

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

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS  
OBTIDAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6

Larissa Fernandes Maia

Campina Grande  
Agosto/2012

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

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS  
OBTIDAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6**

Larissa Fernandes Maia

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

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Edcleide Maria Araújo

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

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande  
Agosto/2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

M217p Maia, Larissa Fernandes.  
Preparação e caracterização de membranas microporosas obtidas de nanocompósitos de poliamida 6 / Larissa Fernandes Maia. – Campina Grande, 2012.  
105 f. : il. color.

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

Orientadores: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira.

Referências.

1. Membranas. 2. Nanocompósitos. 3. Poliamida 6.  
4. Argila Bentonítica. 5. Morfologia. 6. Microestrutura. I. Título.

CDU 666.3(043)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria das Graças Maia, pelo incentivo na construção da minha educação, pelo enorme carinho e esforço dedicados a minha formação ética e moral.

## **VITAE DA CANDIDATA**

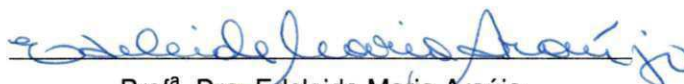
- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2010);
- Participante do Programa de Formação de Recursos Humanos (PRH-25) com Ênfase no Setor de Petróleo e Gás (2008).

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS  
OBTIDAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6**

**Larissa Fernandes Maia**

Dissertação aprovada em 27 de agosto de 2012, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:


Banca Examinadora:



Prof.ª. Dra. Edcleide Maria Araújo

Orientadora

UAEMa – UFCG



Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Co-Orientador

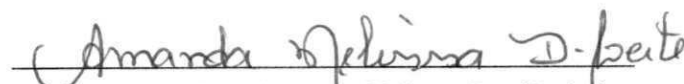
UAEMa - UFCG



Pesquisador Dr. Fábio Roberto Passador

Examinador Externo

DEMA - UFSCar



Pesquisadora Dra. Amanda Melissa Damiano Leite

Examinador Externo

UAEMa – UFCG

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, aos meus irmãos, Lorena e Diego e à minha avó, pelo apoio, colaboração, carinho incondicional e atenção em todos os momentos da minha vida.

À minha tia Glória, por acreditar sempre no meu potencial e por incentivar incessantemente a minha educação e minha formação profissional.

Aos meus amigos, em especial a Luiz Paulo, pela compreensão, carinho, momentos de descontração, apoio nos momentos difíceis e, por estar sempre disposto a ajudar na construção da minha vida acadêmica.

À minha orientadora, professora Dra. Edcleide Maria Araújo, pelos conhecimentos e aprendizados transmitidos, possibilitando a abertura para conquistas profissionais e que tornou possível a realização deste trabalho.

Ao meu orientador prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, pelo incentivo, pela importante colaboração na discussão do trabalho e, pelas proveitosas ideias e sugestões.

Aos meus amigos Renê Anísio, Vanessa Medeiros e Amanda Melissa, pelo trabalho em equipe, pelas trocas de conhecimentos, pela amizade e presteza, que colaboraram bastante para o desenvolvimento deste.

Aos colegas Fábio Passador e Caio Paranhos da Universidade Federal de São Carlos pelos conhecimentos transmitidos e grande ajuda para realização do ensaio de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao professor Dr. Luiz Antônio Pessan da Universidade Federal de São Carlos pela disponibilidade da infraestrutura e atenção.

Ao PPG-CEMat e aos seus funcionários pelas condições oferecidas e cooperação.

À CAPES/Pro-Engenharia e ao MCT/CNPq pelo apoio financeiro e à Rhodia, BUN (Bentonit União Nordeste) pelo fornecimento dos materiais.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS OBTIDAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6

### RESUMO

Membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida 6 com argila regional foram obtidas por meio do método de inversão de fases e sua microestrutura e morfologia foram estudadas. A argila bentonítica utilizada foi modificada organicamente em meio aquoso e por meio das análises de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi comprovado o aumento da distância interplanar basal e a presença de cadeias carbônicas na argila, respectivamente. Os nanocompósitos foram produzidos por intercalação por fusão. Utilizou-se a argila modificada (ACT) e sem modificação (AST) nos teores nominais de 3 e 5%, e a estrutura morfológica obtida com a argila modificada foi predominantemente esfoliada, como observado por meio de DRX e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A análise por DRX e FTIR permitiu também verificar o favorecimento da formação da fase cristalina  $\gamma$  nos nanocompósitos. As membranas, obtidas a partir dos nanocompósitos pela técnica de imersão precipitação, foram submetidas à análise de DRX, FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), MET e porosimetria por intrusão de mercúrio. A partir dos gráficos de DRX e FTIR, observou-se que houve predominância da formação da fase cristalina  $\alpha$  para a maioria das composições. Já pela porosimetria e imagens obtidas por MEV, percebeu-se que houve variação na morfologia. Esta se apresentou com maior densidade e menor tamanho de poros para os nanocompósitos, quando comparada à membrana de PA6 pura. As imagens de MET das membranas indicaram uma estrutura com predominância de esfoliação. Os resultados de MEV sugeriram uma densidade de poros crescente com maior teor de carga e a presença da argila organofílica.

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MICROPOROUS MEMBRANES OBTAINED FROM POLYAMIDE 6 NANOCOMPOSITES

## ABSTRACT

Microporous membranes of polyamide 6 nanocomposites with regional clays were obtained by inversion phase method and its microstructure and morphology were studied. The bentonite clay used was organically modified in aqueous environment and characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). The results showed the increase in the planar basal distance and the presence of carbonic chain in the clay. The nanocomposites were produced by melt intercalation. It was used a modified clay (ACT) and without modification (AST) with nominal content of 3 and 5wt. The obtained morphological structure was predominately exfoliated, as observed by XRD and transmission electron microscopy (TEM). The XRD and FTIR results also allowed determining the formation of  $\gamma$  crystalline phase in the nanocomposite. The membranes obtained by immersion precipitation technique from nanocomposites were characterized by XRD, FTIR, scanning electron microscopy (SEM), TEM and mercury intrusion porosimetry. From the results of XRD and FTIR it was observed the predominance of  $\alpha$  crystalline phase formation for almost of the compositions. From porosimetry and SEM images it was observed a change in the morphology of the membranes. These membranes present higher number of pores and small pore size for the nanocomposites when compared with the membranes of neat PA6. The TEM images of the membranes indicated a structure with predominance of exfoliation. The results from SEM suggested an increasing in pore density with higher content of clay and with the presence of organophilic clay.



## **PUBLICAÇÕES**

### **TRABALHO PUBLICADO**

LEITE, A. M. D.; NOBREGA, K. C.; MAIA, L.F.; ARAÚJO, E.M.; LIRA, H. L. Efeito da troca sucessiva de não solvente na morfologia de membranas obtidas a partir de PA6/argila. In: VIII Congresso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnologia de Membranas, 2012, Salta. Anais do VIII Congresso Ibero-Americano en Ciencia y Tecnologia de Membranas, 2012. p. 64-65.

### **TRABALHO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO**

MAIA, L. F., LEITE, A. M. D., ARAÚJO, E. M., LIRA, H. L., MEDEIROS, V. N., PAZ, R. A. Características espectroscópicas e difracionais de membranas e nanocompósitos de poliamida 6/argila bentonítica regional. 20<sup>º</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat. 2012. Joinville.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT .....	7
PUBLICAÇÕES.....	8
SUMÁRIO.....	9
ÍNDICE DE TABELAS .....	11
ÍNDICE DE FIGURAS .....	12
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	14
1. INTRODUÇÃO .....	16
1.1 Objetivos .....	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 Nanocompósitos poliméricos.....	19
2.1.1 Argila bentonítica.....	21
2.1.1.1 Argila organofílica.....	22
2.1.2 Poliamida 6.....	24
2.2 Membranas .....	26
2.2.1 Morfologia de membranas.....	28
2.2.2 Membranas poliméricas .....	29
2.2.3 Inversão de fase.....	29
2.2.3.1 Imersão precipitação por espalhamento simples .....	31
2.2.4 Membranas de nanocompósitos .....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 Materiais.....	43
3.1.1 Carga inorgânica.....	43
3.1.2 Sal quaternário de amônio .....	43
3.1.3 Matriz polimérica .....	43
3.1.4 Solvente .....	44
3.2 Metodologia.....	44
3.2.1 Preparação das argilas organofílicas .....	45
3.2.2 Preparação dos nanocompósitos.....	46
3.2.3 Preparação das membranas .....	47

3.3 Caracterizações .....	49
3.3.1 Espectroscopia de Reflexão Atenuada Total na Região do infravermelho por Transformada Fourier – ATR-FTIR .....	49
3.3.2 Difração de Raios-X – DRX.....	49
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	49
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET .....	50
3.3.5 Porosimetria por Intrusão de mercúrio – PIM.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Análise por Espectroscopia no infravermelho – ATR-FTIR.....	51
4.1.1 Argila bentonítica.....	51
4.1.2 Nanocompósitos poliméricos e PA6 processados em extrusora.....	53
4.1.3 Membranas microporosas.....	57
4.2 Análise por Difração de Raios-X – DRX.....	61
4.2.1 Argila bentonítica.....	61
4.2.2 Nanocompósitos poliméricos e PA6 processados em extrusora.....	62
4.2.3 Membranas microporosas.....	64
4.3 Análise morfológica por MEV .....	66
4.4 Análise morfológica por MET .....	73
4.4.1 Nanocompósitos poliméricos e PA6 processados em extrusora.....	73
4.4.2 Membranas microporosas.....	75
4.5 Análise de Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	78
5. CONCLUSÕES .....	82
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	85
APÊNDICE A.....	91
APÊNDICE B.....	93
ANEXO A .....	103
ANEXO B .....	104
ANEXO C .....	105

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Número de onda e características de absorção por FTIR para argila. .....	53
Tabela 2: Número de onda e características de absorção por FTIR do polímero puro extrusado e dos nanocompósitos.....	56
Tabela 3: Número de onda e características de absorção por FTIR das membranas de poliamida 6 pura e dos nanocompósitos. ....	60
Tabela 4: Composição cristalina, tamanho de cristalito, cristalinidade e contribuição cristalina obtidas por DRX da poliamida 6 extrusada e dos nanocompósitos. ....	64
Tabela 5: Composição cristalina, cristalinidade e contribuição cristalina obtidas por DRX das membranas da poliamida 6 e dos nanocompósitos. ....	65
Tabela 6: Diâmetro médio de poros das diferentes composições de membranas, com seus respectivos desvios, obtidos diretamente nas imagens de MEV. ....	69
Tabela 7: Medidas de espessura da camada seletiva e total das membranas estudadas.....	73
Tabela 8: Diâmetro médio de poros do suporte poroso e da camada seletiva, e porosidade obtidas por PIM de mercúrio das membranas estudadas.....	81

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática das morfologias obtidas da mistura de polímero/argilominerais laminados.....	20
Figura 2: Estrutura química das montmorilonitas.....	21
Figura 3: Esquema de disposição das cadeias dos sais quaternários de amônio na estrutura do argilomineral; a) lateral estendida monomolecular, b) lateral estendida bimolecular, c) lateral em camada monomolecular e d) lateral em camada bimolecular.....	23
Figura 4: Esquema da ligação de hidrogênio dentro das formas cristalinas $\alpha$ e $\gamma$ da poliamida 6: vista lateral e final de cada cristal. Os círculos fechados e abertos representam projeções das cadeias para dentro e para fora do plano da página, respectivamente. Pontes de hidrogênio entre as cadeias de poliamida são representadas por linhas tracejadas.....	25
Figura 5: Representação esquemática das distintas morfologias de membranas sintéticas.....	28
Figura 6: Esquema representativo da fabricação de uma membrana pela técnica de imersão-precipitação.....	31
Figura 7: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio: Brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetremide®).....	43
Figura 8: Fluxograma geral.....	44
Figura 9: Fluxograma representativo da preparação da argila organofílica.....	45
Figura 10: Fluxograma do processamento dos nanocompósitos.....	46
Figura 11: Esquema de configuração da rosca R1.....	47
Figura 12: Fluxograma da preparação das membranas planas.....	48
Figura 13: Espectros de FTIR da argila Brasgel PA (AST) e da argila modificada organicamente com sal quaternário de amônio (ACT).....	52
Figura 14: Espectros de FTIR da poliamida 6 pura extrusada (PA6) e seus respectivos nanocompósitos com 3% (PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5% (PA6/5AST e PA6/5ACT) de argila.....	54
Figura 15: Espectros de FTIR na região de 1525-650 $\text{cm}^{-1}$ da poliamida 6 pura extrusada (PA6) e seus respectivos nanocompósitos com 3% (PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5% (PA6/5AST e PA6/5ACT) de argila.....	55
Figura 16: Espectros de FTIR da membrana de poliamida 6 pura (PA6) e de seus respectivos nanocompósitos com 3(PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5%(PA6/5AST e PA6/5ACT) de argila.....	58
Figura 17: Espectros de FTIR na região de 1800-650 $\text{cm}^{-1}$ da membrana de poliamida 6 pura (PA6) e de seus respectivos nanocompósitos com 3(PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5%(PA6/5AST e PA6/5ACT) de argila.....	59
Figura 18: Difratoograma das argilas Brasgel PA (AST) e modificada organicamente (ACT).....	61

