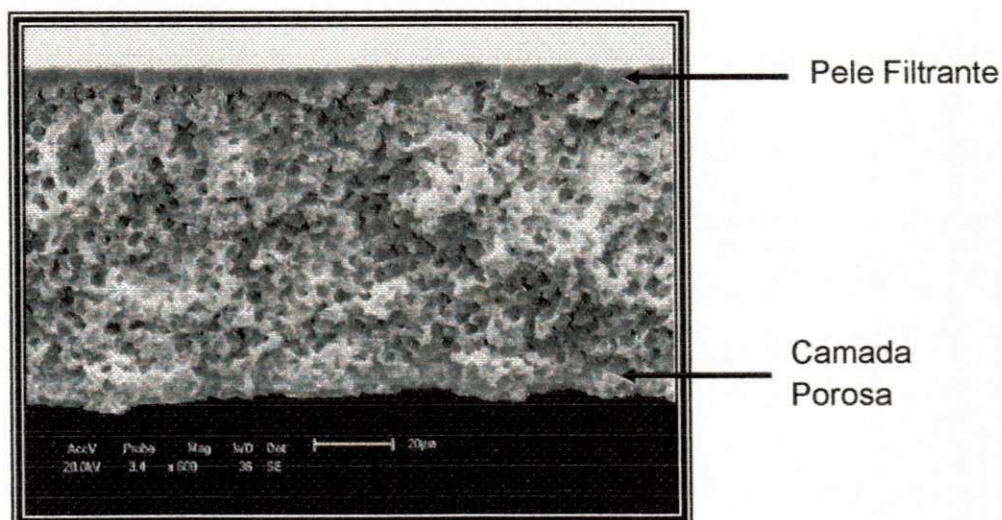
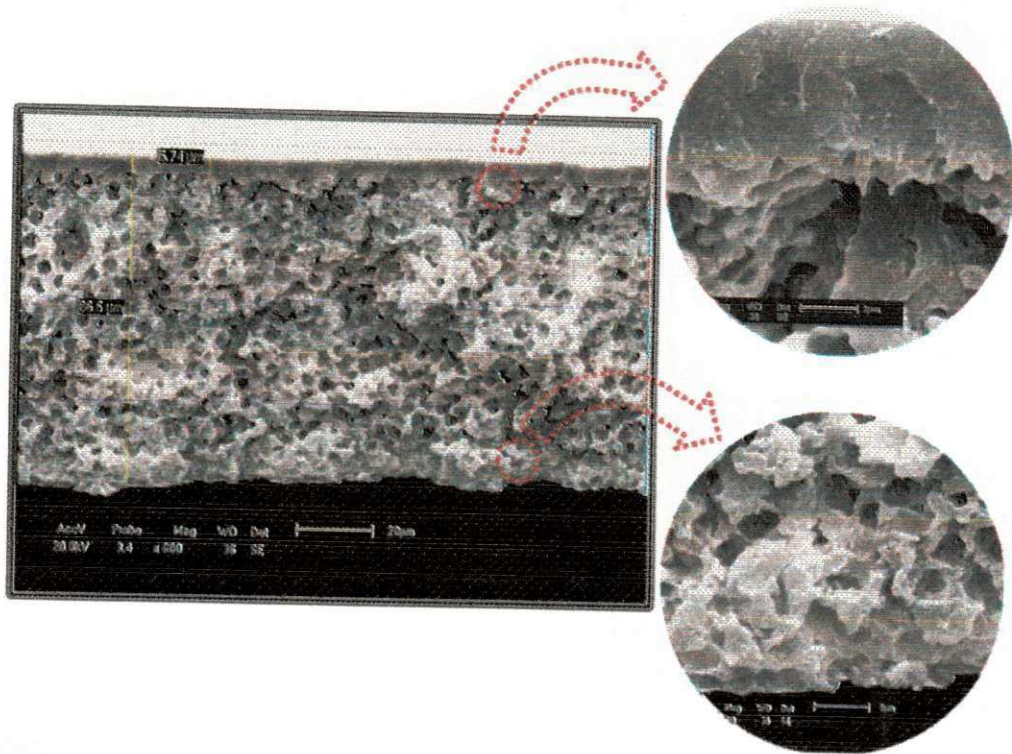


Figura 46: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6 com maior teor de ácido.

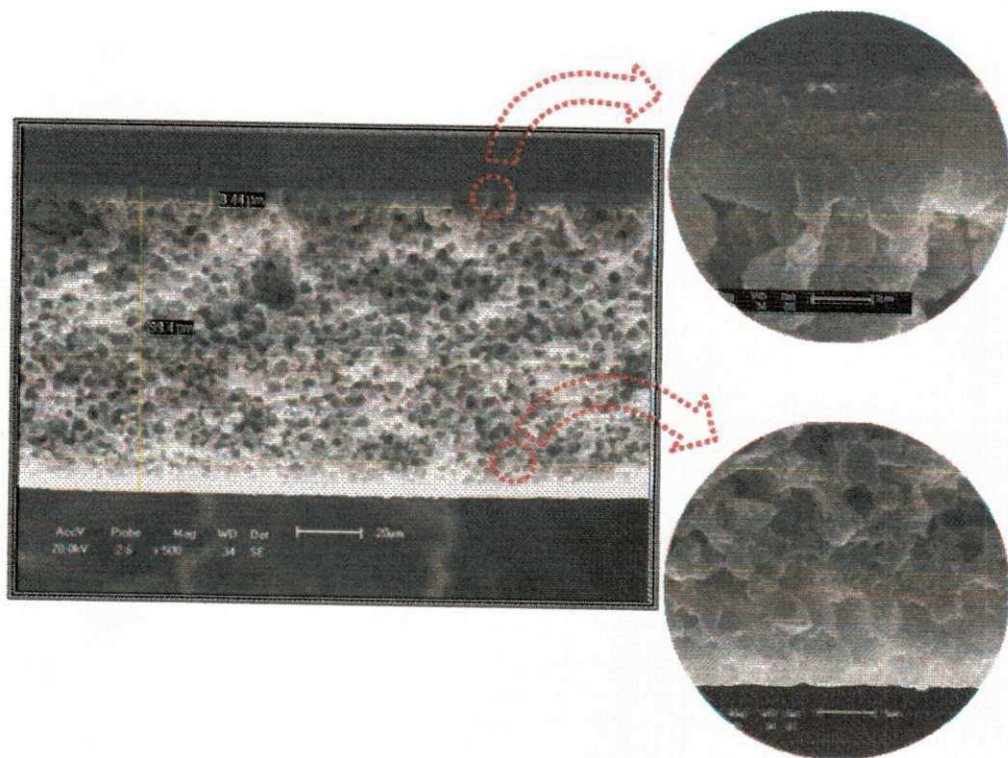
Na seção transversal das membranas obtidas é possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura. Para todas as membranas, visualiza-se uma camada denominada de pele filtrante e, logo abaixo a essa pele, a camada porosa, com poros distribuídos de modo uniforme e de forma esférica (Figuras 47 a 51).

Foi possível fazer uma ampliação nas regiões anteriormente descritas (pele filtrante e camada porosa) para uma melhor avaliação da morfologia da seção transversal da membrana (Figura 47 a 51). Estas figuras mostram que a pele filtrante apresenta poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes, e que a camada porosa apresenta poros interconectados e bem distribuídos. Dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge ou se define (também) a seletividade da membrana, a qual será investigada através das medidas de fluxo.

Para todas as seções transversais analisadas foi possível observar a formação de macrovazios e a presença de uma camada densa, isso provavelmente ocorreu em virtude de uma precipitação com atraso na obtenção da membrana.

