



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



DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS A PARTIR DE BLENDS DE
PA6/PEAD/COMPATIBILIZANTES

Carlos Thiago Candido Cunha

Campina Grande - PB

2011



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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS A PARTIR DE BLENDS DE
PA6/PEAD/COMPATIBILIZANTES**

Carlos Thiago Candido Cunha

**Campina Grande
Fevereiro/2011**

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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS A PARTIR DE BLENDS DE
PA6/PEAD/COMPATIBILIZANTES**

Carlos Thiago Candido Cunha

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: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Co-Orientador: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

**Campina Grande
Fevereiro/2011**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

C972d Cunha, Carlos Thiago Candido
Desenvolvimento de Membranas a partir de Blendas de
PA6/PEAD/Compatibilizantes. / Carlos Thiago Candido Cunha. —
Campina Grande, 2011.
88 f.: il. ; Color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) —
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo e Hélio de Lucena
Lira.

Referências.

1. Blendas. 2. Compatibilizantes. 3. Membranas. 4. Inversão de fase. I.
Título.

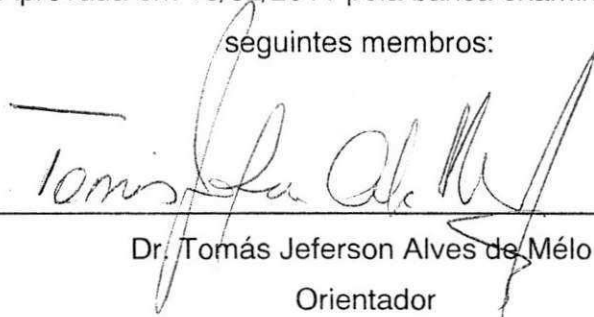
1. Transporte de Membranas

CDU 544.725.2(043)

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS A PARTIR DE BLENDS DE
PA6/PEAD/COMPATIBILIZANTES.

Carlos Thiago Candido Cunha

Dissertação Aprovada em 16/02/2011 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Orientador

UAEMa – UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira

Co-Orientador

UAEMa – UFCG



Dr^a Edcleide Maria Araújo

Examinadora Interna

UAEMa- UFCG



Dr^a. Tânia Lúcia Leal.

Examinadora Externa

UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

A Deus...

“Porque Dele e por Ele, para Ele são todas as coisas” Rm 11.36

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFCG (2007).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo, porque toda boa dádiva e todo dom perfeito provem Dele.

À minha esposa Vitória, principal motivadora. Obrigado pelo amor e compreensão. E a Júnior e a Mariana, filhos amados.

Aos meus pais, irmãos e familiares, pelo apoio, força e carinho.

Aos professores do PPG-CEMat pelos valiosos ensinamentos transmitidos, em especial aos meus orientadores (pais): Prof. Dr. Tomás Jéferson Alves de Mélo e Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira pela ajuda, paciência e dedicação. São ótimos exemplos para mim.

Às professoras Dras. Edcleide Maria Araújo e Tânia Lúcia Leal, por terem aceitado o convite em participar da banca examinadora.

Aos colegas alunos de graduação e pós-graduação e a todos os amigos: a Pankaj e a Keila (a cooperação de ambos foi fundamental neste trabalho), a Gustavo, Bartira, Jéssica, Dayanne, Taciana, Elieber e tantos outros que a memória me falha, (por isso o receio de citar) mas minha gratidão a Deus por vocês pela força e companheirismo. *“Há amigos mais chegados que irmãos” Pv 18.24.*

Aos funcionários da UAEMA, em especial, aos funcionários dos laboratórios pela cooperação na realização deste trabalho.

Aos Profs. Cristiano Borges e Cláudio Habert pela parceria no projeto através da COPPE/PEQ/UFRJ e o Pró-Engenharias.

Ao Prof. Képler Borges pela disponibilidade e parceria através do LABDES (Laboratório de Referência em Dessalinização) nos ensaios de permeabilidade.

Aos Profs. Romualdo e Jackson da UFPB em João Pessoa pela disponibilidade e auxílio através do Laboratório de Microscopia nos ensaios de MEV.

À Rhodia, à Braskem, à Chemtura e à Arkema pelo fornecimento dos materiais utilizados.

À coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. À Márcia pela paciência e atenção.

À CAPES através do Pró-Engenharias pela concessão da bolsa.

Ao MCT/CNPq, à CAPES/PROCAD-NF e a UFCG pelo apoio financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS A PARTIR DE BLENDS DE PA6/PEAD/COMPATIBILIZANTES

RESUMO

As aplicações de polímeros e blends poliméricos abrangem vários segmentos, nos quais merece destaque o emprego em processos de separação por membranas. Membranas microporosas foram obtidas a partir de blends de PA6/PEAD/Compatibilizantes pelo método de inversão de fases. Foi avaliado o emprego do PEGAA, PEGMA e do EMA-GMA como agentes compatibilizantes das blends. As blends foram obtidas em extrusora dupla-rosca contra-rotacional e o material foi submetido à dissolução em ácido fórmico. Para obtenção do filme foi empregada a técnica de espalhamento simples e imersão-precipitação. Foram utilizadas duas condições de temperatura para o espalhamento, a 60°C denominada “a quente” e à temperatura ambiente (23°C) denominada “a frio”. Foram realizados ensaios de reometria de torque, para avaliar a reatividade dos constituintes da blend e as membranas foram caracterizadas por FTIR, DRX, MEV e fluxo permeado. Os resultados por reometria de torque apontaram para uma reatividade entre os três compatibilizantes e a blend PA6/PEAD. Através do MEV, as membranas obtidas a quente, em geral, apresentaram uma superfície com menor quantidade e tamanho de poros comparadas as obtidas a frio. Quanto a estrutura porosa, cada uma das membranas apresentou particularidades entre si. As membranas obtidas das blends tenderam a possuir maior fluxo permeado quando comparadas à de PA6 pura, exceção para o sistema com PEGAA, o qual provavelmente não possuía poros interconectados. Foi verificado que o fluxo permeado é proporcional a pressão aplicada, até 2Kgf/cm², pressão esta característica de processos de microfiltração. As membranas que apresentaram maior fluxo foram a com EMA-GMA, dentre as obtidas a frio, e a com PEGMA, dentre as obtidas a quente. Em todas as composições foi possível verificar que tanto a presença de PEAD como de PEAD/compatibilizantes alteraram significativamente a morfologia, a distribuição, uniformidade dos poros e fluxo permeado. Essas características também foram influenciadas pelas condições de temperatura utilizadas no espalhamento.

Palavras-chave: blends, compatibilizantes, membranas, inversão de fase

DEVELOPMENT OF MEMBRANES FROM PA6/HDPE/COMPATIBILIZERS BLENDS

ABSTRACT

The applications of polymers and polymer blends comprise several segments, which stand in application such as in membrane separation processes. Microporous membranes were obtained from of PA6/PEAD and PA6/PEAD/Compatibilizers blends by phase inversion method. It was evaluated the use of PEGAA, PEGMA and the EMA-GMA as compatibilizing agents. The blends were obtained in twin-screw extruder counter-rotate and the material was subjected to dissolution in formic acid. It was used a simple spreading technique on glass and bath immersion-precipitation. It used two temperature conditions for the spreading at 60°C called "hot" and at room temperature (23°C) called "cold". Torque rheometry was used to evaluate the reactivity of the constituents of the blend. The membranes were characterized by FTIR, XRD, SEM and permeate flux. Results by torque rheometry showed reactivity between the three blend compatibilizers and PA6/HDPE. By SEM, the "hot" membranes, in general, presented a surface with a lower amount and small pore size when compared with "cold" membranes. The membranes obtained from blends presented higher permeated flow when compared to pure polyamide, except to the system with PEGAA, which probably presented not interconnected pores. It was found that the permeated flow is proportional to the applied pressure of 2Kgf/cm² characteristic of microfiltration processes. The "cold" membranes presented permeated flow higher than "hot" membranes. Among "cold" membranes the one that presented highest permeate flow was the EMA-GMA, and among "hot" membranes, it was the PEGMA. So, for all compositions it was possible to verify that the presence of HDPE and HDPE/compatibilizer significantly changed their morphology, distribution, uniformity of pores and permeated flow. These characteristics were also influenced by temperature conditions used in the spreading.

Key-Words: blends, compatibilizers, polymer membranes, phase inversion

PUBLICAÇÕES

Trabalhos Completos Publicados em Anais Nacionais

CUNHA, C. T. C., AGRAWAL, P., BRITO, G. F., LIRA, H. L., MELO, T. J. A. Obtenção de Membranas Poliméricas a Partir de Blendas PEAD/PA6 pelos Processos de Extrusão e Extração de Fase, Anais do 19º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, v.1, p.8894 – 8901, Campos do Jordão – SP, 2010.

Resumos Expandidos Publicados em Anais de Eventos Nacionais

CUNHA, C. T. C., CUNHA, B. B., AGRAWAL, P., BRITO, G. F., LIRA, H. L., MELO, T. J. A. Caracterização de Blendas de PEAD/PA6 Obtidas por Extrusão e Extração de Fase para Aplicação em Processos de Microfiltração. VI ETMQ - Encontro Técnico de Materiais e Química, v.1. p.1 – 4, Rio de Janeiro – RJ, 2010.

Resumos Publicados em Anais Nacionais

CUNHA, C. T. C., LIRA, H. L., MELO, T. J. A. Desenvolvimento de Membranas Poliméricas a Partir de Blendas PA6/PEAD pelo Método de Inversão de Fase. X Colóquio Anual de Engenharia Química, CFP, v.1. p.75 – 75, Rio de Janeiro, 2010.

Resumos Publicados em Anais Internacionais

CUNHA, C. T. C., BRITO, G. F., AGRAWAL, P., LIRA, H. L., MELO, T. J. A. Membranes Obtained from PA6/HDPE Blends Via Precipitation. TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition , v.1. p.1 – 8, San Diego, California, 2010.

CUNHA, C. T. C., LIRA, H. L., MELO, T. J. A. Polymer Films from Blends HDPE/PA6 to Obtain Microfiltration Membranes. 17Th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials - Ismanam, ETH, v.1. p.206, Zurich, Suíça, 2010.

CUNHA, C. T. C., LIRA, H. L., MELO, T. J. A. Polymers Filmes Extrusion from Blends PP/PA6 to Obtain of Microfiltration Membranes. The Polymer Processing Society 26Th Annual Meeting PPS-26, v.1, p.1-1, Banf, Canadá, 2010.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	4
2.1.Geral	4
2.2.Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1.Blendas Poliméricas	5
3.1.1.Poliamida 6 (PA6).....	7
3.1.2.Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	11
3.1.3.Blendas de poliamida/poliolefinas.....	12
3.2.Membranas Poliméricas.....	18
3.2.1.Morfologia de Membranas	20
3.2.2.Características das Membranas	23
3.2.3.Preparação de Membranas Poliméricas	25
3.2.4.Membranas a partir de poliamidas.....	30
3.2.5.Membranas a partir de blendas	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1.MATERIAIS.....	36
4.2.MÉTODOS.....	38

4.2.1.Composição das Blendas	38
4.2.2.Processamento das blendas poliméricas.....	38
4.2.3.Preparação das membranas pelo método de inversão de fases	39
4.2.4.Caracterização das blendas e das membranas	40
4.2.4.1.Reometria de Torque	40
4.2.4.2.Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	41
4.2.4.3.Difração de Raios-X (DRX)	41
4.2.4.4.Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.2.4.5.Avaliação da permeabilidade das membranas desenvolvidas	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1.Reometria de torque	44
5.2.Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	48
5.3.Difração de Raios-X (DRX)	53
5.4.Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
5.4.1.Superfície de topo das membranas	57
5.4.2.Seção transversal das membranas.....	62
5.5.Permeabilidade à Água.....	68
6. CONCLUSÕES	74
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	76
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXO A	86
ANEXO B	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição das Blendas	38
Tabela 2. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	2
Figura 2. (a) Representação da ligação entre o grupo carbonila e o grupo amina, com os respectivos comprimentos de ligação (em Ångstrons) e (b) estruturas de ligações de hidrogênio existentes em uma poliamida (nylon 6). ...	8
Figura 3. Interação de cadeias de poliamida 6 adjacentes, de forma (a) antiparalela (forma α) e; (b) paralela (forma γ); (c) projeção da célula unitária do náilon 6 (forma α); (d) forma geométrica de sua estrutura triclinica e seus planos cristalográficos.	10
Figura 4. Estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária.....	12
Figura 5. Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas	21
Figura 6. Morfologia de membranas de microfiltração.....	22
Figura 7. Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente.....	28
Figura 8. Esquema de obtenção de membranas porosas simétricas e assimétricas.....	29
Figura 9. Esquema de troca solvente/não-solvente no processo de preparação de membranas por inversão de fase úmida.....	29
Figura 10. Estrutura molecular da PA6.....	36
Figura 11. Estrutura molecular do PEAD.....	36
Figura 12. Estrutura molecular do PEgAA.....	36
Figura 13. Estrutura molecular do PEgMA.....	37
Figura 14. Estrutura molecular do EMA-GMA.....	37
Figura 15. Fluxograma do desenvolvimento das membranas.....	39
Figura 16. Técnica de preparo de membranas por imersão-precipitação.....	40
Figura 17. Sistema de filtração empregado para determinação da permeabilidade.	42
Figura 18. Célula de filtração utilizada e respectivo esquema	43

Figura 19. Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros.	44
Figura 20. Curvas de torque em função do tempo da PA6 e das blendas binárias PA6/PE (80/20) e PA6/Compatibilizante (80/20).	45
Figura 21. Curvas de torque em função do tempo da PA6, da blenda binária PA6/PE (80/20) e PA6/PEAD/Compatibilizante (80/10/10).	45
Figura 22. Reações da PA6 com o compatibilizante PEgAA.	46
Figura 23. Reação da PA6 com o compatibilizante PEgMA.	47
Figura 24. Reações entre a PA6 e o compatibilizante EMA-GMA.	47
Figura 25. Detalhes dos espectros de FTIR das membranas obtidas a quente	50
Figura 26. Detalhes dos espectros de FTIR das membranas obtidas a frio	51
Figura 27. Difractogramas das membranas obtidas a quente	55
Figura 28. Difractogramas das membranas obtidas a frio	56
Figura 29. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P1-F (PA6 obtida a frio)	58
Figura 30. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P1-Q (PA6 obtida a quente)	59
Figura 31. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P2-F (PA6/PEAD obtida a frio)	59
Figura 32. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P2-Q (PA6/PEAD obtida a quente)	59
Figura 33. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-AA-F (PA6/PEAD/PEgAA obtida a frio)	60
Figura 34. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-AA-Q (PA6/PEAD/PEgAA obtida a quente)	60
Figura 35. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-MA-F (PA6/PEAD/PEgMA obtida a frio)	60
Figura 36. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-MA-Q (PA6/PEAD/PEgMA obtida a quente)	61
Figura 37. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-EG-F (PA6/PEAD/EMA-GMA obtida a frio)	61
Figura 38. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-EG-Q (PA6/PEAD/EMA-GMA obtida a quente)	61

Figura 39. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P1-F (PA6 obtida a frio).....	65
Figura 40. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P1-Q (PA6 obtida a quente).....	65
Figura 41. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P2-F (PA6/PEAD obtida a frio).....	65
Figura 42. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P2-Q (PA6/PEAD obtida a quente).....	66
Figura 43. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-AA-F (PA6/PEAD/PEgAA obtida a frio).....	66
Figura 44. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-AA-Q (PA6/PEAD/PEgAA obtida a quente).....	66
Figura 45. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-MA-F (PA6/PEAD/PEgMA obtida a frio).....	67
Figura 46. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-MA-Q (PA6/PEAD/PEgMA obtida a quente).....	67
Figura 47. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-EG-F (PA6/PEAD/EMA-GMA obtida a frio).....	67
Figura 48. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-EG-Q (PA6/PEAD/EMA-GMA obtida a quente).....	68
Figura 49. Permeabilidade em água para as membranas de PA6 obtidas a quente e a frio.....	69
Figura 50. Permeabilidade em água para as membranas de PA6/PEAD obtidas a quente e a frio.....	70
Figura 51. Permeabilidade em água para as membranas de PA6/PEAD/PEgAA obtidas a quente e a frio.....	70
Figura 52. Permeabilidade em água para as membranas de PA6/PEAD/PEgMA obtidas a quente e a frio.....	71
Figura 53. Permeabilidade em água para as membranas de PA6/PEAD/EMA-GMA obtidas a quente e a frio.....	71
Figura 54. Permeabilidade em água para as membranas obtidas a frio (1kgf/cm ²).....	72
Figura 55. Permeabilidade em água para as membranas obtidas a frio (2kgf/cm ²).....	72

Figura 56. Permeabilidade em água para as membranas obtidas a quente (1kgf/cm ²).....	73
Figura 57. Permeabilidade em água para as membranas obtidas a quente (2kgf/cm ²).....	73
Figura 58. Espectros de FTIR das membranas obtidas a quente.....	86
Figura 59. Espectros de FTIR das membranas obtidas a frio.....	86
Figura 60. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6: a) frio, b) quente.....	87
Figura 62. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6/PEAD: a) frio, b) quente.....	87
Figura 62. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6/PEAD/PEgAA: a) frio, b) quente.....	88
Figura 63. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6/PEAD/PEgMA: a) frio, b) quente.....	88
Figura 64. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6/PEAD/EMA-GMA: a) frio, b) quente.....	88

SÍMBOLOS E ABREVIações

DRX - Difração de Raios -X
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
EAA – Etileno e ácido acrílico
E-GMA – Etileno- Metacrilato de Glicidila
EMA – Etileno Metil Acrilato
EMAA – etileno e ácido metacrílico
EMA-GMA – Terpolímero de Etileno-Metil Acrilato-Metacrilato de Glicidila
GMA –Metacrilato de Glicidila
IF – Índice de Fluidez
IV – Índice de Viscosidade
J - Fluxo
MA – Anidrido Maléico
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MF – Microfiltração
MM – Massa Molar
NF - Nanofiltração
OI - Osmose Inversa
P – Pressão
PA - Poliamida
PA 6 - Poliamida 6
PA 6,6 - Poliamida 6,6
PA6/EMA-GMA/PEAD – Blenda de PA6 e PEAD compatibilizada com EMA-GMA
PA6/PEAD – Blenda de PA6 e PEAD
PA6/PEgAA/PEAD – Blenda de PA6 e PEAD compatibilizada com PEgAA
PA6/PEgMA/PEAD – Blenda de PA6 e PEAD compatibilizada com PEgMA
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de Alta Densidade
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
PEgAA – Polietileno enxertado com 6% de ácido acrílico
PEgMA – Polietileno enxertado com 1% de anidrido maléico
PM - Peso molecular
PMMA – Poli (metacrilato de metila)

PP – Polipropileno

PPgAA – Polipropileno enxertado com ácido acrílico

PPgMA – Polipropileno enxertado com anidrido maléico

PSM – Processos de Separação por Membranas

PVA – poli(acetato de vinila)

PVDF – Poli (fluoreto de vinilideno)

PVP – Poli(vinilpirrolidona)

rpm - Rotações por minuto

T – Temperatura

UF - Ultrafiltração

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

1. INTRODUÇÃO

As blendas poliméricas são definidas como a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, em que o teor de um dos componentes está acima de 2% em peso (Utracki, 2002). Os objetivos de se obter uma blenda são normalmente econômicos, quais sejam:

(a) adicionar um polímero de baixo custo a um polímero de engenharia mantendo um bom desempenho do material resultante;

(b) combinar as propriedades dos polímeros componentes da blenda a fim de atingir um alto desempenho;

(c) obter uma melhor processabilidade da blenda em relação a um dos polímeros puros.

A mistura física de polímeros pode dar origem a um sistema miscível, o qual é favorecido pela presença de interações intermoleculares, resultando em uma mistura homogênea. Entretanto, na maioria das misturas poliméricas predominam sistemas imiscíveis, com a formação de duas ou mais fases, cujas propriedades e performance das blendas dependem da dispersão dos domínios na matriz e das forças de interação entre eles. A adição de um agente compatibilizante que atue na interface das fases modificando as propriedades mecânicas é bastante comum (Utracki, 1989).

Existem diversos métodos de preparação de blendas poliméricas, dentre eles a mistura mecânica (por fusão) e a mistura de polímeros por dissolução em solvente com posterior evaporação do mesmo, são os mais utilizados. Industrialmente, o primeiro método predomina por razões econômicas e por permitir o emprego de equipamentos convencionais da indústria de polímeros.

As aplicações de polímeros e blendas poliméricas abrangem vários segmentos, nos quais merece destaque o emprego em processos de separação por membranas. Essas membranas são barreiras entre duas fases que, em presença de uma diferença de potencial entre as fases, permite a passagem das espécies (moléculas) com velocidades distintas (Habert et al., 2006). Ver representação na Figura 1.

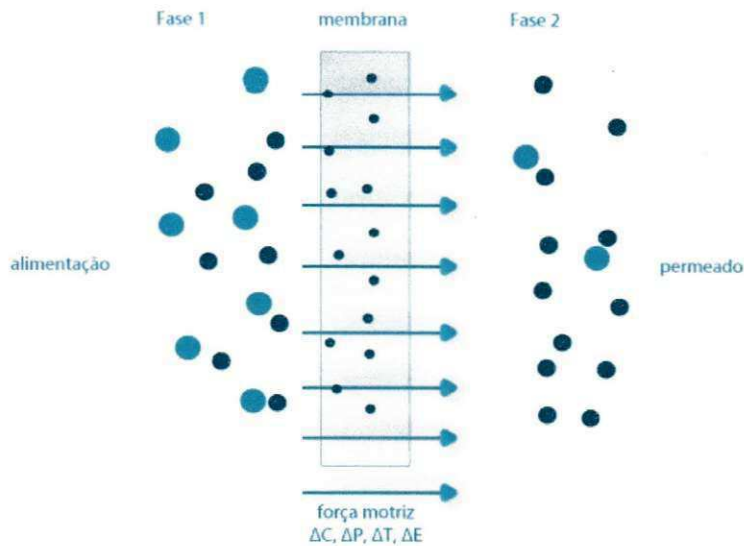


Figura 1. Representação esquemática do processo de separação por membranas.
(Fonte: adaptado de Mulder, 1991).

As principais vantagens dos processos com membranas são:

- Alta seletividade: os processos de separação por membranas (PSM) permitem a obtenção de permeado com características bastante específicas, a partir do uso de um só processo ou do acoplamento de processos;
- Em geral, os PSM são operados em temperatura ambiente, não sendo necessário alterar a temperatura da solução para promover a separação das fases. Esta característica torna possível sua aplicação na área de biotecnologia;
- Simplicidade de escalonamento ("scale-up"), facilitando a passagem da escala piloto para a comercial, pois é possível o uso de módulos de membrana em laboratório de mesma dimensão daqueles utilizados comercialmente;
- Baixo consumo de energia: com exceção do processo de pervaporação (neste processo, uma mistura líquida em contato com uma das superfícies da membrana se difunde através da mesma, passando ao estado de vapor após permear pela membrana), os PSM promovem a separação sem que ocorra mudança de fase;
- Podem ser facilmente combinados com outros processos.

As principais desvantagens são:

- É uma tecnologia com custo elevado. Porém, os custos associados à aplicação desta tecnologia vêm sendo consideravelmente reduzidos, uma vez que as membranas estão sendo produzidas em maior escala e novas empresas estão

entrando no mercado. Os novos desenvolvimentos de membranas tem apresentado maior vida útil e fluxo permeado mais estável e elevado. (Habert et al.,2006).

Segundo Mulder (1991), existem diversos processos com membranas, baseados em diferentes princípios ou mecanismos para alcançar a separação e, portanto, uma vasta gama de partículas e moléculas pode ser fracionada.

O desempenho do processo é frequentemente descrito por dois parâmetros, o fluxo e a capacidade seletiva e são classificados de acordo com a força motriz usada para promover a permeação. Osmose inversa, ultra, micro e nanofiltração são as técnicas mais desenvolvidas comercialmente e baseiam-se na diferença de pressão entre a alimentação e o permeado.

Atualmente, os esforços das empresas fabricantes de membranas e dos pesquisadores vêm sendo também dirigidos ao desenvolvimento de polímeros com maiores resistências, tanto química quanto física. Tais propriedades podem ser facilmente obtidas através do emprego de blendas, proporcionando assim a produção de membranas poliméricas mais duráveis e com maior aplicabilidade nos mais diferentes ramos da indústria, favorecendo a utilização cada vez maior dos processos de separação por membranas (Bassetti, 2002).

A principal motivação desta pesquisa é a obtenção de membranas poliméricas a partir de blendas de poliamida 6 (PA6) com polietileno de alta densidade (PEAD) e PA6/PEAD com agentes compatibilizantes. O uso destes materiais em membranas é devido a agregar características como processabilidade, melhoria de propriedades e baixo custo. Além disso, o preparo das membranas pelo método de inversão de fases é um dos mais usados atualmente, destacando-se pela simplicidade de operação e viabilidade técnica.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O principal objetivo desta pesquisa foi a obtenção de membranas poliméricas microporosas a partir de blendas de PA6 com PEAD e PA6/PEAD com agentes compatibilizantes, pelo método de inversão de fase.

2.2. Específicos

✓ Preparar as blendas poliméricas utilizando três diferentes agentes compatibilizantes por extrusão reativa.

✓ Avaliar por reometria de torque a estabilidade dinâmica dos polímeros utilizados e a reatividade entre os grupos funcionais da PA6 com os dos compatibilizantes.

✓ Preparar as membranas pela técnica de inversão de fase através da dissolução das blendas em ácido fórmico e espalhamento simples.

✓ Caracterizar as membranas por FTIR, DRX e MEV, avaliando a influência dos componentes da blenda e dos parâmetros de processo nas propriedades finais da membrana.

✓ Avaliar a permeabilidade das membranas em fluxos de água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Blendas Poliméricas

Blenda polimérica é o nome dado à mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros. Esta mistura pode ser mecânica ou por dissolução em solvente comum, sendo que, durante o processo de mistura dos componentes de uma blenda polimérica, pode haver reação química entre eles, desde que não seja a polimerização (Ruiz, 2008).

A mistura de polímeros diferentes possibilita a obtenção de novos materiais com propriedades muitas vezes superiores às dos componentes puros. É possível aproveitar a tecnologia de produção dos materiais de partida, sem envolver a síntese sofisticada de um novo polímero com as mesmas propriedades finais (Utracki, 1989). Além dessa combinação de propriedades, o baixo custo do produto gerado e possibilidade da reciclagem industrial as tornam como uma solução versátil e econômica.

As blendas poliméricas vêm sendo estudadas há muito tempo com a primeira patente registrada em 1846, referente à mistura de borracha natural e gutta percha, enquanto que a primeira blenda de polímeros sintéticos, poli (cloro de vinila)/poli(acetato de vinila) – PVC/PVA foi registrada em 1928. Desde então o número de patentes registradas cresce a uma taxa exponencial, e o ano de 1983 marca na ciência de polímeros uma transição da pesquisa por novos polímeros para a combinação daqueles já desenvolvidos (Araújo, 2002).

Quando se trata de mistura de polímeros, esta pode se apresentar como um sistema homogêneo unifásico, ou como um sistema heterogêneo multifásico, e as propriedades da blenda dependem da composição do sistema. As blendas podem ser classificadas como blendas miscíveis ou imiscíveis (Utracki, 1989).

Blendas miscíveis só são obtidas quando interações específicas estão presentes. Interações específicas incluem pontes de hidrogênio, pares do tipo doador-aceptor com elétrons e interações iônicas. A intensidade da interação entre pares poliméricos pode ser estimada através dos parâmetros de Flory-Huggins, para os pares em questão. Quanto maior o parâmetro, menor é a miscibilidade. A mistura de dois polímeros imiscíveis leva com frequência a um material com propriedades mecânicas fracas. Domínios da fase rica em um dos polímeros se dispersam na

matriz do segundo componente e a fraca adesão domínio-matriz torna a interface um ponto frágil, suscetível à fratura (Siqueira et al., 1993)

A miscibilidade é um parâmetro muito importante no estudo de blendas poliméricas e depende de três fatores: da compatibilidade, da proporção relativa em que os componentes estão na mistura e das condições experimentais (temperatura, pressão, solvente, etc.). O termo compatibilidade se refere à natureza química e o termo miscibilidade à dispersão estável em escala molecular com a formação de uma fase homogênea ou metaestável, sendo um termo comercial comumente empregado em misturas poliméricas.

Os termos miscibilidade e compatibilidade são muitas vezes confundidos, no entanto, referem-se a conceitos distintos, embora estejam relacionados entre si. A miscibilidade é uma característica intrínseca dos materiais e, conforme citado anteriormente, é definida em termos de fatores termodinâmicos, tais como, a entalpia e a entropia de mistura. A compatibilidade, por sua vez, é um termo de definição muito mais abrangente e, em sentido estritamente tecnológico, pode ser usado para descrever a obtenção de resultados desejados ou benéficos quando dois ou mais polímeros são misturados. De modo geral, a compatibilidade está relacionada à obtenção de uma melhor dispersão de uma fase em uma matriz, através da redução da tensão interfacial e do aumento da adesão interfacial, por meio de um terceiro componente denominado compatibilizante (Vallim et al., 2005).