Figura 19: Difractogramas da poliamida 6 e dos respectivos nanocompósitos: com 3% (PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5% de argila (PA6/5AST e PA6/5ACT)...	63
Figura 20: Difractogramas das membranas de poliamida 6 e dos respectivos nanocompósitos: com 3% (PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5% de argila (PA6/5AST e PA6/5ACT).	65
Figura 21: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas.	68
Figura 22: Fotomicrografia obtida por MEV da membrana de PA6/3AST, e gráficos de EDS de partículas presentes na superfície de topo.	70
Figura 23: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal das membranas.	72
Figura 24: Fotomicrografias obtidas por MET dos nanocompósitos pós-extrusão.	74
Figura 25: Fotomicrografias obtidas por MET da membrana de PA6/3AST.	76
Figura 26: Fotomicrografias obtidas por MET das membranas de nanocompósitos de PA6/5AST, PA6/3ACT e PA6/5ACT.	77
Figura 27: Gráfico do diâmetro médio de poros obtido por PIM das membranas de: (a) PA6, (b) PA6/3AST, (c) PA6/5AST, (d) PA6/3ACT e (e) PA6/5ACT.	80
Figura 28: Esquema representativo de um difratograma com ajuste de curva (deconvolução) e separação das bandas dos componentes cristalinos ( $\alpha_1$ , $\alpha_2$ e $\gamma$ ) e do halo amorfo.	92
Figura 29: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6 pós-extrusão.	93
Figura 30: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6/3AST pós-extrusão.	94
Figura 31: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6/5AST pós-extrusão.	95
Figura 32: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6/3ACT pós-extrusão.	96
Figura 33: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6/5ACT pós-extrusão.	97
Figura 34: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6.	98
Figura 35: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6/3AST.	99
Figura 36: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6/5AST.	100
Figura 37: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6/3ACT.	101
Figura 38: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6/5ACT.	102

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- $\alpha$  – Fase cristalina monoclinica da poliamida 6
- $\gamma$  – Fase cristalina pseudo-hexagonal da poliamida 6
- ACT – Argila modificada organicamente
- AST – Argila beneficiada
- ATR-FTIR – Espectroscopia de Reflexão Atenuada Total na Região do infravermelho por Transformada Fourier
- BTESE – Bis (trietoxissilil) etano
- CI – Índice de cristalinidade
- CSP – Tamanho e perfeição do cristalito (*crystallite size and perfection*)
- CTC – Capacidade de troca de cátions
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- DRX – Difração de raios-X
- DTG – Derivada da Termogravimetria
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
- FRX – Fluorescência de Raio X
- FTIR – Espectroscopia na Região do infravermelho por Transformada de Fourier
- HDT – Temperatura de Deflexão Térmica
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MMT – Montmorilonita sódica
- MO – Microscopia Ótica
- NMP – N-metil-2-pirrolidona
- PA6 – Poliamida 6
- PALS – Espectroscopia de aniquilação de pósitrons
- PEG 400 – Polietileno glicol
- PhTES – Feniltrietoxissilano
- PIM – Porosimetria por intrusão de mercúrio
- PSF – Polisulfona
- PSM – Processo de separação com membranas
- SAXS – Difração de raios-X de baixo ângulo
- TEOS – Ortossilicato de tetraetilo

TG – Termogravimetria

THF – Tetrahidrofurano

TTIP – Tetraisopropóxido de titânio

WAXD – Difração de raios-X de alto ângulo



## 1. INTRODUÇÃO

---

Os processos que usam membranas têm sido utilizados de maneira crescente em operações 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, a maior eficiência na separação, a simplicidade de operação e a alta qualidade do produto final (HABERT, BORGES & NOBREGA, 1997).

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

Barreiras semipermeáveis obtidas de materiais com carga em dimensões nanométricas vêm sendo estudadas no intuito de se obter alta seletividade unida à maior resistência química e térmica. As matrizes poliméricas e as cargas utilizadas são diversas: poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)/nanotubos de carbono (MAGO, KALYON & FISHER, 2008), polisulfona/prata (TAUROZZI et al., 2008), triacetato de celulose/propionato de lignina (NEVÁREZ et al., 2011), poliuretano/argila (HERRERA-ALONSO et al., 2009), poliamida 6/mica (CHENG, LIN, YANG, 2000).

Filmes seletivos produzidos com poliamida são de grande interesse devido à sua polaridade e a sua afinidade com água, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas e térmicas (ESPESO et al, 2006). Na produção de membranas microporosas, pela técnica de imersão-precipitação utilizando poliamida 6, pôde ser observado a presença de estrutura com cristalitos bem definidos, que bloqueiam a passagem de uma fase, possibilitando o largo emprego em aplicações utilizando microfiltração (CHENG, LIN & YANG, 2000). Paz et al.(2010) verificaram que a presença da argila alterou o grau de cristalinidade da poliamida 6 quando este polímero de

engenharia foi utilizado como matriz em nanocompósitos. Esta modificação microestrutural, devido ao reforço da carga nanométrica e da interação interfacial da superfície do aluminossilicato com a matriz polimérica, faz com que estes híbridos orgânico/inorgânico, obtidos com argila, recebam considerável atenção no desenvolvimento de barreiras poliméricas seletivas (RANADE et al, 2003).

A microestrutura é fator determinante nas propriedades dos materiais, fazendo com que o conhecimento sobre a mesma seja imprescindível no desenvolvimento de novos materiais. O fato de membranas híbridas orgânico/inorgânico de poliamida 6 apresentarem medidas de permeação e propriedades de seletividade promissoras (CHENG, LIN & YANG, 2000; PICARD et al., 2007; KONG et al., 2011) conduz ao interesse em estudar a morfologia e a microestrutura destes novos materiais e assim compreender a influência da morfologia nas propriedades.

Estudos voltados à análise microestrutural e morfológica de membranas de nanocompósitos ainda representam uma pequena parcela nas pesquisas relacionadas a barreiras seletivas. Logo, dúvidas e questionamentos em relação às propriedades desses filmes são inerentes ao seu desenvolvimento e aperfeiçoamento. Neste trabalho, foram avaliadas microestrutural e morfológicamente membranas desenvolvidas na própria instituição de ensino.

Assim, pelos padrões obtidos por Difração de raios-X (DRX) foi possível identificar as estruturas cristalinas e a fração (percentual) cristalina (BAUMHARDT NETO, 2003). As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) forneceram informações como: a presença, a distribuição, e a interconexão de poros e, com o uso de uma ferramenta de *software* de processamento de imagem, o tamanho de poros. A Espectroscopia na Região do infravermelho por Transformada Fourier (FTIR) auxiliou na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas, permitindo a avaliação de possível alteração química da argila devido ao ácido fórmico utilizado na produção da membrana. As imagens geradas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) possibilitaram a visualização da distribuição da argila na matriz polimérica dos nanocompósitos e das membranas, seja na forma organofilizada ou não. E a porosimetria por

intrusão de mercúrio (PIM) permitiu a observação do volume total de poros (porosidade total) e também a faixa de distribuição de diâmetros.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Investigar a microestrutura e a morfologia de membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida 6/argila obtidas pelo método de inversão de fases.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

No intuito de se atingir o objetivo geral foi necessário estipularmos objetivos específicos, que foram os seguintes:

- Caracterizar a argila bentonita, o material processado em extrusora e as membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X, Espectroscopia na Região do infravermelho por Transformada de Fourier, e porosimetria por intrusão de mercúrio;
- Avaliar a influência do teor de argila na microestrutura e na formação dos poros da membrana;
- Observar o efeito da argila beneficiada (sem modificação) e da argila modificada organicamente (modificada) na microestrutura e na morfologia das membranas.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

### 2.1 Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros minerais, são finamente dispersos dentro de uma matriz polimérica (SAUJANYA & RADHAKRISHNAN, 2001). Esta classe de materiais começou a ser estudada por volta de 1950, por Carter *et al.* citado por Cho e Paul (2001, p. 1083), que desenvolveram argilas organofílicas com diferentes bases orgânicas e incorporaram como reforço, em elastômeros.

Os híbridos orgânico/inorgânico exibem melhores propriedades quando comparados com os polímeros puros ou aos compósitos convencionais, tais como: maior módulo elástico e resistência à tração, melhor resistência a solventes e ao fogo, boas propriedades óticas, magnéticas, elétricas, etc. A melhoria das propriedades ocorre a baixos teores (1-10% em peso) de carga na matriz polimérica comparados aos polímeros carregados convencionalmente, o que diminui custo, além de não haver aumento da densidade do produto final (ESTEVES, TIMMONS & TRINDADE, 2004). Essa modificação pode ser obtida a partir de três métodos: intercalação por polimerização *in situ*, intercalação por solução ou intercalação por fusão.

Na intercalação por fusão o polímero é fundido e misturado, estaticamente ou sob cisalhamento, à argila. Essa técnica possui grandes vantagens em relação aos outros métodos. Isso se deve ao fato de não utilizar solventes orgânicos, ser compatível com as técnicas industriais de mistura e processamento, como extrusão e injeção, e possibilitar a preparação de nanocompósitos com polímeros que anteriormente não eram adequados a intercalação *in situ* e em solução (RAY & OKAMOTO, 2003).

Um dos sistemas mais promissores é um híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos, constituídos de silicatos em camadas, por apresentarem boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes, bem como estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão (YAO *et al.*, 2002; PAIVA, MORALES & GUIMARÃES, 2006).

Dependendo da natureza dos componentes utilizados (silicato em camadas, cátions orgânicos e matriz polimérica), e do método de preparação, três tipos principais de compostos podem ser obtidos quando a argila é associada a um polímero (ver Figura 1). O microcompósito se caracteriza por apresentar cadeias poliméricas não intercaladas entre as folhas do silicato, formando uma estrutura com separação de fases e propriedades semelhantes à dos compósitos tradicionais. O nanocompósito intercalado apresenta cadeias poliméricas intercaladas entre as lamelas da argila, que aumenta a distância interplanar basal e resulta em uma morfologia bem ordenada com camadas alternadas de polímero e carga. Quando as camadas de silicato são completa e uniformemente dispersas na matriz polimérica, uma estrutura esfoliada é obtida (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000).

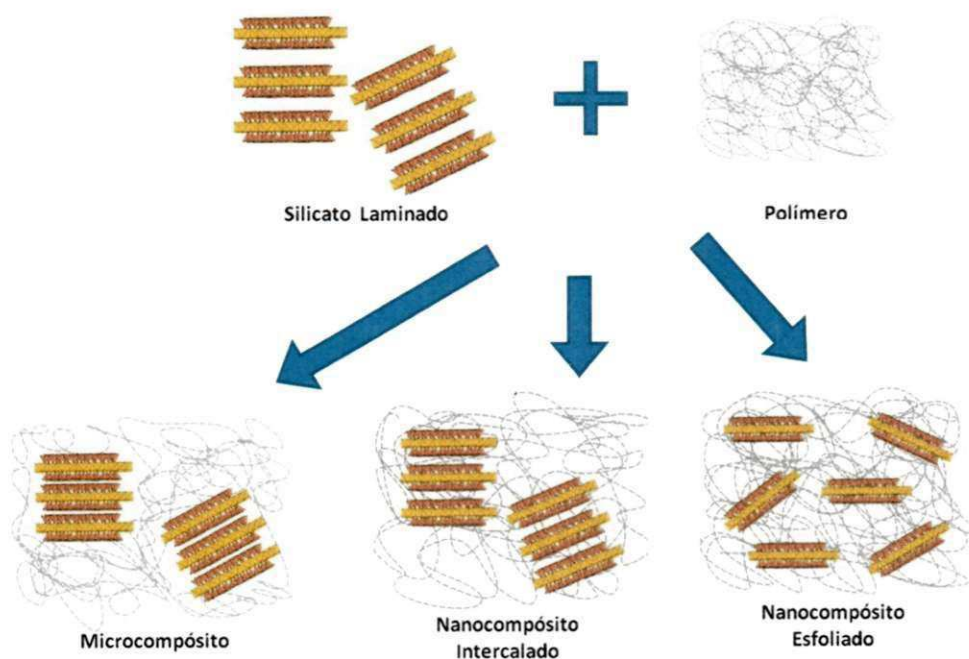


Figura 1: Representação esquemática das morfologias obtidas da mistura de polímero/argilominerais laminados.  
Fonte: PAZ, 2011.

As melhorias nas propriedades físicas estão ligadas ao grau de delaminação e de dispersão da carga na matriz, que por sua vez depende de uma combinação de tratamento químico apropriado e de processamento otimizado, tornando assim o material homogêneo (FORNES & PAUL, 2003a).

### 2.1.1 Argila bentonítica

A bentonita é um argilomineral lamelar composto principalmente de montmorilonita, que é um aluminossilicato do tipo trifórmico, ou seja, sua estrutura cristalina apresenta uma camada de octaedros de alumina entre duas camadas de tetraedros de sílica com margens adjacentes (ver Figura 2). Apresentam fórmula teórica  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e composição variável pela facilidade de substituições isomórficas (podendo conter FeO, CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) que provoca uma densidade de carga negativa na superfície dos argilominerais esmectíticos, requerendo cátions para compensar estas cargas, os cátions trocáveis (SANTOS, 1989).