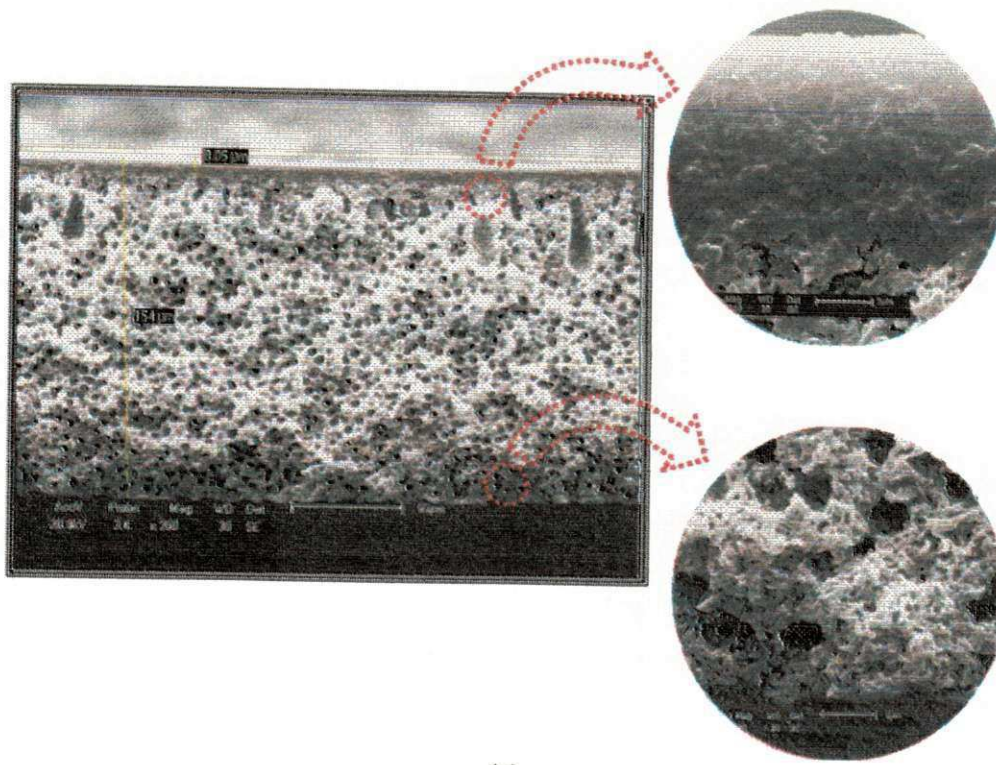


(a)

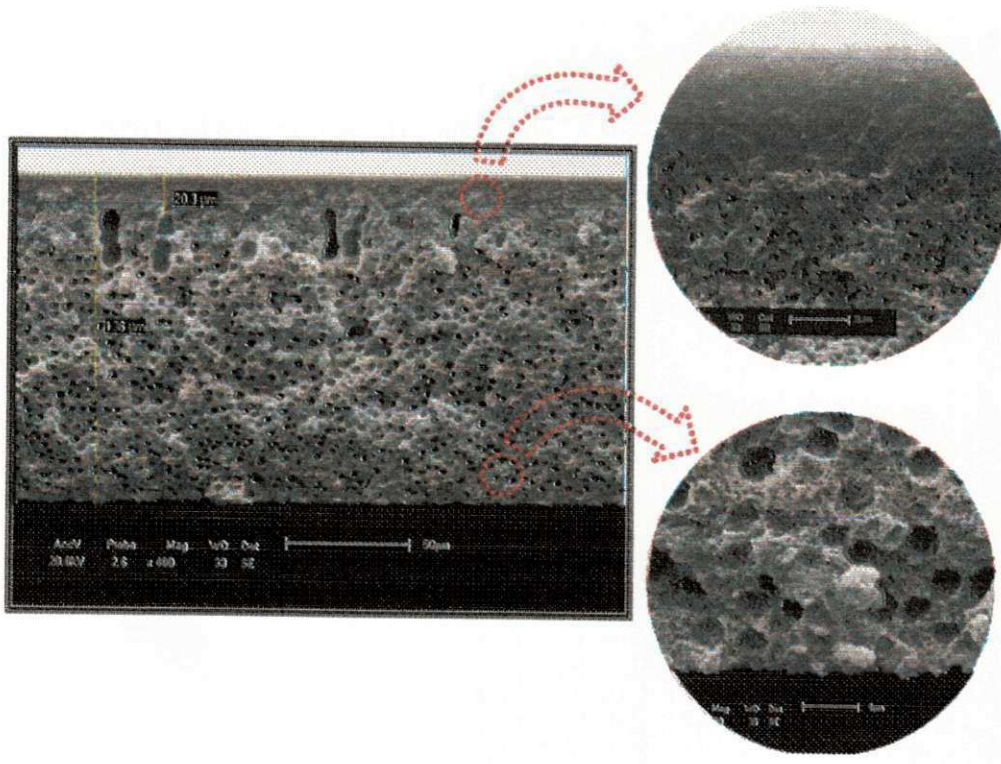


(b)

Figura 47: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA 6 (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

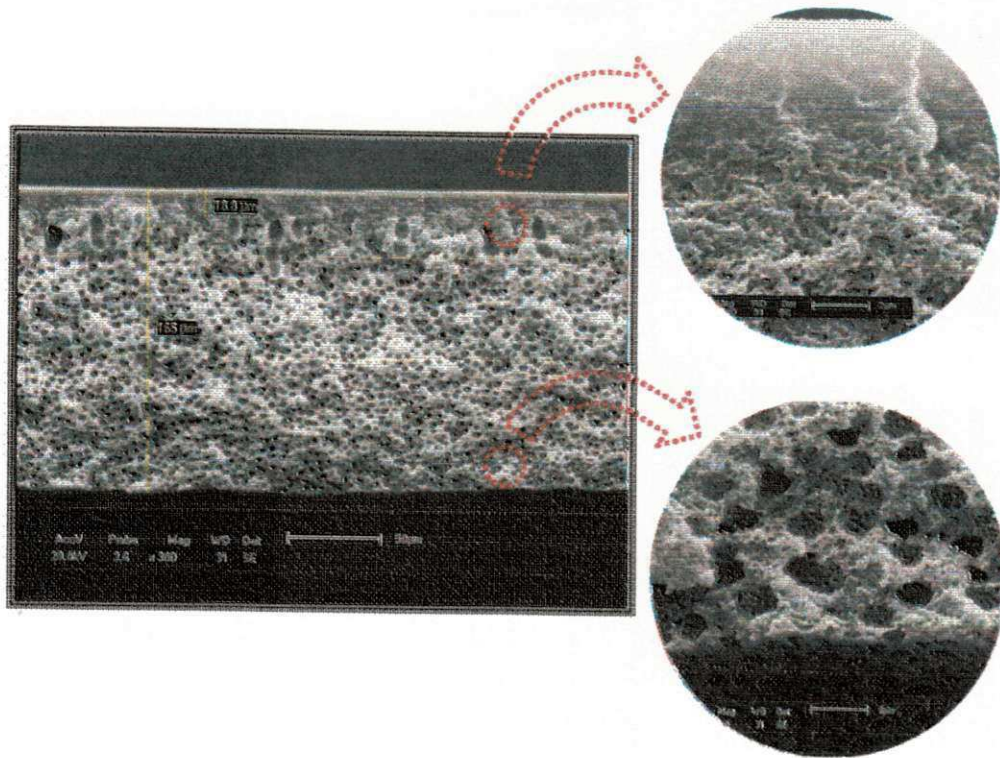


(a)

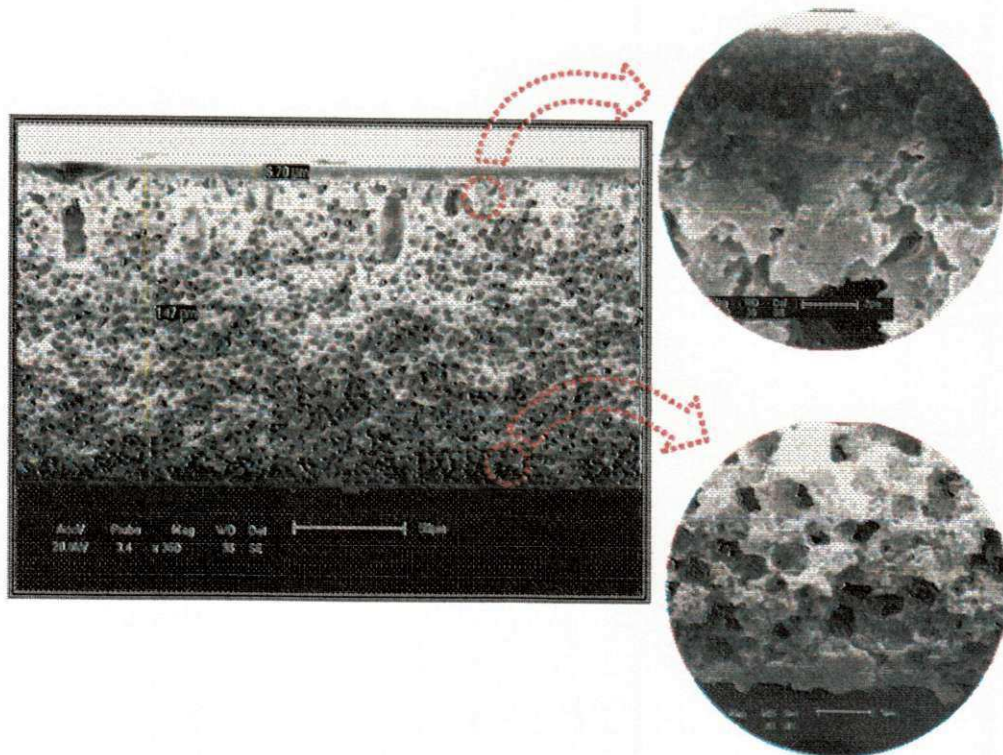


(b)