A chave do desenvolvimento de uma nova blenda está associada a escolha de um bom compatibilizante. Além disso, um compatibilizante adequado pode viabilizar a reciclagem de plásticos envolvendo o processamento de uma mistura de vários componentes. Um dos principais métodos de compatibilização é a adição de copolímero bloco. Estes agentes se localizam na interface entre os homopolímeros, diminuindo a tensão interfacial e a taxa de coalescência das fases, melhorando a dispersão (Siqueira et al., 1993). A adesão entre as fases é aumentada, garantindo os requisitos básicos para o refinamento e estabilização da morfologia de fases e melhoria das propriedades físico-mecânicas de misturas poliméricas.

A localização preferencial do agente compatibilizante na interface é o desafio do processo de compatibilização de blendas e depende da massa molar, da estrutura química e da interação do compatibilizante com os polímeros constituintes da mistura.

Os misturadores contínuos são os mais utilizados industrialmente por possibilitar maior produtividade, sendo as extrusoras os equipamentos mais comuns (Araújo, 2002). Na década de 80, as empresas produtoras de resinas, instalaram extrusoras de laboratório e desenvolveram processos para fabricação de diferentes blendas e monômeros enxertados via extrusão reativa. (Xanthos, 1992).

Por extrusão, como as blendas em sua maioria são imiscíveis, um dos componentes formará uma fase dispersa na matriz do outro componente, o que dependerá também da quantidade relativa e viscosidade dos polímeros envolvidos.

A extrusão reativa normalmente é usada para a fusão, mistura, e reação de polímeros e aditivos, geralmente são usadas extrusoras com dupla-rosca. Para que a reação possa ocorrer, é necessário que se tenham tempo de residência e temperatura adequadas. As condições de operação da extrusora devem ser controladas para que permitam a reação apropriada. A modificação do polímero via extrusão reativa, visam produzir mudanças químicas que melhoram as propriedades do material modificado tais como estabilidade térmica, resistência mecânica, alongamento, etc. (Xanthos, 1992, Agrawal, 2008).

Existem vários tipos de compatibilização, uma delas é a compatibilização reativa, que consiste em um processo de extrusão reativa onde um copolímero em bloco ou enxertado (compatibilizante) é adicionado à blenda imiscível, reagindo quimicamente com um dos componentes da blenda e interagindo fisicamente com o outro, formando um copolímero *in situ* na interface durante a extrusão (Utracki, 2002).

3.1.1. Poliamida 6 (PA6)

As poliamidas (PA), conhecidas também por nylons, formam uma importante classe de termoplásticos de engenharia. A ligação amida -NH-CO- define esta classe, subdividindo-se em produtos naturais (ex.: proteínas, seda e lã) e sintéticos. Exemplos destes últimos são os nylons (6, 66, 10, 11 e 12), considerados como termoplásticos de engenharia, mas também muito utilizados na forma de fibras. A alta resistência mecânica que a poliamida possui se deve à ligação do tipo pontes de hidrogênio, formada entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de

hidrogênio. Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas (Canevarolo, 2002). Nas poliamidas, as unidades monoméricas se encontram unidas por ligações amida (Figura 2a) cujos átomos possibilitam a formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Figura 2b).

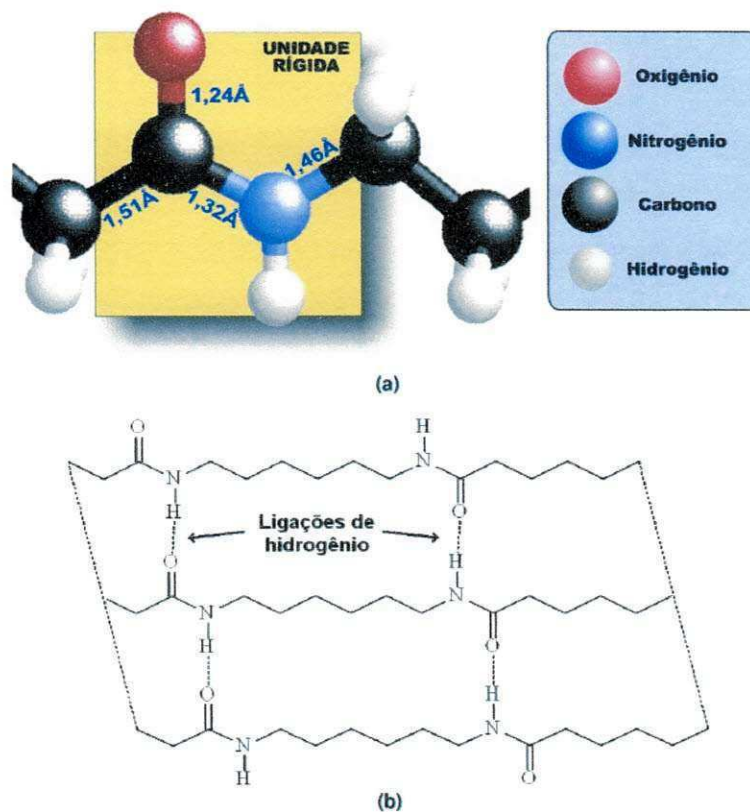


Figura 2. (a) Representação da ligação entre o grupo carbonila e o grupo amina, com os respectivos comprimentos de ligação (em Ângstrons) e (b) estruturas de ligações de hidrogênio existentes em uma poliamida (nylon 6). (Fonte: Sperling, 1992)

As poliamidas alifáticas são polímeros de estrutura linear que contém os grupos polares amidas, espaçados em intervalos regulares ao longo da cadeia polimérica, o que permite uma cristalização parcial do polímero com elevada atração intermolecular (Manrich, 2005). As sequencias metilênicas presentes nas moléculas das poliamidas contem flexibilidade molecular nas regiões amorfas do polímero, em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. A combinação destas duas características resulta em um material de alta tenacidade e ótimo desempenho mecânico de uma forma geral.

A PA6 possui funcionalidade inerente, através dos grupos terminais aminas (NH_2) ou carboxílicos (COOH) e, potencialmente, dos grupos amida (CONH). Polímeros funcionalizados com anidrido maléico tem sido apresentados como compatibilizantes bastante efetivos para blendas com PA6, já que os grupos anidridos são capazes de reagir com os grupos terminais amina da poliamida. A facilidade de processamento da PA6 e, principalmente, a modificação da sua resistência ao impacto têm sido alvo de estudos para o desenvolvimento de blendas poliméricas (Canevarolo, 2002).

De acordo com a literatura, a poliamida 6 exibe duas formas cristalinas monoclinicas dominantes de cristal denominadas α e γ (Figura 2). A formação destas duas formas depende principalmente da história térmica, das condições de processamento, esforços mecânicos, condições de cristalização ou adição de cargas específicas (Canevarolo, 2002). A principal diferença entre estas duas formas é o empacotamento molecular. A forma da estrutura α é reconhecida como a mais estável termodinamicamente, as pontes de hidrogênio são formadas nas regiões antiparalelas. Na forma γ as cadeias tem que se torcer afastando dos planos em ziguezague para formarem pontes de hidrogênio entre cadeias paralelas. A forma α em geral é resultado de resfriamento lento, ao passo que a forma γ é obtida por deformações uniaxiais como alta velocidade angular ou resfriamento rápido. As interações das cadeias adjacentes na forma antiparalela (forma α) e paralela (forma γ) são apresentadas na Figura 3(a e b); as Figuras 3(c e d) representam um modelo da célula unitária do nylon 6 e seus planos cristalográficos na forma α .

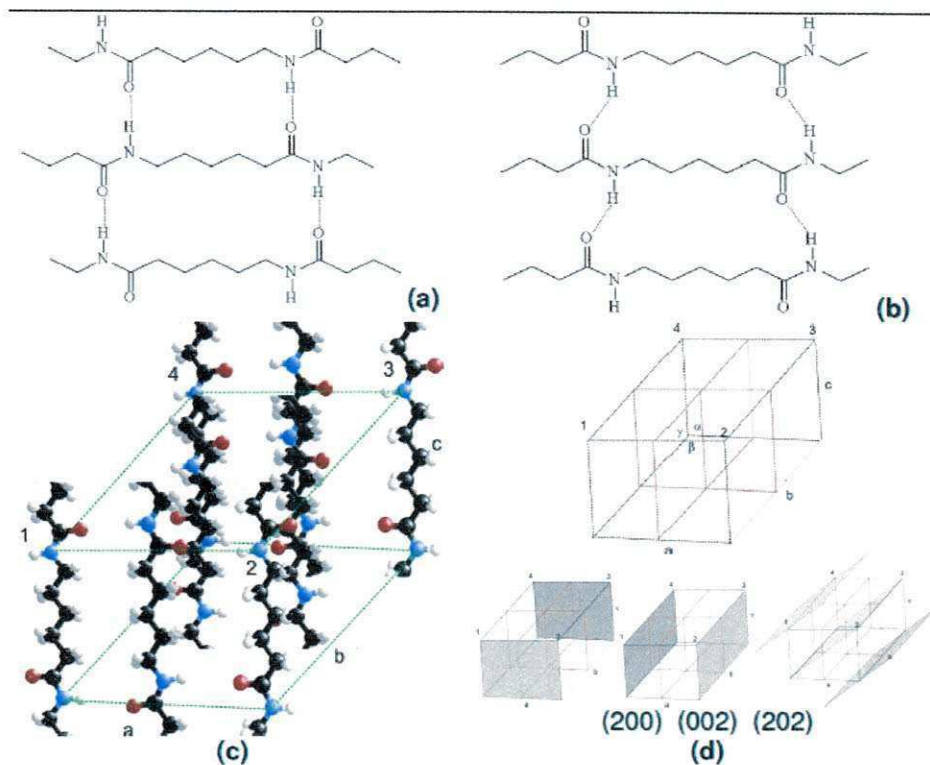


Figura 3: Interação de cadeias de poliamida 6 adjacentes, de forma (a) antiparalela (forma α) e; (b) paralela (forma γ); (c) projeção da célula unitária do nylon 6 (forma α); (d) forma geométrica de sua estrutura triclinica e seus planos cristalográficos. (Fonte: Sperling, 1992, Callister, 1994).

A solubilização de um polímero é um processo lento que ocorre em dois estágios: a) O intumescimento do material sólido, por meio da difusão do solvente para dentro da massa polimérica, formando um gel inchado e b) a formação da solução verdadeira. Para ocorrer solubilização de um soluto em um solvente, a variação de energia livre deve ser negativa em $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Quando pequenas moléculas são misturadas ao solvente ocorre um elevado aumento na entropia, favorecendo a miscibilidade, contudo quando moléculas de massa molar elevada são misturadas o valor de $T\Delta S$ raramente excede o valor de ΔH . Assim sendo, se a variação de entalpia e de entropia são ambas positivas, como ocorre na dissolução de um polímero, para que haja dissolução é necessário que ΔH seja o menor possível. A entalpia e a entropia são afetados pelo parâmetro de solubilidade (δ = medida de força de coesão ou da intensidade das forças atrativas entre suas moléculas) e pela massa molar.

Os polímeros termoplásticos altamente cristalinos apresentam solubilidade somente em temperaturas próximas a sua temperatura de fusão. Os nylons 6 e 6,6 são termoplásticos semicristalinos em que apresentam alta solubilidade em ácido fórmico, mesmo em temperatura ambiente, apesar de seu alto grau de cristalinidade (Utracki, 1989).

3.1.2. Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

Os polietilenos apresentam em sua estrutura química somente átomos de carbono e hidrogênio, e são os materiais poliméricos mais comumente usados pelas indústrias transformadoras de resinas. O PEAD é um termoplástico do grupo das poliolefinas de cadeias lineares, facilmente se cristaliza e devido ao empacotamento das cadeias possui alta resistência ao impacto e tenacidade, boa resistência química, facilidade de processamento e, praticamente, não absorve água, além de apresentarem baixo custo em relação aos demais tipos de polímeros. (Vallim et al., 2005).

Existe um grande número de polietilenos, que variam entre si no peso molecular, na distribuição de peso molecular e na quantidade e tamanho das ramificações. Todos esses fatores interferem na cristalinidade do material e conseqüentemente no seu comportamento físico. A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, e, como conseqüência, a cristalinidade seja elevada. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta. A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e conseqüentemente aumenta a rigidez do polímero (Coutinho et al., 2003).

O polietileno é um sólido orgânico de alto peso molecular e quimicamente inerte. À temperatura ambiente não há nenhum solvente para o mesmo, mas solubiliza-se à altas temperaturas em solventes como benzeno, tetracloreto de carbono, xileno e tolueno. A faixa de temperatura de solubilização é de 60 a 80°C

para os materiais comerciais. A estrutura cristalina do polietileno é hexagonal ortorrômbica com os seguintes parâmetros de rede: $a = 0,741\text{nm}$, $b = 0,494\text{nm}$ e $c = 0,255\text{nm}$, conforma ilustra a Figura 4. O polietileno ainda pode apresentar outra forma cristalina, a monoclinica, embora menos comum e metaestável (Callister, 1994).

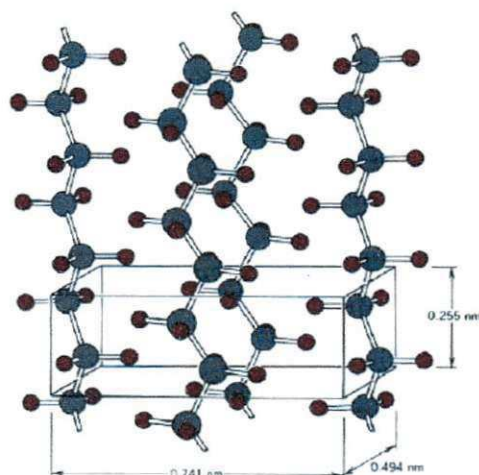


Figura 4. Estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária (Fonte: Callister, 1994).

3.1.3. Blendas de poliamida/poliolefinas

As primeiras blendas envolvendo o poliamida 6 foram desenvolvidas em 1948 e 1961, onde poli(acetato de vinila) (PVA) e copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS), respectivamente, foram misturados à PA6 com o objetivo de melhorar a tenacidade da poliamida. A busca da melhoria da resistência ao impacto da poliamida seguiu com o desenvolvimento de inúmeras blendas envolvendo poliolefinas e elastômeros. Utracki (2002) citou Ide & Hasegawa que em 1974 estudaram blendas de Poliamida 6 (PA6) e Polipropileno (PP) compatibilizadas com polipropileno enxertado com anidrido maléico (PPgMA).

As propriedades que popularizam a PA6 são a alta temperatura de fusão cristalina, elevada resistência química e mecânica e a facilidade de fabricação e processamento. Entretanto, sua tendência a absorver umidade em equilíbrio com o meio ambiente, reduz sua estabilidade dimensional e sua resistência ao impacto.

Quanto ao PEAD, possui ótima flexibilidade a baixas temperaturas, baixo custo e boa resistência à umidade permeação. Assim, as misturas de PA6 e PEAD podem

agregar algumas das melhores características de ambos os materiais e fornecer uma alternativa para produzir materiais de baixo custo. (Palabiyik et al.,2000).

As vantagens oferecidas pelas poliamidas cristalinas (PA6, PA6,6) em misturas com outros polímeros, são: excelente resistência a solventes (por exemplo, a gasolina, óleos, solventes para tintas, etc), resistência a temperatura. Por outro lado, a principal motivação para misturar outros polímeros à poliamida, é para reduzir a sensibilidade à umidade da PA, melhorar a sua estabilidade dimensional e aumentar a resistência ao impacto em temperaturas sub-ambiente.

Na indústria de embalagens, as poliolefinas são empregadas numa ampla variedade de produtos. No entanto, por possuírem alta permeabilidade a muitos solventes orgânicos e gases, a adição de PA6 ao PEAD melhora consideravelmente as propriedades de barreira e um efeito foi mais pronunciado ocorre para as blendas compatibilizadas, devido o aumento da adesão interfacial (González-Nunez et al., 2001).

Entretanto, as blendas de PA6/PEAD são termodinamicamente imiscíveis e mecanicamente incompatíveis, tanto pela diferença de polaridade, já que as poliolefinas são apolares e as poliamidas são polares, quanto pela cristalinidade, sendo que o desempenho da blenda pode ser otimizado por meio da adição de um agente compatibilizante que promova a interação entre as fases (Tasdemir, 2001).

Poliolefinas são funcionalizadas com grupos capazes de interagir com o grupo terminal da poliamida. Um desses elementos é o anidrido maléico, devido a alta reatividade do grupo anidrido, fornecendo um nível muito mais elevado de interações em virtude da dupla ligação covalente que pode ser feita com a cadeia polimérica, agregando ao produto final uma alta estabilidade térmica (Tedesco, 2001).

Copolímeros de etileno e ácido acrílico (EAA) ou metacrílico (EMAA) são utilizados na compatibilização de blendas de poliamida e poliolefinas, sendo que muitos destes copolímeros são utilizados na forma de ionômeros, os quais são obtidos pela neutralização total ou parcial dos grupos ácidos com sais metálicos. O uso de ionômeros introduz interações específicas com a poliamida, as quais podem ser do tipo ligações de hidrogênio, ion-dipolo, ácido-base ou de coordenação (Lahor et al., 2004).

No caso da compatibilização de blendas de polietileno e poliamida por meio de grupos funcionais, há uma grande diversidade de polietilenos funcionalizados que podem ser empregados. Por outro lado, alguns trabalhos encontrados na literatura

relatam que a compatibilização destas blendas pode ser conseguida por meio da reação e/ou interação entre os grupos funcionais da poliamida e as carbonilas e/ou carboxilas provenientes da degradação do polietileno (La Mantia et al., 1992).

Além das interações específicas, diversas reações podem ocorrer no estado fundido durante o processamento de polímeros que apresentam grupos funcionais. A reação entre o grupo amino terminal da poliamida e o grupo ácido presente no poli(etileno-co-ácido metacrílico) foi previamente proposta por McKnight et al. (1985). Em um estudo utilizando estas blendas, os autores propuseram a formação de um copolímero de enxertia (PE-g-PA) entre as duas fases, como o resultado da reação de amidação que ocorre durante a mistura no estado fundido. Willis et al. (1993) também observaram a ocorrência desta reação entre a PA6 e um ionômero de ácido metacrílico, por meio da análise por FTIR da banda de amida I (C=O de amida). Dessa maneira, a reação de amidação tem sido descrita na literatura como a principal rota para a obtenção de um copolímero entre poliolefinas funcionalizadas com a função ácido e a poliamida.

Kim et al. (1991) estudaram as propriedades morfológicas, térmicas, e reológicas das blendas de PE/PA6, PE/PEgMA/PA6 e PEgMA/PA6. Os resultados mostraram que há uma melhora significativa na compatibilidade das blendas de PE/PA6 quando o PEgMA é adicionado, especialmente para blendas com grandes concentrações de PE.

Raval et al. (1991) estudaram blendas de PA6/PEBD compatibilizadas com o polietileno enxertado com acrilato de butila e avaliaram a relação entre a morfologia e as propriedades mecânicas das blendas binárias e ternárias de PA6/PEBD e PA6/PEBD/PE-g-acrilato de butila. Os resultados indicaram que o acrilato de butila, como agente interfacial, melhora a resistência ao impacto da PA6 e reduz consideravelmente a absorção de água.

Armat & Moet (1993) estudaram blendas de PE/PA6 compatibilizadas com o anidrido maleico funcionalizado com o copolímero em bloco de estireno-(etileno-co-butileno)-estireno (MA/SEBS) e avaliaram a morfologia e as propriedades mecânicas das blendas. Segundo os autores, o compatibilizante exerce uma dupla função. Por um lado ele reduz a tensão interfacial do sistema, resultando em uma redução do tamanho das partículas da fase dispersa (PE). Por outro lado, o compatibilizante melhora a adesão interfacial através da formação de micropontes. Em

concentrações de MA/SEBS maiores que 10%, houve um decréscimo considerável na ductilidade das blendas.

Dagli et al. (1994) avaliaram blendas de PA6 /PP através do PP funcionalizado com ácido acrílico (PPgAA). Os autores verificaram que a compatibilização reativa favorece com que os grupos ácidos do PPgAA reajam com os grupos terminais amina da PA6 formando grupos amida. O ácido também pode se transformar no grupo anidrido que por sua vez reage com os grupos terminais amina da PA6, formando o grupo imida.

Valenza et al. (1997) estudaram as blendas de PA6/PEBDL funcionalizado com derivados de ácido metacrílico. Os resultados indicaram que o comportamento reológico, as propriedades mecânicas e a morfologia das blendas variam de acordo com a natureza química do grupo funcional presente no polímero. Os grupos alcoóis causam interações dipolares e ligações de hidrogênio enquanto os ésteres originam reações de condensação com os grupos funcionais da poliamida.

Kudva et al. (1999) avaliaram a morfologia e as propriedades mecânicas das blendas de poliamida 6 e polietileno compatibilizado. O compatibilizante utilizado foi o PEgMA contendo diferentes concentrações de anidrido maleico (MA) e diferentes viscosidades. As blendas foram preparadas em extrusora mono-rosca a 240°C e velocidade da rosca de 40 rpm. Os resultados mostraram que os polietilenos funcionalizados com pequenas quantidades de anidrido maleico geram blendas com excelentes propriedades de impacto.

Palabiyik et al. (2000) avaliaram a estrutura e as propriedades mecânicas de blendas de PA6/PEAD com e sem compatibilizante (PPgMA). As blendas foram obtidas em extrusora co-rotacional a várias composições. Verificaram que a resistência à tração das blendas compatibilizadas aumentou quando o teor de poliamida foi maior que 20% em peso e a dureza aumentou para qualquer proporção de poliamida. Foi observado também um baixo coeficiente de fricção e alta resistência ao desgaste para blendas com mais de 60% em peso de PA6. Atribuíram que esse comportamento deve-se ao desenvolvimento na interface de uma camada de transferência pela ação do PPgMA.

Kelar et al. (2000) estudaram a blenda de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade (PEBD) funcionalizado. Primeiramente, o anidrido maléico foi enxertado ao polietileno de baixa densidade, através da extrusão reativa e, em seguida foi misturado à poliamida 6. Os resultados indicaram que a enxertia do anidrido no

polietileno foi eficiente e que sua mistura com a PA6 formou um copolímero do tipo PEBD-g-PA6. Isto resultou numa redução significativa dos tamanhos das partículas da fase dispersa e uma melhora nas propriedades mecânicas.

González-Nunez et al. (2001) estudaram as propriedades de barreira de blendas PA6/PEAD, com e sem compatibilizantes. As blendas foram obtidas em extrusora corrotacional e foi utilizado como compatibilizante o terpolímero de ácido metacrílico e acrilato de isobutila. A difusividade do tolueno no PEAD diminuiu com a presença da PA6. Este efeito foi mais pronunciado para as blendas compatibilizadas.

Albano et al. (2001) estudaram a estabilidade térmica de blendas de PEAD/PA6,6 e concluíram que a PA afeta a temperatura inicial de degradação do PEAD, que a decomposição ocorre via mecanismo de difusão e que a blenda contendo 20 % de PEAD apresenta a maior estabilidade térmica.

Minkova et al. (2002) estudaram o efeito da adição de PE-AA ou PE-GMA sobre a morfologia, a cristalinidade e a dureza do PEBD e da PA6. Os compatibilizantes apresentam interação física com o PEBD e interação química com a PA6 levando à formação de copolímero. Em consequência disso, não se observou mudanças significativas das propriedades estudadas com relação ao PEBD. No entanto, para a PA6 observou-se redução no tamanho da fase dispersa, na dimensão dos cristalitos e no grau de cristalinidade, além de um efeito antagônico sobre a dureza. O PE-AA interage melhor com a PA6.

Yordanov et al. (2003) estudaram a estabilidade térmica, o efeito da massa molar e da absorção d'água, sobre a dureza de blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e PA6 compatibilizadas com PEGAA. Os autores verificaram que a dureza da blenda não é afetada pela massa molar do PEBD, porém, ela diminui com a adição do compatibilizante, devido à redução da cristalinidade da PA6. No entanto, a blenda não compatibilizada absorve mais água e passa a exibir menor dureza. Além disso, a compatibilização aumenta a estabilidade térmica, melhora a dispersão e diminui o tamanho de partículas da fase dispersa.

Wei et al. (2003) prepararam blendas de PEBD disperso em PA6 e compatibilizadas com PEBD-g-GMA. O aumento do torque durante a mistura foi considerado uma evidência da reação de acoplamento entre o compatibilizante e a PA6. Outro efeito observado foi a redução no tamanho dos domínios de PEBD para 0,4 μm . A estrutura cristalina da PA6 foi modificada pela adição do compatibilizante.

Outros indícios da reação de acoplamento foram as análises de FTIR e DSC nos resíduos do teste de Molau.

Filippi et al. (2004) compatibilizaram blendas de PEBD e PA6 em toda a faixa de composições usando copolímeros de SEBS enxertado com diferentes agentes de acoplamento. Concluíram que o SEBS-g-MA é o compatibilizante mais efetivo, enquanto que, o SEBS-GMA não atua como compatibilizante porque reage somente com os grupos amino e carbonílico terminais formando aglomerados de PA6, ao invés, de melhorar sua dispersão.

Valenza et al. (2002) estudaram copolímeros de etileno ácido acrílico com diferentes quantidades de copolímeros foram misturados com dois tipos diferentes de poliamida (diferentes grupos terminais); como resultado verificou-se um aumento na homogeneidade do sistema, na compatibilização nas propriedades mecânicas, embora o sistema tenha permanecido heterogêneo.

Jiang et al. (2003) estudaram as blendas de PEBD/PA6 compatibilizadas comparando a eficiência do compatibilizante PEgMA com a do compatibilizante PEgAA. As blendas foram preparadas em um misturador Brabender e caracterizadas por DSC e MEV. Os resultados mostraram que os copolímeros PEgMA reagem mais rapidamente com a PA6 que os copolímeros PEgAA.

Barra et al. (2003) estudaram blendas de PA6/EPDM e em presença de compatibilizantes enxertados com anidrido maleico. Verificaram que a adição do compatibilizante aumentou a homogeneidade da dispersão, com a redução do tamanho dos domínios e formação de um copolímero na interface.

Wei et al. (2005) estudaram blendas de PA6/PEBD com três tipos de compatibilizantes, o PEBD-g-GMA, SEBS-g-GMA e o E-GMA, todos com o metacrilato de glicidila como grupo funcional. Os resultados mostraram que tanto a dispersão das fases como a adesão interfacial, melhoraram em todos os sistemas pela compatibilização reativa. O menor tamanho de partícula da fase dispersa (PEBD) foi obtido com a presença do SEBS-g-GMA.

Araújo et al. (2006) estudaram processamento das blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclados e poliamida 6 em extrusoras mono e dupla-rosca. Os corpos de prova, preparados por injeção, foram caracterizados por ensaios de tração e flexão, e a morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores concluíram que o polietileno pós-consumo atua como agente compatibilizante, diminuindo a tensão interfacial e levando à retardação da

coalescência da fase dispersa da blenda. Para as blendas, nas composições estudadas, o efeito de compatibilização é predominante e independente do tipo de extrusora. Apesar de as blendas passarem por dois tipos de processos (extrusão e injeção), e serem submetidas a diferentes graus de cisalhamento, o tamanho dos domínios da fase dispersa não variou devido à estabilização proporcionada pela compatibilização entre as fases.

Agrawal et al. (2008) avaliou a influência do terpolímero compatibilizante de etileno-metil acrilato-metacrilato de glicidila (EMA-GMA), comparada aos PEgAA e o PEgMA em blendas de PA6/PEAD. Ele verificou que a adição dos compatibilizantes às blendas de PA6/PE reduziu significativamente o tamanho médio das partículas de PE, e melhorou a adesão entre as fases desses polímeros, resultando em um aumento da resistência ao impacto. Entretanto o compatibilizante PEgAA, foi o que apresentou maior reatividade com a PA6.

Vallim et al. (2009) estudaram blendas de PA6/PEAD e verificaram o efeito da substituição do material virgem pelos polímeros reciclados. Os resultados apontaram para uma melhoria nas propriedades mecânicas e um ligeiro aumento da estabilidade térmica da mistura. Foi atribuído ao PEAD reciclado um efeito de compatibilizante, consequência da presença de grupos polares na poliolefina gerado através do envelhecimento termo-oxidativo. Outras evidências do efeito de compatibilização de PEAD reciclado foram a redução de tamanho do domínio nas blendas, verificado por MEV, e uma maior turbidez da mistura em ácido fórmico.

3.2. Membranas Poliméricas

De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (Habert et al., 2006).

Os processos de separação por membranas (PSM) começaram, realmente, no final da década de 50 em projetos de pesquisa que tinham por objetivo principal a dessalinização de águas. Este projeto resultou em pelo menos duas descobertas importantes ocorreram nessa época conforme citação de Habert et al. (2006): 1) Reid e Breton (1953) relataram que membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas para nas condições de osmose inversa (OI), podiam apresentar retenção salina elevada e 2) Loeb e Sourirajan (1960-1962)

aperfeiçoaram uma técnica para preparo da membrana, mais tarde chamada técnica de inversão de fase por imersão-precipitação, que podia aumentar muito o fluxo permeado de água, mantendo elevada a retenção de sais.