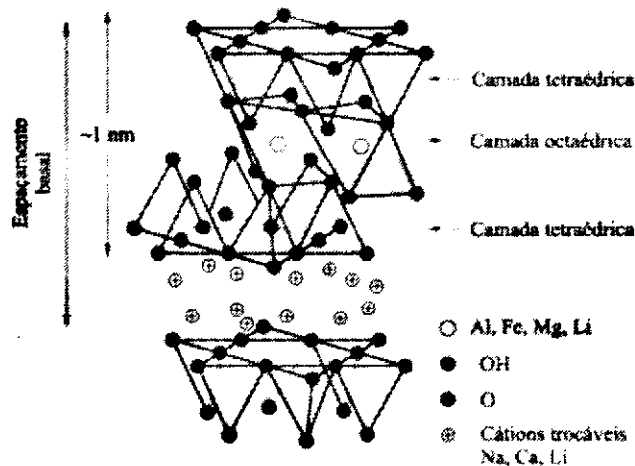


Figura 2: Estrutura química das montmorilonitas.  
Fonte: PAIVA, MORALES & GUIMARÃES, 2006.

Quando os argilominerais são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis (geralmente sódio) se hidratam e o espaçamento entre as lamelas (também chamadas de galerias) aumenta, fazendo com que os cátions interlamelares se tornem suscetíveis de serem trocados por outros, através de uma reação química estequiométrica. Denominamos essa propriedade de capacidade de troca de cátions, CTC, cujos valores variam entre 80-150meq/100g de argila (SOUZA SANTOS, 1989).

A bentonita mais utilizada industrialmente é a sódica, que possui alta capacidade de adsorção, alto teor de matéria coloidal e a propriedade de inchar

em água obtendo dispersões com alto grau de delaminação, ou seja, separação das partículas elementares da argila (lamelas) (PEREIRA, 2003).

Faz-se necessário à modificação química da superfície das partículas dos componentes da bentonita sódica a fim de melhorar a afinidade entre a matriz polimérica, a qual possui caráter hidrofóbico, e a argila que possui caráter hidrofílico. Para isso, utiliza-se o processo de troca dos cátions sódio presentes entre as lamelas das montmorilonitas, por cátions de sais quaternários de amônio de cadeias longas, contendo mais que 12 carbonos, transformando a argila de hidrofílica para organofílica. Essa modificação proporciona a expansão entre as lamelas facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas, pois aumenta a área de superfície de contato (ESTEVES, TIMMONS, & TRINDADE, 2004).

As argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita (que compõem a bentonita) são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions, e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa (PAIVA et. al., 2008).

#### **2.1.1.1 Argila organofílica**

No cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, que são os compostos quaternários de amônio. Esses cátions podem substituir o sódio de esmectitas ou bentonitas sódicas, produzindo compostos estáveis. A substituição do cátion  $\text{Na}^+$  pelo cátion quaternário de amônio altera o valor da distância interplanar basal da montmorilonita (COELHO, SANTOS & SANTOS, 2007b).

A orientação e o arranjo das cadeias dos sais na estrutura da argila foi observado através de difração de raios-x, por Lagaly *apud* Vaia, Teukolsky e Giannelis (1994). Essas cadeias se encontram paralela às camadas da montmorilonita na forma estendida monomolecular ou bimolecular (FIG. 3 (a) e (b)) ou então, na forma em camadas, também podendo ser mono ou bimolecular (FIG. 3 (c) e (d)). Este fato depende da densidade de

empacotamento, temperatura, comprimento da molécula, composição química e dimensões dos cátions, que controlam também um conjunto amplo de propriedades, especialmente absorvitivas e coloidais (VAIA *et al.*, 1994; COELHO *et al.*, 2007b; KOZAK & DOMKA, 2004).

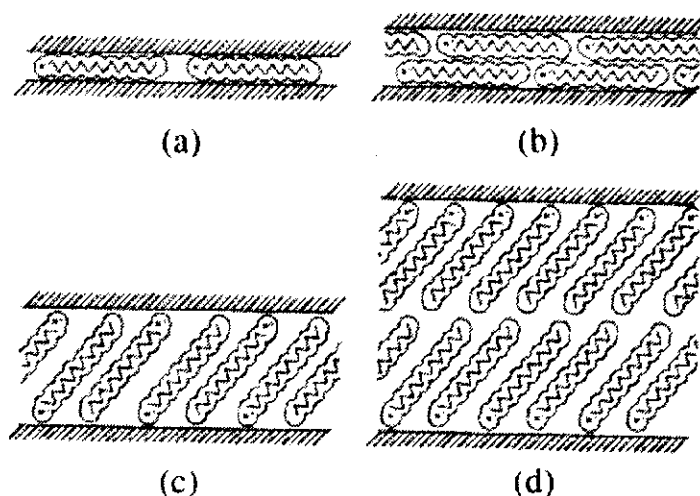


Figura 3: Esquema de disposição das cadeias dos sais quaternários de amônio na estrutura do argilomineral; a) lateral estendida monomolecular, b) lateral estendida bimolecular, c) lateral em camada monomolecular e d) lateral em camada bimolecular.

Fonte: VAIA, TEUKOLSKY e GIANNELIS, 1994.

O primeiro uso industrial de bentonitas organofílicas foi desenvolvido por Jordan na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70 °C, substituindo os sabões de cálcio ou alumínio pelas bentonitas; esses produtos receberam os nomes comerciais de “Bentonas” e “Astrotone”<sup>41</sup>. A seguir foram usadas, em lugar de bentonita sódica, em fluidos tixotrópicos contendo líquidos não aquosos para perfuração de poços de petróleo, especialmente no oceano e em camadas salinas. Atualmente, além destas aplicações, são usadas em tintas a óleo, tintas para impressão, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas e, mais recentemente, na preparação de “nanocompósitos polímero-bentonita organofílica” (COELHO, SANTOS & SANTOS, 2007b). Isto faz com que as argilas bentoníticas sejam classificadas como “Argilas Especiais”, termo este utilizado para designar um grupo de argilas que se distingue das “Argilas Industriais” por serem comercialmente raras, ocorrerem em quantidades grandes em localidades restritas, por serem produtos industriais modificados quimicamente e, por isso, possuírem elevado valor agregado (COELHO, SANTOS & SANTOS, 2007a).



### 2.1.2 Poliamida 6

Poliamidas são polímeros que contêm o grupo amida, —CONH—, na sua estrutura molecular. Foram os primeiros polímeros semicristalinos sintéticos produzidos com propriedades de resistência e estabilidade térmica. São considerados termoplásticos de engenharia e possuem a capacidade de substituir os metais em algumas aplicações (KOHAN, 1995).

A poliamida 6, também conhecida como *nylon 6* (ou PA6), é um polímero higroscópico obtido da síntese por abertura de anel do  $\epsilon$ -caprolactama, produzido por ciclohexano, fenol ou tolueno, e apresenta uma estrutura polar. Devido à presença dos grupos funcionais amida a interação polímero-argila é favorecida (PICARD et al, 2007).

Este termoplástico de engenharia é semicristalino e possui forte capacidade de formar ligações de hidrogênio tanto na região cristalina, quanto na amorfa. A grande quantidade de ligações de hidrogênio no estado cristalino do *nylon 6* exige que as cadeias de poliamida adotem uma configuração totalmente estendida ou torcida. Na configuração totalmente estendida, denominada fase  $\alpha$ , cadeias poliméricas são orientadas de forma antiparalela, como pode ser observada na Figura 4. Cadeias antiparalelas estão situadas de modo que o grupo amida e unidades de metileno encontram-se dentro do mesmo plano, e as ligações secundárias ocorrem entre macromoléculas antiparalelas adjacentes, formando camadas de cadeias ligadas por pontes de hidrogênio. Esta estrutura se repete, acarretando em um cristal monoclinico. A forma cristalina  $\gamma$  ocorre, quando ligações secundárias (pontes de hidrogênio) são formadas entre as cadeias paralelas de poliamida. Neste caso, a interação faz com que ocorra uma torção, com inclinação de  $30^\circ$ , do grupo amida em relação às camadas de macromoléculas. Desta forma, apenas metade das ligações de hidrogênio são possíveis. A Figura 4 mostra a visão lateral e final da forma cristalina  $\alpha$  e  $\gamma$  (nestes dois pontos de vista, o grupo amida não está no mesmo plano que o grupo  $\text{CH}_2$ ). A fase  $\gamma$  da poliamida 6 possui estrutura cristalina hexagonal, referida geralmente como pseudo-hexagonal, devido à pouca mobilidade nos eixos e a retenção dos grupos  $\text{CH}_3$  (KOHAN, 1995; FORNES & PAUL, 2003a). A estrutura cristalina da PA6 depende da história

térmica, da presença de carga, das condições de processamento e de cristalização. Entretanto, ambas as formas cristalinas podem coexistir na PA6, porém a forma cristalina  $\alpha$  é a mais estável termodinamicamente (OLIVEIRA et al., 2011).

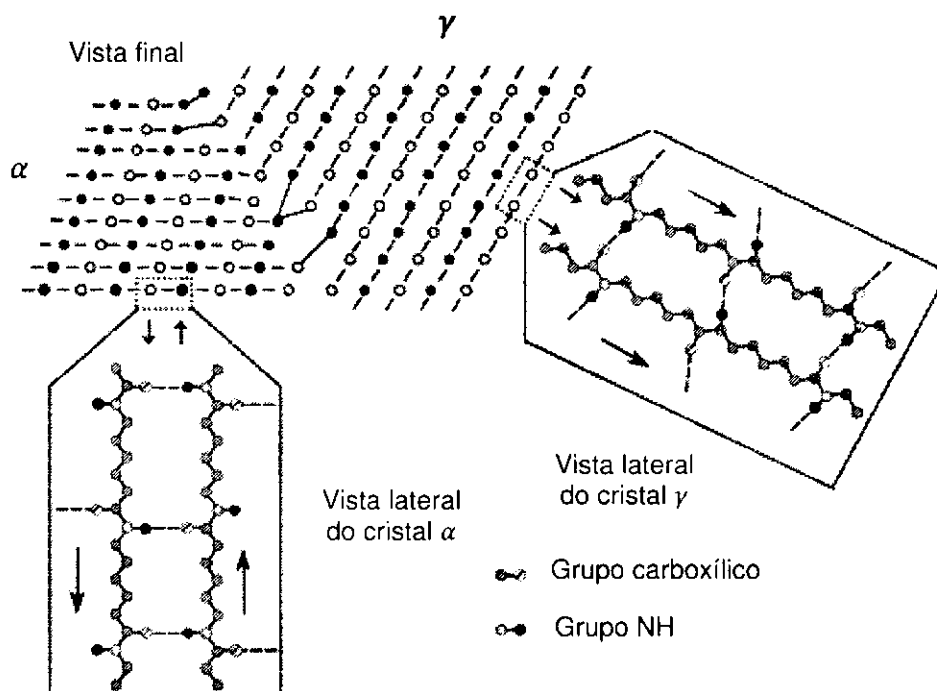


Figura 4: Esquema da ligação de hidrogênio dentro das formas cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da poliamida 6: vista lateral e final de cada cristal. Os círculos fechados e abertos representam projeções das cadeias para dentro e para fora do plano da página, respectivamente. Pontes de hidrogênio entre as cadeias de poliamida são representadas por linhas tracejadas.  
Fonte: FORNES & PAUL, 2003a; KOHAN, 1995; GARGALAKA, 2010

Os náilons são materiais de alta resistência à tração e uma acentuada resistência à abrasão. Apresentam também excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito, boa tenacidade e resistem quimicamente a um largo espectro de combustíveis químicos. Por causa de sua alta cristalinidade, apresentam ponto de fusão definidos, que são apreciavelmente elevados comparados aos outros termoplásticos (KOHAN, 1995).

A poliamida 6 ocupa um lugar especial na família de termoplásticos de engenharia devido a sua larga escala de processamento e a relativa facilidade de ser modificada, apresentando, desta forma, um grande espectro de propriedades. As técnicas de processamento podem ser: injeção, sopro, moldagem rotacional e extrusão. Este polímero é utilizado na formulação de

produtos que exigem capacidade elevada de rolamento de carga em temperaturas elevadas ou dureza em baixas temperaturas; níveis muito elevados ou baixos de flexibilidade; resistência ao desgaste, à abrasão e ao ataque químico (KOHAN, 1995). E agregam, ainda, propriedades que conferem melhor desempenho ao sistema orgânico/inorgânico (FORNES & PAUL, 2003b).

## 2.2 Membranas

Membranas podem ser fabricadas a partir de uma grande variedade de compostos orgânicos (por exemplo, polímeros, líquidos) ou inorgânicos (por exemplo, átomos de carbono, zeólitas, etc). A grande maioria das membranas comerciais é feita a partir de polímeros. As propriedades destas são controladas pelo material utilizado e por sua estrutura. Para ser útil em um processo de separação industrial, uma membrana deve apresentar pelo menos as seguintes características: alto fluxo, alta seletividade (rejeição), estabilidade mecânica, tolerância a todos os componentes da alimentação de fluxo (resistência ao *fouling*), deve suportar as variações de temperatura, ter reprodutibilidade e baixo custo de fabricação e, apresentar capacidade para ser embalada em área de módulos de alta superfície (PINNAU, 2000). Para obter essas propriedades há a necessidade da observação e compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas de preparo de membranas sintéticas (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006).