Figura 48: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA 6/MMT (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

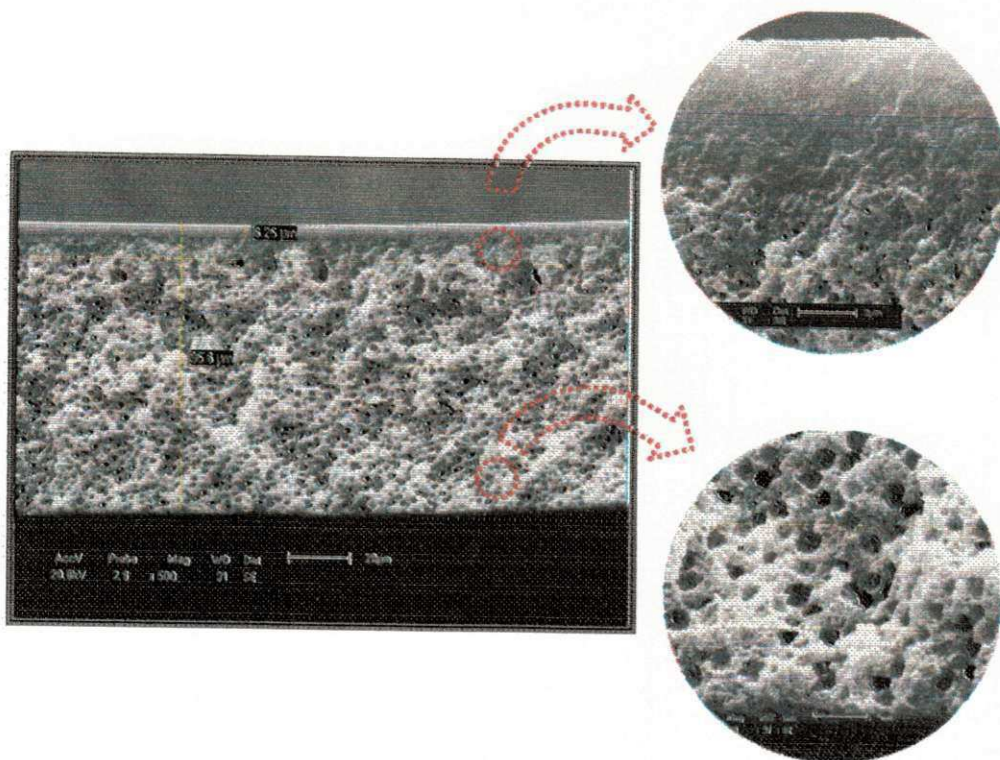


(a)

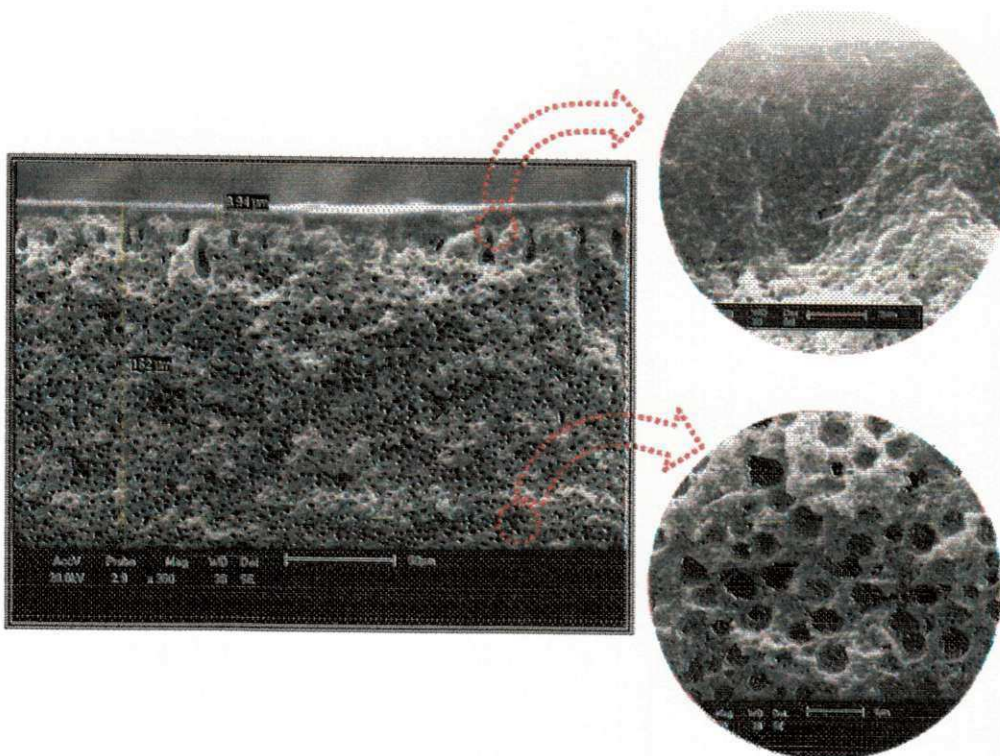


(b)

Figura 49: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA6/OMMT-Dod (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

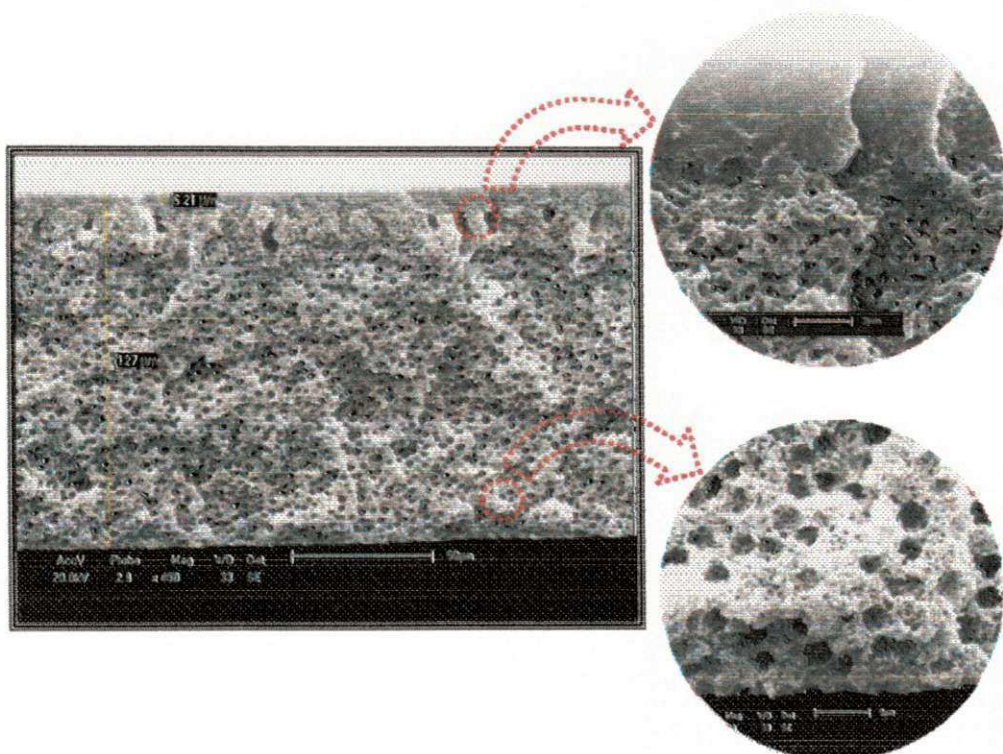


(a)