A partir destes fatos, o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente, pois a melhoria na seletividade e a redução da resistência ao transporte das espécies permeantes representavam alterações que poderiam tornar os processos de separação por membranas (PSM), em geral, e não somente a dessalinização de águas, mais competitivos do que os processos de separação tradicionais.

Posteriormente, descobriu-se que o principal motivo para o sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era devido a sua morfologia singular. Estas membranas apresentam poros gradualmente maiores em sua seção transversal (Habert et al., 2006).

A elevada resistência química e térmica das membranas inorgânicas resulta em uma vida útil maior do que as membranas orgânicas. No entanto, possuem um alto custo inerente à sua produção, pobre resistência mecânica (material frágil), restringindo sua aplicabilidade em larga escala. As membranas orgânicas apresentam como vantagem a relativa facilidade de formação de um filme fino, o que permite a obtenção de altas taxas de permeabilidade. No entanto, as membranas poliméricas possuem várias limitações, como, por exemplo, uma baixa seletividade, instabilidade a altas temperaturas e dilatação e decomposição em solventes; características que acabam por limitar suas aplicações (Anadão, 2010).

Atualmente, as membranas poliméricas mais utilizadas mundialmente são as chamadas de segunda geração, produzidas a partir de polímeros sintéticos como as poliamidas, polissulfonas, poliacrilonitrila, policarbonatos, polieterimida, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros. Essas membranas apresentam não só melhor resistência química como também resistência térmica comparadas ao demais polímeros. 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 (Bassetti, 2002).

Os PSM têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O

conhecimento da estrutura de membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura para uma dada separação (Habert et al., 2006).

A viabilidade em escala industrial dos PSM 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 frequente substituição destas (Petrus et al., 1998).

3.2.1. Morfologia de Membranas

As membranas de um modo geral podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de "pele", suportada em uma estrutura porosa, chamada de substrato. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta, Figura 5 (Habert et al., 2006).

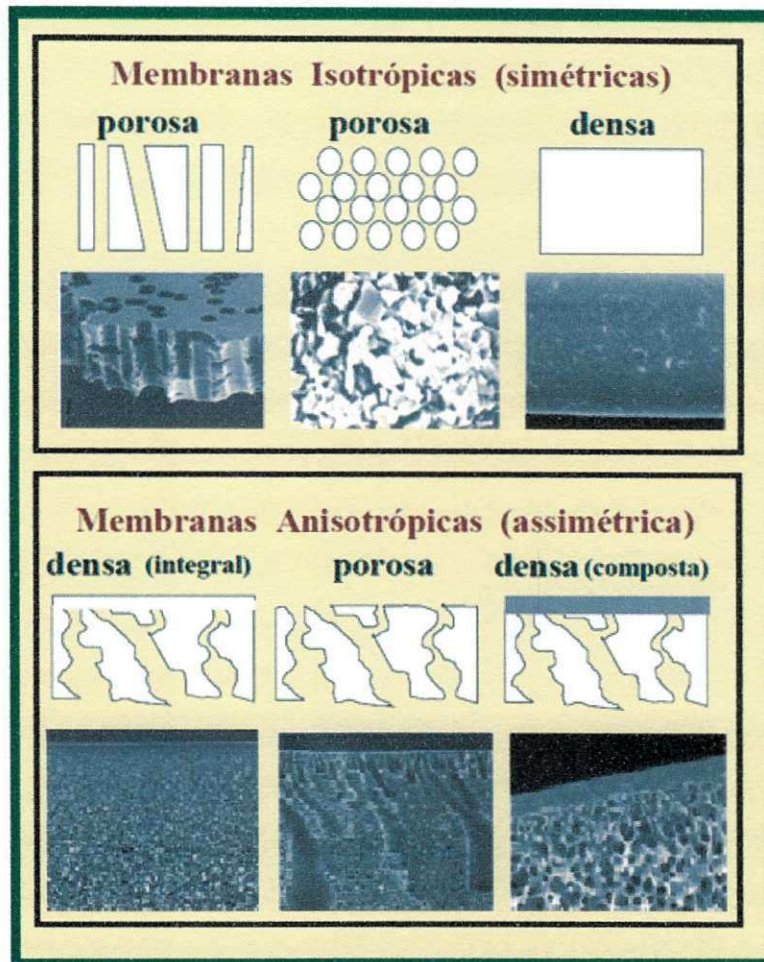


Figura 5. Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas (Fonte: Adaptado de Habert et. al, 2006).

Membranas assimétricas são caracterizadas por possuírem uma subcamada irregular apresentando uma porosidade crescente em direção oposta à pele filtrante. esta subcamada pode apresentar estrutura tipo esponja e/ou cavidades, que confere a estas membranas resistência mecânica e favorece um elevado fluxo permeado, quando comparada com a subestrutura de membranas densas ou simétricas. A pele filtrante e a subcamada são preparadas a partir do mesmo material e num único processo, geralmente por inversão de fases por imersão-coagulação em um não solvente, que pode levar a uma diversidade de estruturas morfológicas. Em escala industrial, diferentemente da utilizada em laboratórios, são processados grandes volumes de fluidos e altos fluxos permeados que são importantes para a viabilidade do processo. Portanto, membranas que apresentam altos fluxos permeados com manutenção de suas propriedades seletivas, são desejadas. (Petrus et al., 1998)

Dependendo das características do sistema, como a natureza do polímero, do solvente e não-solvente, da presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação, pode-se controlar o processo, obtendo-se diferentes tipos de morfologia. Desta forma é possível se obter membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações nos processos de separação.

A Figura 6 mostra os diferentes possíveis morfologias das membranas de microfiltração.

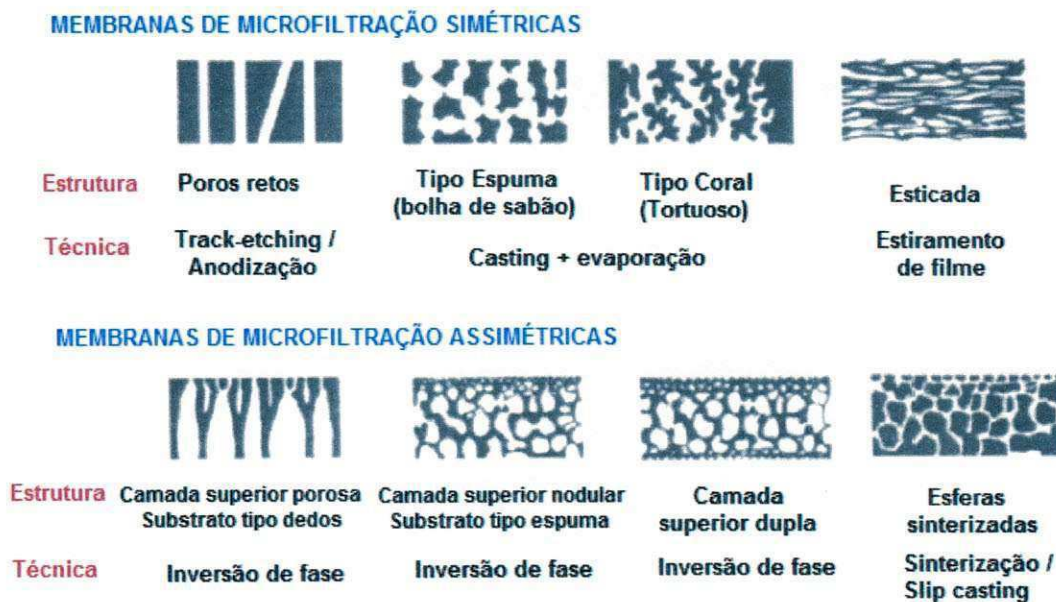


Figura 6. Morfologia de membranas de microfiltração
(Fonte: adaptado de Scott, 1995).

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. Para a microfiltração e ultrafiltração, a porosidade e as dimensões dos poros da membrana determinam a eficiência de filtração. Já para a separação de gases, é determinada a seletividade e a permeabilidade da membrana (Habert et al., 2006). A porosidade, a espessura, o diâmetro de poros e a permeabilidade são importantes para a escolha da membrana. Estas características dependem do material de que é feita da técnica de fabricação da membrana.

3.2.2. Características das Membranas

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

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 (Bassetti, 2002). 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.

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. Esta pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou ainda, ser relativa a toda a membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo material que passa através da membrana. 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 melhores desempenhos sejam desenvolvidas.

A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. A permeabilidade da membrana depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada. Entretanto variações de temperatura e pressão devem respeitar os limites de estabilidade da membrana e do produto. (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.

Jonson & 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.

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.

Os principais processos de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, os gradientes de potencial químico são expressos em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial.

A principal característica dos processos de separação por membranas (PSM) está relacionada ao fato de a maioria das separações ocorrer sem a mudança de fase dos componentes, sendo, assim, energeticamente mais vantajosos quando comparados com os processos térmicos convencionais. Adicionalmente, o fato de ser uma tecnologia limpa, a simplicidade de operação, a possibilidade de combinação com outros processos, os equipamentos compactos e a facilidade de aumento na escala de produção tornam os PSM mais atrativos na competição com as técnicas clássicas de separação (Carvalho et al., 2001).

Os processos de separação com membranas 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. 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, simplicidade de operação e alta qualidade do produto final. 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 et al., 1998). Geralmente os processos de separação por membranas são operados em escoamento tangencial ("cross flow filtration") devido a inúmeras vantagens, entre elas pelo fato de minimizar os efeitos de polarização e conferir melhor qualidade de permeado e proporcionar maior vida útil à membrana.

3.2.3. Preparação de Membranas Poliméricas

A seleção da membrana é muito crítica em qualquer separação. O material irá determinar critérios de estabilidade relativa, e algumas características de retenção. O método de fabricação irá determinar a sua estrutura e também as características de retenção.

Os polímeros semicristalinos são constituídos por uma fase amorfa e outra cristalina, na qual os segmentos de cadeia estão ordenados. Quando se utiliza um polímero desta natureza para a síntese de membranas, existe a possibilidade de ocorrer outro tipo de transição no sistema, que seria a cristalização do polímero. Esta transição não depende somente das condições termodinâmicas do sistema, mas também da cinética, uma vez que as moléculas de polímero necessitam de certo tempo hábil para se ordenar, devido ao tempo de relaxação das cadeias poliméricas (Habert et al., 2006).

A preparação de filmes poliméricos porosos pode ser feito de vários métodos: sinterização, estiramento, gravação ("track-etching"), extrusão de polímero fundido, técnicas de recobrimento, inversão de fase, entre outras. Dependendo da técnica utilizada pode-se obter membranas de diferentes morfologias. Um dos maiores desafios científicos encontrados no desenvolvimento de membranas com esta estrutura morfológica é a dificuldade de se obter uma pele ultrafina que seja isenta de defeitos (Baker, 1991). Outros métodos também podem ser aplicados a partir de soluções homogêneas: O *dip-coating* onde se obtêm filmes finos, a partir de um substrato que é imerso a velocidade constante em uma solução e posteriormente é drenado. O *spin-coating* onde um fluido escoia sobre um suporte (prato) que gira em torno de seu centro, a velocidades controladas. Este último obtêm-se ótimos resultados quanto a espessura e uniformidade da membrana.

A técnica de inversão de fase é a mais utilizada para produção de membranas microporosas. Esta técnica caracteriza-se pela desestabilização de uma solução polimérica obtida através da indução do estado de supersaturação na mesma,

promovida por alterações, em sua natureza química, composição, temperatura ou pressão. Desta forma, a solução torna-se intrinsecamente instável ou metaestável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas de composições distintas, uma rica e outra pobre em polímero. No processo de formação de membranas, a fase rica formará a estrutura, enquanto a fase pobre os poros (Mulder, 1991).

Durante o processo de separação de fases, a concentração de polímero na fase concentrada em polímero aumenta expressivamente, aumentando sua viscosidade e dificultando a transferência de massa no sistema. O aumento da viscosidade atinge um ponto em que a fase pode ser considerada um sólido; neste ponto, devido ao aumento de viscosidade, acontecem fenômenos como a vitrificação, gelificação ou cristalização. Desta forma, a competição, em cada camada da solução polimérica, entre a transferência de massa na separação de fases e os efeitos viscosos irá definir a morfologia da membrana resultante (Peisino, 2009)

Membranas microporosas de nylon 6 vêm sendo produzidas pela técnica de imersão-precipitação por apresentarem estruturas com cristalitos definidos que bloqueiam a passagem de uma fase, possibilitando o largo emprego em aplicações utilizando microfiltração (Cheng et al., 2000).

A preparação de filmes de poliamida 6,6 (PA 6,6) por inversão de fase origina membranas com uma camada densa e outra porosa, e essa última com tamanho de poros por unidade de área não uniforme. De acordo com Bottino et al. (1991), a determinação do tamanho médio de poro e da distribuição de tamanhos de poro é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas. Como os poros de uma membrana não são idênticos e uniformes, não é correto se referir a tamanho único de poros.

Existem vários meios de se induzir instabilidade a uma solução polimérica, podendo levar a sua precipitação. Para se obter certo controle sobre o processo de inversão de fase, algumas técnicas têm sido empregadas: precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente, precipitação na presença de vapores ou através de precipitação por imersão. O último método, precipitação por imersão, caracteriza-se por precipitar uma solução polimérica, na forma de filme espalhado ou de uma película extrusada, num banho de não-solvente (Habert et al., 2006).

A precipitação térmica caracteriza-se por induzir instabilidade a uma solução polimérica através da aplicação de elevada temperatura seguida de resfriamento,

onde ocorre a diminuição da solubilidade do polímero no solvente. O solvente é removido ao final por extração, evaporação ou secagem. Já na precipitação por evaporação de solvente o polímero é dissolvido em uma mistura de um solvente volátil e um não-solvente menos volátil que induz a queda da solubilidade do polímero, acarretando na separação de fase. A precipitação na presença de vapores a separação de fase é motivada pela exposição da solução polimérica numa atmosfera que contém vapores do próprio solvente e de um não-solvente. O último método, precipitação por imersão, caracteriza-se por precipitar uma solução polimérica, na forma de filme espalhado ou de uma película extrusada, num banho de não-solvente (Habert et al., 2006).

A técnica de imersão e precipitação por espalhamento simples consiste na imersão de um filme polimérico plano, em um banho de não-solvente. O transporte de componentes é realizado entre as duas fases em contato, solvente para o banho e não-solvente para o filme, provocando a separação da fase líquido-líquido e posterior precipitação da solução polimérica. Este método permite uma grande flexibilidade na variação da morfologia, a depender do solvente e do não-solvente utilizado (Mulder, 1991).

O espalhamento simples produz membranas planas e pode ser dividido em seis etapas: preparação de uma solução polimérica, espalhamento de um filme fino de solução sobre um suporte adequado, exposição do filme formado ao ambiente, imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada e secagem da membrana obtida.

As características de performance (seletividade e fluxo das membranas produzidas por inversão de fase dependem de alguns parâmetros, como: concentração do polímero, tempo de evaporação antes da imersão, umidade, temperatura, composição da solução e composição e temperatura do banho de precipitação (Ribeiro, 2003).

Segundo Carvalho et al. (2001), embora o espalhamento simples seja uma técnica muito utilizada, os fenômenos e os mecanismos presentes na formação de membranas por imersão-precipitação são complexos e ainda pouco compreendidos. Pois, além das variáveis de síntese e dos aspectos termodinâmicos envolvidos, leva-se também em consideração as taxas de transferência de massa que ocorrem através das interfaces filme/ar atmosférico e filme/banho de precipitação, que

dificulta a determinação experimental da composição local em um dado instante. A Figura 7 apresenta o esquema desta técnica.

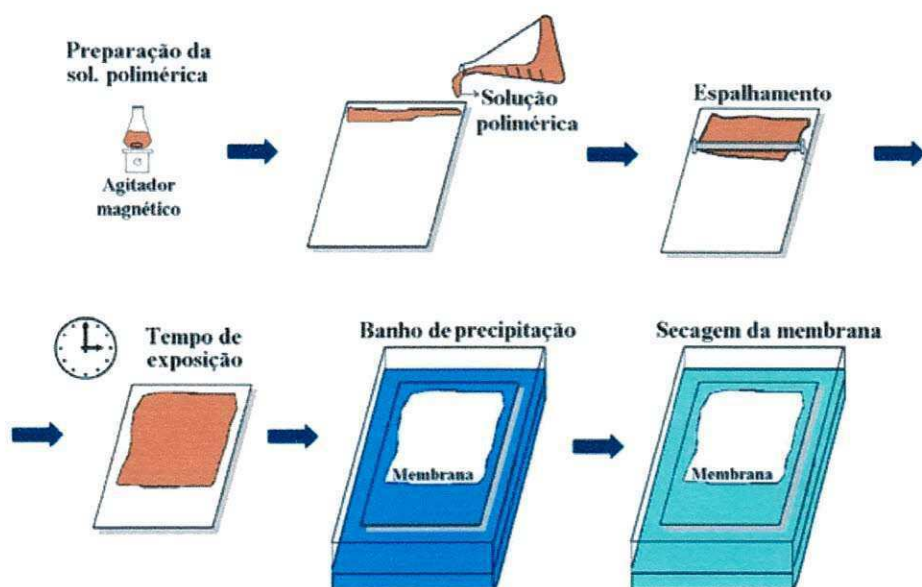


Figura 7. Sequência de etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente (Fonte: Habert et al., 2006)

A Figura 8 ilustra o esquema de obtenção de membranas porosas simétricas e assimétricas. Quando uma solução polimérica é espalhada sobre uma superfície plana ocorre a evaporação do solvente com o tempo, um filme denso e homogêneo se forma. Se a evaporação ocorrer em uma atmosfera saturada com o vapor do não solvente ocorre a *inversão de fase a seco* e uma membrana bastante simétrica com morfologia na forma de esponja é obtida (Maggioni, 1999).

Se depois de espalhada a solução for rapidamente introduzida em um banho de não-solvente, ou deixada evaporar por algum tempo e depois introduzida no banho de não solvente, é obtida uma membrana por *inversão de fases úmida*, onde a estrutura final pode ser esponjosa ou com cavidade em forma de dedos.

A etapa de evaporação do solvente favorece a formação de uma pele densa. Existe ainda a *inversão de fases seca-úmida* onde uma quantidade de não solvente é misturada à solução de polímero e uma etapa na evaporação do solvente é realizada antes de colocar à solução no banho coagulante, e a *inversão de fases termo-induzida* onde a separação de fases é induzida por uma variação da temperatura (Maggioni, 1999).

A Figura 9 ilustra o esquema de troca solvente/não-solvente no processo de preparação de membranas por inversão de fase úmida. Durante a inversão de fases tanto a evaporação do solvente como a imersão no não solvente ocorrem a velocidades diferentes nas diversas regiões do filme. Na inversão de fases úmida ocorre sempre a troca de massa entre a solução polimérica e o banho coagulante, onde a força motriz é a diferença de potencial químico dos componentes entre si.

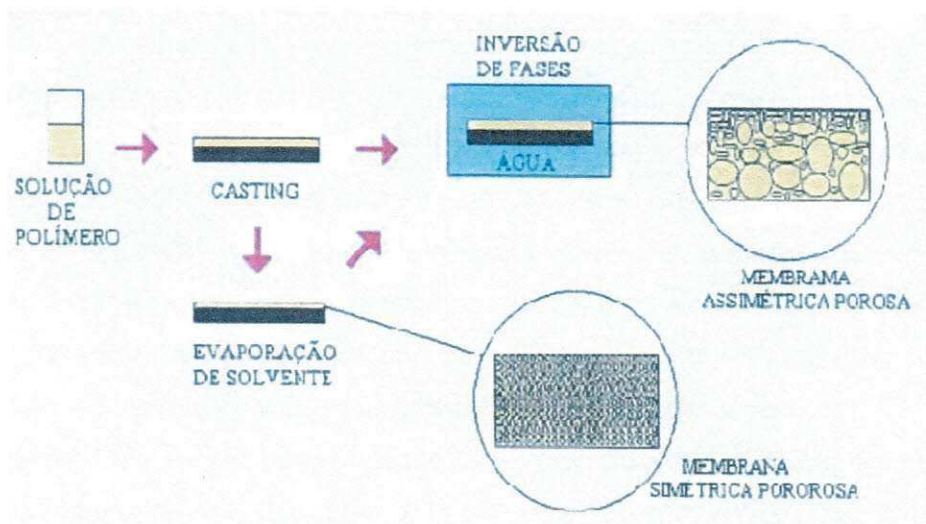


Figura 8. Esquema de obtenção de membranas porosas simétricas e assimétricas (Fonte: Maggioni, 1999)



Figura 9. Esquema de troca solvente/não-solvente no processo de preparação de membranas por inversão de fase úmida (Fonte: Habert et al., 2006).

Qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana é necessária a sua caracterização, tendo em vista o tipo de aplicação a que se destina. Cabe salientar que pequenas variações nas condições de síntese de uma membrana, em particular quando se usa a técnica da inversão de fase (membranas

poliméricas), podem acarretar variações significativas em sua estrutura, alterando completamente o seu desempenho. O que se busca com as técnicas de caracterização é relacionar propriedades estruturais das membranas com porosidade, distribuição de tamanho de poros, espessura (no caso de membranas porosas), cristalinidade e volume livre (no caso de membranas poliméricas densas), com suas características de separação (Habert et al., 2006).

O espalhamento pode ser duplo ou simultâneo quando a membrana é produzida a partir do processamento simultâneo de duas soluções poliméricas: uma forma a camada porosa de suporte e outra a camada seletiva.

3.2.4. Membranas a partir de poliamidas

Membranas de poliamida são naturalmente hidrofílicas e apresentam altas taxas de fluxo, boa vida útil e excelente resistência química, normalmente são aplicáveis em na estabilização de água, indústria de bebidas e indústria química. (Scott, 1995). As membranas de poliamida oferecem a vantagem de ser um material hidrofílico e não necessitam de agentes de molhamento. Em geral, as membranas de poliamida são usadas em aplicações de microfiltrações e em osmose inversa (Lin et al., 2006).

Thomas et al. (2002) prepararam membranas de poliamida 6 por imersão-precipitação. Foram preparadas duas soluções de PA6, ácido fórmico e água separadamente. As soluções foram imersas rapidamente em 2 banhos de não-solvente, um com água e outro com uma mistura de água e ácido fórmico. Através dos elétrons retroespalhados do microscópio foi observado detalhes da precipitação das soluções. Notou-se que a precipitação ocorreu em um curto espaço de tempo entre 5 e 10s. Observou-se também que o ponto inicial da precipitação não ocorreu nas superfícies das membranas, mas sim em torno de 60 μ m de profundidade dos filmes formados. A análise microscópica permitiu a análise de medidas instantâneas e dinâmicas da precipitação e formação dos filmes poliméricos, com resolução de profundidade para permitir quantitativamente modelos relacionados ao processo.

Espeso et al. (2006) avaliaram o efeito da adição de substituintes laterais na poliamida nas propriedades de permeação de gases de membranas densas deste polímero. 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, poliimidas ou poliéter-imida. Os resultados obtidos de permeabilidade comparados a outros polímeros vítreos aromáticos foram melhores, o que pode estar relacionado com a presença de grupos laterais volumosos, que mantêm a rigidez da cadeia. Foi conseguida uma combinação favorável de permeabilidade e 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.

Lin et al. (2006) avaliaram a estrutura e cristalinidade de membranas de PA6,6 obtidas pela técnica de imersão-precipitação e verificou por microscopia a altas resoluções que havendo uma boa dissolução a membrana apresentará uma morfologia muito porosa e, neste caso, a cristalização deixará na parede dos poros cristais dendríticos dendrítica, que podem evoluir para esferulitos em regiões específicas da membrana, como a metade inferior da seção transversal. Ele verificou também a influência da adição de solvente no banho de precipitação, para um banho “duro”(10%) a membrana apresentou uma pele filtrante, já para o banho “leve”(40%) essa pele não se formou, fazendo com que a troca de solvente e não solvente avançasse lentamente, levando a uma situação de atraso na separação de fase.

Zeni et al. (2008) produziram membranas por inversão de fase, através da técnica de imersão-precipitação em um sistema ternário de água, ácido clorídrico e poliamida 6,6. A variação das condições de precipitação, morfologia e propriedade hidráulica refletem diretamente no comportamento obtido pelas membranas. A formação da camada densa das membranas foi observada por MEV. Os filmes obtiveram graus de cristalinidade diferenciados em função do sistema ternário utilizado. Foi observado no sistema de mesoporos e que aproximadamente 60% da distribuição de poros permaneceram entre 6 e 7 nm.

Leite et al. (2009) produziram membranas poliméricas a partir de nanocompósitos de poliamida 6 e argila por meio da 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. Foi observado ainda que a presença de água (utilizada na solução de preparação das membranas, ácido/água) e a 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

provável inchamento ocorrido na matriz polimérica da membrana por esta apresentar elevada higroscopicidade, característica da poliamida.

Medeiros (2009) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6.6 com argila bentonítica regional, por meio do processo de imersão-precipitação. As membranas foram produzidas por inversão de fases pelo método de imersão-precipitação em um banho de um não-solvente, onde esse método consistiu na preparação de uma solução (20% polímero e 80% ácido). Visando-se reduzir a espessura da camada densa, aumentar o tamanho médio dos poros e, por consequência, aumentar o fluxo do permeado das membranas, foram acrescentados dois teores de água na solução (10 e 15%) e com isso diminuindo o teor de ácido para 70 e 65%, respectivamente, isto para que a precipitação ocorresse mais rapidamente. A diminuição da espessura e o aumento de fluxo foram mostrados nos resultados de MEV e de medidas de fluxo, respectivamente.

Medeiros (2010) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida6,6 com argila bentonítica regional, por meio da técnica de imersão-precipitação. Os resultados apontaram para uma morfologia assimétrica constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa, sendo que quanto maior o teor de argila na membrana menor a espessura da película formada, influenciando diretamente as medidas de fluxo das membranas. Nos testes de separação água-óleo, verificou-se que a relação J/J_0 tende a ser maior quando se utilizam emulsões de menor concentração. Os testes de separação água-óleo nas concentrações de 300 e 500 ppm, para todas as membranas, mostraram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que estas membranas apresentam potencial para esta aplicação.

Dalonte et al. (2010) avaliaram os efeitos no preparo de membranas de PA6 utilizando diferentes solventes. Os solventes utilizados foram ácido acético (com variação na concentração de água presente na solução) e ácido fórmico (com e sem adição de poli (álcool vinílico) (PVA)). A dissolução deste polímero em ácido acético ocorreu de forma dificultada, devido ao fato de ser necessária a adição de alta temperatura e agitação. Ao se dissolver a PA6 em ácido fórmico, não foi necessária a adição de temperatura no sistema. A membrana preparada com ácido fórmico e sem adição de PVA apresentou um fluxo de água menor que a membrana produzida com ácido acético e 25% (peso) de água.

3.2.5. Membranas a partir de blendas

Petrus et al. (1998) prepararam membranas microporosas a partir de blendas de PVDF/PMMA (Poli (fluoreto de vinilideno)/ Poli(metacrilato de metila)) pela técnica de inversão de fases por imersão-precipitação e dissolução da blenda em DMF (N' Dimetilformamida). Foi possível a preparação de membranas assimétricas com boas características morfológicas e funcionais quando comparadas com aquelas preparadas somente a partir do PVDF. Eles verificaram diferentes morfologias quando se variou a concentração dos componentes da blenda. O aumento na concentração de PMMA na blenda, embora não alterasse a entalpia de fusão do PVDF, reduziu acentuadamente a sua cristalinidade. Além disso, um aumento na concentração de PMMA aumentou significativamente a porosidade global das membranas, com conseqüente incremento em suas espessuras.

Lin et al. (2002) estudaram o efeito da nucleação de grãos na morfologia de membranas porosas de poliamida 6. Este trabalho baseou-se no mecanismo de formação de membranas de PA6 e de misturas compatíveis de PA6/PPO (poli (óxido de fenileno)). As membranas foram obtidas por meio de uma solução de ácido fórmico/PA6 e de ácido fórmico/PA6/PPO. 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 secadas em estufa. Verificou-se que com uma baixa quantidade de PPO como fase dispersa, os resultados foram equivalentes aos do PA6 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 PA6 na interface.

Meier-Haack et al. (2004) estudaram a filtração de soluções aquosas de proteínas através de membranas porosas preparadas a partir de blendas de copoliamida dispersa em PPgAA. A porosidade nos filmes da blenda foi obtida pela extração da copoliamida não acoplada ao PPgAA. As propriedades de filtração dependem do teor inicial de PA na blenda, do tempo de extração e teor de copoliamida remanescente após a extração. Este último é responsável pelo declínio do fluxo do solvente durante a filtração devido ao intumescimento da copoliamida.

No entanto, a redução efetiva no tamanho dos poros leva a um menor “*fouling*” pela proteína e a uma maior recuperação relativa do fluxo após a filtração.