Desenvolvimento e produção de membranas envolvem arbitrariamente as seguintes categorias: seleção e caracterização do material, preparação e caracterização da membrana, fenômeno de transporte, desenho do módulo da membrana, e desempenho do processo (KHULBE et. al., 2008).

O desenvolvimento de processos de separação por membranas (PSM) apresenta uma série de vantagens em relação aos processos convencionais de filtração, como economia de energia, seletividade, separação de termolábeis e simplicidade de operação (HABERT, BORGES & NOBREGA, 1997).

Os PSM são processos energeticamente favoráveis, pois, em sua grande maioria, promovem a separação sem que ocorra mudança de fase. A seletividade é outra característica importante dos processos com membranas.

Em algumas aplicações estes se apresentam como a única alternativa técnica de separação. No entanto, na maioria dos casos, operações híbridas, envolvendo métodos clássicos e separação por membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, tem se mostrado como a opção mais econômica e eficiente de separação (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006).

A filtração através de membranas é realizada a temperatura ambiente, desta forma, pode ser aplicada no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termosensíveis. Os processos com membranas apresentam, ainda, a vantagem de serem extremamente simples do ponto de vista operacional. Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Além disso, a operação dos equipamentos com membranas é simples e não intensa em mão de obra (HABERT, BORGES & NOBREGA, 1997).

Membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável que permite o transporte de massa seletiva, restringindo, total ou parcialmente, uma ou várias espécies químicas. As membranas sintéticas têm sido desenvolvidas imitando-se as naturais, principalmente no que concernem as características particulares de seletividade e permeabilidade (HABERT, BORGES & NOBREGA, 1997; KHULBE et. al., 2008).

O transporte das espécies presentes é realizado pela diferença de potencial químico entre as fases. A permeação das moléculas ou partículas ocorre do meio com maior potencial químico para o meio com menor potencial químico. A resistência ou a facilidade deste transporte depende da morfologia da membrana, do tamanho e forma da fase a qual se deseja separar (MATTOS & QUEIROZ, 1998).

O gradiente de potencial químico e/ou elétrico é realizado a partir da existência de uma força motriz agindo sobre a membrana. Como os processos de separação com membranas são, em sua grande maioria atômicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, em termos do gradiente de pressão e de concentração. O transporte das espécies presentes pode ocorrer tanto por convecção como pelo mecanismo de difusão, fator esse que está

diretamente ligado a morfologia da membrana e a força motriz empregada (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006).

### 2.2.1 Morfologia de membranas

As membranas apresentam diferentes morfologias dependendo da aplicação a qual se destinam, podendo ser porosa ou densa. Quando porosas a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes (que devem ser inertes ao material) e o tamanho de poros da membrana.

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser simétricas (Figura 5 (a) e (b)) ou assimétricas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas assimétricas se caracterizam por uma região superior fina, 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 assimétrica integral (Figura 5 (c) e (d)). Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo assimétrica composta (FIG. 5 (e)) (HABERT, BORGES & NOBREGA, 1997).

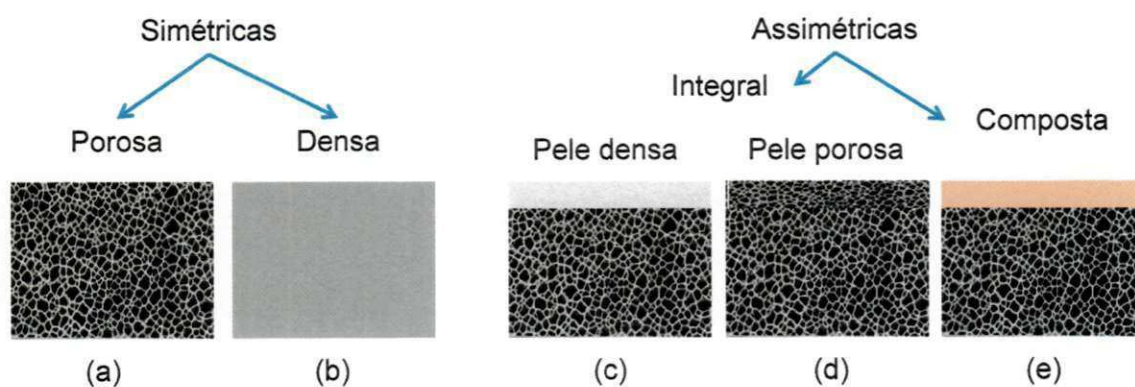


Figura 5: Representação esquemática das distintas morfologias de membranas sintéticas.  
Fonte: Adaptado de HABERT, BORGES & NOBREGA, 1997.

As membranas assimétricas integrais mais utilizadas são produzidas a partir de acetato de celulose, polisulfona e polivinilideno fluorado (WAGNER, 2001).

### **2.2.2 Membranas poliméricas**

As membranas mais utilizadas comercialmente são as de matrizes poliméricas (com características físicas e químicas variadas), porém as membranas inorgânicas disputam lugar no mercado por apresentarem maior facilidade de limpeza, maior vida útil e maior resistência térmica, tendo a desvantagem de seu custo ser bem maior (HABERT, BORGES & NOBREGA, 1997).

Membranas poliméricas têm sido desenvolvidas para uma grande variedade de aplicações industriais, como microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e de separação de gases. Sua aplicação depende do material ao qual é produzida e de sua estrutura morfológica. 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, a seletividade e a permeabilidade da membrana é que determinam sua eficiência (KHULBE et. al., 2008).

Existem várias maneiras de se preparar filmes poliméricos porosos, como sinterização, estiramento, gravação (*"track-etching"*), extrusão de polímero fundido, técnicas de recobrimento e inversão de fase. Pode-se obter morfologias diferentes de membranas adequadas a separação desejada, dependendo das propriedades do material e técnica de preparação utilizada (WITTE et al., 1996 ).

Membranas podem ter uma estrutura simétrica ou assimétrica. As assimétricas podem ser classificadas em três estruturas básicas: (i) integral-assimétrica com uma camada de pele porosa, (ii) integral-assimétrica com uma camada de pele densa, e (iii) as membranas compostas por materiais diferentes. Barreiras integral-assimétricas porosas são obtidas pelo processo de inversão de fase e são aplicadas em diálise, ultrafiltração, e microfiltração, enquanto que as integral-assimétricas com uma camada densa são aplicadas na osmose inversa e separação de gás (PINNAU, 2000).

### **2.2.3 Inversão de fase**

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 uma pobre em polímero. No processo de formação de membranas, a fase rica formará a estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros (PEREIRA & CARVALHO, 2007).

No preparo de membranas por inversão de fase, a competição em cada camada da solução polimérica entre a separação de fases líquido-líquido e efeitos viscosos na fase concentrada em polímero irá definir a morfologia da membrana. Esse processo permite a obtenção de membranas com uma grande diversidade de morfologias para diferentes aplicações (PEREIRA & CARVALHO, 2007).

A inversão de fase pode ser obtida de várias maneiras: precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente, precipitação na presença de vapores ou através de precipitação por imersão (WITTE *et al.*, 1996; PINNAU, 2000).

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. Na 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 (WITTE *et al.*, 1996)

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. A precipitação ocorre devido à troca do solvente pelo não solvente no banho (WITTE *et al.*, 1996). Este método permite uma grande flexibilidade na variação da morfologia, a depender do solvente e

do não solvente utilizado, do tempo de exposição, da utilização de aditivos, da proporção de polímero/solvente utilizada, etc.

### **2.2.3.1 Imersão precipitação por espalhamento simples**

O processo de preparação de membranas porosas por imersão precipitação pode ser realizado de duas formas: espalhamento simples ou extrusão seca e úmida (PEREIRA & CARVALHO, 2007).

O espalhamento simples produz membranas planas e pode ser dividido em várias etapas: preparação de uma solução polimérica, espalhamento de um fino filme de solução sobre um suporte adequado, exposição do filme formado ao ar ambiente (etapa opcional), imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada e secagem da membrana obtida (HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006, KHULBE et al., 2008). A Figura 6 apresenta o esquema da obtenção descrita.

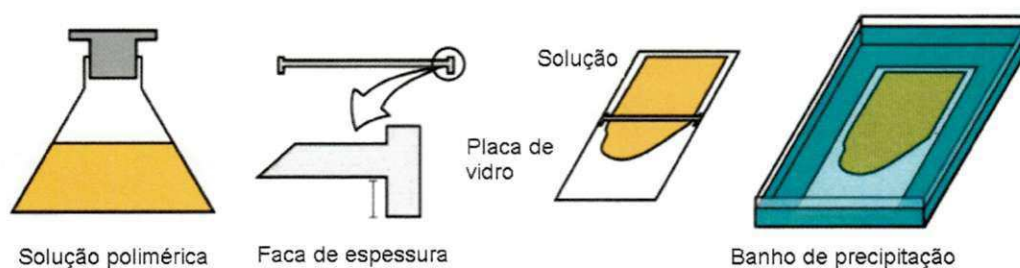


Figura 6: Esquema representativo da fabricação de uma membrana pela técnica de imersão-precipitação.

Fonte: HABERT, BORGES & NOBREGA, 2006

A solução utilizada pode constituir-se de polímero e solvente ou de polímero, solvente e aditivo (não solvente, polímero, sal ou ácido de Lewis). A qual é colocada num suporte apropriado e espalhada por meio de uma faca com uma espessura que pode variar entre 50-500  $\mu\text{m}$ . O filme polimérico pode ser exposto ao ar ambiente por um determinado período de tempo. Embora tal exposição seja dispensável, dependendo da volatilidade do solvente empregado, esta etapa preliminar pode ser considerada como fator decisivo para obtenção da camada seletiva (PEREIRA & CARVALHO, 2007).



Posteriormente, o filme polimérico é imerso em um banho de precipitação constituído de um não solvente para o polímero ou de uma mistura solvente/não solvente. Devido à diferença de potencial químico do solvente e do não solvente entre as duas fases colocadas em contato, será estabelecido um fluxo de solvente para o banho e um fluxo de não solvente para dentro da solução polimérica (WITTE *et al.*, 1996). Finalmente a membrana é formada e lavada com não solvente para remoção do solvente residual, para em seguida ser seca.

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 ambiente e filme/banho de precipitação, que dificulta a determinação experimental da composição local em um dado instante (PEREIRA & CARVALHO, 2007).

#### **2.2.4 Membranas de nanocompósitos**

Cheng, Lin & Yang (2000) estudaram membranas de nanocompósitos de Poliamida 6/mica formadas pela técnica de imersão-precipitação com variação de proporção de água na solução. Os nanocompósitos continham 4,2% de mica e foram obtidos industrialmente e, fornecidos por uma empresa japonesa. Os autores observaram por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a formação de uma estrutura assimétrica com uma pele fina com poros bem pequenos e suporte poroso. Morfologia esta que os mesmos relataram ser tipicamente de membranas obtidas por polímeros amorfos. Nos difratogramas de raios-x haviam picos característicos das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$ . O fato da cristalização orientar a morfologia sugeriu que a precipitação se inicia antes da formação dos cristalitos. Porém o mesmo fenômeno não foi observado nas membranas de poliamida 6/mica, que apresentaram cristalização e precipitação simultânea, além da observação de poros menores e interligados. A entalpia de fusão, calculada por DSC, da membrana de poliamida 6 foi maior do que a de poliamida 6 em forma de grânulos e o DSC da membrana de poliamida 6/ mica

indicou um nível significativo de cristalinidade. Os pesquisadores também avaliaram o fluxo de permeação e a resistência à tração dos filmes produzidos, que mostraram que a porosidade da membrana pode ser facilmente ajustada pela variação do teor de água na solução.

García et al. (2004) produziram membranas de nanocompósitos de poliamida 6/ SiO<sub>2</sub> nos teores de 1 e 5%. Os nanocompósitos foram obtidos pelo método de intercalação por solução e as membranas pela técnica de inversão de fases por evaporação de solvente. Os filmes obtidos possuíam espessura inferior a 0,05mm. Medidas de permeação de gás foram realizadas à temperatura ambiente. Os nanocompósitos foram estudados através de espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PALS) que mostrou que o raio médio da cavidade aumentou com a incorporação de material inorgânico. A adição de 1% em peso da nanocarga levou a um aumento da permeabilidade e diminuiu ligeiramente a seletividade. Por outro lado, 5% em peso de sílica baixou a permeabilidade, mas manteve a seletividade. Isto foi atribuído a uma alteração da distribuição do volume livre local e a uma mudança de empacotamento molecular da matriz polimérica, devido à presença de nanopartículas de sílica. Além disso, os padrões de WAXD revelou que a incorporação de sílica induz a modificação estrutural de cadeias de polímero, modificando o grau de cristalinidade em comparação com o polímero puro.