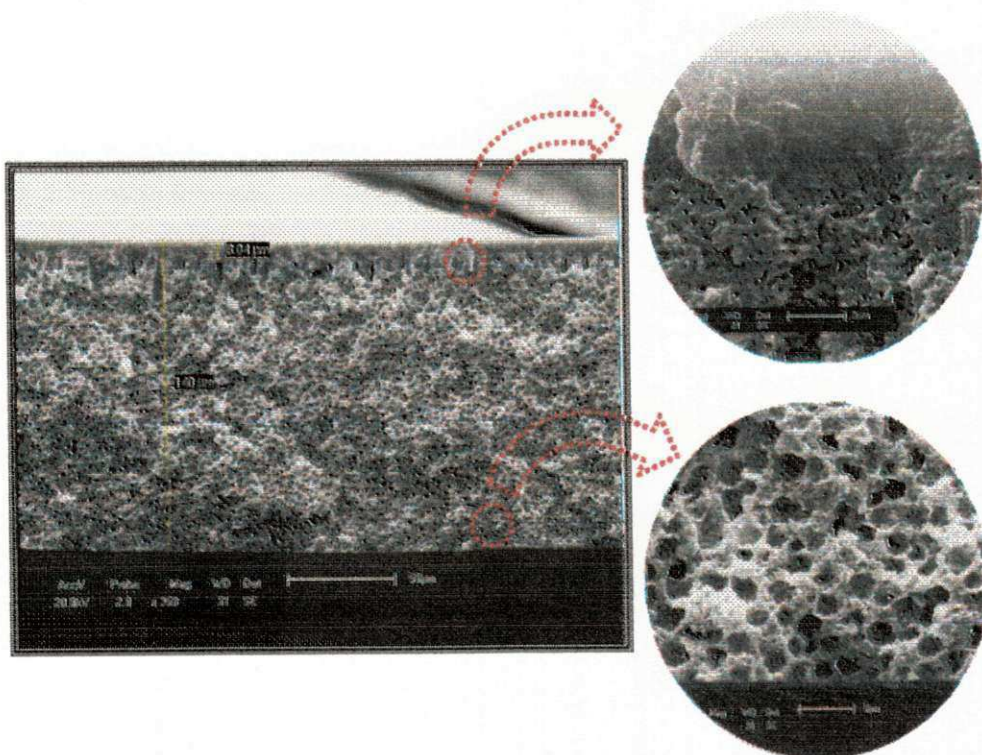


(b)

Figura 50: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA6/OMMT-Gen (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.



(a)



(b)

Figura 51: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal da membrana de PA6/OMMT-Cet (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

A Tabela 7 mostra as medidas de espessura obtidas da pele filtrante e da camada porosa das membranas com maior e menor teor de ácido. Por meio dos valores apresentados é possível observar que as membranas apresentam variação de espessura em decorrência da obtenção do filme. Isto reafirma a necessidade de um estudo mais aprofundado para entender melhor esses fenômenos.

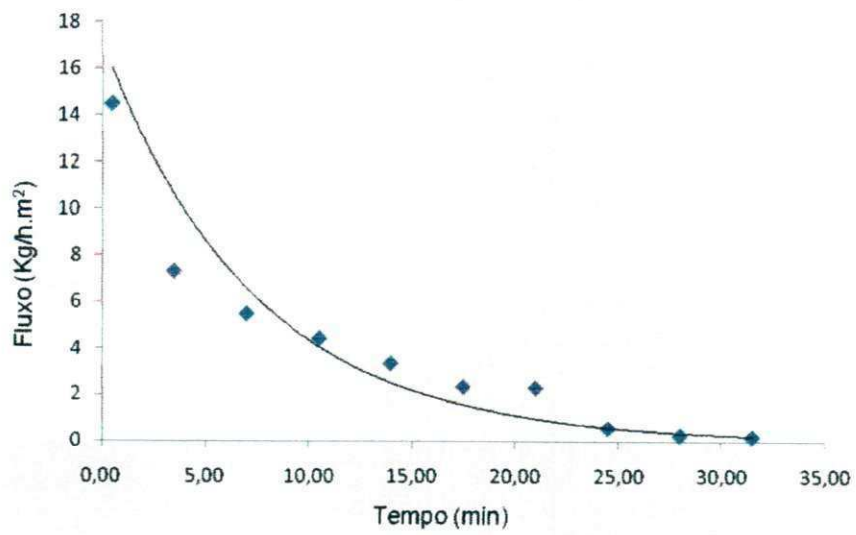
Tabela 7: Medidas de espessura da pele filtrante e da camada porosa das membranas com maior e menor teor de ácido

Membranas	Pele filtrante (μm)	Camada Porosa (μm)
Memb-PA 6	5,74	86,5
Memb-PA 6/MMT	8,05	154
Memb-PA 6/OMMT-Dod	20,3	136
Memb-PA 6/OMMT-Gen	6,25	95,6
Memb-PA 6/OMMT-Cet	5,21	127
H.Memb-PA 6	8,44	99,4
H.Memb-PA 6/MMT	6,70	147
H.Memb-PA 6/OMMT-Dod	18,8	165
H.Memb-PA 6/OMMT-Gen	8,94	162
H.Memb-PA 6/OMMT-Cet	8,04	140

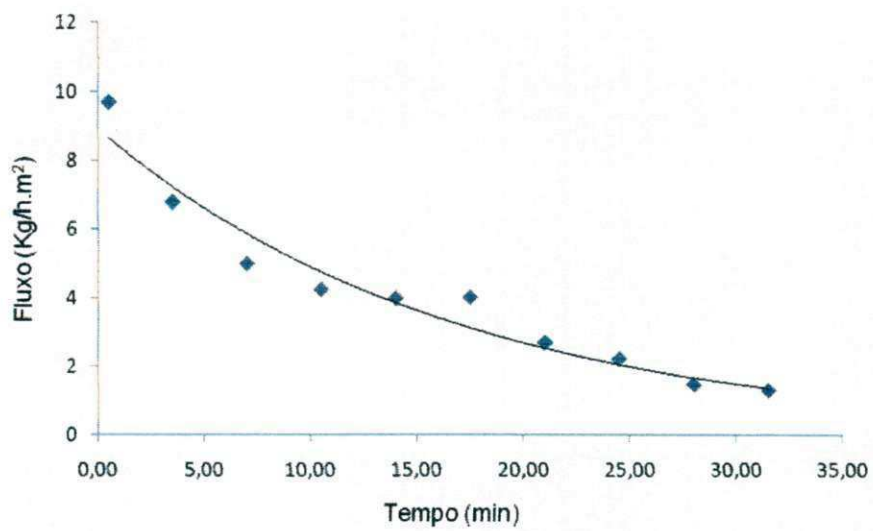
4.2.5. Medidas de Fluxo

As Figuras 52 e 53 (a e b) apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada em uma célula de filtração para as membranas de PA 6 com pressões de 0,5 e 1,0 bar, respectivamente. As curvas se comportam de maneira semelhante, com uma tendência a ficar constante em valores baixos de fluxo após 30 minutos. Essa tendência pode ser atribuída ao fato de um inchamento da matriz polimérica quando em contato com a água e que diminui os poros gradativamente, impossibilitando assim a permeabilidade da água. O inchamento ocorrido pode ter sido causado pela higroscopicidade

do polímero utilizado. a poliamida 6 na forma de grânulos apresenta um percentual de 1,7% de absorção de água num período de imersão de 24h (Wiebeck 2005). Entretanto, a membrana de PA 6 por apresentar uma estrutura porosa, num período de apenas 5 minutos imersa em água, incha e praticamente obstrui a passagem da água através dos poros. Por meio das fotomicrografias anteriormente apresentadas, percebeu-se que o tamanho dos poros das membranas diminui com a preparação feita com menor teor de ácido. Desta forma, uma membrana com poros menores e com capacidade de inchamento, reduz ainda mais seus poros e, como consequência, o fluxo permeado é praticamente anulado. Mesmo com a aplicação de uma pressão mais elevada, o comportamento manteve-se o mesmo, embora o fluxo inicial obtido com as membranas a uma maior pressão foi menor, talvez ocasionado por uma compactação da membrana. É importante destacar que para as membranas preparadas com menor teor de ácido, o fluxo já se iniciava mais baixo do que as membranas preparadas com maior teor de ácido. Nas membranas obtidas a partir dos nanocompósitos, ou seja, onde havia a presença de argila e, em geral poros maiores comparados às membranas de PA 6, essas medidas foram impossíveis de serem realizadas, em virtude do mesmo efeito de inchamento. Esperava-se que a presença da argila que alterou a morfologia dos poros das membranas, favorecendo a melhor distribuição e tamanhos maiores destes, alterasse a permeabilidade da membrana, direcionando-a para aplicações específicas. Porém, diante do estudo realizado, observou-se inicialmente dificuldade de permeação das membranas produzidas a partir dos nanocompósitos. Portanto, faz-se necessário um estudo mais abrangente visando-se melhorar e otimizar a qualidade das membranas obtidas.