Amado (2004) preparou membranas a partir de blendas de PAni/HIPS para eletrodialise. Ele testou dois métodos de obtenção, uma a dissolução da blenda com posterior evaporação do solvente e a mistura mecânica em extrusora com posterior moldagem por pressão. Ele verificou que por extrusão a membrana apresentou maior estabilidade térmica e resistência mecânica que a obtida por solução, a qual morfologicamente apresentou estrutura fibrilar. E quanto ao tratamento de efluentes as membranas apresentaram bom transporte de íon de zinco comparadas à membrana eletrolítica comercial Nafion 450.

Shu et al. (2006) prepararam membranas compostas de três polímeros para aplicação em processos de ultrafiltração, mais especificamente separação água-óleo. O trabalho consistiu em depositar sobre um substrato cerâmico poroso uma camada de PVDF e sobre esta uma camada fina da blenda PA6/PVA. O PVDF foi aplicado por imersão precipitação e a PA6/PVA por polimerização interfacial. As membranas preparadas mostraram um bom desempenho para separar micro-emulsões de água-óleo com um diâmetro médio de cerca de 2,4µm e o coeficiente de rejeição do petróleo foi sempre superior a 98,5% em toda a operação.

Madaeni et al. (2006) prepararam membranas através de imersão-precipitação a partir de blendas de PA6,6/PVP e oxalato de amônio (OX) e verificou a influência da adição de ácido acético, acetona, formamida e água. O ácido fórmico e a água foram empregados como solvente e não solvente, respectivamente. A influência dos aditivos nas propriedades de estrutura e permeabilidade das membranas foram analisadas. A adição de água e formamida na solução melhora o fluxo, sem um efeito pronunciado na retenção de soluto. Quando a adição de acetona, o fluxo foi menor e rejeição foi maior em comparação com a adição de água e formamida. Isto é devido ao estabelecimento de pontes de hidrogênio entre a acetona e a PA6,6. A adição de ácido acético também resultou em menor fluxo e maior retenção.

Brioude et al. (2008) visando a utilização para dessalinização, prepararam blendas poliméricas de poliéster/poliamida. As membranas foram preparadas por moldagem à quente e tiveram a sua morfologia analisada por microscopia eletrônica de varredura e ótica. Os resultados mostraram que o acréscimo de 10% e 15% de poliéster para as blendas favoreceram o caráter semi-cristalino, uma boa resistência térmica e que as duas fases são compatíveis. Os testes de dessalinização

apresentaram resultados interessantes visto que o acréscimo de grupos polares provenientes do poliéster melhorou o percentual de retenção, permeabilidade e fluxo.

Duarte et al. (2008) avaliaram adição de PVP (poli (vinil-pirrolidona) em membranas de PA6,6 pelo método de inversão de fases, variando-se a concentração da solução, volume aplicado, tempo de evaporação do solvente e temperatura do banho de inversão de fase. A análise morfológica comprovou que as membranas de PA/PVP apresentaram um aumento na área dos poros em relação às membranas de PA 6.6 pura, o que justifica o alto fluxo de água na membrana tratadas com PVP.

Lunkes et al. (2010) estudaram membranas de PA6,6/PVA pela técnica de imersão-precipitação em ácido fórmico e observaram que as membranas obtiveram um maior fluxo de permeado com adição de apenas 3,5% de PVA. As membranas apresentaram morfologia assimétrica com camada densa na superfície e subcamadas altamente porosa e com características de processos de ultrafiltração.

Dentro desta perspectiva a obtenção de membranas a partir de blendas poliméricas de PA6/PEAD e PA6/PEAD/Compatibilizantes relaciona-se ao emprego de materiais que agregam características como melhoria das propriedades e processabilidade e, além disso, a preparação das membranas pelo método de inversão de fases por imersão-precipitação é um dos mais usados atualmente, destacando-se pela simplicidade de operação e viabilidade técnica, e permitindo variar parâmetros no processo de forma a se obter possíveis diferenciais de morfologia e desempenho, para uma aplicação específica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Para o desenvolvimento das membranas de PA6/PEAD/Compatibilizantes, foram utilizados os seguintes materiais:

✓ A Poliamida 6 (PA6) fornecida pela Rhodia/SP, sob o código Technyl® C 216, MM= 10.500 g/mol, IV = 134 ml/g, foi utilizada como matriz.

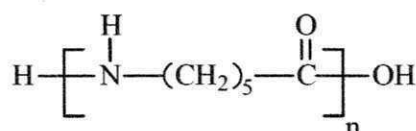


Figura 10. Estrutura molecular da PA6

✓ O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) fornecido pela Braskem/BA, sob o código JV060U, IF= 7g/10min, foi utilizado como fase dispersa.

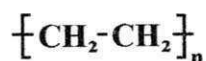


Figura 11. Estrutura molecular do PEAD

✓ Compatibilizantes utilizados na blenda PA6/PEAD:

- Polietileno enxertado com 6% de Ácido Acrílico (PEgAA), Polybond 1009, IF=5g/10min, fornecido pela Chemtura/SP.

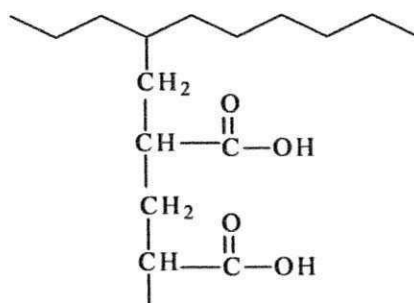


Figura 12. Estrutura molecular do PEgAA

- Polietileno enxertado com 1% de Anidrido Maléico (PEgMA) Polybond 3009, IF=5g/10min, fornecido pela Chemtura/SP.

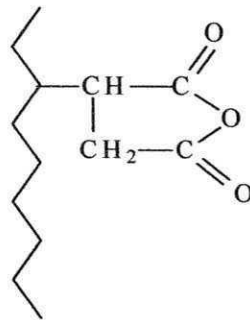


Figura 13. Estrutura molecular do PEgMA

- Terpolímero etileno - acrilato de metila - metacrilato de glicidila (EMA-GMA), contendo 25% de MA e 8% de metacrilato de glicidila, LOTADER AX 8900, IF= 6g/10min, fornecido pela Arkema/SP.

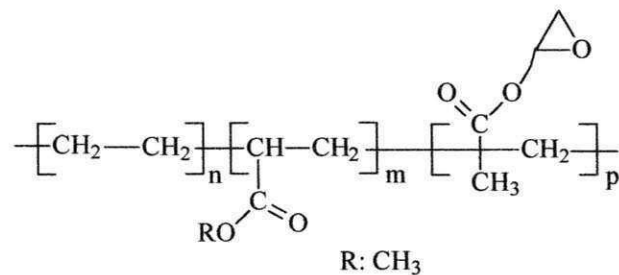


Figura 14. Estrutura molecular do EMA-GMA

✓ Solvente para dissolução das blendas:

O ácido fórmico PA com 98% de pureza, fabricado pela Vetec/SP Ltda, foi utilizado para dissolução das blendas na preparação das membranas, pelo método de inversão de fases.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Composição das Blendas

A composição das blendas foi 80/20 (% em peso) para a blenda binária de PA6/PEAD e 80/10/10 (% em peso) para as blendas ternárias de PA6/Compatibilizante/PEAD. Estas composições foram escolhidas com base no trabalho de Agrawal (2007) e estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição das Blendas

	AMOSTRA	DESCRIÇÃO
1	P1-Q	PA6 a quente
2	P1-F	PA6 a frio
3	P2-Q	PA6+PEAD a quente
4	P2-F	PA6+PEAD a frio
5	P3-AA-Q	PA6+PEAD+PEgAA a quente
6	P3-AA-F	PA6+PEAD+PEgAA a frio
7	P3-MA-Q	PA6+PEAD+PEgMA a quente
8	P3-MA-F	PA6+PEAD+PEgMA a frio
9	P3-EG-Q	PA6+PEAD+EMA-GMA a quente
10	P3-EG-F	PA6+PEAD+EMA-GMA a frio

OBS: o polímero PA6 puro servirá de controle para comparação com as blendas.

4.2.2. Processamento das blendas poliméricas

Antes da mistura com o polietileno (PEAD), a poliamida 6 (PA6) e os agentes compatibilizantes, devido à higroscopicidade dos mesmos, foram secados sob vácuo, na temperatura de 80°C por 48h em estufa.

Inicialmente, as blendas foram misturadas manualmente a seco em recipiente plástico. Em seguida, as misturas de PA6, PEAD e compatibilizantes, foram feitas em extrusora dupla-rosca contra-rotacional da Haake-Blucher, a 240°C e 50 rpm sob alimentação constante. A poliamida 6 foi extrudada nas mesmas condições das

blendas para servir de referência. O material resultante foi granulado e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 48h.

Na Figura 15 está ilustrado o fluxograma das etapas envolvidas na obtenção das membranas de blendas de PA6/PEAD/Compatibilizantes.

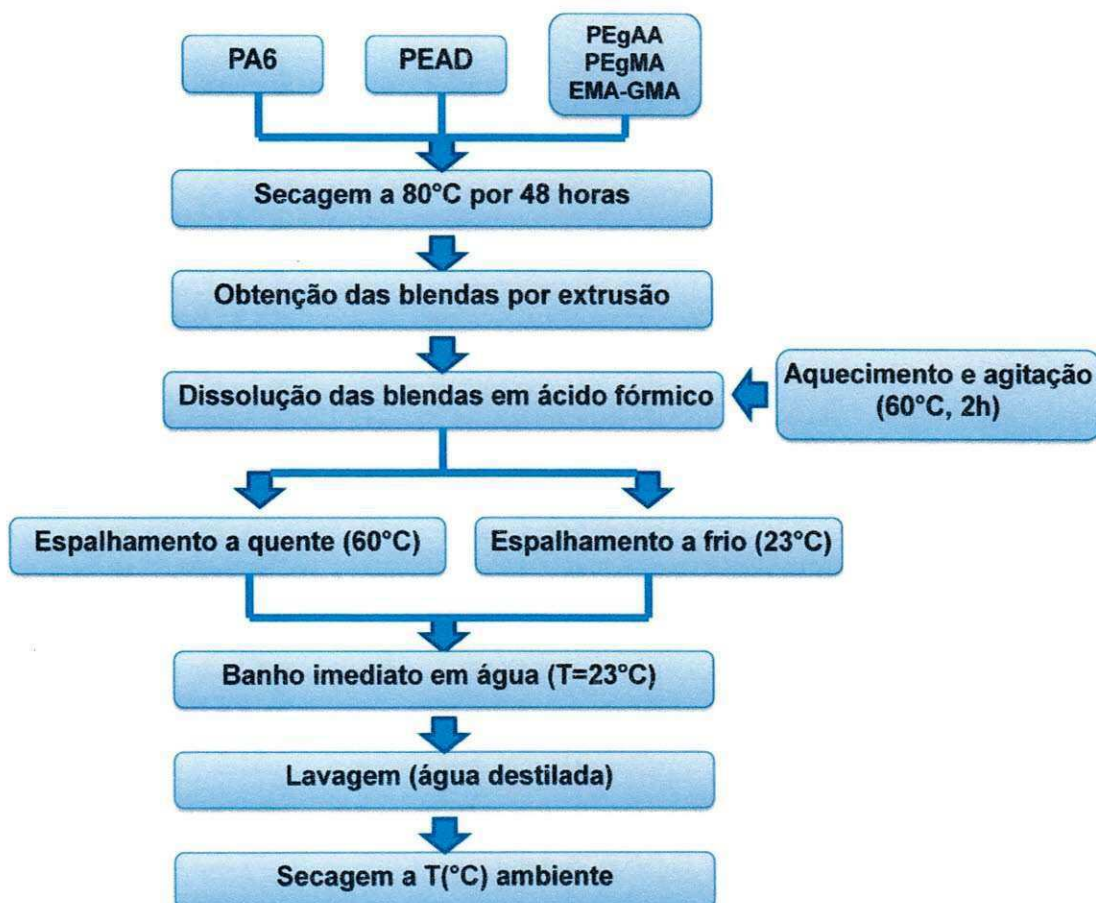


Figura 15. Fluxograma do desenvolvimento das membranas

4.2.3. Preparação das membranas pelo método de inversão de fases

A poliamida e as blendas binárias e ternárias foram dissolvidas em ácido fórmico. Para cada amostra de material de 10g, a concentração do ácido fórmico foi de 40g em peso, representando assim 80% de ácido (Cheng et al, 2000; Medeiros, 2010).

Esta dissolução foi realizada sob agitação por 1 hora na temperatura ambiente. Em seguida, por aquecimento a 60±5 °C, também sob agitação, por mais uma hora, para completa dissolução da blenda.

A solução preparada foi espalhada, com o auxílio de bastões de vidro, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente no banho de não-solvente, no caso água destilada, na temperatura ambiente (23 ± 2 °C), de forma que as placas ficassem completamente submersas.

Dois tipos de membranas foram obtidas mediante a utilização de dois procedimentos, aos quais foram denominados “a quente” e “a frio”: a quente: tanto a placa de vidro como o bastão de vidro estiveram em estufa a 60°C, onde foi vertido, e espalhado, a solução polimérica ainda quente sobre a placa. Sendo posteriormente submetidos ao banho em água na temperatura ambiente; a frio: Esperou-se a solução polimérica atingir a temperatura ambiente e o filme foi obtido com o espalhamento em placa e bastão de vidro também à temperatura ambiente. O mergulho em água também foi imediato. A Figura 16 apresenta a ilustração da técnica de imersão-precipitação utilizada: a) preparo da solução, b) solução sendo vertida, c) espalhamento, d) membrana sendo obtida no banho de precipitação.

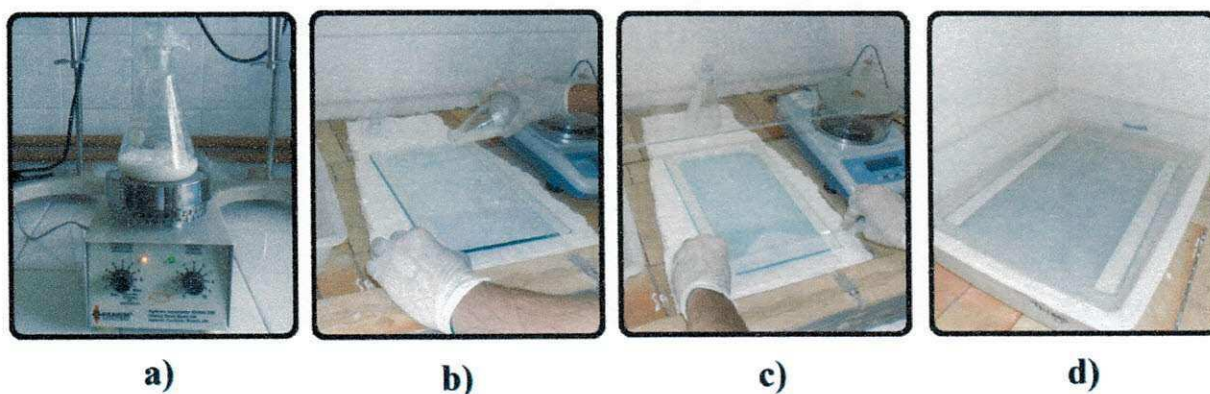


Figura 16. Técnica de preparo de membranas por imersão-precipitação

4.2.4. Caracterização das blendas e das membranas

4.2.4.1. Reometria de Torque

A análise de reometria de torque foi realizada em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake – Büchler, operando com rotores do tipo roller a 50 rpm e 240°C, durante 20 minutos em atmosfera de ar. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 50g para todas as amostras. Nesta análise, foi monitorado o torque em função

do tempo, para avaliar a estabilidade dinâmica dos polímeros e a eficiência de reatividade dos grupos funcionais presentes nos compatibilizantes com os grupos terminais amina da PA6.

4.2.4.2. Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi realizada em um espectrômetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 400, com varredura de 4000-650 cm^{-1} . O FTIR mede o nível vibracional de moléculas e permite avaliar os compostos presentes na estrutura da membrana polimérica, bem como a possível ocorrência ou não, de interações entre os mesmos, através da observação do deslocamento de bandas características de seus grupos funcionais.

4.2.4.3. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 da Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2° a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

4.2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da Carl. Zeiss, UK, modelo LEO 1430 VP. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal das membranas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa. A microscopia eletrônica de varredura, MEV, tem sido muito utilizada na análise de subestruturas porosas em membranas assimétricas. O limite de resolução dos microscópios eletrônicos está por volta de $0,01\mu\text{m}$ (10nm) e por este motivo é possível uma boa caracterização de membranas de microfiltração que apresentam poros na faixa de $0,1$ a $10\mu\text{m}$ (Ribeiro, 2003).

4.2.4.5. Avaliação da permeabilidade das membranas desenvolvidas

Os ensaios de permeabilidade foram conduzidos em um sistema, em escala de laboratório, contendo uma célula para acoplamento da membrana. O sistema foi pressurizado e os fluxos de água foram medidos em função do tempo a pressões constantes na temperatura ambiente.

Foi montado um sistema constituído por um recipiente contendo água deionizada, uma bomba para circulação da água (bomba de grafite, modelo H684, da GE Motors & Industrials Systems), um módulo de membranas, um manômetro e duas válvulas reguladoras de pressão. Uma foto do sistema pode ser observada na Figura 17. Foi utilizada uma célula de acordo com a Figura 18.

Através da bomba de recirculação, a solução foi succionada do recipiente, circulada pelo módulo, sendo a corrente de concentrado retornada para o tanque de alimentação do sistema. A solução escoava, dentro do módulo, paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado foi transportado transversalmente a mesma. A pressão transmembrana foi gerada pela própria vazão de recirculação e pela válvula reguladora de vazão.



Figura 17. Sistema de filtração empregado para determinação da permeabilidade.

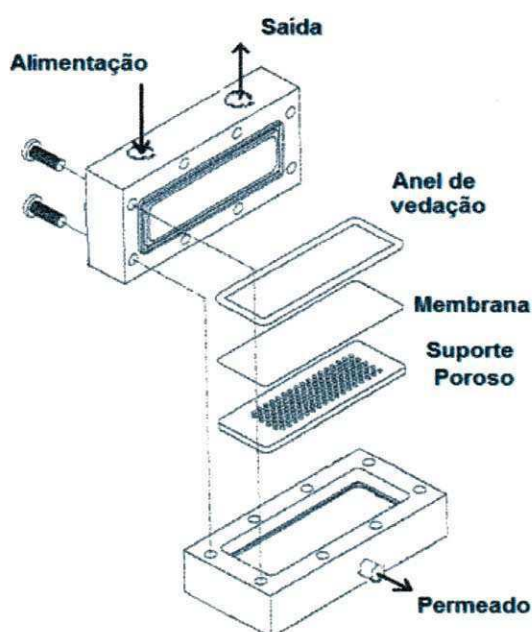
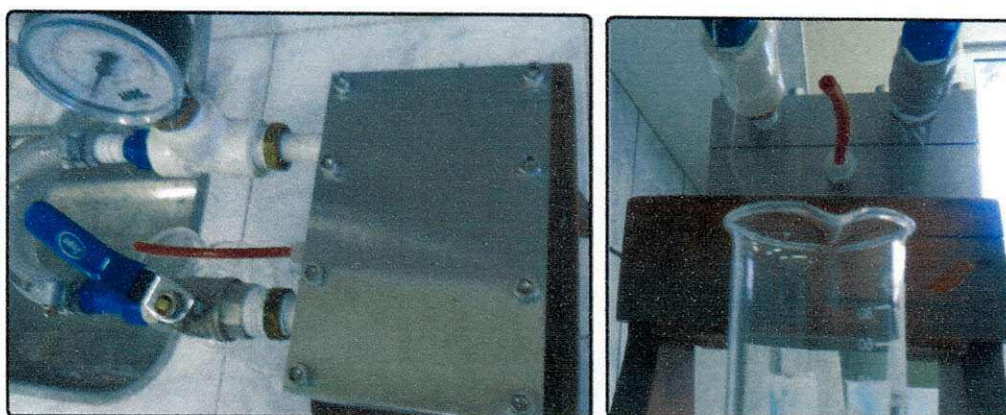


Figura 18. Célula de filtração utilizada e respectivo esquema (Adaptado de Petrus, 1997)

Este ensaio foi efetuado no sistema descrito acima com o módulo de área superficial de $34,78 \text{ cm}^2$. A permeabilidade da membrana à água deionizada foi avaliada para pressão variando de 1 a 2 Kgf/cm^2 . O fluxo foi determinado para cada pressão. O fluxo mássico (J) para as membranas foi determinado através da Equação 1 (Bassetti, 2002, Medeiros, 2010). Este parâmetro permite avaliar a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo, em uma determinada área, ou seja, o desempenho da membrana:

$$J = \frac{\text{Peso do permeado (Kg)}}{\text{Área da membrana (m}^2) \times \text{Tempo (h)}} \quad (1)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Reometria de torque

Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade dinâmica e a reatividade entre os polímeros utilizados nesta pesquisa sob as condições de processo de temperatura, velocidade e tempo.

A Figura 19 ilustra as curvas de torque dos polímeros puros em função do tempo. Observa-se que após a completa fusão dos polímeros (depois de 5 minutos) o torque se mantém quase constante, o que indica estabilidade. Dos polímeros sob estas condições de processamento, o PEAD foi o que apresentou o maior torque.

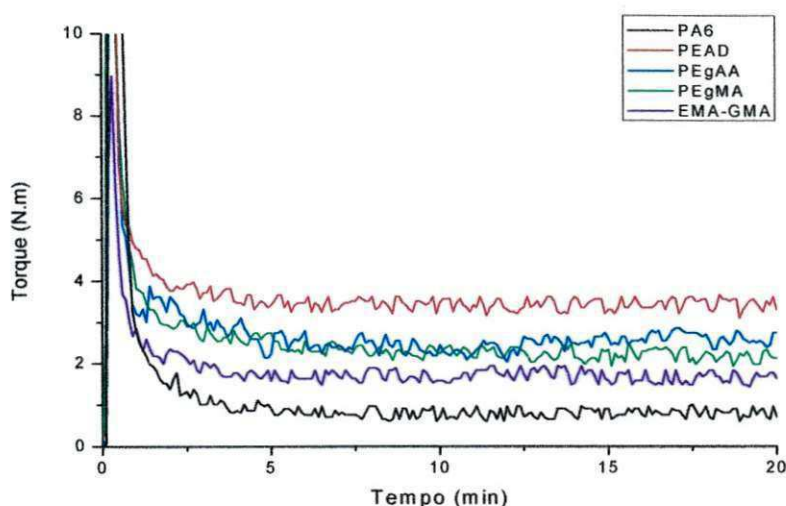


Figura 19. Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros.

Na Figura 20 têm-se as curvas de torque em função do tempo da PA6 e das blendas binárias PA6/PEAD (80/20) e PA6/Compatibilizante (80/20). Os compatibilizantes foram adicionados à PA6 no tempo de 5 minutos após o início do ensaio quando o torque começou a estabilizar. Percebe-se que houve um aumento do torque quando os compatibilizantes foram adicionados à PA6, indicando a ocorrência de reações entre os grupos finais amina da PA6 e os grupos funcionais dos compatibilizantes. A blenda PA6/PEgAA foi a que apresentou o maior torque, indicando que o PEgAA é mais reativo com a PA6 do que os demais compatibilizantes utilizados (Agrawal, 2009; Meier-Haack, 2004).

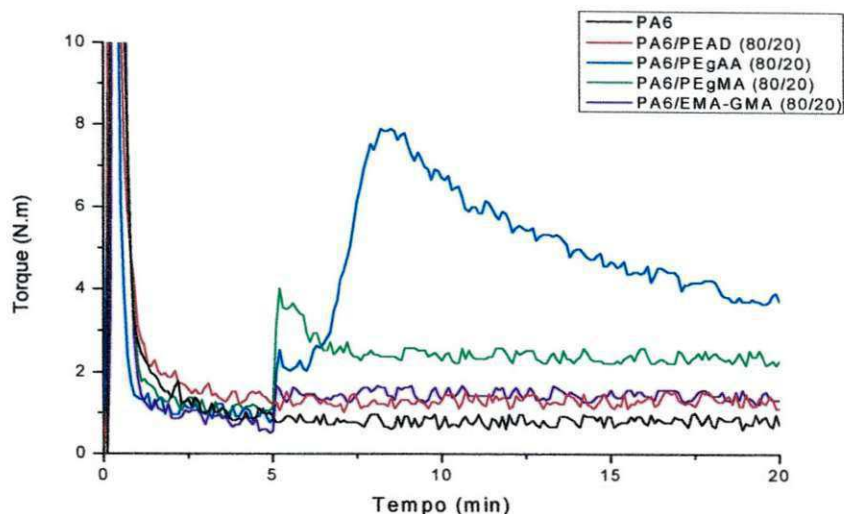


Figura 20. Curvas de torque em função do tempo da PA6 e das blends binárias PA6/PEAD (80/20) e PA6/Compatibilizante (80/20).

As reações entre a PA6 e os compatibilizantes PEgMA e o EMA-GMA apresentaram também um aumento no torque quando os compatibilizantes foram adicionados, porém com valores inferiores quando comparados com o da blend contendo o PEgAA. Para estas blends, após a reação dos compatibilizantes com os grupos terminais amina da PA6, o torque permaneceu praticamente constante indicando maior estabilidade após a reação.

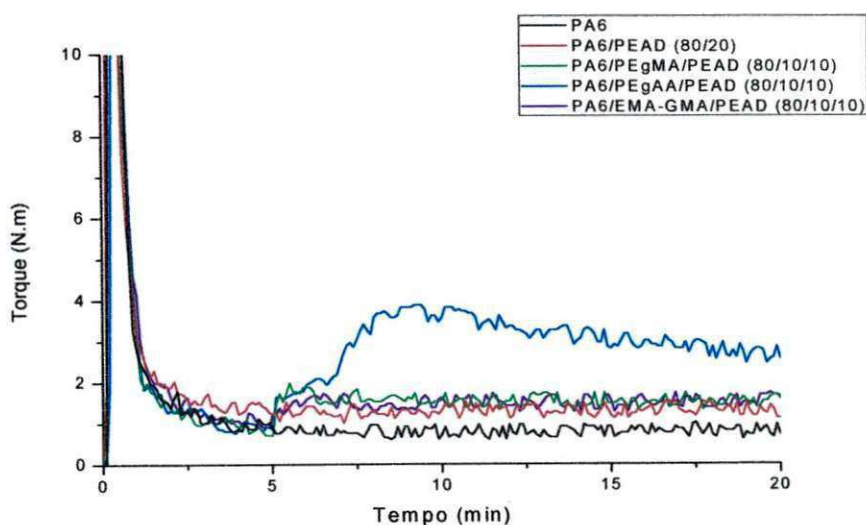


Figura 21. Curvas de torque em função do tempo da PA6, da blend binária PA6/PEAD (80/20) e PA6/PEAD/Compatibilizante (80/10/10).

Verifica-se que para os sistemas ternários (Figura 21) ocorre a mesma elevação de torque observado na Figura 20, que caracteriza a reatividade dos grupos e a similaridade entre as intensidades dos respectivos compatibilizantes, sendo novamente o sistema com PEgAA o que apresentou maior torque. A intensidade dos picos foi menor devido ao percentual de compatibilizante ter sido reduzido a metade.

Rezende (2004) também verificou que não houve aumento do torque pela presença de PE na poliamida, comportamento este que ele atribui à baixa concentração de PE nas blendas, resultando que as blendas podem ser processadas nas mesmas condições da poliamida 6.

Raval et al. (1991) verificaram aumento de torque em um sistema PA6/PEBD/acrilato de butila (85/15) obtendo elevação parecida. Caracterizando a ligação entre os grupos da PA6 e os grupos acrilato. A formação de um copolímero ligando diferentes cadeias poliméricas leva a um aumento do torque necessário para manter a velocidade dos rotores de um reômetro.

Scaffaro et al. (2003) também constataram um aumento do torque devido a formação de uma ligação entre a PA6 e o copolímero etileno-ácido acrílico (PA6-g-EAA) em blendas de PA6/PEBD.

Já é conhecido na literatura que os grupos terminais amina da PA6 reagem com os grupos carboxilas do PEgAA, resultando em grupos amida e, conseqüentemente, formando copolímeros *in situ*, o que envolve a formação de água como subproduto (Figura 22, reação 1). A água por sua vez leva a degradação hidrolítica dos grupos amidas presentes na PA6 e/ou no copolímero formado *in situ* provocando a cisão de cadeia (Figura 22, reação 2) e, por conseguinte, a redução da viscosidade e do torque, conforme observado neste trabalho e em outros que utilizaram este mesmo sistema (Agrawal, 2009, Meier-Haack, 2004).



Figura 22. Reações da PA6 com o compatibilizante PEgAA.

Em relação à reação entre a PA6 e o PEgMA, sabe-se que os grupos finais amina da PA6 reagem com os grupos anidrido do PEgMA resultando em grupos imida e, conseqüentemente, formando copolímeros *in situ* (Figura 23, reação 3). A reação entre a PA6 e o PEgMA também envolve a formação de água como subproduto, porém, nenhuma degradação foi observada, já que o torque permaneceu constante. Uma possibilidade para este fato é que o PEgMA contém apenas 1% de anidrido maléico enquanto que o PEgAA contém 6% de ácido acrílico. A pequena concentração de anidrido maléico não seria suficiente para formar a quantidade de água necessária para levar à degradação da PA6 (Tedesco, 2001, Agrawal,2009).