Wang et al. (2004) confeccionaram membranas de nanocompósitos de poliamida/argila com teores variando de 1-5% para aplicação em pervaporação de misturas de etanol aquoso. A argila utilizada foi a KSF modificada organicamente com dodecil sulfato de sódio (SDS). Os nanocompósitos foram preparados por intercalação por polimerização *in situ* e as membranas pela técnica de inversão de fases por evaporação de solvente. As membranas de poliamida/ argila foram caracterizadas utilizando DRX e MET e observou-se uma morfologia intercalada e esfoliada. Comparado com a membrana de poliamida pura, as membranas de nanocompósitos mostraram melhoramento na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas. A tensão máxima aumentou com o aumento do teor de argila, quando este inferior a 5%. A temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos foi maior do que a da matriz polimérica pura. Para híbridos com 1-3,5% de carga, a permeabilidade a O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> diminuiu e a seletividade aumentou com quantidades crescentes de

argila SDS. Os nanocompósitos exibiram valores de fator de separação superiores a membrana de poliamida pura para concentrações de 10-90% de etanol.

Picard et al. (2007) prepararam e estudaram membranas densas de poliamida 6/montmorillonita com variação de porcentagem em peso de argila (0, 6, 10 e 13%). Os nanocompósitos foram preparados por intercalação por fusão e as membranas obtidas por extrusão sopro. As análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filmes, bem como a difração de raios-x de alto ângulo (WAXD), demonstraram uma boa dispersão da nanopartícula em todas as composições. Os autores observaram por DRX e DSC a presença das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  em todos os filmes, e que a introdução de quantidades crescentes de carga na matriz de poliamida favoreceu a formação da fase  $\gamma$ . Porém o grau de cristalinidade praticamente não foi modificado. As membranas foram testadas na separação dos gases hélio, hidrogênio e oxigênio. O qual apresentou melhores propriedades de barreiras ao gás hélio. Já a permeabilidade à água foi apenas relacionada com a quantidade, tamanho e estado de dispersão de cargas.

Leite (2008) produziu membranas a partir de nanocompósitos, tendo como matriz a poliamida 6 e como carga uma argila bentonita originária do interior da Paraíba. A nanocarga utilizada foi modificada organicamente com três diferentes sais quaternários de amônio: Dodigen, Genamin e Cetremide<sup>®</sup>, e a inserção de suas cadeias carbônicas na argila foi comprovada por DRX. Os nanocompósitos foram processados em extrusora rosca dupla contrarrotacional com teor nominal de 3% de argila e estudados por meio de DRX, MET, TG e DSC, onde se pode verificar boa estabilidade térmica e uma estrutura morfológica com lamelas de argila predominantemente esfoliada. As membranas foram produzidas a partir dos nanocompósitos pela técnica de imersão-precipitação, com o ácido fórmico como solvente e água destilada como não solvente. A membrana obtida possui morfologia assimétrica constituída de pele filtrante e suporte poroso, com o tamanho destes variando com a adição de argila sem tratamento e tratada, observada por MEV. Por Porosimetria de mercúrio observou-se que o diâmetro médio de poros apresentou valores próximos e na faixa de 0,13 a 0,25 $\mu$ m. A autora obervou

ainda por DSC a presença de duas fases cristalinas ( $\alpha$  e  $\gamma$ ) da poliamida 6, tanto nos nanocompósitos quanto nas membranas.

Maia (2008) estudou membranas de nanocompósitos de poliamida 6 com 3% de argila regional para separação de água/óleo através do método de inversão de fases. A argila bentonítica utilizada foi modificada organicamente com os sais Genamin<sup>®</sup> e Cetremide<sup>®</sup> e por meio da análise de difração de raios-x a eficácia da troca catiônica foi comprovada. Na produção dos nanocompósitos, foi utilizada a argila modificada e a argila sem modificação e a estrutura morfológica obtida com a argila modificada foi parcialmente esfoliada, observada por meio de DRX, MET e DSC. Ainda pelos gráficos de DSC notou-se a presença de duas formas cristalinas da poliamida  $\alpha$  e  $\gamma$ , quando com nanocarga. As membranas foram preparadas pela técnica de imersão precipitação a partir dos nanocompósitos. Foi possível observar por DRX que as mesmas permaneceram com estrutura esfoliada e pelas imagens por MEV que houveram variação na morfologia, a qual apresentou distribuição e tamanho de poros adequados para microfiltração. Estas membranas foram submetidas a ensaios de permeabilidade a água e foi observado um inchamento, ocasionando uma redução intensa no fluxo do permeado, dificultando, desta forma, a realização do ensaio para separação de água/óleo.

Picard et al. (2008) confeccionaram filmes de nanocompósitos de poliamida 6 com vários teores de argila (0-13%) e testaram suas propriedades de barreiras a água. A argila utilizada foi a Nanofil 804 modificada com o sal quaternário de amônio dihidróxi metil. Os nanocompósitos foram produzidos por intercalação por fusão e as membranas foram obtidas por extrusão sopro, com espessuras de  $80 \pm 5 \mu\text{m}$ . Por DRX, MET e DSC foi possível observar uma boa dispersão da argila na matriz e uma morfologia cristalina pouco afetada pela presença da argila, com presença das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  em todos os filmes. A absorção de vapor de água se mostrou independente da quantidade de argila contida. Nos filmes com teores entre 0 e 0,9% de carga, as lamelas de argila se apresentaram impermeáveis a água e as propriedades de barreira a água foi melhorada em relação aos filmes de PA6 pura, devido ao efeito de tortuosidade. Os autores reportaram que quando a água se encontrava em estado líquido os aglomerados de argila inchavam dentro da matriz polimérica.

Logo, a absorção de água em equilíbrio e a permeabilidade a água dependem muito da dispersão da argila na matriz.

Tsai et al. (2008) estudaram membranas densas de nanocompósitos de poliamida 6 com várias argilas de diferentes capacidade de troca de cátions (CTC). As argilas utilizadas foram: Cloisite 30B (organofílica e intitulada CL-112), PK-802 (predominantemente sódica e nomeada CL-42), CL-88 (sódica e cálcica), CL-114 (sódica e cálcica), CL-120 (predominantemente cálcica) com CTC de 90meq/100g, 116meq/100g, 200meq/100g, 312meq/100g e 140meq/100g, respectivamente. Os nanocompósitos foram preparados por intercalação por polimerização *in situ* e as membranas por prensagem a quente, produzindo filmes com espessura de 80–100  $\mu\text{m}$ . Por FTIR foi observado os grupos funcionais da matriz polimérica e da nanocarga utilizada. Por WAXD e MET os autores estudaram a morfologia das membranas e perceberam que estruturas esfoliadas (N6/CL-88, N6/CL-112 e N6/CL-120) e intercaladas (N6/CL-42 e N6/CL-114) dependem somente do tipo de argila, e não da CTC. Os gráficos por DSC mostraram que estruturas esfoliadas apresentaram melhores propriedades térmicas. As medidas de HDT apresentaram valores superiores para os nanocompósitos, por conter a fase cristalina  $\gamma$ . A propriedade de barreira a  $\text{CO}_2$  confirmou que uma melhor dispersão da argila na matriz polimérica, forneceu melhores propriedades de barreira a gás.

Alexandre et al. (2009) fabricaram membranas densas de poliamida 12/montmorilonita comercial modificada organicamente (de nome C30B) e testaram suas propriedades de barreira a água por permeação diferencial. Os nanocompósitos, com teor de carga de 0-5%, foram preparados em misturador interno com duas rotações diferentes, 32 e 100 rpm, e tempo de permanência de 6 min. As membranas foram obtidas por moldagem por compressão, com espessura de 200-250  $\mu\text{m}$  e medidas 16 x 16 cm. A depender da quantidade de argila e da velocidade de rotação durante o processamento, duas estruturas diferentes foram obtidas: uma estrutura parcialmente intercalada e uma estrutura parcialmente esfoliada, caracterizado por um nível mais elevado de esfoliação para a velocidade mais elevada. De acordo com o modelo de caminho tortuoso, a permeabilidade à água e a difusividade diminui com o aumento do teor de argila, até 2,5%, para ambas as estruturas. No entanto,

além de 2,5% para nanocompósitos parcialmente intercalados e de 4% para nanocompósitos parcialmente esfoliados, a permeabilidade não diminui, mas aumenta. Este efeito foi maior para a estrutura parcialmente intercalada do que para a estrutura parcialmente esfoliada. Medidas de tração mostraram a influência das condições de preparação de membranas de nanocompósitos (teor de argila e velocidade de rotação) sobre as propriedades mecânicas. Quanto aos testes de permeabilidade, os melhores desempenhos foram obtidos para os nanocompósitos parcialmente esfoliados comparados aos parcialmente intercalados.

Herrera-Alonso et al. (2009) estudaram membranas de poliuretano/argila por evaporação de solvente, e testaram para permeação de gases. Os autores utilizaram três argilas comerciais (Cloisite®10A, 20A e 30A) com teores nominais variando de 5-50%. O processo de confecção das membranas consistiu em: dissolver a nanocarga no solvente tetrahidrofurano (THF) e incorporar a matriz polimérica à solução, a qual foi colocada numa panela antiaderente e sobrepôs-se a panela uma placa de vidro, para retardar a evaporação do solvente. Para dissolução da argila foram utilizados dois procedimentos distintos: somente agitação por 8h e banho de ultrassom por 30min. Por DRX se observou o aumento do espaçamento interplanar basal das lamelas da argila quando da inserção da matriz polimérica, porém o  $d_{001}$  e as imagens por MET indicaram que o banho de ultrassom não modificou a morfologia das membranas, as quais apresentaram estrutura intercalada. Por outro lado, a permeação foi altamente sensível ao método de pré-processamento. As membranas obtidas por meio de ultrassom obtiveram permeação significativamente menor do que membranas produzidas unicamente com agitação. Os autores atribuíram esta melhoria em propriedades de barreira a uma melhor dispersão das argilas na matriz polimérica.

Jadav e Singh (2009) sintetizaram, em um suporte poroso de polissulfona, uma fina camada, com cerca de 400-800 nm de espessura, de nanocompósito de poliamida/ sílica via polimerização interfacial. Dois tipos de filmes de nanocompósitos foram preparados por polimerização *in situ* com dois tipos distintos de nanopartículas de sílica: uma comercial chamada LUDOX® HS-40 com tamanho de partícula de aproximadamente 16nm, e outra com

tamanho de 3nm sintetizada a partir da hidrólise de ortossilicato de tetraetilo (TEOS) em meio ácido. As membranas de nanocompósito exibiram estabilidade térmica superior em relação às membranas de poliamida pura, e em ambos os tipos de nanocompósito, o melhor desempenho de membrana em termos de eficiência de separação e de fluxo foi observada na membrana com 1-2% de sílica. Um carregamento superior de sílica no polímero resultou na formação de uma película mais espessa de filme. As membranas de nanocompósito obtidas possuíam tamanho de poros relativamente grande, bem como maior densidade de número de poros, como determinado pela análise de dados de permeação de membrana por soluções aquosas de solutos orgânicos e cloreto de sódio a pressões que variaram de 50 a 400 psi. Dependendo do teor de sílica, o raio médio de poros variou de 0,34 nm a 0,73 nm.

Medeiros (2009) obteve membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6.6 com argila bentonítica regional, por meio do processo de imersão-precipitação. A nanocarga foi tratada com sais quaternários de amônio (Cetremide® e Genamin®) para torná-la organofílica. Essa organofilização foi estudada por meio das técnicas DRX e FRX, as quais comprovaram a inserção dos sais nas lamelas da argila. Os nanocompósitos foram obtidos pela técnica de intercalação por fusão. Por MET e DRX se observou estrutura esfoliada e parcialmente esfoliada. Por DSC foi observado que não houve degradação do material. As membranas foram produzidas pelo método de imersão-precipitação, utilizando o ácido fórmico como solvente e água destilada como não solvente. Por MEV, essas membranas apresentaram estruturas densas com aparecimento de poros. Foram acrescentados dois teores de água na solução (10 e 15%) para que a precipitação ocorresse mais rapidamente. Isto implicou em uma diminuição da espessura e aumento de fluxo. As membranas não apresentaram mudanças no seu comportamento térmico.

Anadão et al. (2010) estudaram membranas de nanocompósito de polissulfona contendo montmorilonita sódica (MMT) de Wyoming (com nome comercial Sigma) em teores de 0,5 e 3% em massa. A matriz polimérica e a argila foram dispersas em solução e as membranas foram confeccionadas pela técnica de imersão precipitação. Utilizou-se como solvente o n-metil-2-pirrolidona (NMP) e como não solvente água destilada. O objetivo foi estudar a

influência da adição de MMT na morfologia, nas propriedades térmicas, mecânicas e hidrofílicas das membranas, e comparar com as produzidas a partir da PSF. O SAXS revelou a formação de lamelas de argila intercaladas na matriz PSF e imagens de MET apresentaram uma estrutura esfoliada. Uma boa dispersão das partículas de minerais de argila foi detectada por imagens de MEV. Ensaio de tração mostraram que tanto o alongamento na ruptura quanto a resistência à tração dos nanocompósitos foram melhoradas em comparação com a PSF pura. A estabilidade térmica das membranas contendo MMT, avaliada por um início e temperaturas finais de degradação, também foi aumentada. A hidrofilicidade das membranas com argila, determinada por medições de ângulo de contacto da água, foi maior e, portanto, a adição de MMT se torna útil para a produção de membranas mais hidrófilicas.