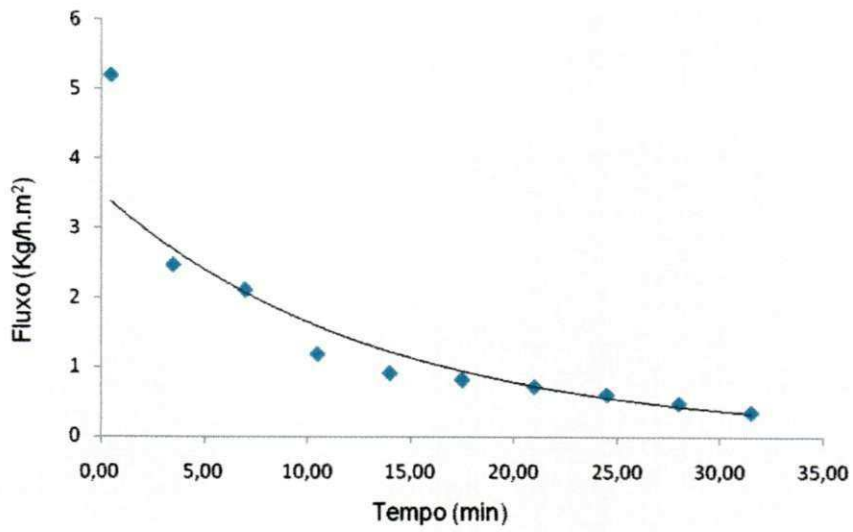


(a)

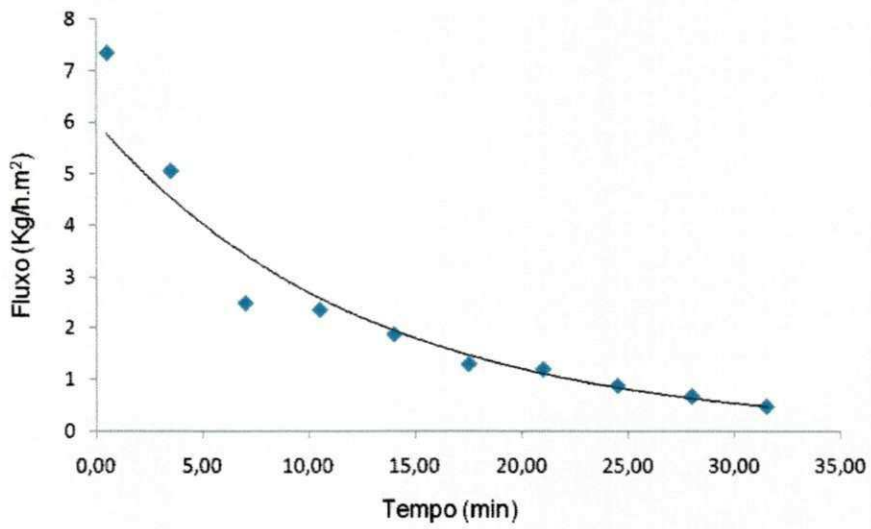


(b)

Figura 52: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA 6 obtida com maior teor de ácido, para pressões de (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.



(a)



(b)

Figura 53: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA 6 obtida com menor teor de ácido, para pressões de (a) 0,5 bar e (b) 1,0 bar.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e apresentados nesse estudo, têm-se as seguintes conclusões:

- a presença das moléculas do sal foi verificada por meio do aumento interplanar basal, evidenciado nos difratogramas de DRX.
- os nanocompósitos obtidos apresentaram estruturas esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas, evidenciadas também por DRX e confirmadas por meio das fotomicrografias obtidas por MET, onde foram verificadas lamelas de argila e alguns aglomerados dispersos na matriz polimérica.
- a análise térmica por TG e ATD realizada nas argilas tratadas mostrou perdas de massas correspondentes à decomposição dos sais quaternários de amônio utilizados, confirmando também a organofilização da argila.
- a análise térmica por TG evidenciou que não houve grandes mudanças do comportamento térmico comparando-se a poliamida 6 e seus nanocompósitos.
- os difratogramas de DRX das membranas obtidas com maior e menor teor de ácido comprovaram a estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada.
- todas membranas analisadas por DSC apresentaram duas fases cristalinas da matriz polimérica, α e γ .
- a análise por termogravimetria das membranas mostrou curvas com comportamento térmico semelhantes àquelas obtidas para o nanocompósito.
- as fotomicrografias de MEV das membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram uma maior quantidade de poros e distribuição mais uniforme quando comparadas à membrana de PA 6. Sendo que foi visto que a presença de água na formação da membrana influenciou de forma significativa o tamanho dos

poros e conseqüentemente, sua distribuição.

- o diâmetro médio dos poros obtido por porosimetria de intrusão mercúrio e a partir das imagens da superfície de topo de MEV, apresentou valores próximos e na faixa de 0,13 a 0,25 μm .
- os ensaios de medidas de fluxo realizados para as membranas de PA 6 e obtidas a partir de nanocompósitos evidenciaram um inchamento na estrutura das membranas.
- de maneira geral, membranas microporosas assimétricas foram obtidas com sucesso, onde a presença da argila proporcionou uma modificação estrutural considerável.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um estudo para verificar a influência do solvente na argila modificada.
- Estudar diferentes teores de água na solução para a produção das membranas.
- Pesquisar outros solventes na produção das membranas.
- Investigar o efeito do tempo, umidade e temperatura de exposição na produção das membranas.
- Testar as membranas produzidas em diferentes processos de separação por membrana.
- Estudar a influência de diferentes teores de argila na produção das membranas.
- Utilizar poliamida 6 com pesos moleculares diferentes para a obtenção de membranas e nanocompósitos.
- Avaliar o efeito do ácido e da velocidade de solidificação no processo de cristalização.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTINKAYA, S. A.; YENAL, H.; OZBAS, B. Membrane formation by dry-cast process Model validation through morphological studies. **Journal of Membrane Science**. v. 249, p. 163-172.

ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da Poliamida 6 com ABS por meio da Técnica de Compatibilização in situ com o uso de Copolímeros Acrílicos Reativos**. 2001. 207f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.1, p. 38-45, 2006.

BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**. 2005.101f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

BITTENCOURT, B. A. **Moldagem por compressão a frio do polietileno de ultra alto peso molecular**. 2008. 84f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. Second Edition, ISBN: 0-470-85445-6 (Eletronico), John Wiley & Sons Inc, 2004.

BASSETI, F.J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. 2002. 192f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BULTE, A. M. W. Nylon 4,6 as membrane material: polymer crystallization during immersion precipitation / Astrid Maria Wilherlmina. Poefschrift Enschede. Melt lit. opg. 1994.

BULTE, A. M. W.; MULDER, M. H. V.; SMOLDERS, C. A.; STRATHMANN, H. Diffusion induced phase separation with crystallizable nylons. I. Mass transfer process for nylon 4,6. **Journal of Membrane Science**. v. 121, p. 37-49, 1996.

CHANG, J. H.; AN, Y. U.; SUR, G. S. Poly (lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I: Thermomechanical properties, morphology and gas permeability. **Journal Polymer Science. Part B: Polymer Physics**. v.41, p. 94-103, 2003.

CHENG, L. P.; LIN, D. J.; YANG, K. C. Formation of mica-intercalated-Nylon 6 nanocomposites membranes by phase inversion method. **Journal of Membrane Science**. v.172, p. 157-166, 2000.

CHENG, L. P.; LIN, D. J. L.; CHANG, C. L.; LEE, C. K. Fine structure and crystallinity of Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system. **European Polymer Journal**. v. 42, p. 356-367, 2006.

CHO, J. W.; PAUL, D. R. Polyamide 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**. v. 42, p.1083-1094, 2001.

CONDITIONADE . **Oil-Dri Corporation of America**. Disponível em <http://www.conditionade.com/portuguese/34.htm> > Acesso EM 08 de abril de 2008.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), Bentonita Sumário Mineral Brasileiro, 2007.

DIGITAL ENGINEERING LIBRARY. **Polymer nanocomposites**. Disponível em <http://www.digitalengineeringlibrary.com/> > Acesso em 08/03/2008.

ESPESO, J.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; ABAJO, J. Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. **Journal of Membrane Science**. v.280, p.659-665, 2006.

ESTEVEES, A. C., TIMMONS, A. B., TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**. v. 27,nº 5, p. 798-806, 2004.