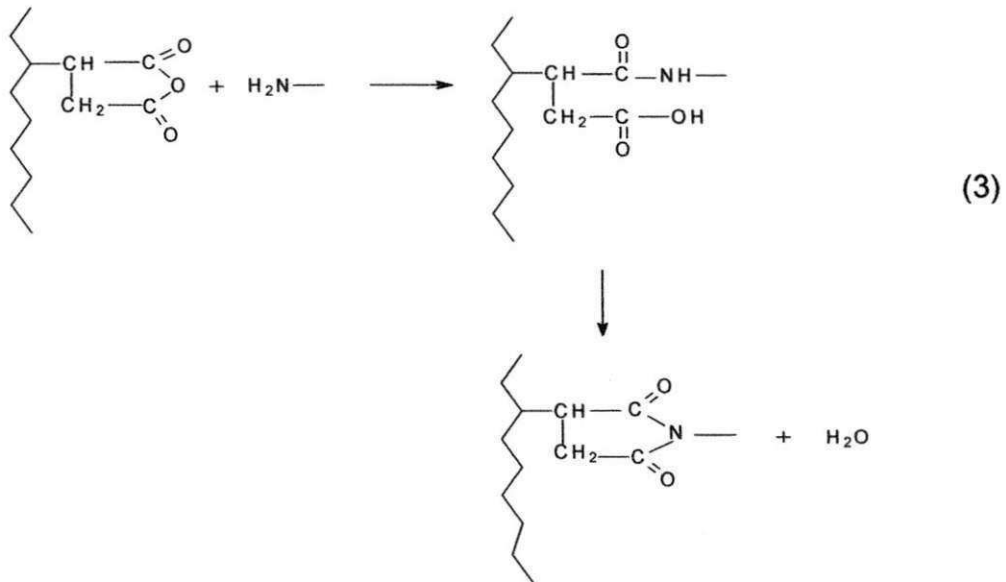


Figura 23. Reação da PA6 com o compatibilizante PEgMA.

A respeito da reação entre o EMA-GMA e a PA6, segundo Koulouri et al. (1997) e Bassani et al. (2005) o grupo epóxi presente no GMA do terpolímero pode reagir tanto com os grupos terminais amina quanto com os grupos carboxila da PA6. Estas reações também foram verificadas por Agrawal et al. (2009) que geraram copolímeros *in situ*, conforme a Figura 24 (reações 4 e 5).

Nas Figuras 25 e 26 estão ilustrados os detalhes dos espectros das membranas obtidas a quente e a frio, respectivamente. O espectro de 4000 a 650 cm^{-1} podem ser observados nas Figuras 58 e 59 no Anexo A.

Na Tabela 2 segue uma descrição de todas as bandas encontradas nas membranas e suas respectivas atribuições.

De acordo com Kohan (1995), as bandas típicas características da poliamida 6 observadas por infravermelho são as seguintes: cerca de 3295 cm^{-1} estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de 1640 cm^{-1} estiramento da ligação C=O e por volta de 1539 cm^{-1} estiramento do grupo C-N e deformação N-H que são características da conformação planar trans do grupo amida. Fortes absorções relacionadas à banda C-H aparecem em 2935, 2850 e 1460 cm^{-1} .

Nota-se que o perfil geral do espectro infravermelho permanece praticamente inalterado, exceto pelo surgimento de alguns picos característicos do polietileno e dos compatibilizantes. A fase α da poliamida 6 apresenta picos nas regiões de 929 cm^{-1} , 959 cm^{-1} (CONH da fase cristalina α) e 1201 cm^{-1} .

Além disso, um pico em 1738 cm^{-1} nas misturas contendo EMA-GMA foi uma indicação dos grupos de éster formado por reações entre os grupos epóxi do compatibilizante e os grupos finais carboxila da poliamida. É notável também a presença de picos referentes ao grupos ácidos (COOH) associados ao compatibilizante PEgAA em 1355, 1363, 1402, 802 e 730 cm^{-1} .

Verifica-se que nos espectros relativos aos estiramentos do grupo C-H no CH_2 , tanto os assimétricos como simétricos, que a bandas relativas a PA (2935 e 2867 cm^{-1}) perdem intensidade nas blendas com PEgAA e PEgMA, nas quais ocorre também uma elevação da intensidade das bandas associadas ao PE (2917 e 2850 cm^{-1}). Este fenômeno pode ser verificado também nas membranas obtidas a frio, sendo que a blenda com EMA-GMA não há redução significativa da intensidade dessas bandas, indicando o caráter reativo bifuncional do compatibilizante, conforme observado também por reometria de torque.

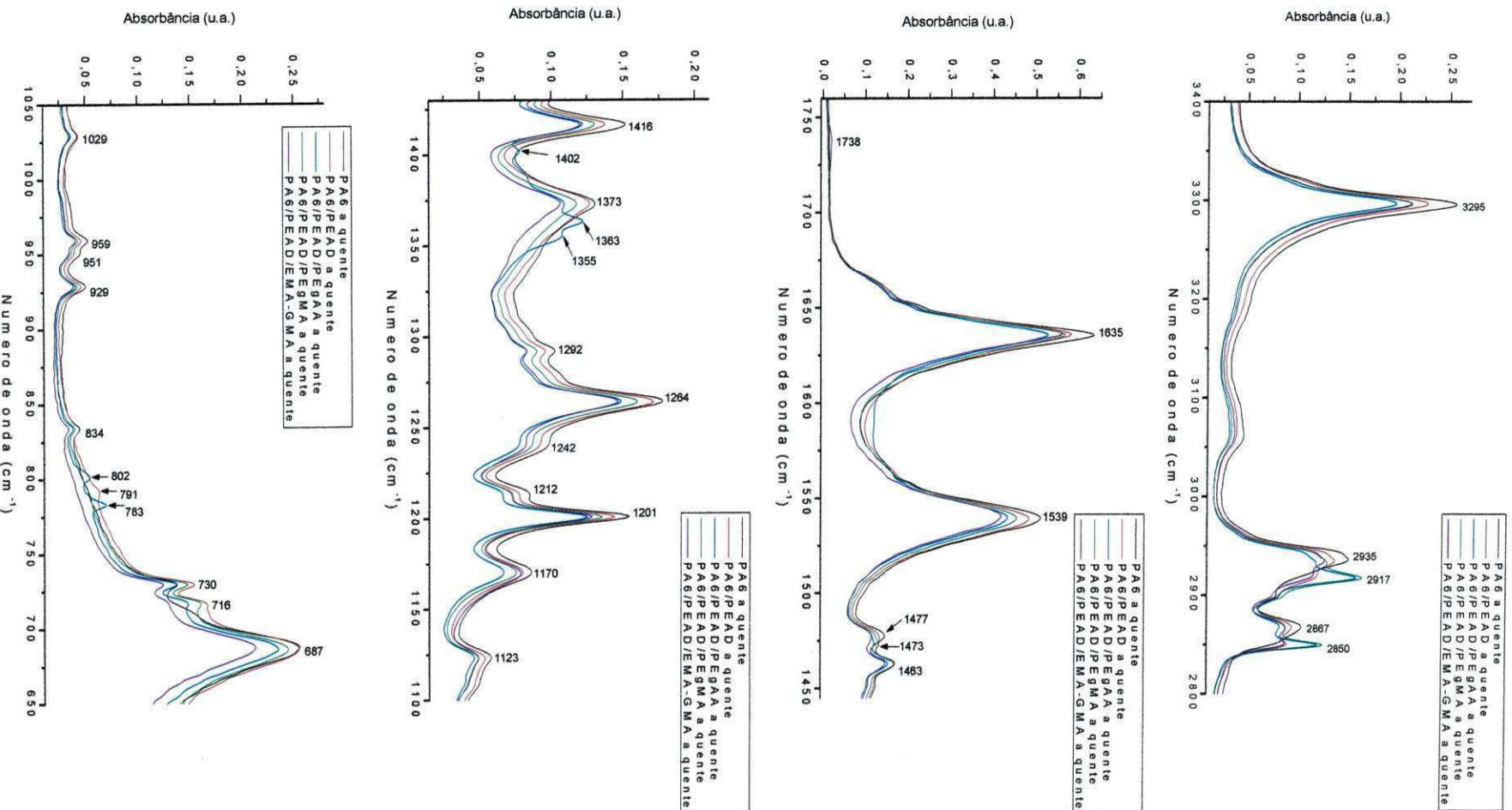


Figura 25. Detalhes dos espectros de FTIR das membranas obtidas a quente

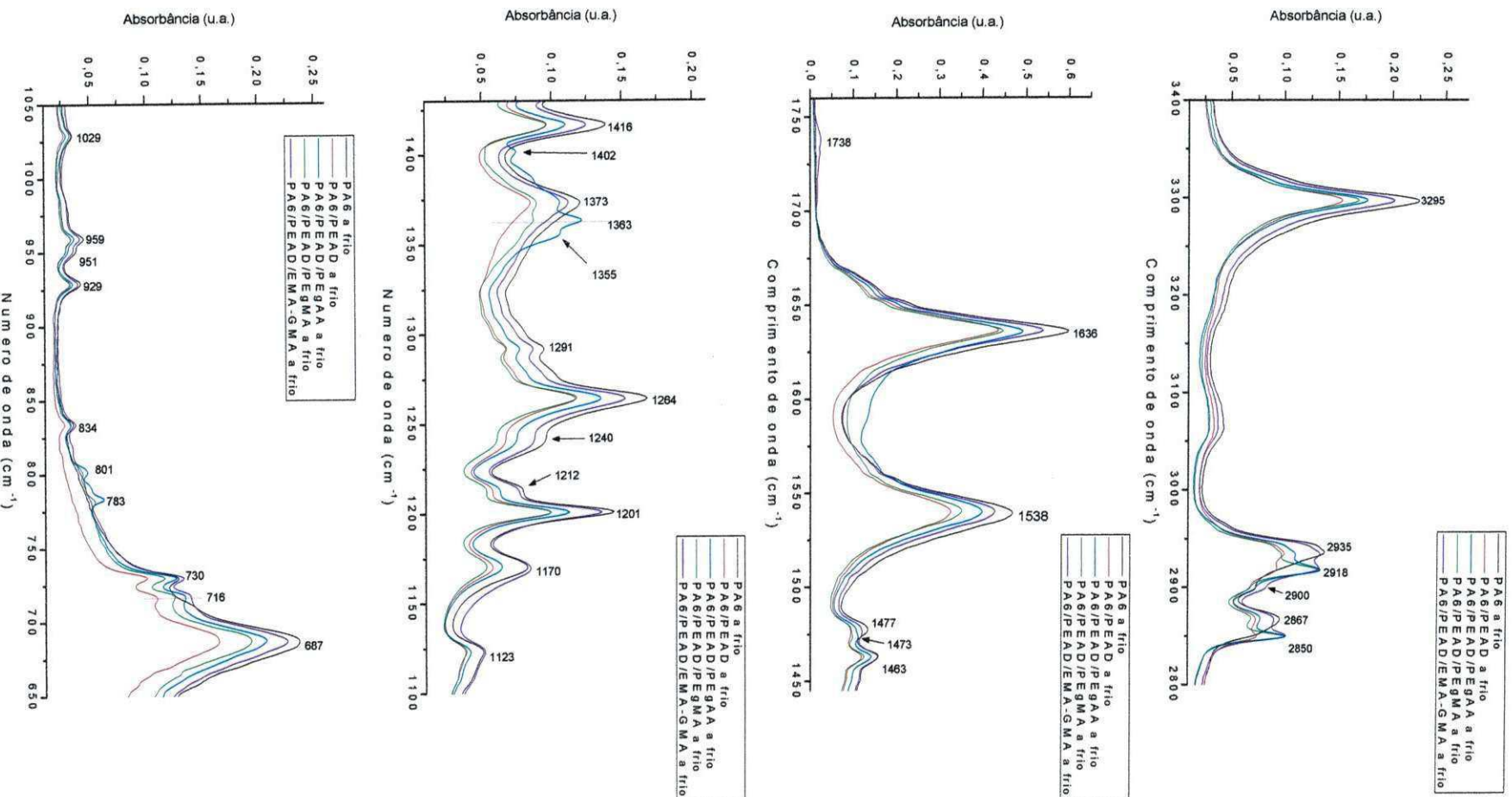


Figura 26. Detalhes dos espectros de FTIR das membranas obtidas a frio

Tabela 2. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho (Leng, 2008, Silverstein, 2005).

Posição (cm ⁻¹)	Origem da banda
3295	Estiramento axial assimétrico N-H livre (Amida I)
3060	Estiramento axial simétrico N-H (harmônico da amida II)
2935	Estiramento assimétrico C-H no CH ₂ da poliamida
2917	Estiramento assimétrico C-H em CH ₂ do polietileno
2867	Estiramento simétrico C-H em CH ₂ da poliamida
2850	Estiramento simétrico C-H em CH ₂ do polietileno
1738	Estiramento axila da carbonila C=O (EMA-GMA)
1635	Estiramento do grupo C=O ou C-N (amida I)
1539	Estiramento C-N e deformação N-H (amida II)
1477	Deformação simétrica do C-H no CH ₂
1473	Deformação simétrica C-H no CH ₂
1463	Deformação assimétrica C-H em CH ₃
1416	Deformação C-H
1402	Deformação O-H do grupo -COOH
1373	Deformação simétrica C-H em CH ₃
1363	Estiramento grupo COOH e esqueleto carbônico (amida III)
1355	Vibração CH ₂ no grupo ácido
1292	Vibração do grupo C-N
1264	Deformação do grupo N-H
1242	Deformação axial do grupo C-N
1212	Estiramento esqueleto carbônico CH ₂
1201	Deformação do grupo N-H ou esqueleto carbônico (amida III)
1170	Vibração do grupo C-N
1123	Vibração do grupo C-N
1029	Vibração do grupo C-N
959	Vibração do grupo CONH da fase cristalina α
951	Vibração dos grupos CH ₂
929	Estiramento C-C=O em amida ou CONH da fase cristalina α
834	Vibração dos grupos CH ₂
802	Vibração C-H em grupos ácidos
791	Estiramento C-H
783	Vibração C-H em grupos ácidos
730	Esqueleto carbônico -(CH ₂) ₄ ou mais
716	Estiramento C-H no CH ₃ do polietileno
687	Estiramento C-N e deformação N-H (amida IV)

5.3. Difração de Raios-X (DRX)

Os picos característicos por difração de raios-X da forma α da PA6, à temperatura ambiente estão localizados em torno de $2\theta = 21^\circ$ e 24° e indicado como plano de difração (200) e (002)/(202) respectivamente. Por outro lado, a forma da estrutura γ mostra picos geralmente em torno de 11° , 22° , 23° correspondendo aos planos de difração (020), (001) e (200)/(201) respectivamente (Chiu et al., 2005).

A forma α pode ser identificada no difratograma de raios-X nos picos α_2 e α_1 , com difração 2θ em aproximadamente 24° e 20° respectivamente; sendo que o primeiro é relacionado com a distância entre as ligações de hidrogênio das cadeias poliméricas e o segundo com a separação entre os planos formados por estas cadeias. A forma cristalina γ é mostrada no difratograma como um pico entre 21° e 22° (Rabek, 1995).

Os difratogramas das membranas desenvolvidas a quente e a frio, estão ilustrados nas Figuras 27 e 28, respectivamente. Verifica-se nas membranas obtidas a frio, em todas as cinco composições, a presença de picos nos ângulos 2θ iguais a 20° e 24° indicando a presença de células unitárias na forma estrutural α de PA6 (Kohan, 1995). Ambos os picos também foram observados por Leite (2009). O pico presente nas blendas em torno de $21,6^\circ$ refere-se à estrutura cristalina do PEAD.

No entanto, outros picos foram observados na membrana de PA6 pura, $2\theta = 14^\circ$ e 17° , que se repetem nas blendas, a presença desses picos pode estar relacionado provavelmente as condições térmicas a que o material é submetido, processamento em extrusora, associada a etapa posterior de aquecimento/solubilização em ácido. Leite (2009) não observou estes picos quando se solubiliza a poliamida 6 diretamente no ácido, no entanto, Medeiros (2010) observou picos em torno de 13° e 16° em membranas nanocompósitas de PA6,6 e atribuiu esse fato a recristalização decorrente da dissolução em ácido fórmico.

Para a blenda PA6/PEAD/PEgMA foi observado um pico em torno de $2\theta = 26^\circ$, característico do grupo anidrido. Isso foi evidenciado também por Choudhury et al. (2006) ao empregar o mesmo compatibilizante em blendas de PEAD/PA6 recicladas. Nesta membrana a frio, verifica-se que o pico a 26° aumenta, enquanto que aquele a 14° , praticamente é imperceptível.

A redução da intensidade do pico em todas as blendas indica que o aditivo e/ou compatibilizante contribuiu para redução do teor da fase cristalina, relativo ao plano

α_1 , plano perpendicular às ligações de hidrogênio no cristal da poliamida 6. Esse comportamento se mostrou mais evidente para a blenda com PEgAA e quase irrisório para a com EMA-GMA, a qual, no entanto, obteve um aumento de intensidade em 14° e uma diminuição em 17° . Alguns autores afirmam que se houver uma certa dispersão dos componentes na fase amorfa devido a compatibilização, é possível notar nos difratogramas uma diminuição na intensidade relativa das reflexões na PA6 e um aumento no halo amorfo (Campoy et al., 1995).

Segundo Jacques et al. (2002), o mecanismo de degradação por hidrólise prevalece na poliamida, mesmo para quantidades de água presentes muito pequenas. A quebra das cadeias leva a um rearranjo da estrutura cristalina. À medida que se aumenta o tempo de envelhecimento, associado também a altas temperaturas, a hidrólise é ainda mais favorecida com a quebra das cadeias de maior peso molecular. A diminuição do tamanho médio das cadeias favorece o rearranjo formando novas estruturas. Ressalta-se também que a hidrólise começa sempre pela parte amorfa e com grandes tempos de envelhecimento acaba afetando a estrutura cristalina.

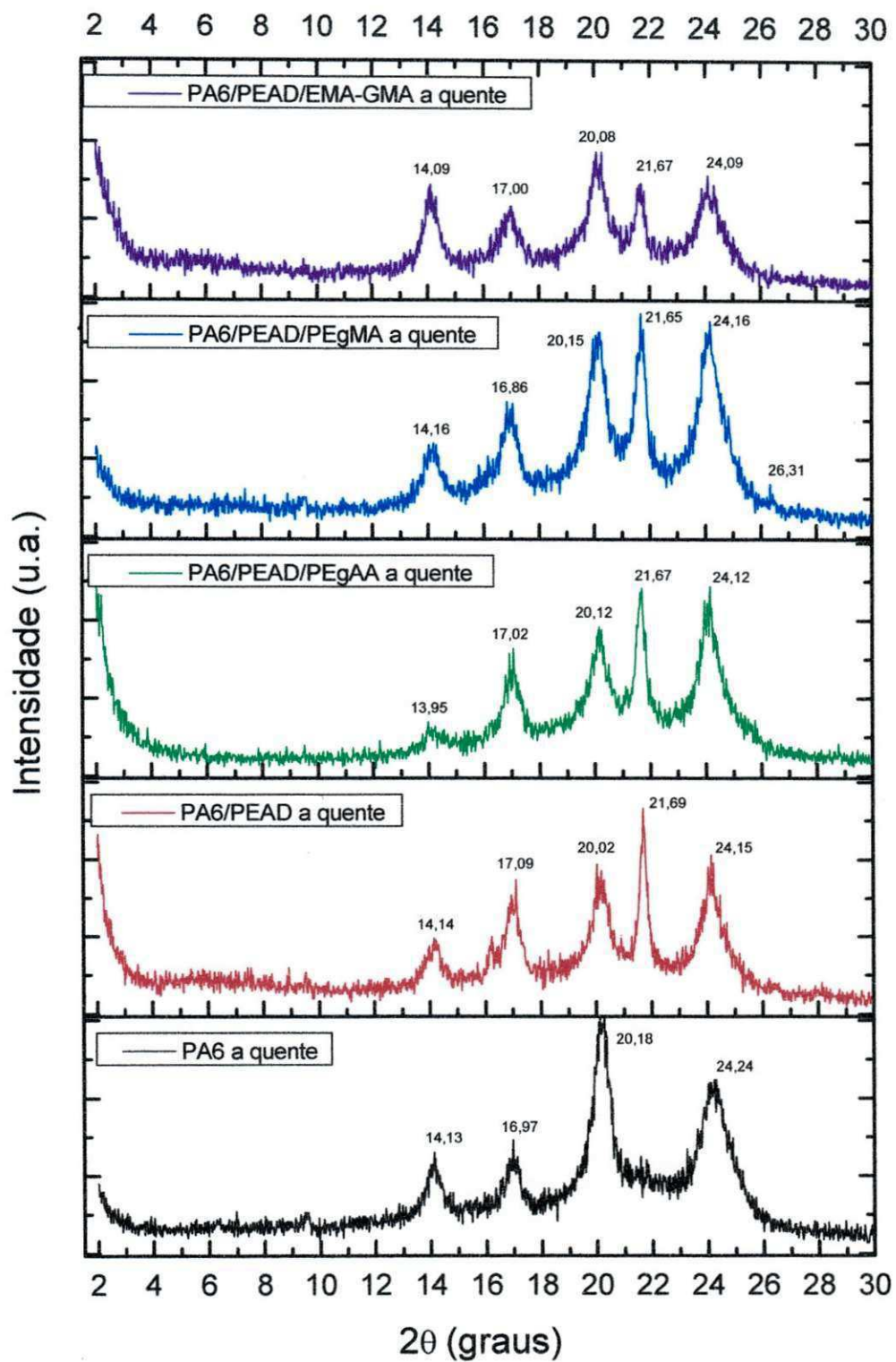


Figura 27. Difratoigramas das membranas obtidas a quente

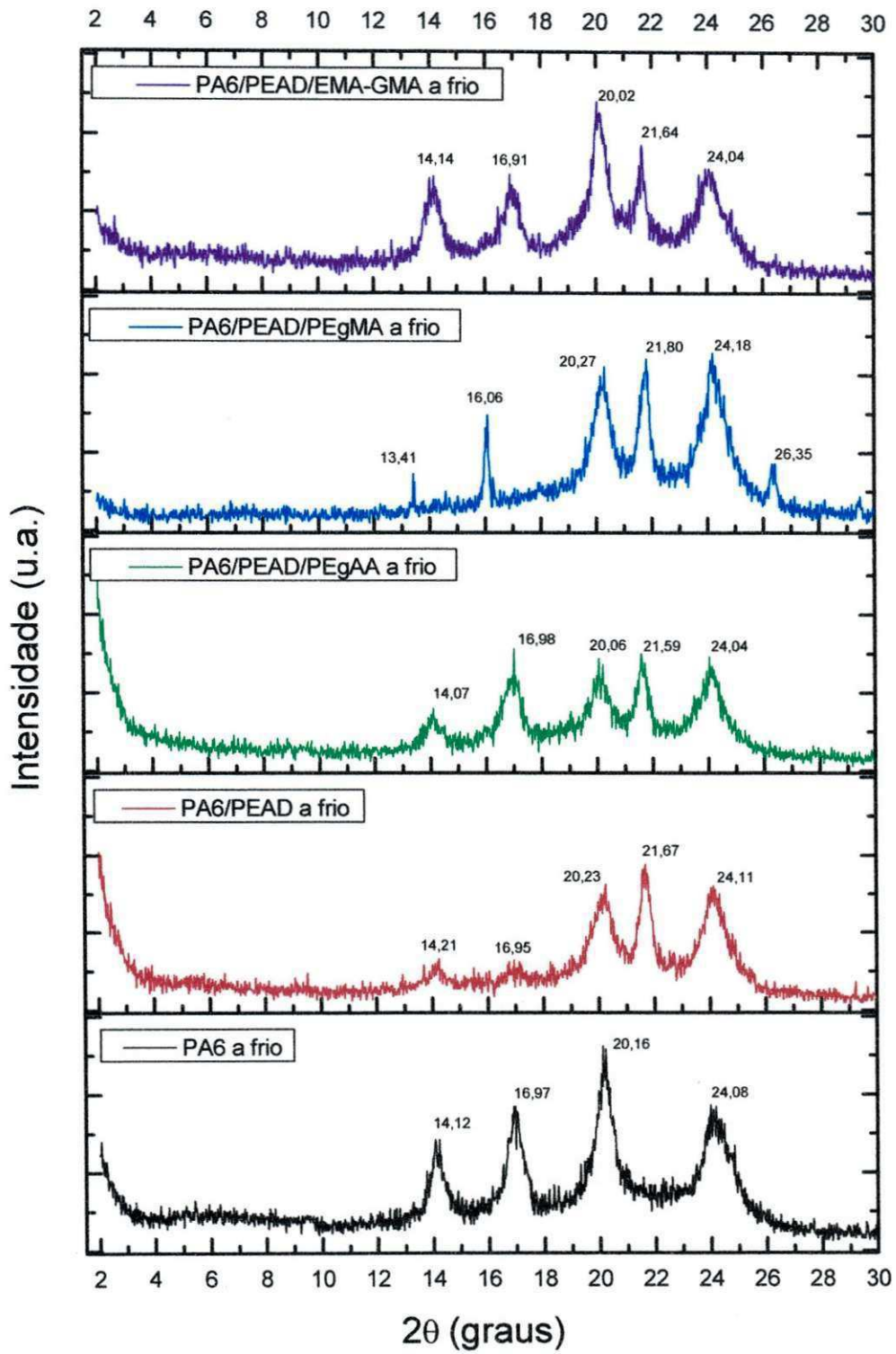


Figura 28. Difratoigramas das membranas obtidas a frio

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fotomicrografias de MEV foram obtidas para todas as membranas tanto as obtidas pelo método a quente quanto a frio, para avaliar as superfícies de topo e seção transversal. O estudo consistiu em verificar e comparar qualitativamente o tamanho, quantidade e distribuição dos poros.

5.4.1. Superfície de topo das membranas

As fotomicrografias de topo das membranas obtidas a frio e a quente da poliamida 6 (padrão comparativo) e das blendas binárias e ternárias estão apresentadas nas Figuras 29-38.

Analisando as imagens, pode-se verificar que as membranas obtidas a quente, em geral, apresentam uma superfície com menor quantidade e tamanho de poros, quando comparadas as membranas obtidas a frio.

Na análise de superfície de topo das membranas obtidas pelo método a frio em geral, é possível perceber, que normalmente apresentam poros maiores e distribuídos aleatoriamente, sendo que é perceptível uma rugosidade aparente na superfície das membranas de P2-F (Figura 31), P3-MA-F (Figura 35) e P3-EG-F (Figura 37).

Vê-se também que cada componente adicionado à poliamida 6 modificou a morfologia da membrana. No entanto, é notória a mudança na morfologia com a adição do PEAD nas blendas binárias (Figuras 31 e 32), percebendo-se grandes domínios na superfície que podem ser atribuídos a imiscibilidade na PA6 ou a própria insolubilidade do PEAD no ácido fórmico. Em alguns casos, observam-se pequenas partículas brancas, que podem indicar essa dificuldade de dissolução. Leite et al. (2009) atribuíram este comportamento as próprias limitações da técnica de espalhamento, em membranas de nanocompósitos, onde sugeriram que a presença de partículas dispersas da matriz polimérica estavam associadas a uma precipitação diferenciada na superfície da membrana ou a uma dissolução incompleta do polímero durante o preparo da solução.

Tendo em vista que o método de inversão de fases de precipitação por imersão gera membranas assimétricas, é possível indicar a partir das análises da superfície de topo, que as membranas obtidas neste trabalho tendem a uma morfologia do tipo

predominantemente porosa.

Segundo Lin et al (2002), a morfologia das membranas de poliamida é alterada em função da cristalinidade obtida no processo de inversão de fase dos filmes. A espessura da camada seletiva pode ser controlada alterando-se parâmetros no processo de obtenção das membranas, sejam eles temperatura da solução ou tempo de exposição. Já a permeabilidade está associada também a camada porosa, diretamente ligada à morfologia.

Como a superfície de topo destas membranas e sua espessura estão associadas à seletividade das mesmas, as membranas obtidas a quente tenderam a uma morfologia mais fechada (poros menores), e como o banho de precipitação fora imediato, o tempo de exposição à atmosfera foi mínimo, minimizando também a espessura dessa camada, conforme observado nas fotomicrografias da seção transversal, ilustradas nas Figuras 39 a 48. No Anexo B, pode-se ter uma idéia qualitativa da rugosidade dessas superfícies através de análises de MEV dessas membranas.