Kojuch (2010) confeccionou membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 66 com argila bentonítica, pelo processo de imersão-precipitação. A nanocarga é proveniente da Paraíba, e para melhorar sua interação com a matriz polimérica passou por um processo de organofilização com o sal Cetremide<sup>®</sup>. Estas foram caracterizadas por DRX, FRX, TG, que comprovaram a inserção do sal na argila. Os nanocompósitos foram produzidos pela técnica de intercalação por fusão com teor nominal de 1, 3 e 5% de argila em misturador interno. O DRX indicou uma estrutura intercalada/parcialmente esfoliada. Por DSC, TG e DTG se observou aumento da temperatura de decomposição do nanocompósito, quando este constituído de argila organofilizada. As membranas foram caracterizadas por MEV, DSC, TG, DTG e medidas de fluxo. As imagens por MEV mostraram uma morfologia assimétrica composta de duas fases: pele filtrante e camada porosa. Os gráficos por DSC, TG e DTG apresentaram comportamento semelhante ao do nanocompósito. O fluxo com água destilada iniciou alto e estabilizou ao longo de 60 minutos para todas as composições. Os testes de separação água-óleo, de maneira geral, mostraram que a relação J/J0 tende a ser maior quando se utilizam emulsões de menor concentração.

Medeiros (2010) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 66 com argila bentonítica proveniente do interior da Paraíba, por meio da técnica de imersão-precipitação. A argila foi modificada organicamente por troca catiônica com o sal Cetremide<sup>®</sup> e avaliada



por FRX, FTIR, DRX e TG que confirmaram a inserção das cadeias carbônicas entre as camadas de argila e sua estabilidade térmica. Os nanocompósitos com 1, 3 e 5% em teor nominal de argila foram obtidos por solução com tempo de reação pré-determinado e esta solução foi vertida em placa de vidro para formar as membranas. As quais foram caracterizadas por DRX, TG, DSC, MEV e medidas de fluxo. Os resultados de DRX, TG e DSC comprovaram a estabilidade térmica e morfologia com lamelas de argila intercalada/parcialmente esfoliada na matriz. Por MEV uma morfologia assimétrica foi possível de ser observada, constituída de camada seletiva e suporte poroso, sendo que quanto maior o teor de argila na membrana menor a espessura da camada seletiva. O fluxo com água destilada apresentou uma diminuição inicial e se estabilizou, devido, segundo a autora, a uma compactação ou a um inchamento. Já os testes de separação água-óleo mostraram redução significativa da concentração de óleo no permeado, o que as torna potenciais para esta aplicação.

Kong et. al. (2011) sintetizaram membranas de nanocompósitos de poliamida/inorgânico em um suporte poroso de polisulfona via polimerização interfacial por alcóxido metálico. Três tipos de membranas de nanocompósitos foram preparados utilizando três diferentes metais alcóxidos (tetraisopropóxido de titânio – TTIP, bis (trietoxissilil) etano – BTESE e feniltrietoxissilano - PhTES). Os testes de permeação de cloreto de sódio em uma solução aquosa indicaram que a permeância/permeabilidade das membranas de nanocompósito foi maior em relação a poliamida pura e significativamente mais elevados no metal de alcóxido PhTES. As imagens por MEV indicaram que as morfologias da superfície das membranas de nanocompósitos foram alteradas com PhTES, BTESE ou TTIP. O tamanho médio dos poros das membranas de nanocompósitos foi estimado em 0,85 nm, enquanto que o tamanho dos poros da membrana de poliamida pura foi de aproximadamente 0,65 nm.

Leite (2011) estudou membranas microporosas assimétricas obtidas a partir de nanocompósitos de poliamida 6 com argila bentonita nacional. A argila foi utilizada na forma beneficiada e tratada com o sal quaternário de amônio Cetremide<sup>®</sup>. Para a comprovação da presença dos grupos químicos do sal na argila, foram realizados ensaios de DRX e FRX. Os nanocompósitos foram produzidos por intercalação por fusão e caracterizados por DRX, TG e DSC.

Os quais mostraram uma estrutura morfológica com lamelas de argila esfoliadas/ parcialmente esfoliadas, estabilidade térmica e que de maneira geral a presença da argila não provocou alteração significativa na cristalinidade do material. As membranas foram obtidas por meio da técnica de imersão precipitação, variando-se as condições de síntese (tempo de exposição do filme antes da precipitação, o teor de polímero na solução, e secagem por troca sucessiva de não solvente) e foram caracterizadas por DRX, DSC e MEV. Por DRX as membranas indicaram grande dispersão da argila na matriz. Por DSC foi visto que não houve alteração significativa no grau de cristalinidade. Tanto por DSC quanto por DRX foi verificada a presença das duas fases cristalinas da PA 6 para todas as composições. Por MEV foi visualizada uma morfologia assimétrica, sendo constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa, onde, as variáveis de síntese e a presença da argila provocaram modificações na morfologia da membrana e na formação dos poros. Por meio dos testes de molhabilidade e porosimetria por intrusão de mercúrio foi observado que a presença da argila alterou a molhabilidade e reduziu significativamente o diâmetro médio dos poros das membranas.

Ma et al. (2012) produziram membranas assimétricas de polissulfona/argila pelo método de inversão de fases. A argila utilizada foi a comercial intitulada BT-880, modificada com cadeias carbônicas. Os nanocompósitos foram preparados em solução com teor de carga variando de 0-6% em massa. Os pesquisadores empregaram a técnica de imersão-precipitação para fabricação das membranas, com o dimetil-acetamida como solvente, a água como coagulante e o PEG 400 (polietileno glicol) como um aditivo formador de poros na solução. A morfologia e estrutura das membranas foram analisadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão onde as mesmas apresentaram estrutura assimétrica e boa dispersão da argila na matriz polimérica. O desempenho das membranas foi avaliado em termos de fluxo de água pura, rejeição de proteína, porosidade, ângulo de contato, resistência à tração e alongamento na ruptura, respectivamente. A adição de argila aumentou a proporção de poros na camada seletiva e diminuiu a resistência à tração. Já o fluxo de água pura e a porosidade das membranas aumentaram com o aumento do teor de argila.

Por meio da revisão bibliográfica pode-se verificar a utilização de diferentes cargas na matriz de poliamida para preparação de membranas. No entanto, o estudo morfológico foi pouco explorado nestes artigos sendo muito importante tal conhecimento para compreender as propriedades das membranas microporosas de nanocompósitos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

---

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Carga inorgânica

A nanopartícula inorgânica utilizada para preparação dos nanocompósitos foi a argila bentonítica de nome comercial Brasgel PA, com granulometria passante em peneira de 200 mesh ( $D = 0,074\text{mm}$ ), fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada em Campina Grande-PB.

##### 3.1.2 Sal quaternário de amônio

Para organofiliação da argila utilizou-se o sal quaternário de amônio, Brometo de hexadeciltrimetil Amônio (Cetremide<sup>®</sup>), contendo cadeias de 16 carbonos (esquema representativo da estrutura molecular na Figura 7), produzido pela Vetec (ficha técnica no Anexo A).

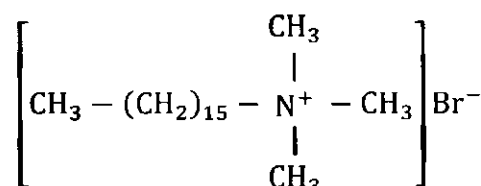


Figura 7: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio: Brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetremide<sup>®</sup>).

##### 3.1.3 Matriz polimérica

A poliamida 6 (PA6), sob o código de Technyl C 216 (ficha técnica no Anexo B), com peso molecular médio de 10.500 g/mol, fornecida em grânulos, fabricada pela Rhodia, foi utilizada como matriz polimérica para produção dos nanocompósitos bem como para efeito de comparação na modificação das propriedades do polímero puro a partir da adição da carga.

### 3.1.4 Solvente

O ácido fórmico com 98-100% de pureza (ficha técnica no Anexo C), fabricado pela Vetec, foi utilizado como solvente do polímero e dos nanocompósitos para preparação das membranas.

### 3.2 Metodologia

A Figura 8 resume a sequência da metodologia utilizada para preparação e caracterização das membranas produzidas a partir do polímero e dos nanocompósitos.

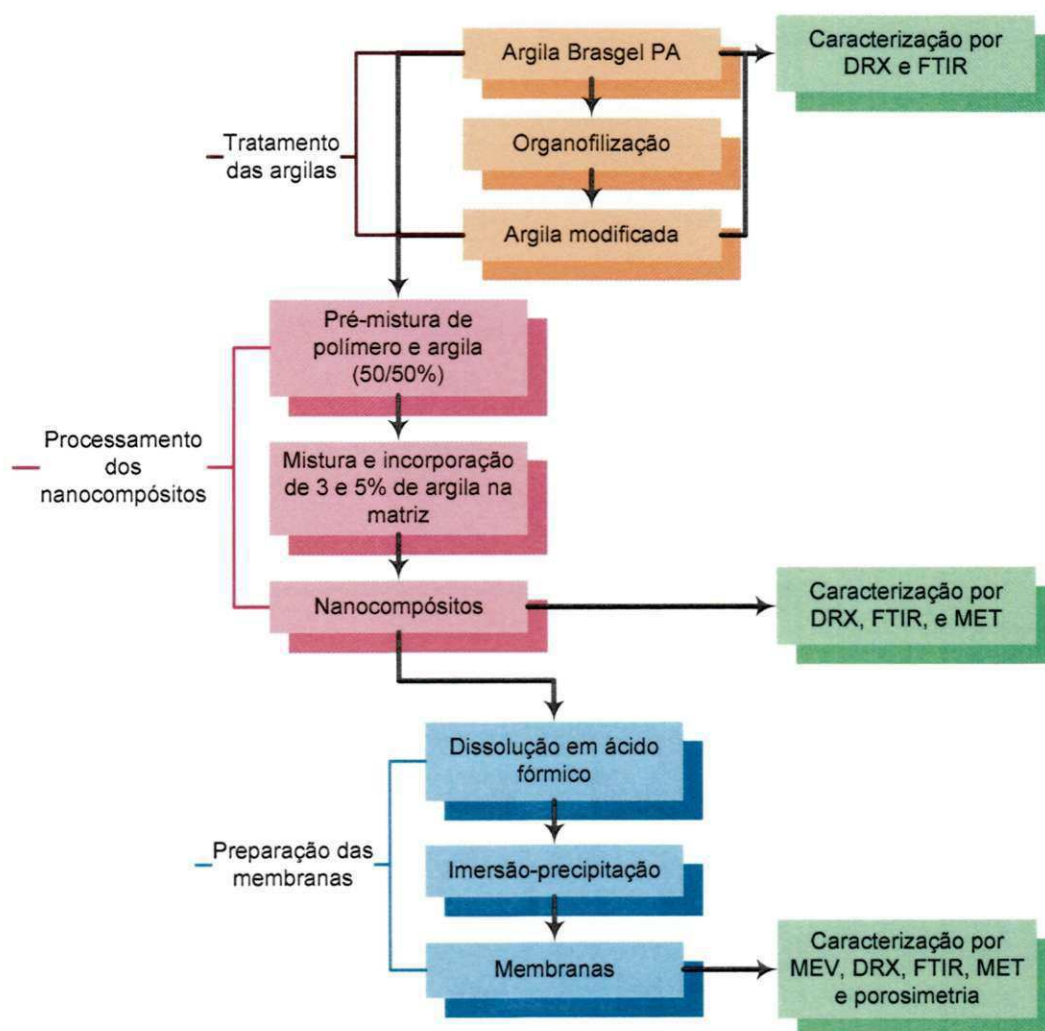


Figura 8: Fluxograma geral.

### 3.2.1 Preparação das argilas organofílicas

A argila bentonítica sódica foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o sal quaternário de amônio Cetremide® na proporção de 90meq/100g de argila.

A Figura 9 apresenta o esquema para modificação orgânica da argila.

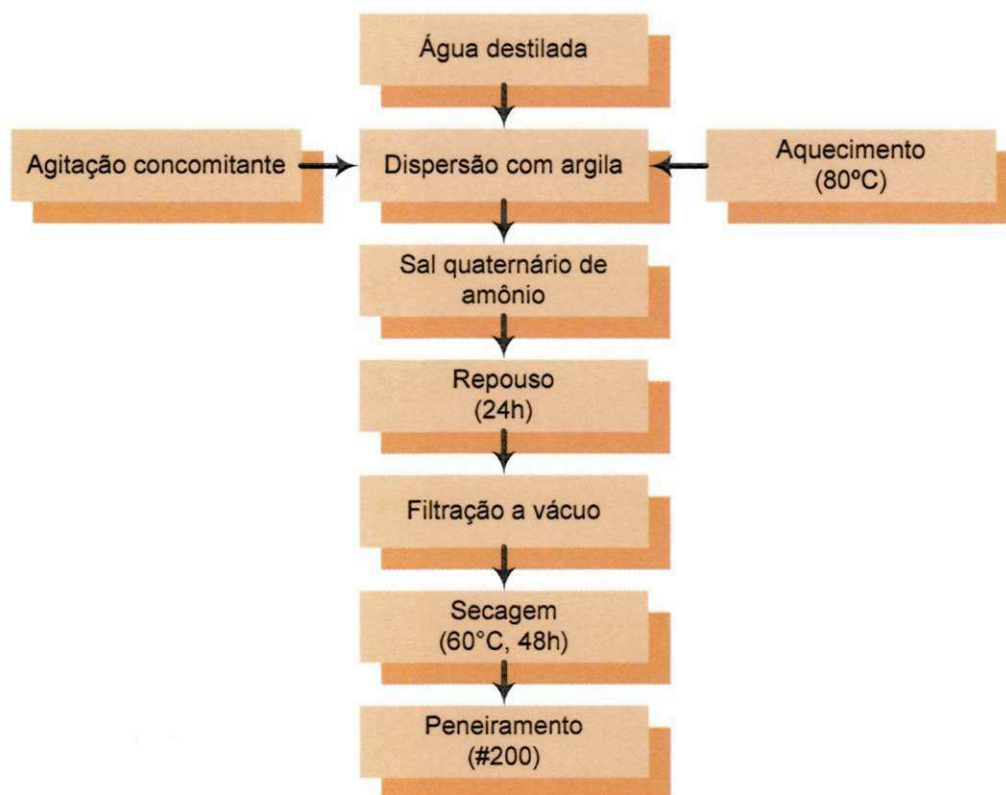


Figura 9: Fluxograma representativo da preparação da argila organofílica.