FILHO, A. P. C.; GOMES, A. S.; LUCAS, E. F. Preparação e Caracterização de Organobentonita Modificada com Ionenos Alifáticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 15, p. 212-217, 2005.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Polyamide 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929-9940, 2001.

GAIN, O.; ESPUCHE, E.; POLLET, E. O.; ALEXANDRE, M.O ; DUBOIS.O. Gas barrier properties of poly (ϵ -caprolactone)/ clay nanocomposites: influence of the morphology and polymer/clay interactions. **Journal Polymer Science. Part B: Polymer Physics**. v. 43-2, p. 205-2140, 2005.

GARCÍA, A.; ECEOLAZA, S.; IRIARTE, M.; URIARTE, C.; ETXEBERRIA, A. Barrier character improvement of na amorphous polyamide (Trogamid) by the addition of a nanoclay. **Journal of Membrane Science**. v. 301, p. 190-199, 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1997. Apostila.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro. E-papers, 2006. 180p.

HAMZA, A.; PHAM, V. A.; MATSUURA, T.; SANTERRE, J. P. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**. v. 131, p. 217-227, 1997.

HUANG, S. H.; LI, C. L.; HU, C. C.; TSAI, H. A.; LEE, K. R.; LAI, J. Y. Polyamide thin-film composite membranes prepared by interfacial polymerization for pervaporation separation. **Desalination**. v. 200, p. 387-389, 2006.

JONSON, C.; JONSSON, A. S. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 108, p. 79-87, 1995.

KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. Synthesis of Polypropylene Oligomer-Clay Intercalation Compounds. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 66, p. 1781-85, 1997.

KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, N. M.; OKADA, A. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids. **Macromolecules**. v. 30, p. 6333-38, 1997.

KOHAN I. M. **Nylon Plastics Handbook**. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.

KORNMANN, X. Synthesis and characterization of thermoset – clay nanocomposites. Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite, 1999

LESSA, A. S. V. Seminário de Porosimetria ao Mercúrio. 2006. Disponível em https://www.lenep.uenf.br/~bueno/DisciplinaAI/Aulas/04Equipamentos/Equipamentos_Porosimetria_a_mercurio/PorosimetriaMercurio.pdf. Acesso em Julho de 2008.

LIN, D. J.; CHENG, L. P.; LIN, S. P. Effect of compatiblenucleation seeds on the morphology of porous Nylon 6 membrane. **Desalination**. v. 145, p. 31-37, 2002.

LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B. S.; KRISHNAMOORTI, R. Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocompósitos. **Polymer**. v. 42, p. 9975-9985, 2001.

LOO, L.S.; GLEASON, K.K. Investigation of polymer and nanoclay orientation distribution in nylon6/montmorillonite nanocomposite. **Polymer**. v.45, p. 5933-5939, 2004.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletronica de Varredura**. Santa Catarina, UFSC/EMC/LABMAT/LCMAI, 2007, Apostila. Disponivel em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf . Acesso em Julho de 2007.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and barrier properties of poly (ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites. **Journal Polymer Science., Part A: Polymer Chemistry**. v.33, p.1047-57, 1995.

MO, J. H.; LEE, Y. H.; KIM, J.; JEONG, J. Y.; JEGAL, J. Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the wastewater reuse. **Dyes and Pigments**. v.76, p. 429-434, 2008.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers. 1997.363p.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**. v.23, p. 818-819, 2000.

OSISIK, R.; YANG, K. Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**. v.47, p.2849-55, 2006.

PAZ, R. A. **Efeito do peso molecular da poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos**. 2008. 102f .Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

PEINEMANN, K. V.; MAGGIONI, J. F.; NUNES, S. P. Poly(ether imide) membranes obtained from solution in cosolvent mixtures. **Polymer**. v. 39, 15, p. 3411-3416, 1998.

PEREIRA, C. C.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Membranes obtained by simultaneous casting of two polymer solutions. **Journal of Membrane Science**. v. 192, p. 11-26, 2001.

PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**. 1997. 139f. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

PICARD, E.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. Water transport properties of polyamide 6 based nanocompósitos prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity. **Journal of Membrane Science**. v. 313, p. 284-295, 2008.

PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocompósito membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state. Consequences on modeling. **Journal of Membrane Science**. v. 292, p. 133-144, 2007.

PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W., **Polymer-Clay Nanocomposites**. Toronto. John Wiley & Sons, 2000.349p.

RANADE, A.; D'SOUZA, N. A.; GNADE, B.; DHARIA, A. Nylon-6 and montmorillonite-layered silicate (MLS) nanocomposites. **Journal Plastic Film and Sheeting**. v.19, P. 271-285, 2003.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, vol. 1.

SONG, M. K.; PARK, S. B.; KIM, Y. T.; KIM, K. H.; MIN, S. K.; RHEE, H. W. Characterization of polymer-layered silicate nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**. v. 50, p. 639-643, 2004.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. **Progress in Polymer Science**. v. 28, p. 1539–1641, 2003.

SOUZA, M. A. **Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes**. 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

TANAKA, N. P. Possibility of porosity control in nylon-6 membranes. **Polymer**. v. 36, 13, p. 2597-2601, 1995.

TEIXEIRA, M. M. C. G. R. **Ultrafiltração no Tratamento de Águas para Consumo Humano**. 2001. 117f. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa, Portugal.

THOMAS, J. L.; OLZOG, M.; DRAKE, C.; SHIH, C. H.; GRYTE, C. C. Polyamide membrane precipitation studied by confocal backscattering microscopy. **Polymer**. v. 43, p. 4153-4157, 2002.

TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Photo-Oxidation of Polymeric-organic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. **Polymer Degradation and Stability**. v. 74, p. 33-37, 2001.

TSAI, T. Y.; LIN, W. H.; LIN, Y. Y.; HSU, Y. C.; RAY, U.; LIN, Y. T.; JOU-OU, M. Permeability property of Nylon 6 nanocomposites membranes with various clay minerals. **Desalination**. v.233, p. 183-190, 2008.

UTRACKI, L. A, **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. United Kingdom, Rapra Technology Limited, 2004.

WANG, K. H.; CHOI, M.H.; KOO, C.M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**. v.42, p. 9819-9826, 2001.

WANG, Y. C.; FAN, S. C.; LEE, K. R.; LI, C. L.; HUANG, S. H.; TSAI, H. A.; LAI, J. Y. Polyamide/SDS-clay hybrid nanocomposito membrane application to water-ethanol mixture pervaporation separation. **Journal of Membrane Science**. v. 239, p. 219-226, 2004.

WIEBECK, Hélio; HARADA, Júlio. **Plásticos de engenharia: Tecnologia e aplicações**. 1ª ed., Artliber Editora Ltda, p. 87, 2005

WITTE, P. V.; DIJKSTRA, P. J.; BERG, J. W. A.; FEIJEN, J. Phase separation process in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**. v. 117, p.1-31, 1996.

XIE, E.; GAO, Z.; PAN, W. P.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. **Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite**. Chemistry of Materials, p. 2979-2990, 2001.

YA-NAN, Y.; JUN, W.; QING-ZHU, Z.; XUE-SI, C.; HUI-XUAN, Z. The research of rheology and thermodynamics of organic-inorganic hybrid membrane during the membrane formation. **Journal of Membrane Science**. v. 311, p. 200-207, 2008.

ANEXO 1

Tabela A1 – Características gerais da poliamida 6

Propriedade	Norma	Unidades	Eh 0	Eh 50
Inflamabilidade a 0,4 mm	UI 94	-	V2	-
Módulo de elasticidade	ISO R 527	MPa	3400	2300
Resistência a força máxima	ISO R 527	MPa	85	45
Alongamento na ruptura	ISO R 527	%	1230	270
Módulo de elasticidade	ISO 178	MPa	2800	1000
Resistência a Carga máxima	ISO 178	MPa	115	40
Charpy com entalhe	ISO 179	kJ/m ²	5	14
Izod com entalhe	ISO 180	kJ/m ²	4,5	75

Eh 0 – 0% de umidade

Eh 50 – 50% de umidade

Fonte: Catálogo Technyl C 216 Rhodia Engineering Platics.