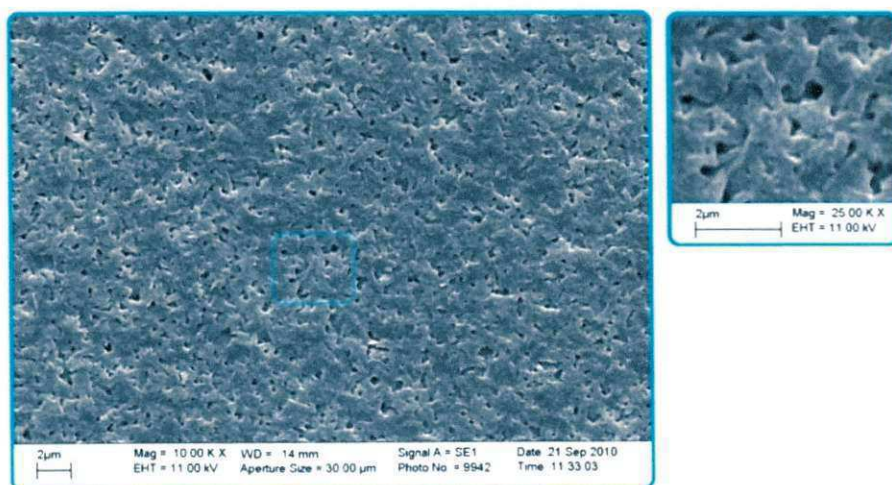


Figura 29. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P1-F (PA6 obtida a frio)



Figura 30. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P1-Q (PA6 obtida a quente)

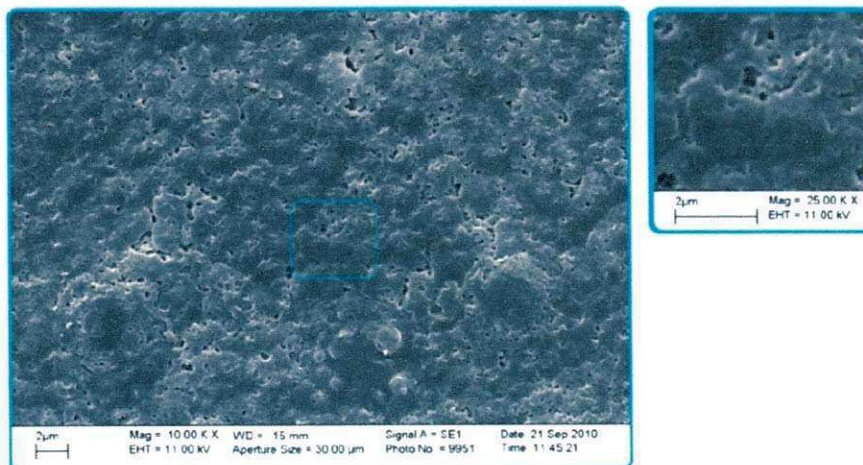


Figura 31. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P2-F (PA6/PEAD obtida a frio)

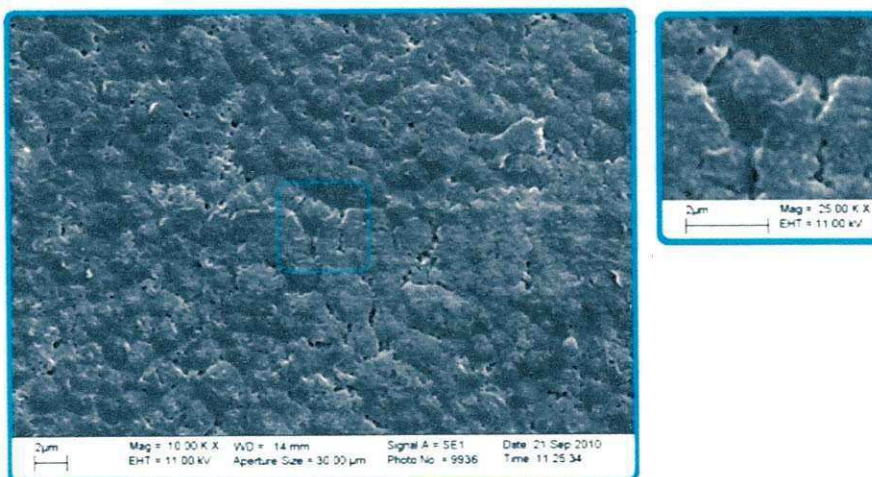


Figura 32. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P2-Q (PA6/PEAD obtida a quente)

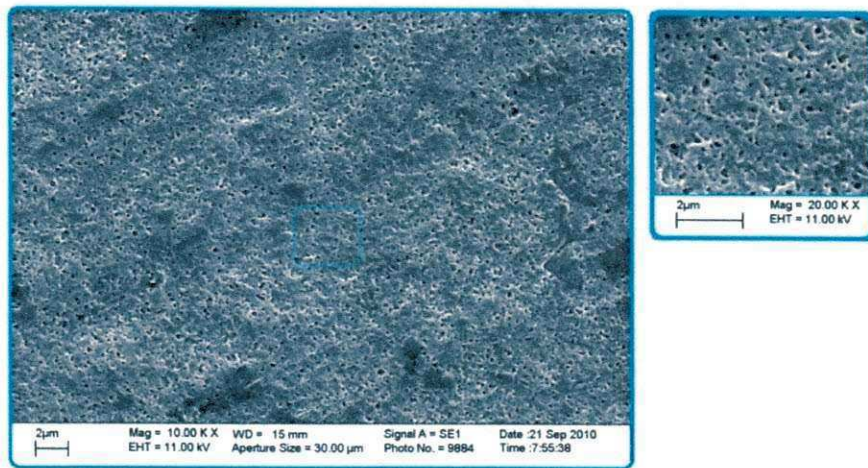


Figura 33. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-AA-F (PA6/PEAD/PEgAA obtida a frio)

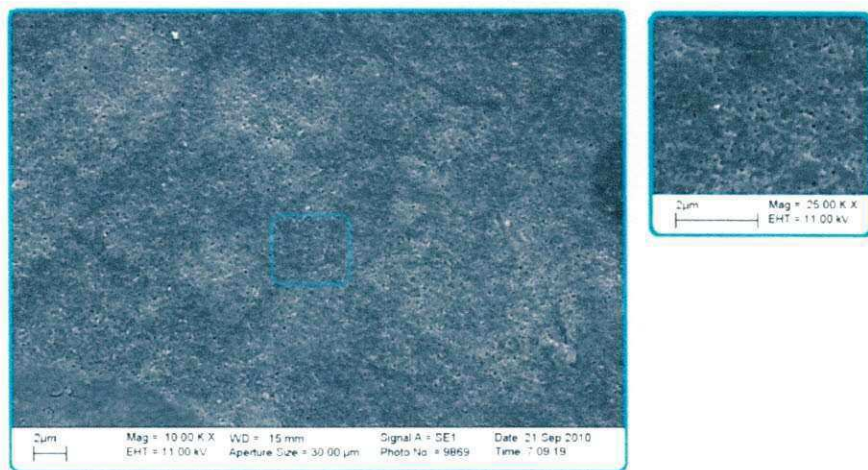


Figura 34. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-AA-Q (PA6/PEAD/PEgAA obtida a quente)

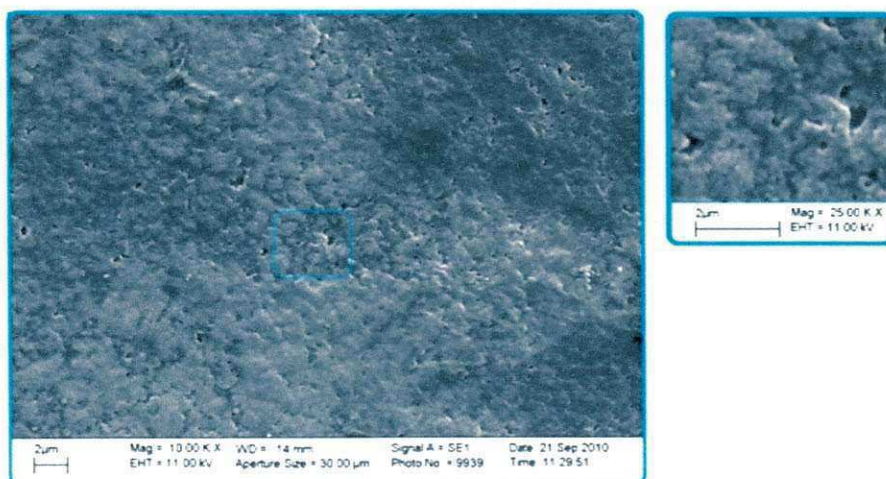


Figura 35. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-MA-F (PA6/PEAD/PEgMA obtida a frio)

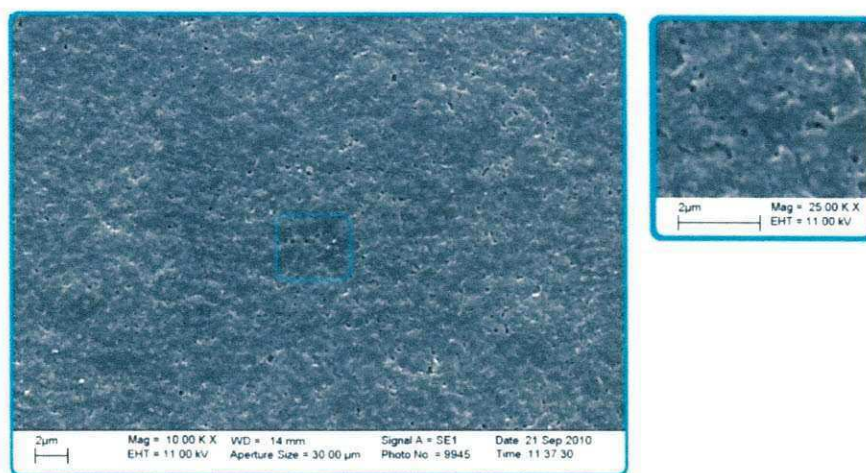


Figura 36. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-MA-Q (PA6/PEAD/PEgMA obtida a quente)

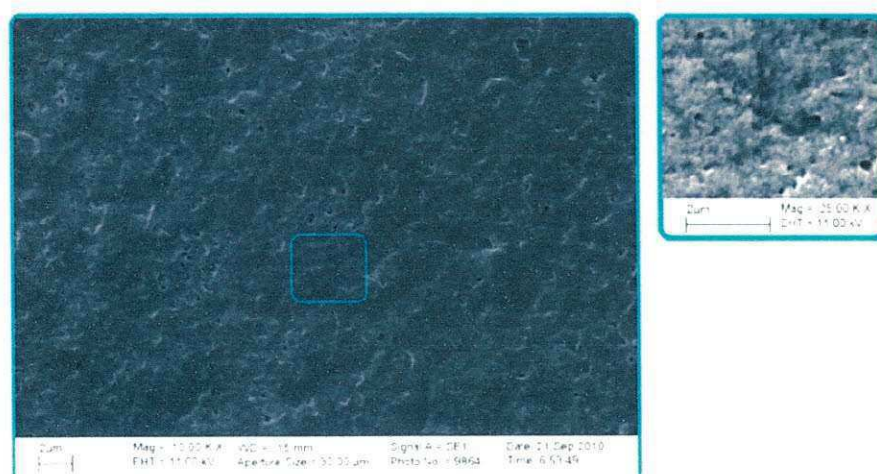


Figura 37. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-EG-F (PA6/PEAD/EMA-GMA obtida a frio)

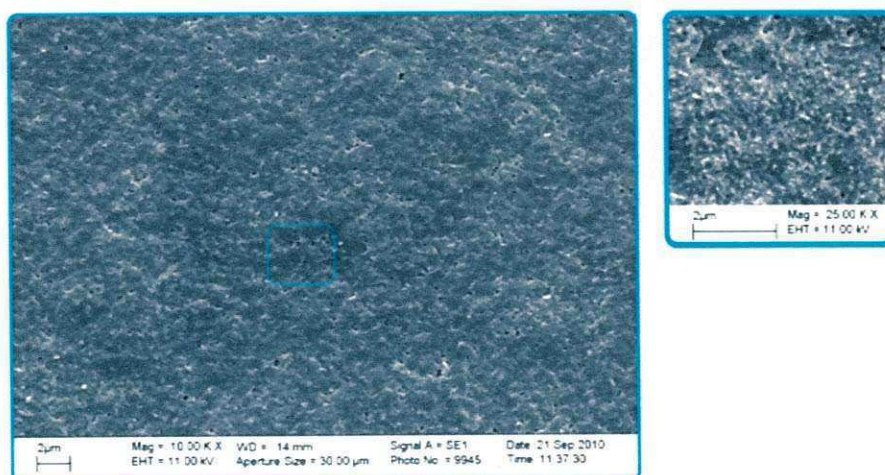


Figura 38. Fotomicrografias de MEV obtidas na superfície de topo da membrana P3-EG-Q (PA6/PEAD/EMA-GMA obtida a quente)

5.4.2. Seção transversal das membranas

Nas Figuras 39 a 48 são observadas as análises por MEV das seções transversais das membranas. Foi possível fazer ampliações de até 30.000 vezes para verificar a espessura e uma melhor avaliação da morfologia da seção transversal de todas as membranas.

Em membranas assimétricas, a seletividade associa-se à camada superficial (topo) e a permeabilidade à estrutura em si. Por isso, é fundamental uma análise da superfície transversal da membrana, pois assim se tem informações dos dois aspectos. No entanto, uma investigação mais profunda é necessária por meio de ensaios de fluxo.

As membranas de poliamida 6 pura, como as das Figuras 39 e 40, possuem morfologia assimétrica, semelhantes ao trabalho de Leite (2009) e Zeni et al.(2008) que também observaram poros com formato esférico, bem distribuídos e interconectados.

Em geral, as membranas não apresentaram uma pele filtrante delimitada. Percebe-se, no entanto, que os poros da camada superior são bem pequenos e até chegarem a base da membrana possuem porosidade maior, atribuindo-se assim a seletividade na superfície, é o que pode ser observado nas blendas ternárias obtidas a quente (Figuras 44, 46 e 48). Portanto, observam-se que as membranas obtidas a quente possuem uma camada seletiva mais refinada, com poros bem menores comparadas às obtidas a frio e possuem estruturas porosas completamente distintas entre si.

É notória também que as membranas obtidas pelo método a frio possuem uma tendência de uma pele filtrante mais fina. Isso se deve à temperatura de banho, como da placa e do bastão de espalhamento ser próxima à da solução polimérica, o que não ocorre para as obtidas a quente, onde o banho se encontra numa temperatura inferior à etapa de espalhamento.

Petrus (1997) estudou a influência da temperatura no banho de coagulação e concluiu que a temperaturas mais altas, a coagulação do filme polimérico ocorre mais rapidamente e, com a formação da pele filtrante, a difusão do solvente para o banho de coagulação e do não solvente para o interior do filme é controlada. Assim, como a coagulação das subcamadas é mais lenta, é favorecida a formação de regiões mais esponjosas em detrimento das grandes cavidades. Os fluxos para água

foram discretamente reduzidos com o aumento da temperatura do banho. Portanto, temperaturas mais baixas tendem a aumentar a permeabilidade e reduzir a taxa de retenção das membranas.

Portanto, como a variação de temperatura nas membranas obtidas a quente com o banho é maior que as obtidas a frio, ou seja, há um choque térmico maior, a coagulação também é mais lenta, portanto, assim como Petrus (1997), regiões mais esponjosas foram favorecidas na morfologia dessas membranas.

A variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura e a formação de uma camada filtrante são características de membranas assimétricas. Os poros de forma esférica estão uniformemente distribuídos. Esse tipo de morfologia também foi observado por Duarte et al. (2008) em adicionar poli(vinil pirrolidona) em membranas de poliamida 6,6.

Nas Figuras 43 e 44 tem-se as fotomicrografias obtidas por MEV das membranas de PA6/PEAD/PEgAA, onde se evidenciam poros esféricos e distribuídos ao longo da membrana. Com a ampliação na camada porosa é possível verificar que existem poros bem menores ao longo de toda estrutura dos três sistemas ternários. No entanto, os mais perceptíveis são os da blenda PA6/PEAD/PEgAA.

Nas Figura 45 e 46, tem-se as fotomicrografias obtidas por MEV das membranas de PA6/PEAD/PEgMA, onde se evidenciam poros não tão bem definidos como a blenda com PEgAA (Figura 43), mas com boa distribuição e morfologia esponjosa. Esse aspecto esponjoso também pode ser verificado nas blenda ternária obtida a quente de PEgAA (Figura 44).

As membranas de PA6/PEAD/EMA-GMA, não apresentaram definição de poros para as membranas obtidas a frio (Figura 47), enquanto as obtidas a quente (Figura 48), apresentaram estrutura tipo coral.

Segundo Borges et al. (1993), em um sistema de polieterimida com PVP (poli(vinilpirrolidona)), a adição de PVP altamente hidrofílico, mesmo em quantidades muito pequenas altera a morfologia da membrana de forma que a região esponjosa é inibida, sendo restrita apenas ao interior das paredes nas grandes cavidades, que está sempre associada à taxa de precipitação do polímero na superfície filtrante, que está em contato direto com o banho de coagulação. Portanto, a adição de PVP torna o processo de separação de fases instantâneo, com velocidade de precipitação (coagulação) menor se comparado sem o aditivo. Logo, o PVP retardou a

solidificação da superfície da membrana e permitiu que grande quantidade de água penetrasse o filme polimérico, gerando grandes cavidades.

Segundo Strathman, citado por Shih et al. (1990), existe uma correlação entre a estrutura da membrana e a taxa de precipitação dos polímeros. Em geral, sistemas com rápida separação de fases, tendem a formar estruturas com grandes cavidades (*macrovoids*), enquanto sistemas com separação de fases mais lenta tendem a formar estruturas do tipo esponjosa.

Portanto, tanto a inserção do PEAD, aditivo hidrofóbico e altamente cristalino, como também o método a quente, contribuíram para uma separação de fases mais lenta e controlada, favorecendo uma estrutura, nestes casos, do tipo esponjosa.

Petrus et al. (1998), também observaram estruturas esponjosas com pequena camada filtrante em membranas de blendas de PVDF/PMMA. Por imersão-precipitação, verificaram que embora a maior resistência ao fluxo de massa esteja na pele filtrante, uma estrutura mais aberta da subcamada, como a obtida neste trabalho, deve ser considerada por oferecer uma menor resistência a este fluxo, quando as membranas são utilizadas nos processos de separação.

A análise da estrutura porosa é tão determinante em membranas assimétricas quanto a análise da superfície de topo, tendo em vista que ela é a responsável pela produtividade da membrana. Portanto, para uma membrana possuir um bom desempenho, é fundamental que a mesma possua boa permeabilidade e mínima resistência ao fluxo permeado, a pressões adequadas.

Assim, para todas as composições é possível verificar que a presença de PEAD e de PEAD/compatibilizantes alterou significativamente a morfologia, a distribuição e a uniformidade dos poros. Isto permite estudos referentes a escolha do método, se “a quente” ou “a frio” e composições das blendas adequadas que contribuam para aplicações específicas em processos de separação.

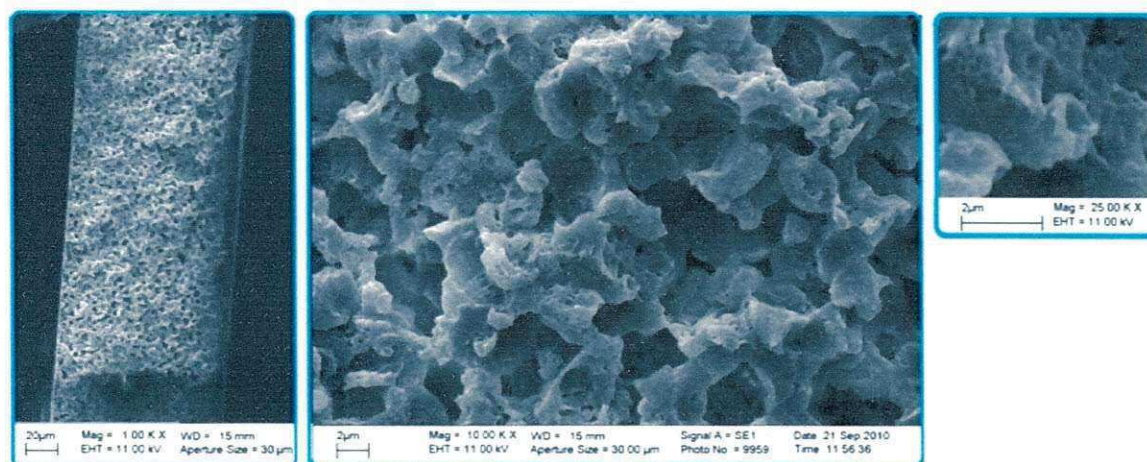


Figura 39. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P1-F (PA6 obtida a frio)

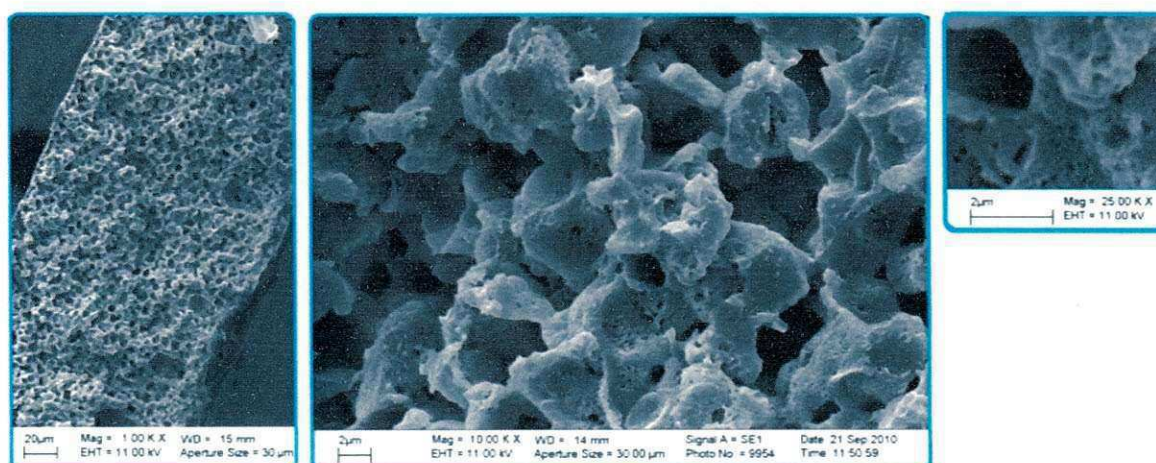


Figura 40. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P1-Q (PA6 obtida a quente)

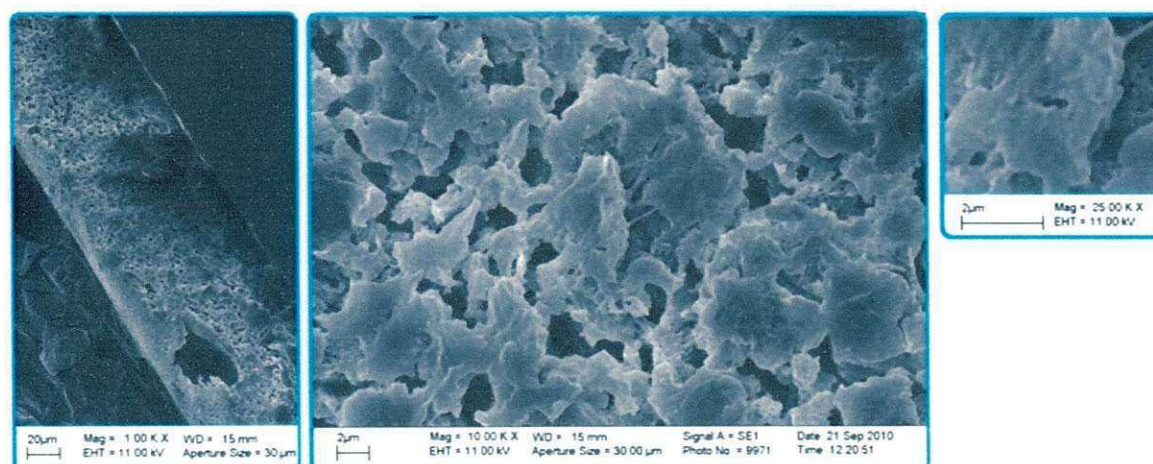


Figura 41. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P2-F (PA6/PEAD obtida a frio)

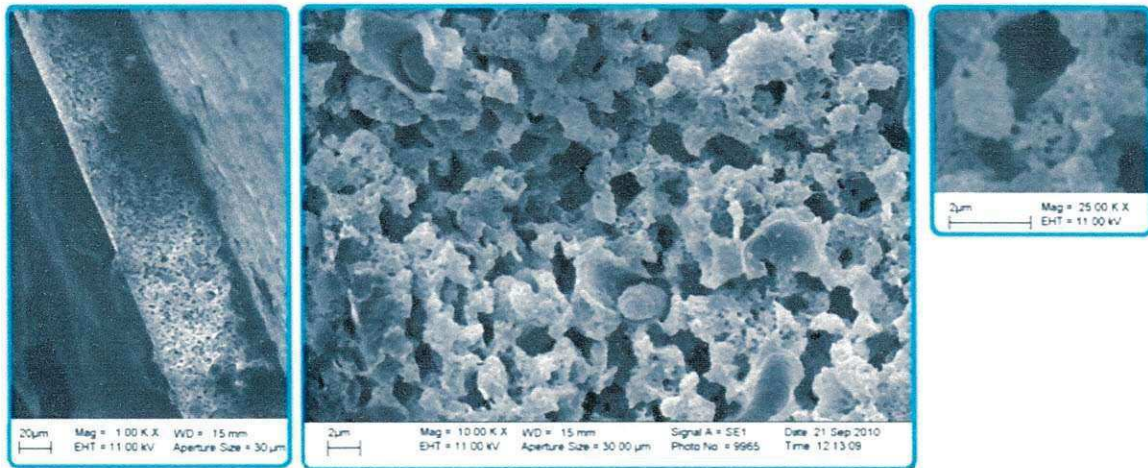


Figura 42. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P2-Q (PA6/PEAD obtida a quente)

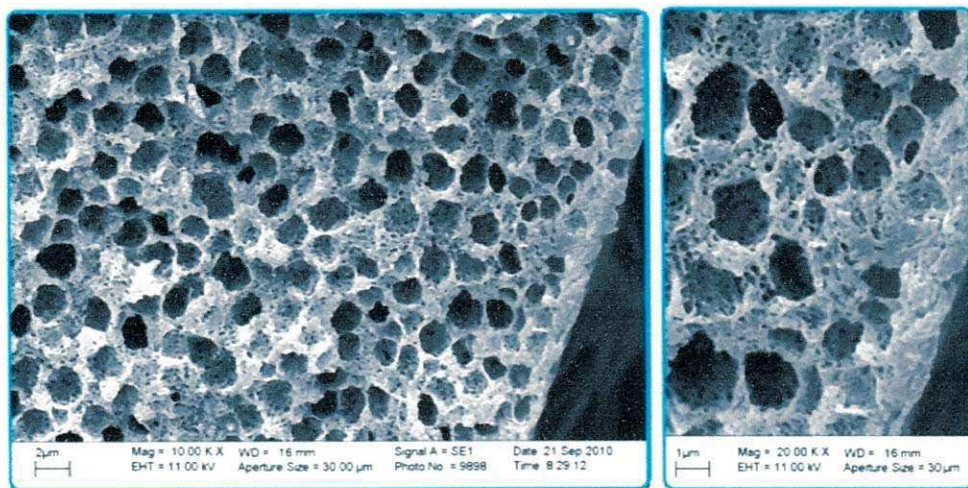


Figura 43. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-AA-F (PA6/PEAD/PEgAA obtida a frio)

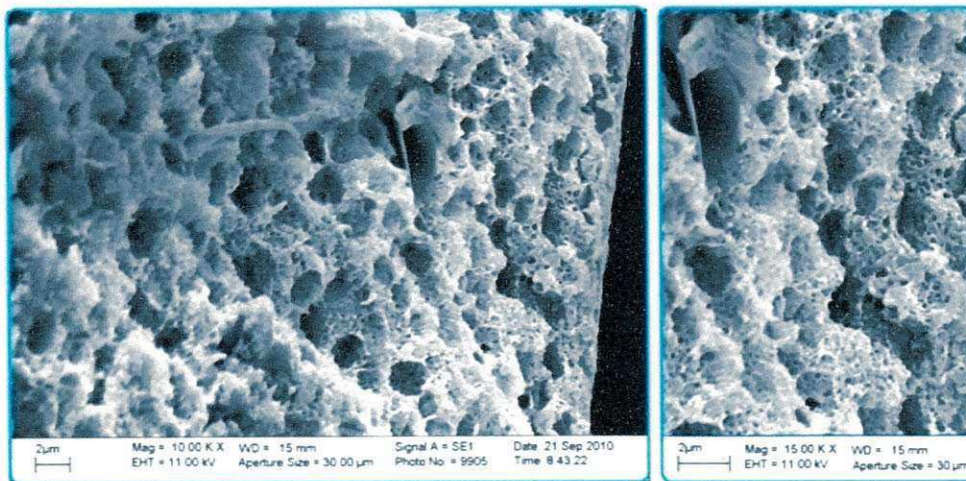


Figura 44. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-AA-Q (PA6/PEAD/PEgAA obtida a quente)