Seguindo o método de Díaz (2001) e outros autores Barbosa (2006), Maia (2008) e Paz (2011), inicialmente uma quantidade de 1600ml de água destilada foi aquecida a aproximadamente 80°C. Quando a temperatura desejada foi atingida iniciou-se a agitação mecânica e adicionou-se, respectivamente, 32g de argila e uma solução de 10,50g de sal com 31,50g de água destilada, permanecendo o aquecimento e agitação contínua durante 20 minutos. Cessada a agitação, o recipiente foi colocado em repouso durante 24 horas. Em seguida, o precipitado foi filtrado a vácuo utilizando 2000-3000ml de água destilada, para eliminação do excesso de sal. O filtrado foi seco em estufa

a 60°C por 48 horas, logo após desagregado em almofariz manual e peneirado em peneira de malha 200mesh (D= 0,074mm).

### 3.2.2 Preparação dos nanocompósitos

Depois de realizada a modificação orgânica da argila, partiu-se para a preparação dos nanocompósitos por métodos convencionais de mistura. A Figura 10 apresenta o esquema da metodologia utilizada.

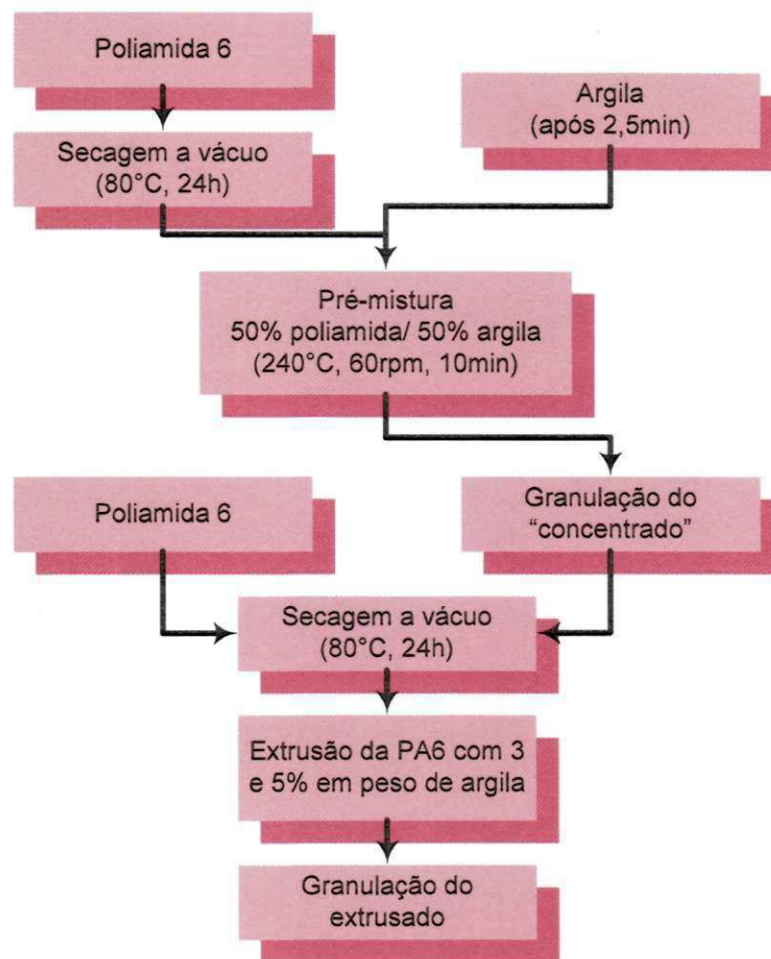


Figura 10: Fluxograma do processamento dos nanocompósitos.

Antes de cada etapa do processamento, os materiais contendo poliamida foram secos em estufa de ar circulante durante duas horas e posteriormente permaneceram em estufa a vácuo por 24h a uma temperatura de 80°C.

A fim de melhorar a interação física entre o polímero (em grânulos) e a argila (em pó) foi obtido inicialmente um concentrado, o qual resulta da mistura da matriz polimérica com a carga nanométrica. O concentrado de argila bentonita e PA6 foi obtido em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Blücher, a uma proporção de 1:1, sob as seguintes condições: temperatura de 240°C, velocidade de rotação de 60 rpm, e tempo de permanência de 10 minutos. A argila foi adicionada depois de decorrido dois minutos e meio, tempo este de espera para fusão do polímero. O material obtido foi posteriormente triturado em moinho de facas.

Em sequência, os nanocompósitos com teores nominais de 3 e 5% em peso de argila foram preparados em extrusora de rosca dupla corrotacional Werner-Pfleiderer ZSK 30, do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar. Os parâmetros foram os seguintes: taxa de alimentação = 5kg/h; velocidade de rosca = 200rpm; perfil de temperatura = 220°C (1ª zona) e 240°C nas outras 5 zonas de aquecimento e rosca com vários elementos de malaxagem, seguido de um passo esquerdo de acordo com o estudo de Paz (2011), o qual intitulou este perfil de rosca de R1 (ver Figura 11). A matriz polimérica (poliamida 6 pura) também foi processada em extrusora, sob as mesmas condições. O material obtido foi peletizado em granulador.

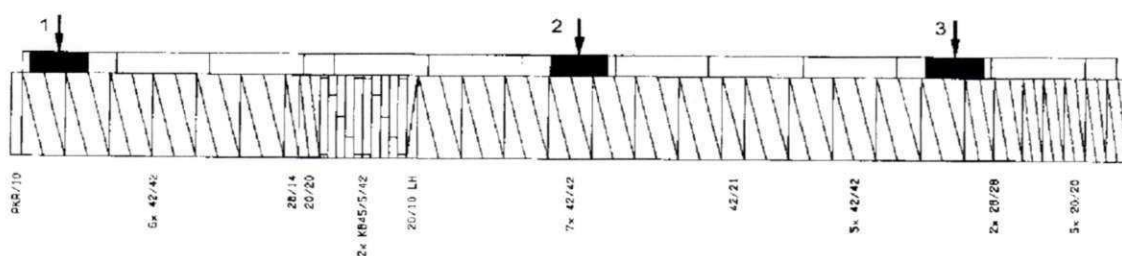


Figura 11: Esquema de configuração da rosca R1.  
Fonte: PAZ (2011).

### 3.2.3 Preparação das membranas

Para produção das membranas utilizou-se a técnica de inversão de fase através da precipitação por imersão, conduzindo a barreiras seletivas microporosas planas. Para isto foram utilizados os nanocompósitos obtidos na etapa anterior, bem como a matriz polimérica dos mesmos.



O esquema da Figura 12 apresenta de forma esquemática a sequencia metodológica utilizada para produção das membranas.

A poliamida 6 e os nanocompósitos (secos a 80°C sob vácuo, por um período de 24 horas) foram dissolvidos numa proporção de 20:80 % em massa de polímero: ácido fórmico, sob agitação constante por um período de 24 h, para uma total dissolução do polímero. Após o preparo da solução, esta foi espalhada em uma placa de vidro, previamente lavada e seca. O espalhamento da solução foi feito manualmente utilizando um bastão de vidro como espaçador. Após o espalhamento, a placa de vidro contendo o filme polimérico foi rapidamente imersa em um banho de precipitação contendo água destilada. Depois de concluída a precipitação, a membrana foi removida, lavada com água destilada para retirada de solvente residual e seca em temperatura ambiente.

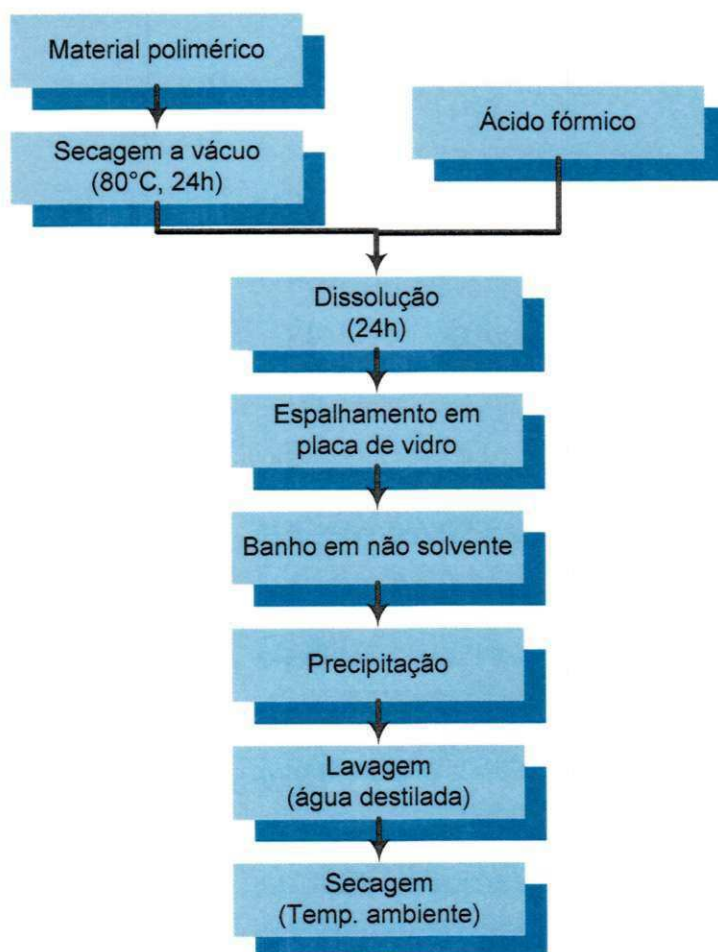


Figura 12: Fluxograma da preparação das membranas planas.

### **3.3 Caracterizações**

#### ***3.3.1 Espectroscopia de Reflexão Atenuada Total na Região do infravermelho por Transformada Fourier – ATR-FTIR***

A Espectroscopia no Infravermelho foi realizada na argila Brasgel PA, na argila modificada organicamente com o sal quaternário de amônio (em forma de pó), no material pós-extrusão (em forma de grânulos) e nas membranas (em forma de filme), por um Espectrômetro de Reflexão Atenuada Total (ATR-FTIR) Spectrum 400 da Perkin Elmer FTIR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , pertencente ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais - CERTBIO.

#### ***3.3.2 Difração de Raios-X – DRX***

A argila sem tratamento, a argila tratada com o sal quaternário de amônio, os filmes prensados a quente dos grânulos pós-extrusão do polímero puro e dos nanocompósitos e, as membranas obtidas, foram caracterizados qualitativamente por difração de Raios-X, utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação  $K\alpha$  do Cobre ( $\lambda = 1,541\text{Å}$ ) operando a 40kV e 30mA, pertencente ao laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais da UFCG. As amostras foram submetidas a ângulos do feixe de raios-x, no intervalo de 2-30°, com velocidade de varredura de 2°/min. No Apêndice A se encontra a forma realizada para os cálculos dos resultados.

#### ***3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV***

As membranas microporosas foram caracterizadas morfológicamente por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando-se um microscópio SSX 550 Superscan – Shimadzu, operando em 15kV, pertencente ao Laboratório de caracterização de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG. As amostras foram recobertas com ouro sob vácuo ("sputtering"), com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa, em Metalizador Shimadzu-IC-50, durante 3 minutos sob uma corrente de 4mA, também pertencente ao LCM/UFCG. 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 evitar sua deformação plástica. A quantificação do diâmetro médio dos poros da camada seletiva e da espessura da pele e total foi realizada utilizando-se o *software* livre GIMP 2.8.

### **3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET**

As análises morfológicas dos nancompósitos e das membranas foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 KV, pertencente ao DEMA/UFSCar. As amostras foram retiradas dos grânulos pós-extrusão e da seção transversal dos filmes microporosos embutidos. A preparação foi através da redução de área pelo procedimento de “trimming”, em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente 0,5mm<sup>2</sup>. Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC modelo MT-7000 usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 35º, em condições criogênicas (- 50º), com velocidade de corte de 0,3mm/s e espessura das amostras entre 25 a 40 nm. Foram utilizadas telas (ou *grids*) de cobre para coletar as amostras fatiadas que se encontravam imersas em uma solução de DMSO:água (3:2).