APÊNDICE A

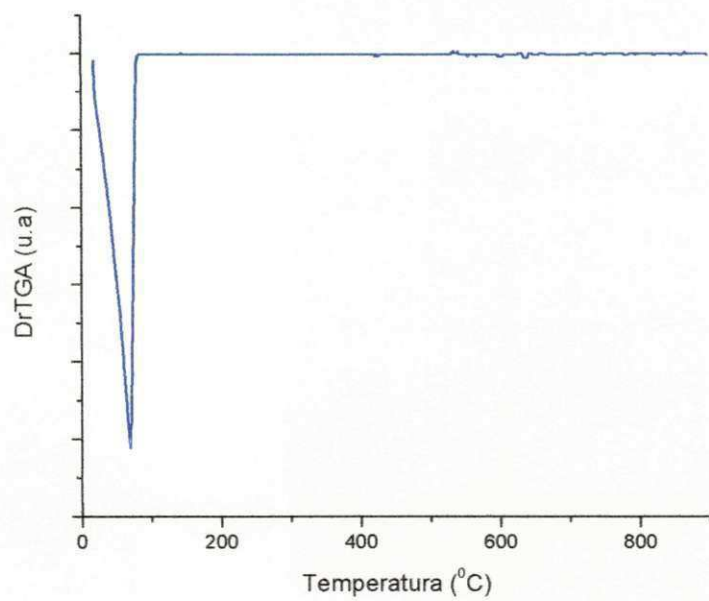
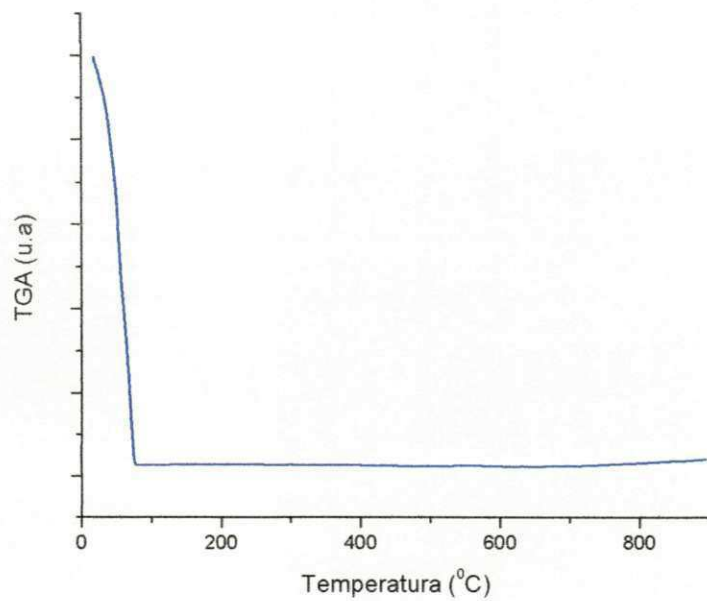
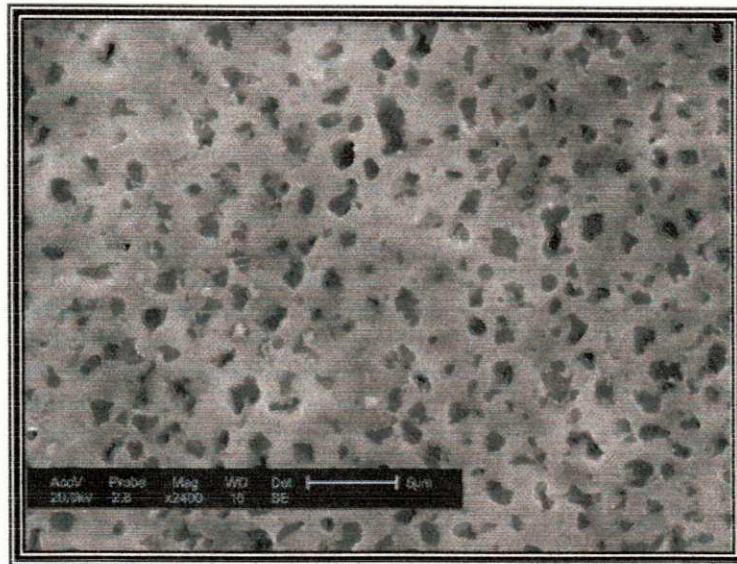
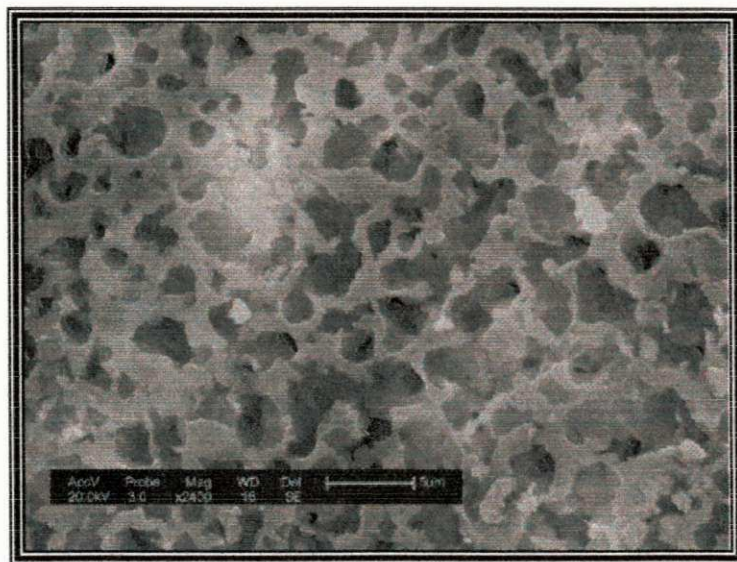


Figura A1: Curvas de TG e DTG do Ácido Fórmico.

APÊNDICE B

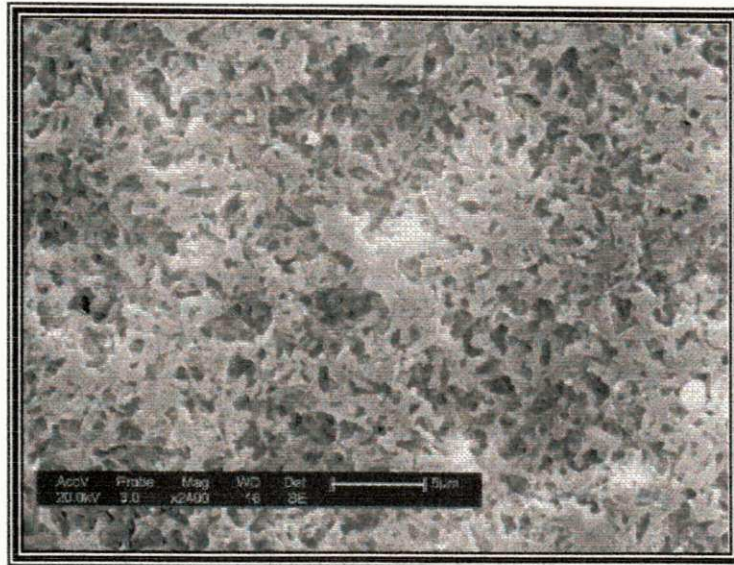


(a)

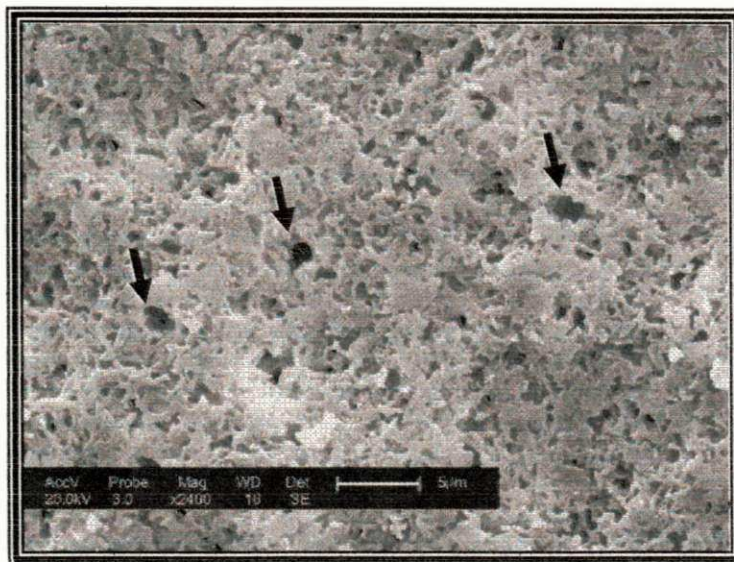


(b)

Figura B1: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de base da membrana de PA 6 (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