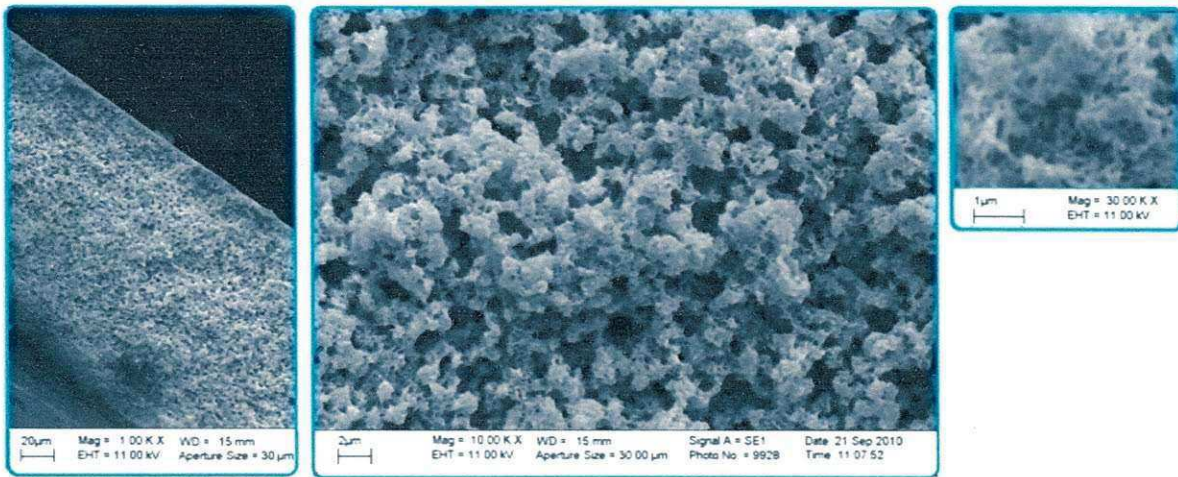


Figura 45. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-MA-F (PA6/PEAD/PEgMA obtida a frio)

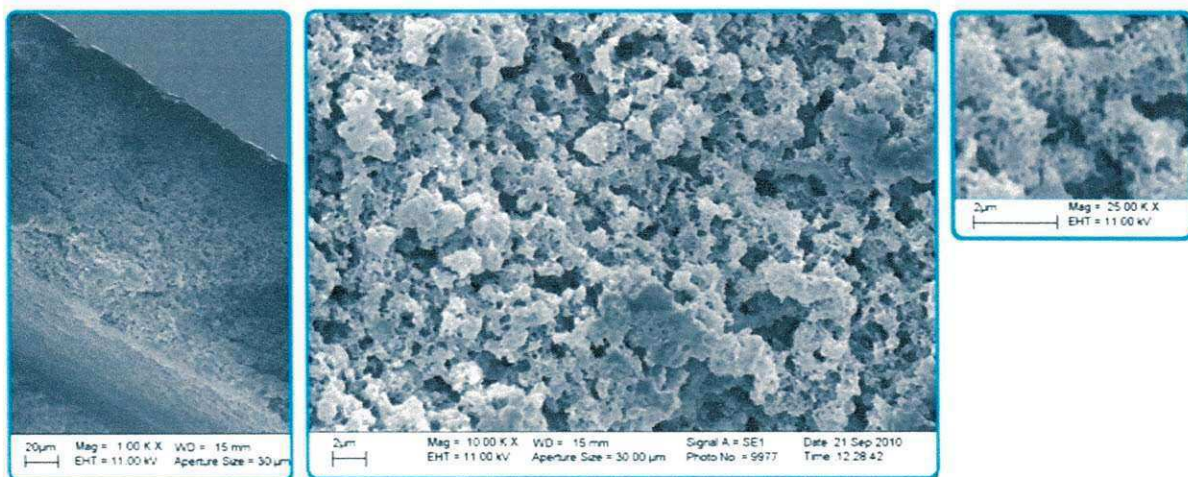


Figura 46. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-MA-Q (PA6/PEAD/PEgMA obtida a quente)

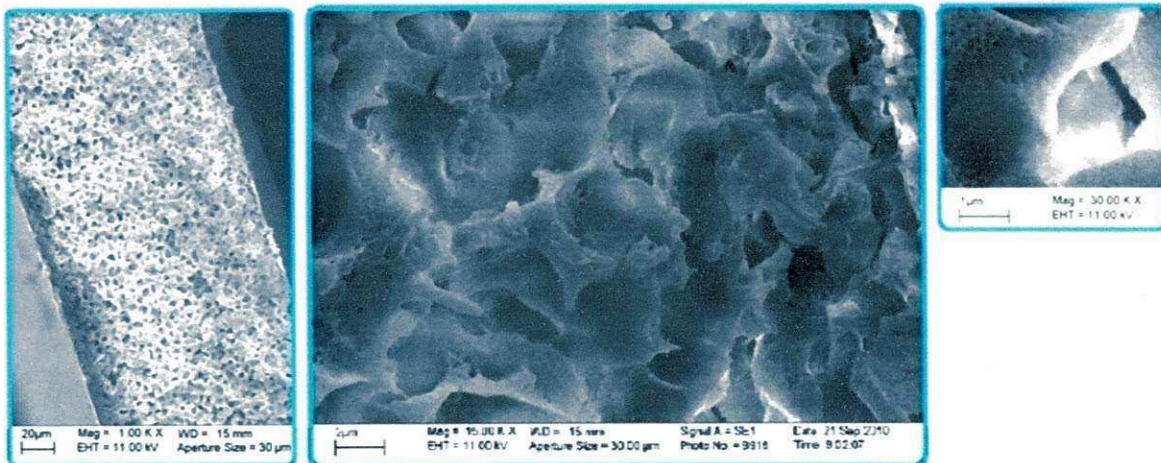


Figura 47. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-EG-F (PA6/PEAD/EMA-GMA obtida a frio)

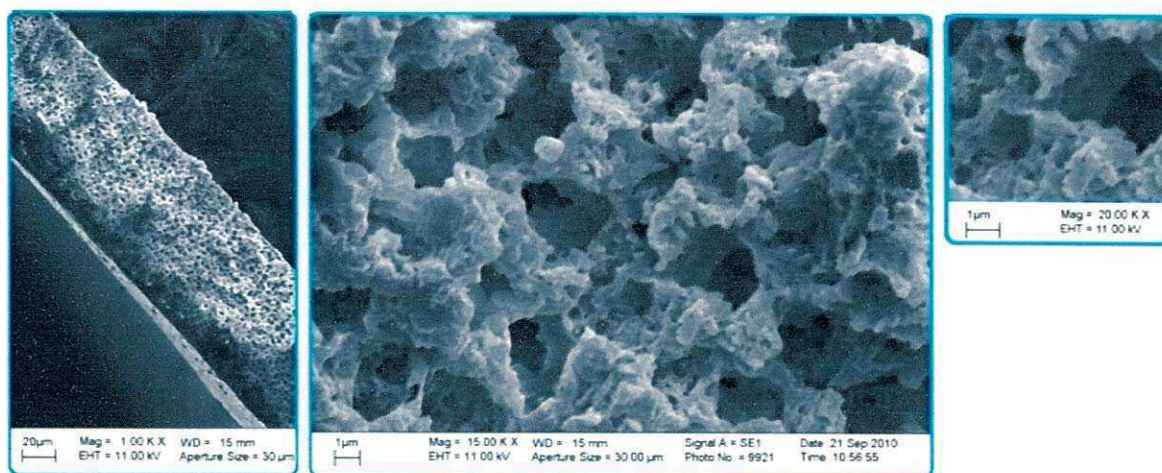


Figura 48. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana P3-EG-Q (PA6/PEAD/EMA-GMA obtida a quente)

5.5. Permeabilidade a Água

As Figuras 49 a 53 ilustram o fluxo permeado de água referente à cada composição. Nas membranas estudadas verifica-se que o fluxo é proporcional à pressão. As membranas obtidas a frio tenderam a ter um fluxo maior que as obtidas a quente, para mesmas pressões. O tamanho de poros inferiores e uma superfície mais refinada apresentados pelas membranas obtidas a quente, em comparação as obtidas a frio, podem ter contribuído para esse comportamento. O mesmo não ocorreu para as blendas com PEGAA e PEGMA, provavelmente pela morfologia esponjosa apresentada.

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 ou a compactação mecânica da membrana devido à pressão aplicada.

Com o aumento da pressão percebe-se o aumento do fluxo, mas um decaimento mais acentuado devido à compactação da membrana. Embora não haja proporcionalidade direta, maiores pressões se traduzem em maiores fluxos. No entanto, observa-se que para maiores pressões é maior o tempo necessário para estabilização do fluxo. Segundo Iritani et al. (1995), maiores pressões, além do efeito de compressão mecânica (compactação) sobre a membrana retardam a

estabilização do fluxo. Logo, é necessário avaliar o desempenho da membrana em água e verificar o fluxo desejado, para a pressão adequada.

Nas Figuras 54 a 57, as membranas são comparadas entre si em pressões fixas (1 e 2Kgf/cm²). A pressão de até 2Kgf/cm² é característica de processos de microfiltração.

Nas membranas obtidas a frio, para as duas pressões estudadas, as membranas obtidas de blendas tiveram um fluxo maior que a de poliamida pura, exceção para o sistema PA6/PEAD/PEgAA, que obteve um fluxo bem menor, provavelmente relacionado a não interconectividade dos poros. Já a blenda com EMA-GMA apresentou maior fluxo.

Nas membranas obtidas a quente, para ambas as pressões, verifica-se novamente que o fluxo permeado das membranas obtidas de blendas é maior que para a poliamida pura, exceção mais uma vez para o sistema com PEgAA, que embora possua uma morfologia mais esponjosa, ainda não foi suficiente para gerar uma conectividade satisfatória. Das membranas obtidas através deste método, a com PEgMA apresentou maior fluxo, provavelmente devido à sua morfologia predominantemente esponjosa.

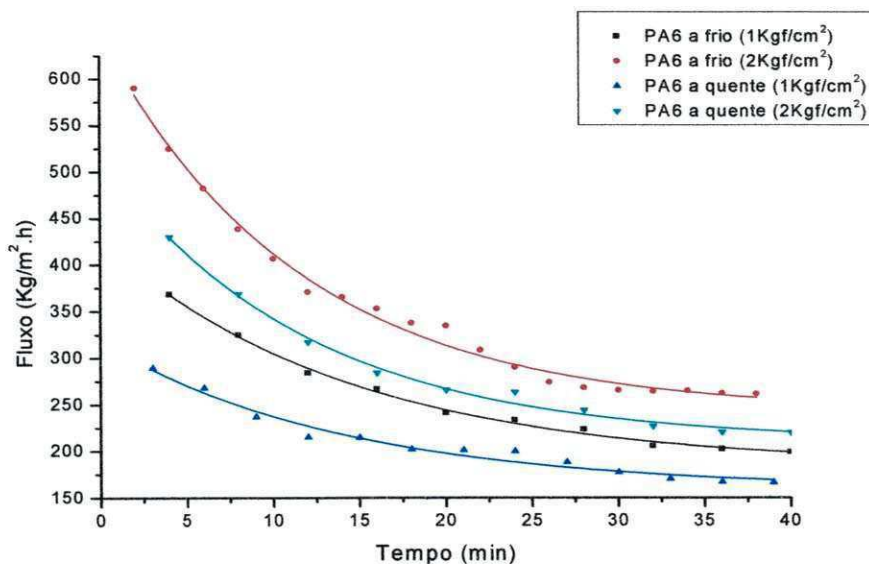


Figura 49. Permeabilidade em água para as membranas de PA6 obtidas a quente e a frio.

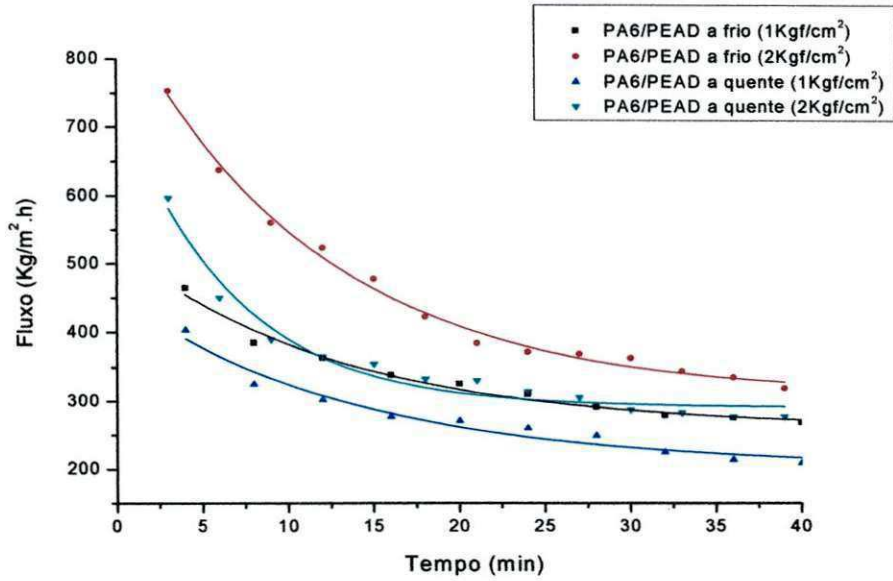


Figura 50. Permeabilidade em água para as membranas de PA6/PEAD obtidas a quente e a frio.

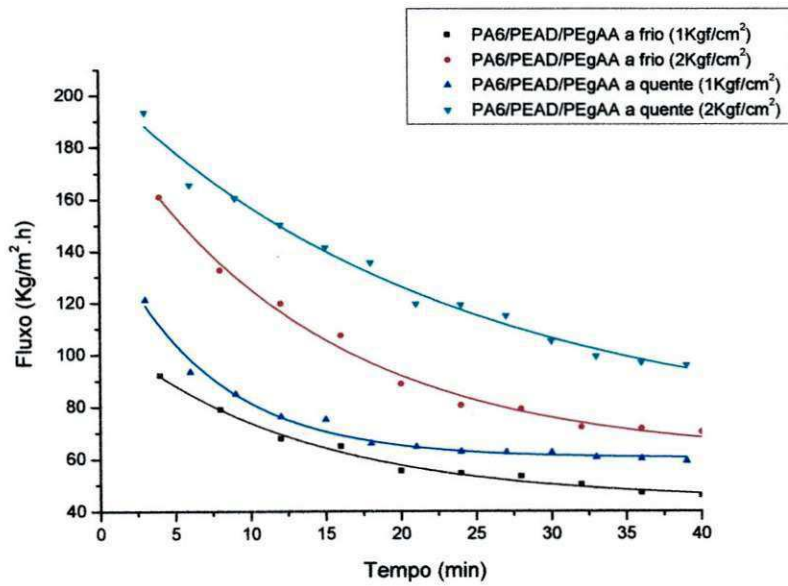


Figura 51. Permeabilidade em água para as membranas de PA6/PEAD/PEgAA obtidas a quente e a frio.

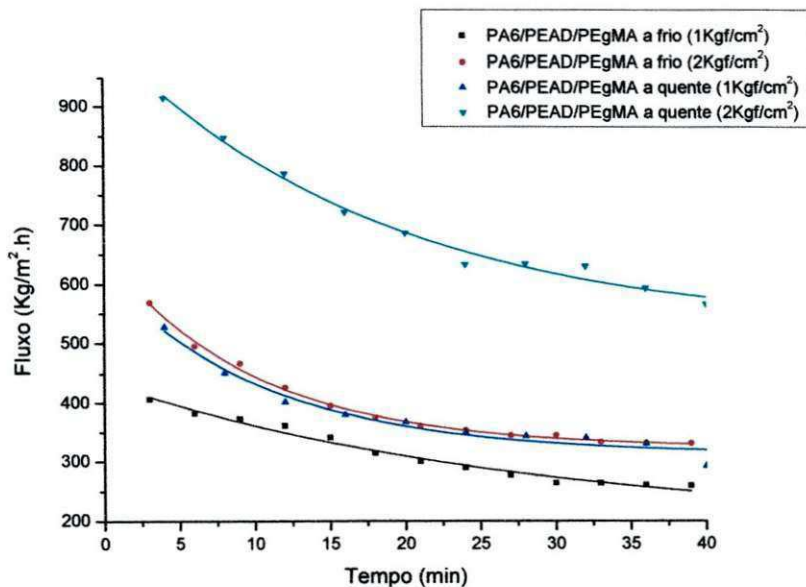


Figura 52. Permeabilidade em água para as membranas de PA6/PEAD/PEgMA obtidas a quente e a frio.

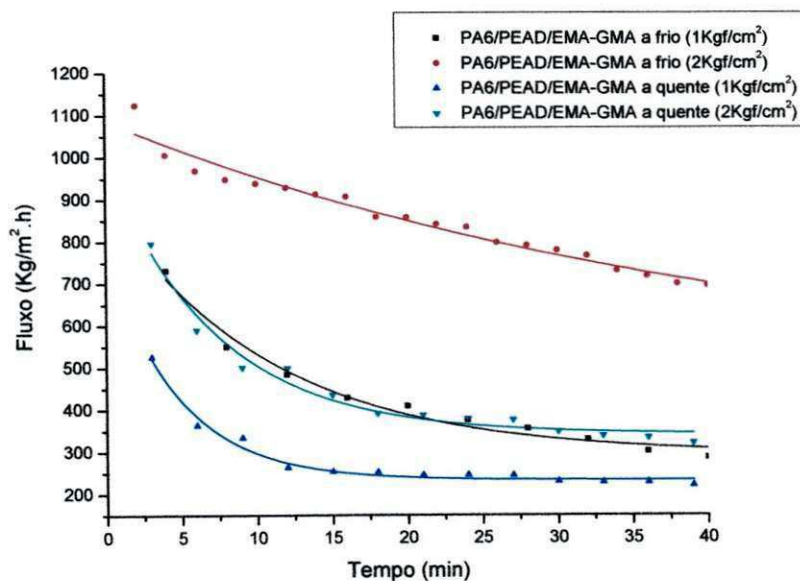


Figura 53. Permeabilidade em água para as membranas de PA6/PEAD/EMA-GMA obtidas a quente e a frio.

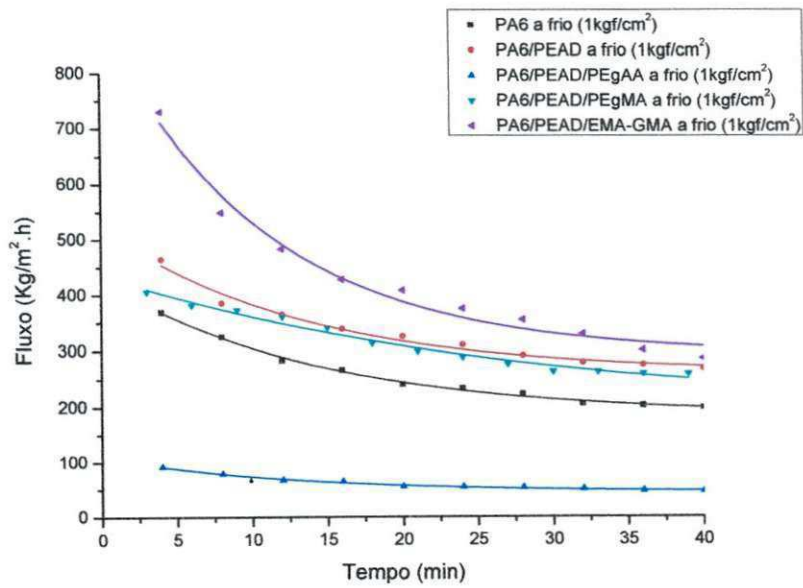


Figura 54. Permeabilidade em água para as membranas obtidas a frio (1kgf/cm²)

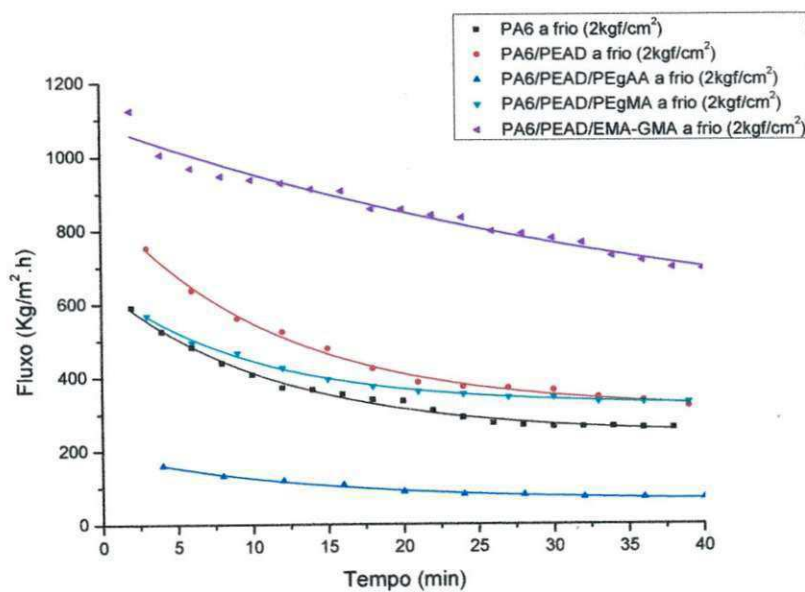


Figura 55. Permeabilidade em água para as membranas obtidas a frio (2kgf/cm²)

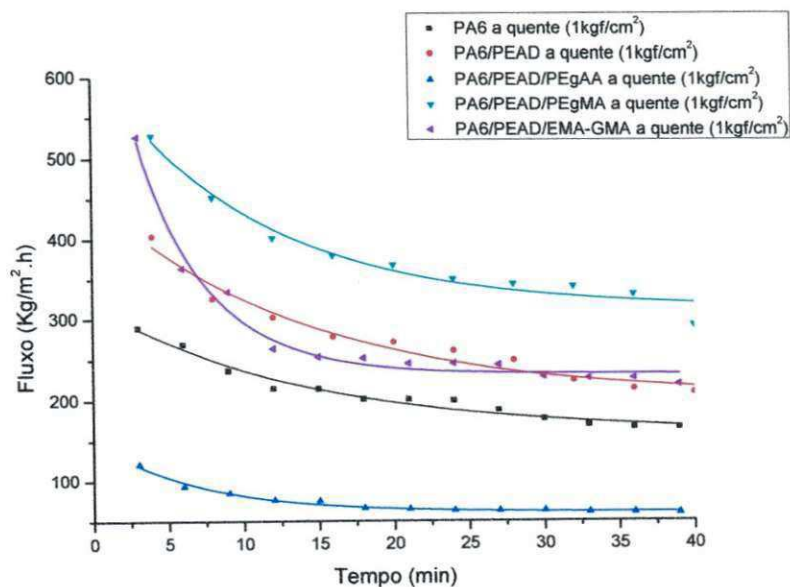


Figura 56. Permeabilidade em água para as membranas obtidas a quente (1kgf/cm²)

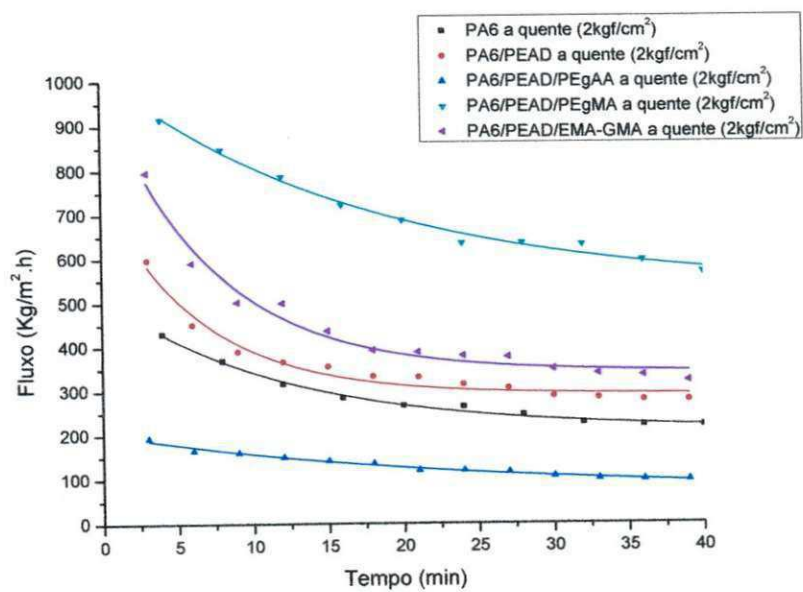


Figura 57. Permeabilidade em água para as membranas obtidas a quente (2kgf/cm²)

6. CONCLUSÕES

Os resultados de reometria de torque indicaram estabilidade dos componentes da blenda nas condições de processamento e uma reatividade entre os três compatibilizantes (PEgAA, PEgMA e EMA-GMA) e a PA6, sendo que o PEgAA apresentou torque mais elevado, indicativo de maior reatividade entre os grupos funcionais presentes. Entretanto, foi observada uma redução no torque devido à degradação da PA6 e/ou do copolímero formado *in situ*.

Membranas microporosas assimétricas foram obtidas a partir de blendas binárias e ternárias de PA6/PEAD/compatibilizantes. As membranas obtidas a quente, em geral, apresentaram uma superfície com menor quantidade e tamanho de poros e, as membranas não apresentaram uma camada filtrante delimitada. Em ambos os métodos, a quente a frio, as membranas apresentaram estruturas porosas distintas entre si.

As membranas de PA6/PEAD/PEgAA apresentaram poros esféricos e bem distribuídos ao longo das mesmas. Com a ampliação na camada porosa foi possível verificar que existem poros bem menores ao longo de toda estrutura dos três sistemas ternários, no entanto, mais perceptíveis da blenda PA6/PEAD/PEgAA.

As membranas de PA6/PEAD/PEgMA apresentaram poros com formato não definidos, mas com boa distribuição e morfologia esponjosa. Esse aspecto esponjoso também pode ser observado nas blendas ternárias obtidas a quente.

As membranas de PA6/PEAD/EMA-GMA, não apresentaram definição de poros para as membranas obtidas a frio, enquanto as obtidas a quente, apresentaram estrutura tipo coral.

As membranas obtidas das blendas tenderam a possuir maior fluxo permeado comparadas a de poliamida pura. Exceção para o sistema com PEgAA, o qual provavelmente não possui poros interconectados.

O fluxo permeado foi proporcional à pressão aplicada, até 2Kgf/cm^2 , pressão esta característica de processos de microfiltração. As membranas obtidas a frio apresentaram um fluxo permeado maior que as obtidas a quente. Dentre as obtidas a frio a que apresentou maior fluxo permeado foi a com EMA-GMA e, dentre as obtidas a quente, a com PEgMA. Ambas devido a sua estrutura morfológica.

Portanto, para todas as composições foi possível verificar que tanto a presença de PEAD como de PEAD/compatibilizantes alteraram significativamente a morfologia, a distribuição, uniformidade dos poros e fluxo permeado. Essas características também foram influenciadas pelas condições de temperatura utilizadas no espalhamento.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Estudar outros percentuais de composição para as blendas.
- Avaliar a adição de outros tipos de poliolefinas na poliamida 6.
- Obter membranas através de outros métodos de preparação e com geometrias diferentes.
- Investigar a influência de outros parâmetros na obtenção das membranas, a exemplo de tempo de exposição ao ar e composição do banho.
- Utilizar outras técnicas de caracterização que complementem o estudo para blendas e membranas, tais como: Termogravimetria, DSC, Microscopia de Força Atômica (MFA), porosimetria por intrusão de mercúrio, etc.
- Avaliar a seletividade da membrana a partir de suspensões água/partículas.
- Operar o sistema de filtração em modo contínuo e em escala maior.
- Testar as membranas produzidas em outros processos de separação.
- Realizar um tratamento estatístico com o intuito de facilitar a interpretação e remover os resultados incoerentes obtidos pelas membranas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANO, C., TRUJILLO, J., CABALLERO, A., BRITO, O. Application of different kinetic models for determining thermal stability of PA 66/HDPE blends. **Polymer Bulletin**. v.45, p.531–538, 2001.

AMADO, F.D.R., GONDRAN, E., FERREIRA, J.Z., RODRIGUES, M.A.S., FERREIRA, C.A. Synthesis and characterization of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electrodialysis. **Journal of Membrane Science**. v.234, p. 139-145, 2004.

ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. São Paulo. 1ª Ed. Artliber Editora, 2010, 35-47pp.

AGRAWAL, P. **Influência do tipo de polietileno e de compatibilizantes no desempenho de blendas de poliamida 6/ polietileno**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. Reometria de Torque, Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas Compatibilizadas de PA6/PEAD. **Polímeros**. v.18, p.152-157, 2008.

AGRAWAL, P., RODRIGUES, A. W. B., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. **Blendas de PA6/PE: Avaliação da Reatividade de Diferentes Compatibilizantes com a PA6 por Reometria de Torque**. REMAP - Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v.4.3, p.01-10, 2009.

ARAÚJO, R. G. **Análise das Propriedades Micro e Macroscópicas de Blendas de Poliamida 4,6/Poliamida 6**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina.

ARAÚJO, R., VALIM, R., SPINACÉ, M. S., DE PAOLI, M. A. Processamento das blendas de polietileno de alta densidade reciclado e poliamida 6 em extrusoras mono e dupla-rosca, IN: 29ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, **Anais...**, Águas de Lindóia-SP, 2006. p. 1-2

ARMAT, R. & MOET, A. Morphological origin of toughness in polyethylene-nylon 6 blends. **Polymer**. v.34, p.977-985, 1993.

BASSANI, A., HAGE JR., E., PERSAN, L. A., MACHADO, A. V., COVAS, J.A. Evolução da morfologia de fases de blendas PA6/AES em extrusora de dupla rosca e moldagem por injeção. **Polímeros**. v.15, p.176-185, 2005.

BAKER, R. W.; CUSSLER, E. L; EYKAMP, W.; KOROS, W. J.; RILEY, R. L & STRATHMANN, H. **Membrane separation systems. Recent development and future directions**. New Jersey. Noyes Data Co.1991.

BARRA, G. M. O., ROEDER, J., SOLDI, V., PIRES, A., AGNELLI, J.A.M. Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante. **Polímeros**. v. 13, n. 2, p. 94-101, 2003.

BASSETTI, F.J. **Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas**. 2002. 192f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BORGES, C.P., NOBREGA, R., HABERT, A .C. Fibras ocas de polieterimida utilizando polivinilpirrolidona como aditivo à solução polimérica. Caracterização por ESCA e análise elementar, In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, **Anais...** São Paulo-SP, 1993. p.467-471.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; PETIT-BON, P. Pore size and pore-size distribution in microfiltration membranes. **Separation Science and Technology**, v.26, n.10/11, p.1315-1327, 1991.

BRIOUDE, M. M., GUIMARÃES, D. H., FIÚZA, R. P., PRADO, L. A. S. A., BOAVENTURA, J. S., JOSÉ, N. M. Misturas poliméricas poliéster/poliamida utilizadas para dessalinização, In: 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, **Anais**, Porto de Galinhas-PE, 2008.

CALLISTER Jr, W.D., **Materials Science and Engineering - An Introduction, Third Edition**, New York. Jonh Willey & sons, 1994.

CAMPOY, I., ARRIBAS, J. M., ZAPORTA, M. A. M., MARCO, C., GÓMEZ, M. A., FATOU, J. G. Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends. **European Polymer Journal**. v. 31, p. 475-480, 1995.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo. Artliber Editora. 1ª Ed. 2002. 405-417pp.

CARVALHO, R. B., BORGES, C. P., NÓBREGA, R. Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. **Polímeros**, v. 11, n. 2, p.65-75, 2001.

CHENG, L. P.; LIN, D. J.; YANG, K. C., Formation of micainterminated-Nylon 6 nanocomposite membranes by phase inversion method. **Journal of Membrane Science**. EUA, v. 172, n.1, p. 157-166, 2000.

CHIU, F.C., LAI, S.M., CHEN,Y.L., LEE,T.H., Investigation on the polyamide 6/nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. **Polymer**, v.46, p.11600-11609, 2005.

CHOUHDURY, A., MUKHERJEE, M., ADHIKARIB, B., Recycling of polyethylene/nylon 6 based waste oil pouches using compatibilizer, **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 13, p. 233-241, 2006.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C. , Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações, **Polímeros**, v.13, n. 1, p.1-13, 2003.

DAGLI, S. S., XANTHOS, M., BIESENBERGER, J. A., Kinetic studies and process analysis of reactive compatibilization of nylon 6/polypropylene blends, **Polymer Engineering and Science**, v.34, p.1720-1730, 1994.

DALPONTE, A., POLETTO, P., ANDRADE, M. Z, Preparação de Membranas de Poliamida 6 Utilizando Diferentes Solventes (Ácido Acético e Ácido Fórmico), In: XVIII ENCONTRO DE PESQUISADORES DA USC, **Anais**, Caxias do Sul, v.1, 2010.

DUARTE, J.; SOARES, T. P.; POLETTO, P.; ZENI, M. Síntese e Caracterização de Membranas de Poliamida66 com Adição de Poli (Vinil Pirrolidona), In: 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, **Anais**, Porto de Galinhas – PE, 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**. EUA, v.280, n.77, p.659-665, 2006.

FILIPPI, S., YORDANOV,H., MINKOVA, L., POLACCO, G., TALARICO, M. Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.289, p.512–523, 2004.

GONZÁLEZ-NUÑEZ, R., PADILLA, H., KEE, D. D., FAVIS, B. D. Barrier properties of polyamide-6/high density polyethylene blends, **Polymer Bulletin**, v.46, p. 323–330, 2001.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 1a ed. 2006.

JACQUES, B., WERTH, I., THOMINETTI, F., VERDU, J., Hydrolytic ageing of polyamide 11: Hydrolysis kinetics in water, **Polymer**, v.43, p.6839-6851, 2002.

JIANG, C., FILIPPI, S., MAGAGNINI, P., Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: Maleic anhydride grafted polyethylenes, **Polymer**, v.44, p.2411-2422, 2003.

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.

KELAR K., JURKOWSKI, B. Preparation of functionalized low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6, **Polymer**, v.41, p.1055-1062, 2000.

KIM, B. K., PARK, S. Y., PARK, S. J., Morphological, thermal and rheological properties of blends: Polyethylene/Nylon 6, Polyethylene/Nylon 6/(maleic anhydride grafted polyethylene) (gPE) and gPE/Nylon 6, **European Polymer Journal**, v.27, p.349-354, 1991.

KOHAN I. M. **Nylon Plastics Handbook**. New York. Hanser Publishers, Munich Vienna, p.97-103, 1995.

KOULOURI, E. G., GEORGAKI, A. X., KALLITSIS, Reactive compatibilization of aliphatic polyamides with functionalized polyethylenes, **Polymer**, v.38, p.4185-4192, 1997.

KUDVA, R. A., KESKKULA, H., PAUL, D.R., Compatibilization of nylon 6/ABS blends using glycidyl methacrylate/ methyl methacrylate copolymers, **Polymer**, v. 39, p.2447, 1988.

KUDVA, R. A., KESKKULA, H., PAUL, D.R., Morphology and mechanical properties of compatibilized Nylon 6 /Polyethylene blends, **Polymer**, v.40, p.6003-6021, 1999.

LAHOR, A., NITHITANAKUL, M., GRADY, B.P., Blends of Low-Density Polyethylene with Nylon Compatibilized with a Sodium-Neutralized Carboxylate Ionomer, **European Polymer Journal**, v.40, p.2409-2420, 2004.

LA MANTIA, F.P., CURTO, D., Recycling of Degraded Polyethylene: Blends with Nylon 6, **Polymer Degradation and Stability**, v.36, p.131-135, 1992.

LEITE, A. M. D., ARAÚJO, E. M., LIRA, H. L., BARBOSA, R., ITO, E. N.. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros**, v.19, n.4, p. 271-277, 2009.

LENG, Y., **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**, Hong Kong, JohnWiley & Sons (Asia), University of Science and Technology, 2008.

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

LIN, D. J.; CHANG, C. L.; LEE, C. K.; CHENG, L. P., Fine structure and crystallinity of porous Nylon 6.6 membranes prepared by phase inversion in the water/ formic acid/ Nylon 66 system. **European Polymer Journal** v.42, p.356-367, 2006.

LUNKES, M. S., POLETTO, P., ANDRADE, M. Z., Preparação de Membranas Poliméricas Pelo Método de Inversão de Fases: Efeito da Adição de PVA em Membranas de PA6,6, In: XVIII ENCONTRO DE PESQUISADORES DA USC, **Anais**, Caxias do Sul, Vol1., 2010.

MAGGIONI, J. F. **Separação de fases de sistemas multicomponentes para preparação de membranas microporosas**. 1999. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

MADAENI, S.S, GHAEDI, A.M., RAHIMPOUR, A. Effect of Additives on Performance of Polyamide 6,6 Ultrafiltration Membrane Prepared for Milk Concentration, **Iranian Polymer Journal**, v.15, p.275-283, 2006.

MANRICH, S. **Plásticos de Engenharia: Tecnologias e aplicações**. São Paulo. Editora Artliber LTDA, 2005.

MEDEIROS, V. N. **Obtenção de Argila Organofílica para Preparação de Nanocompósitos de Poliamida 6.6 para Aplicações em Membranas para**

Separação Água-Óleo. 2009. Monografia (Engenharia de Materiais). ANP/PRH-25. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande,.

MEDEIROS, K. M.. **Desenvolvimento de membranas de nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica obtidas por solução para separação água-óleo.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

MÉIER-HAACK, J., VALKO, M., LUNKWITZ, K., BLEHA, M. Microporous membranes from polyolefin-polyamide blend materials. **Desalination**, v.163, p.215-221, 2004.

MCKNIGHT, W.J., LENZ, R.W., MUSTO, P.V., SOMANI, R.J., Binary Alloys of Nylon 6 and Ethylene-metacrylic Acid Copolymers: Morphological, thermal and Mechanical Analysis, **Polymer Engineering Science**, v.25, p. 1124-1134, 1985.

MINKOVA, L., YORDANOV, H., FILIPPI, S. Characterization of blends of LDPE and PA6 with functionalized polyethylenes. **Polymer**, v.43, p.6195-6204, 2002.

MULDER, M, **Basic Principles of Membrane Technology**, Dordrecht, Kluwer. Academic Publishers, 1991.

IRITANI, E., MUKAI, Y., TANAKA, Y., MURASE, T. Flux Decline Behaviour In Deadend Microfiltration of Protein Solutions, **Journal of Membrane Science**, v.103, p.181-191,1995.

PALABIYIK, M., BAHADUR, S., Mechanical and tribological properties of polyamide 6 and high density polyethylene polyblends with and without compatibilizer, **Wear**, v.246, p.149–158, 2000.

PEISINO, A. L.; **Membranas Anisotrópicas Densas para a Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PETRUS, J.C.C., **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas.** Tese (Doutorado) em Engenharia de Alimentos, UEC, Campinas, SP, 1997.

PETRUS, J. C. C., MENEZES, H. C., PIRES, A. N., Preparação e Caracterização de Membranas Microporosas Obtidas a Partir de Blendas de PVDF/PMMA. **Polímeros**, Jan/Mar, p. 67, 1998.

RABEK, J. F.; **Polymer Photodegradation – Mechanisms and Experimental Methods**. Inglaterra. Chapman & Hall, 1ª ed., 1995. 296-299pp.

RAVAL, H., DEVE, S., SINGH, Y. P., MEHTA, M. H., Relationship between morphology and properties of polyamide-6 and low-density polyethylene blends: Effect of the addition of functionalized low-density polyethylene, **Polymer**, v.32, p.493-500, 1991.

REZENDE, C.A., **Blendas de nylon-6 com polietileno e polipropileno pra fabricação de fibras têxteis**. 2004. 122p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

RIBEIRO, R. M., BERGAMASCO, R., GIMENES, M. L., DIAS FILHO, B. P., Preparo de membranas poliméricas para produção de água potável. In: 4º CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS, **Anais**. Florianópolis-SC, 2003.

RUIZ, I. A. S, **Adição de EPDM ou anidrido maléico na blenda LDPE/PA6 e suas propriedades finais**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SCAFFARO, R., LA MANTIA, F.P., CANFORA, L., POLACCO, G., FILIPPI, S., MAGAGNINI, P., Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with an ethylene-acrylic acid copolymer and a low molar mass bis-oxazoline. **Polymer**, v.44, p.6951-6957, 2003.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**, Kidlington, UK: Elsevier Advanced Technology, 1995.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; **Spectrometric Identification of Organics Compunds**, USA, Jonh Wiley & Sons, 7Th ed, 2005.

SIQUEIRA, D. F., BRUNS, R. E., E NUNES, S. P., Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas, **Polímeros**, p.15-19, 1993.

SHIH, H. C., YEH, Y. S., YASUDA, H.. Morphology of Microporous Poly(vinylidene fluoride) Membranes Studied by Gas Permeation and Scanning Microscopy, **Journal Membrane Science**, v.50, p. 299-317, 1990.

SHU, W. LIANGVIN, C., WENMEI, C., Fouling-resistant Composite Membranes for Separation of Oil-in-water Microemulsions, **Chinese Journal Chem. Eng.**, v. 14, p.37-45, 2006.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**, 2^a Ed. Ed. Wiley Interscience, p. 210, USA, 1992.

TASDEMIR, M., HÜSEYİN, Y., Achieving Compatibility in Blends of Low-Density Polyethylene/Polyamide with Addition of Ethylene Vinyl Acetate", **Journal Applied Polymer Science**, v.82, p. 1748-1754, 2001.

TEDESCO, A., BARBOSA, R. V., NACHTIGALL, S. M. B., Mauler, R. S. Comparative study of PP-MA and PP-GMA as compatibilizing agents on polypropylene/nylon 6 blends. **Polymer Testing**, v.21, p.11-15, 2001.

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.

UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Munich, Hanser, 1989. 356p.

UTRACKI, L.A. **Polymer Blends Handbook Vol. 1**, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2002. 12, 123, 339pp.

VALENZA, A.; GEUSKENS, G. & SPADARO, G., Blends of polyamide 6 and liner low density polyethylene functionalized with methacrylic acid and derivatives. **European Polymer Journal**, v.33, p.957-962, 1997.

VALENZA, A., VISCO, A.M., ACIERNO, D., Characterization of blends with polyamide 6 and ethylene acrylic acid copolymers at different acrylic acid content, **Polymer Testing**, Amsterdam, v.21, n.1, p.101-109, 2002.

VALLIM, M. R.; ARAÚJO, J. R.; SPINACÉ, M. A. S.; & DE PAOLI, M. A., Efeito compatibilizante do PEAD reciclado em blendas com Poliamida 6, In: 8^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, **Anais**. p.1, Águas de Lindóia-SP, 2005.

VALLIM, M. R.; ARAUJO, J. R.; SPINACE, M. A. S.; PAOLI, M.A. Polyamide-6/high-density polyethylene blend using recycled high-density polyethylene as compatibilizer: morphology, mechanical properties, and thermal stability, **Polymer**, v. 49, ed. 10, 2009.

WEI, Q., CHIONNA, D., GALOPPINI, E., PRACELLA, M., Functionalization of LDPE by Melt Grafting with Glycidyl Methacrylate and Reactive Blending with Polyamide-6, **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.204, p.1123-1133, 2003.

WEI, Q., CHIONNA, D., PRACELLA, M., Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with glycidyl methacrylate functionalized polyolefins. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.206, p.777-786, 2005.

WILLIS, J.M., FAVIS, B.D., LAVALLEE, C., The Influence of Interfacial Interactions on the Morphology and Thermal Properties of Binary Polymer Blends. **Journal Materials Science**, v.28, p.1749-1757, 1993.

XANTHOS, M. **Reactive extrusion: principles and practice**. New York: Oxford University Press, 1992. 304p.

YORDANOV, H., MINKOVA, L. Microhardness and thermal stability of compatibilized LDPE/PA6 blends. **European Polymer Journal**. v.39, p. 951-958, 2003.

ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J. F.; MELLO, K; MEIRELES, C.; FILHO, G. R. Morphologic Analysis of Porous Polyamide 6,6 Membranes Prepared by Phase Inversion, **Desalination**. v. 221, p. 294-297, 2008.

ANEXO A

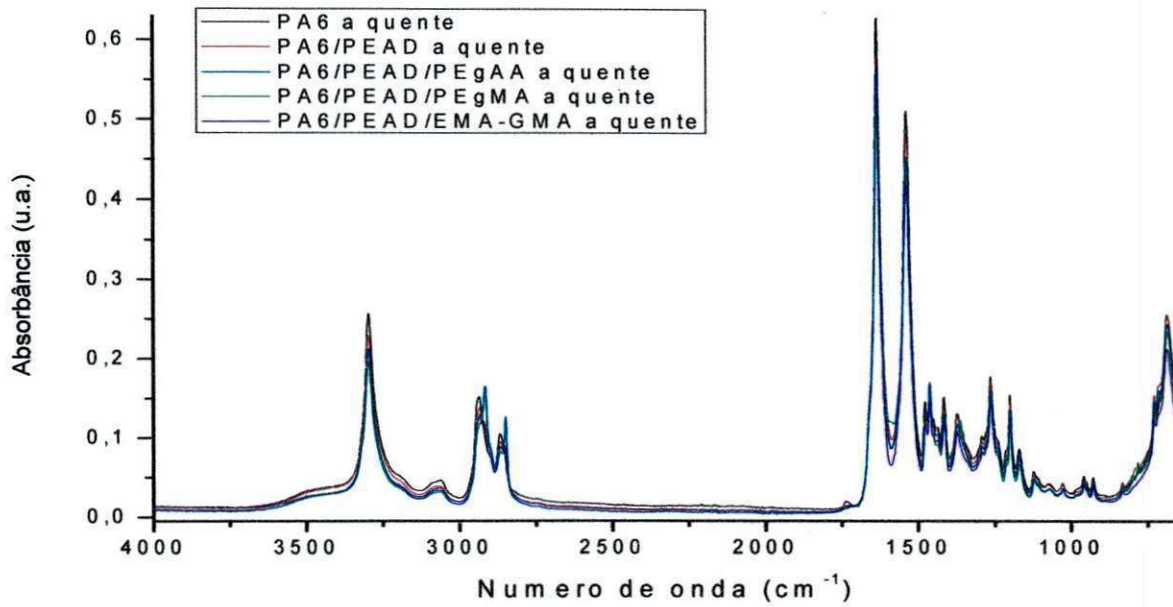


Figura 58. Espectros de FTIR das membranas obtidas a quente

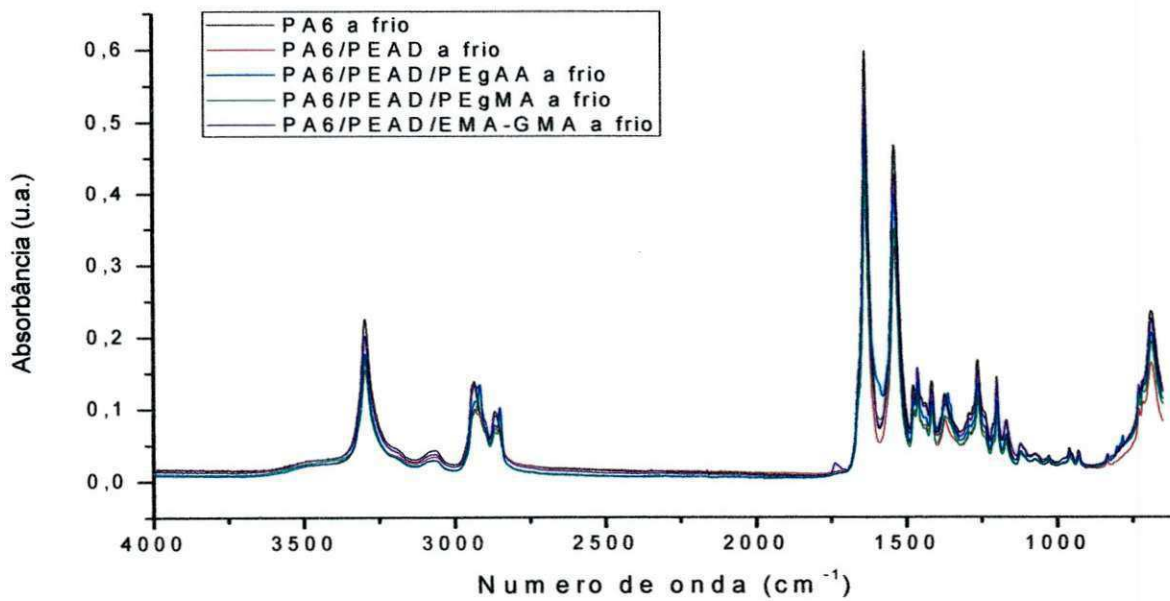


Figura 59. Espectros de FTIR das membranas obtidas a frio

ANEXO B

Seção transversal das membranas obtidas a partir de blendas

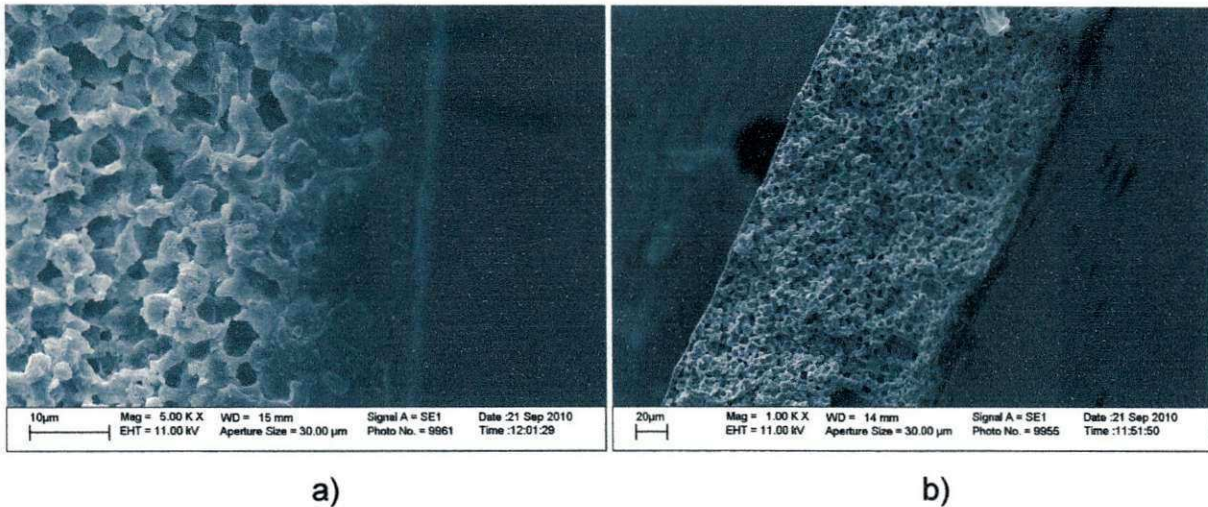


Figura 60. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6: a) frio, b) quente

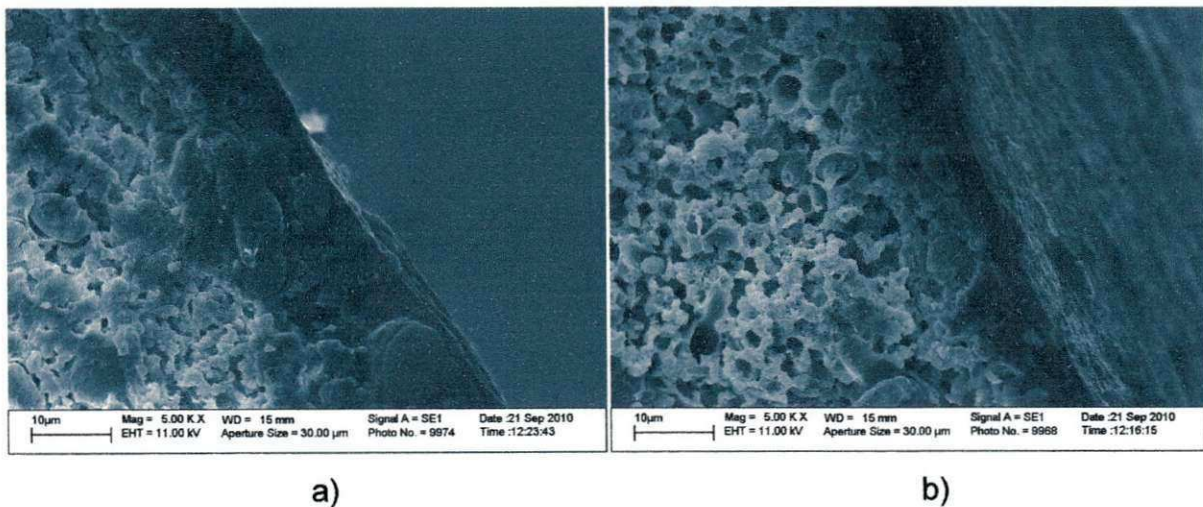
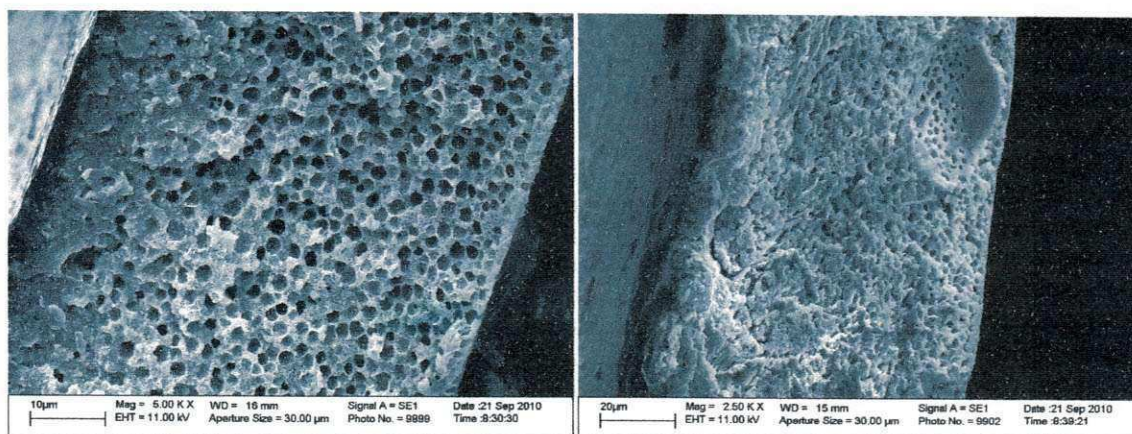


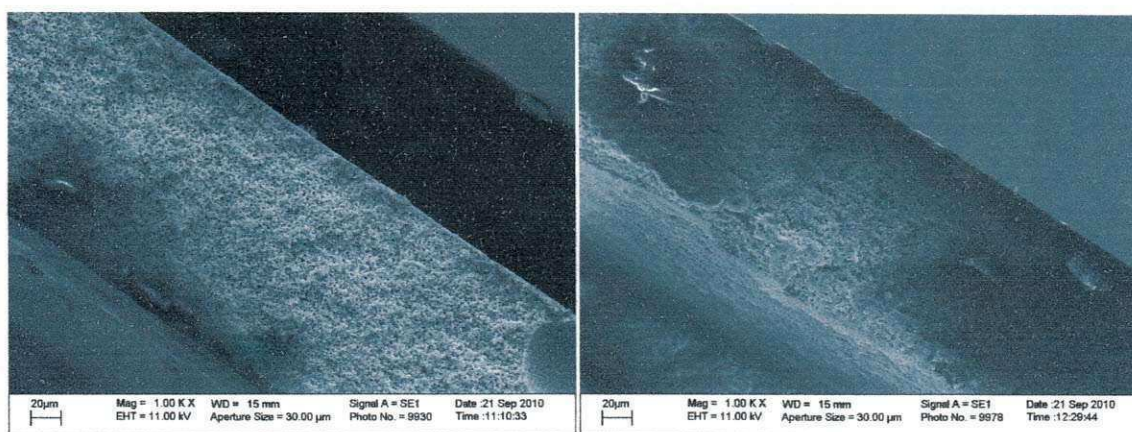
Figura 61. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6/PEAD: a) frio, b) quente



a)

b)

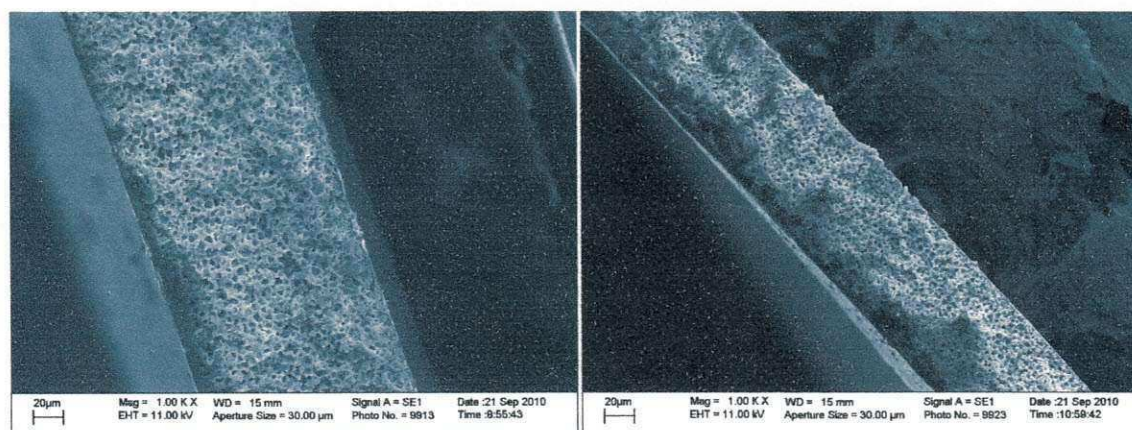
Figura 62. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6/PEAD/PEgAA: a) frio, b) quente



a)

b)

Figura 63. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6/PEAD/PEgMA: a) frio, b) quente



a)

b)

Figura 64. Fotomicrografias de MEV obtidas na seção transversal da membrana de PA6/PEAD/EMA-GMA: a) frio, b) quente