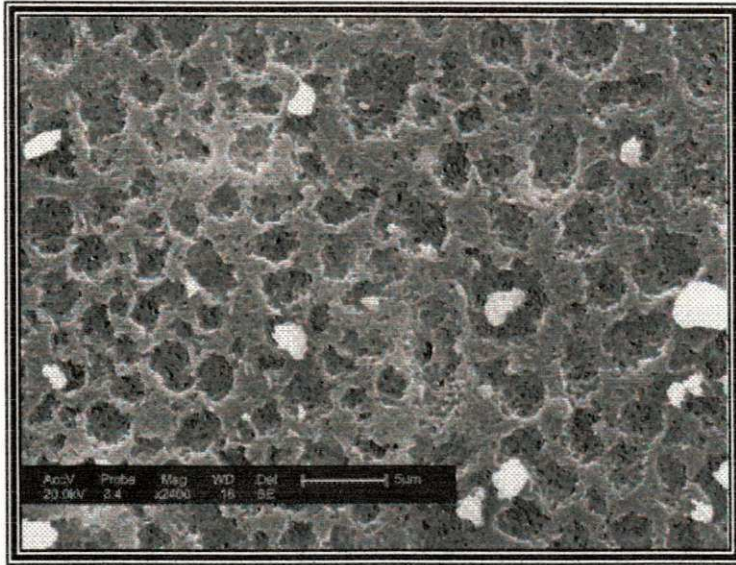


(a)

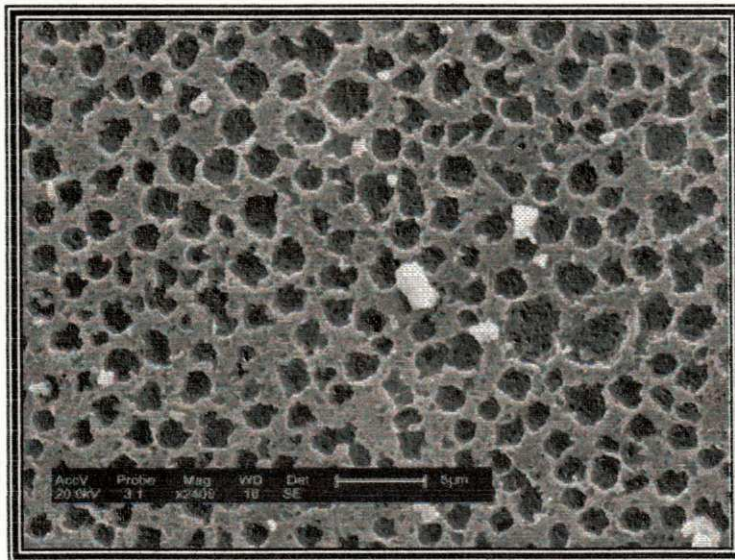


(b)

Figura B2: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de base da membrana de PA 6/MMT (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

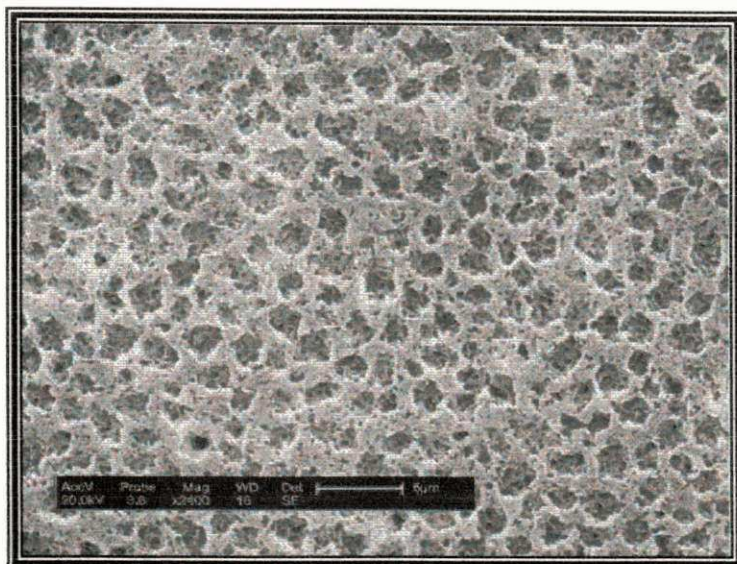


(a)

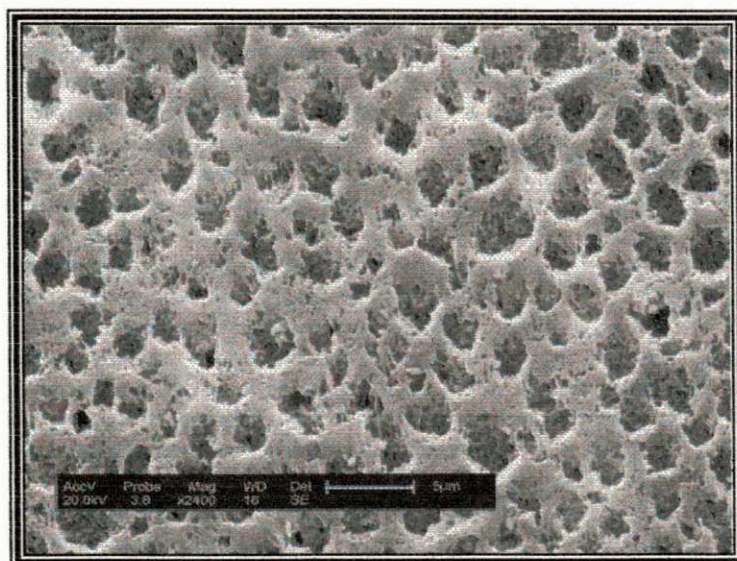


(b)

Figura B3: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de base da membrana de PA 6/OMMT-Dod (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.

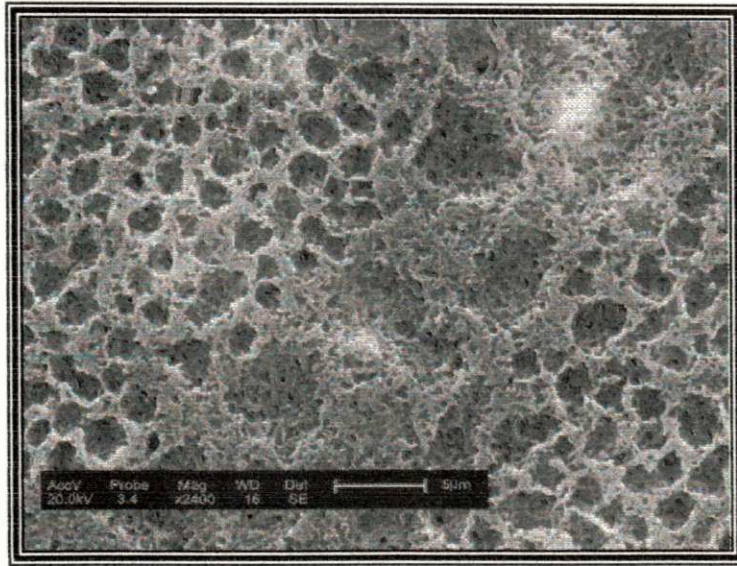


(a)

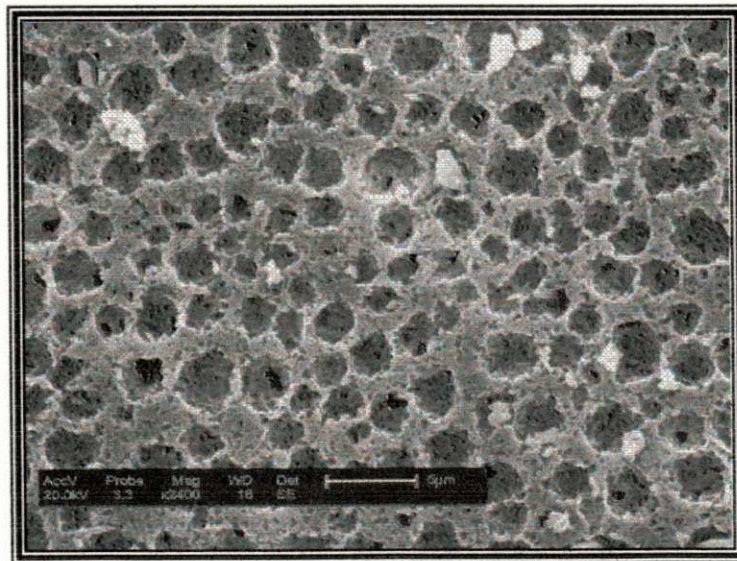


(b)

Figura B4: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de base da membrana de PA 6/OMMT-Gen (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.



(a)



(b)

Figura B5: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de base da membrana de PA 6/OMMT-Cet (a) com maior teor de ácido e (b) com menor teor de ácido.