### **3.3.5 Porosimetria por Intrusão de mercúrio – PIM**

A porosidade, o faixa de distribuição dos poros do substrato e da pele filtrante da membrana foram determinados em um porosímetro de mercúrio Altopore IV, modelo 9500 da Micromeritics, o qual possibilita a medição de poros na gama compreendida entre 6 – 0,005 µm, e pressão máxima de intrusão (33000 psi). A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFCCG.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 4.1 Análise por Espectroscopia no infravermelho – ATR-FTIR

#### 4.1.1 Argila bentonítica

O espectro obtido por FTIR fornece informações detalhadas das vibrações de grupos químicos dos silicatos em camada, devido à separação das unidades constituintes (grupos OH, ânion do silicato, cátions octaédricos e os cátions interlamelares). As vibrações dos grupos OH são pouco dependentes das vibrações do restante da estrutura. No entanto, elas são marcadamente influenciadas pelos íons para os quais os grupos OH são coordenados (PETIT, 2006). A absorção devido a grupos estruturais OH e Si-O possuem papel importante na diferenciação de minerais de argila (XI et al., 2005). Já as vibrações da estrutura interlamelar e da fase de alquilamônio entre as galerias da argila, possibilitam a identificação de modificação química (PAIVA et al., 2008).

A argila Brasgel PA sem modificação (AST) e a argila modificada quimicamente com o sal orgânico (ACT) foram analisadas por FTIR e os espectros estão apresentados na Figura 13. Na Tabela 1 encontram-se os números de onda e suas respectivas características.

Ao observar a curva para argila beneficiada (AST) pode-se perceber uma banda em  $3629\text{ cm}^{-1}$  que corresponde aos grupos de hidroxilas estruturais da bentonita. Esta absorção é típica de esmectitas com elevada quantidade de Al na camada octaédrica, como aludido por MADEJOVÁ (2003). Também foram observadas bandas nas regiões de  $1637\text{ cm}^{-1}$  e  $1110\text{-}994\text{ cm}^{-1}$  referentes a vibrações de estiramento do grupo OH relacionado à água adsorvida presente na esmectita e a vibrações do grupo Si-O, respectivamente. A faixa de frequência de  $910\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  é característica de camadas octaédricas do aluminossilicato (XI et al., 2005; MADEJOVÁ, 2003; PAIVA et al., 2008). As bandas em  $913\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Al}_2\text{OH}$ ) e  $833\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{AlMgOH}$ ) refletem uma substituição parcial de Al octaédrico por Mg e, a banda  $877\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao  $\text{AlFeOH}$  (MADEJOVÁ et al., 2002; MADEJOVÁ, 2003). Nenhuma variação significativa foi observada entre os espectros das formas não modificada e modificada com

relação às bandas características da montmorilonita, conforme também reportado por PAIVA et al. (2008), já que a organofilização não altera a estrutura da mesma.

A presença das cadeias carbônicas do sal na bentonita foi avaliada através da comparação dos espectros de FTIR da argila Brasgel PA e da bentonita modificada quimicamente. Nos espectros da argila organofílica (ACT) foi observado o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2848\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente, pertencente à cadeia carbônica do surfactante (PAIVA et al., 2008; MADEJOVÁ, 2003).

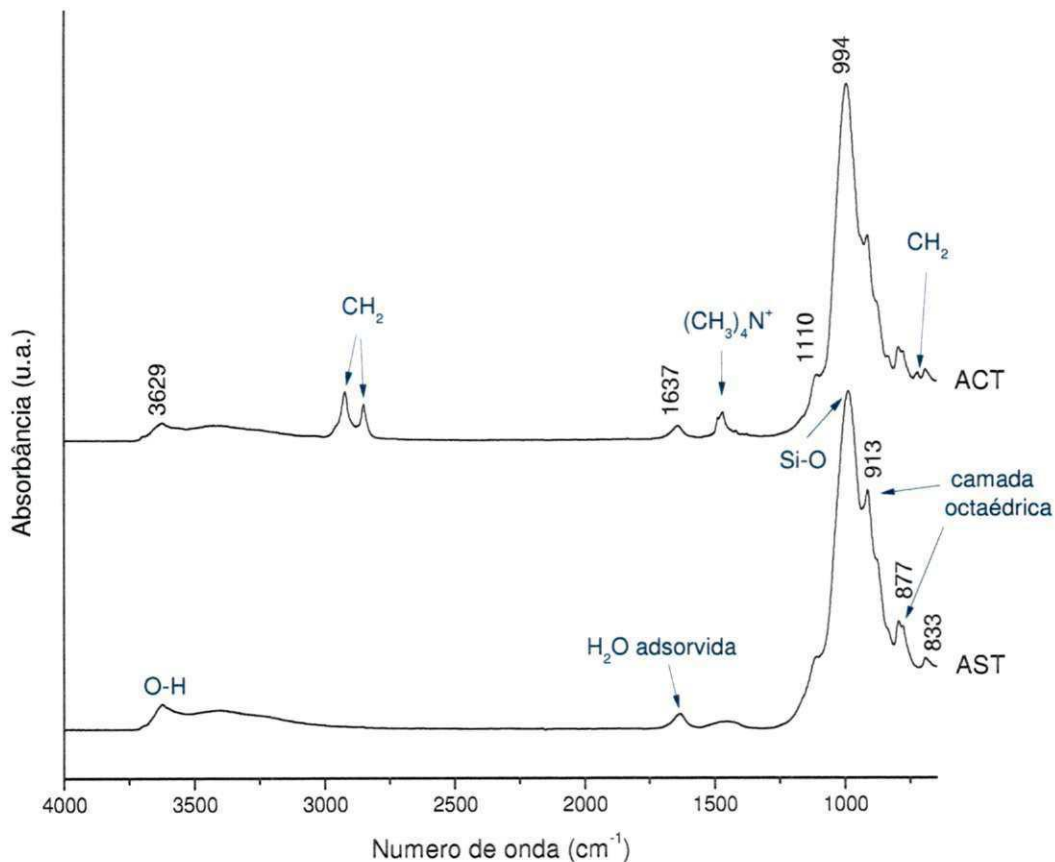


Figura 13: Espectros de FTIR da argila Brasgel PA (AST) e da argila modificada organicamente com sal quaternário de amônio (ACT).

Ainda no espectro da argila modificada foi possível observar o surgimento de bandas na região de  $1486$  e  $1469\text{ cm}^{-1}$  referente à deformações angulares assimétricas da ligação C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (MADEJOVÁ, 2003; XI et al., 2005; PAIVA et al., 2008). A deformação angular assimétrica

dos grupos CH<sub>2</sub> também proporcionou o aparecimento da banda de absorção na frequência de 719 cm<sup>-1</sup>, indicando que as cadeias carbônicas do sal quaternário de amônio, brometo de hexadeciltrimetil amônio, foram inseridas nas camadas interlamelares da bentonita.

Tabela 1: Número de onda e características de absorção por FTIR para argila.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Característica
3629	Grupo de hidroxilas estruturais da bentonita
2924	Estiramentos assimétricos dos grupos CH <sub>2</sub> do sal orgânico ( $\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> ))
2848	Estiramentos simétricos dos grupos CH <sub>2</sub> do sal orgânico ( $\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ))
1637	Água adsorvida
1486 e 1469	Deformação angular assimétrica da ligação C-H de ambos os grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> ( $\delta_{as}$ (C-H))
1110-994	Vibrações do grupo Si-O
913, 877, 833, 792, 775	Camada octaédrica
719	Deformação angular assimétrica dos grupos CH <sub>2</sub>

#### 4.1.2 Nanocompósitos poliméricos e PA6 processados em extrusora

Um material plástico pode ser identificado, pela apreciação das frequências vibracionais completas de suas moléculas, nos espectros de absorção no infravermelho e por espalhamento Raman. Fazendo com que a técnica de espectroscopia vibracional seja uma ferramenta indispensável na determinação de grupos funcionais, nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas (KOHAN, 1995; KAWANO, 2003). Espectroscopia de infravermelho é muito sensível à microestrutura do polímero, e têm sido amplamente utilizada nas investigações da ligação de hidrogênio, orientação macromolecular e cristalinidade em materiais poliméricos (CHEN et al., 2004).

O material processado em extrusora (polímero puro e as diferentes composições de nanocompósitos) foi submetido a várias análises por FTIR e os espectros vibracionais obtidos se encontram nas Figuras 14 e 15. O número de onda e suas respectivas características espectroscópicas se encontram listados na Tabela 2.

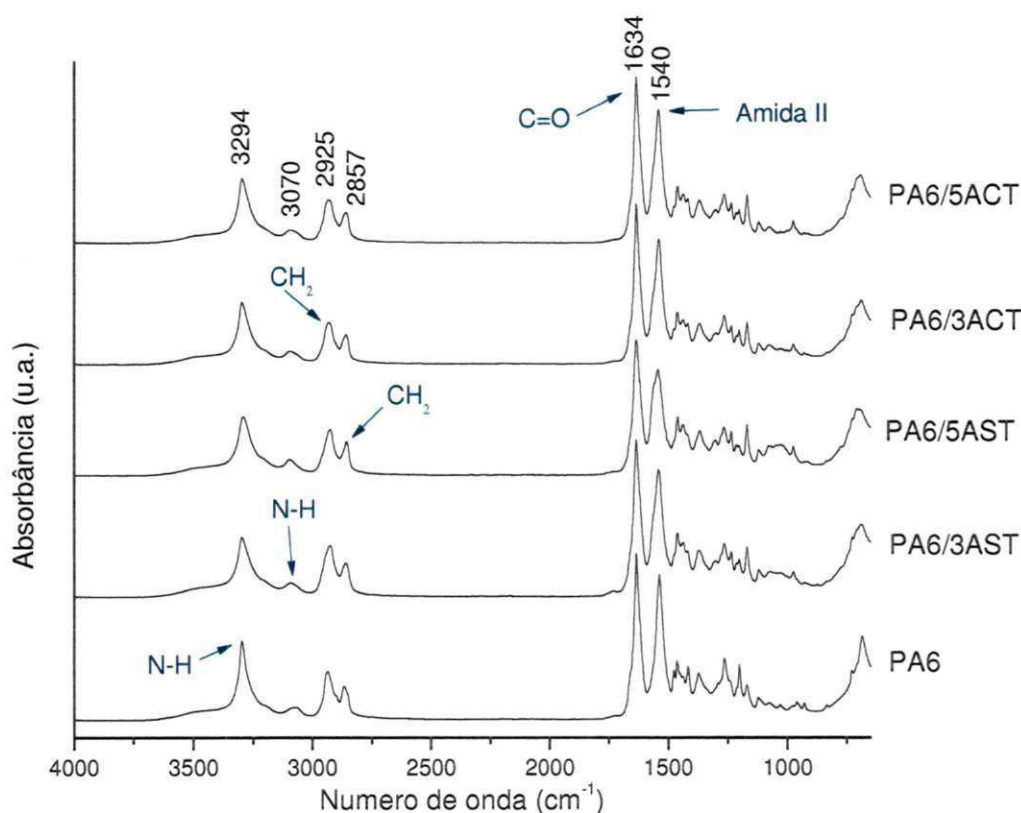


Figura 14: Espectros de FTIR da poliamida 6 pura extrusada (PA6) e seus respectivos nanocompósitos com 3% (PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5% (PA6/5AST e PA6/5ACT) de argila.

Pela análise dos espectros da Figura 14, pode-se observar que a poliamida 6 e todas as composições de nanocompósitos apresentam bandas de absorção no IR: em  $3294\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações de hidrogênio no grupo NH; em  $1634\text{ cm}^{-1}$ , associado ao estiramento do grupo molecular C=O (Amida I); em  $1540\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento do grupo C–N (Amida II) e a deformação angular de C(O)–N–H. Segundo KOHAN (1995), estas vibrações são características de conformações trans e planar do grupo amida. Também foi possível identificar bandas em 2925 e  $2857\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo molecular CH<sub>2</sub>, respectivamente; e ainda em  $3070\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao

deslocamento de energia e intensidade da banda de absorção (ressonância de Fermi) do estiramento de NH (WU et al., 2002; CHEN et al., 2004).

A Figura 15 apresenta as curvas de absorção das mesmas amostras na região característica do grupo amida, compreendida de 1525 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . Pode-se observar para os nanocompósitos que há o surgimento de bandas espectroscópicas em regiões diferentes à apresentada na poliamida 6 pura. Bandas de IR são notadas na PA6 em 1475 e 1415  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à vibração de grupos  $\text{CH}_2$  adjacentes a NH e CO, respectivamente. Esta absorção é particular da fase cristalina  $\alpha$  (alfa) (KOHAN, 1995). Há ainda bandas em 929  $\text{cm}^{-1}$ , devido à vibração no plano do grupo CO–NH, em 685  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a Amida V e em 1200  $\text{cm}^{-1}$ , característicos da fase alfa (WU et al., 2002; KOHAN, 1995). Todas as regiões de absorção estão presentes unicamente na amostra de PA6, evidenciando que há predominância da formação cristalina monoclínica  $\alpha$  na mesma. Entretanto, a banda de vibração

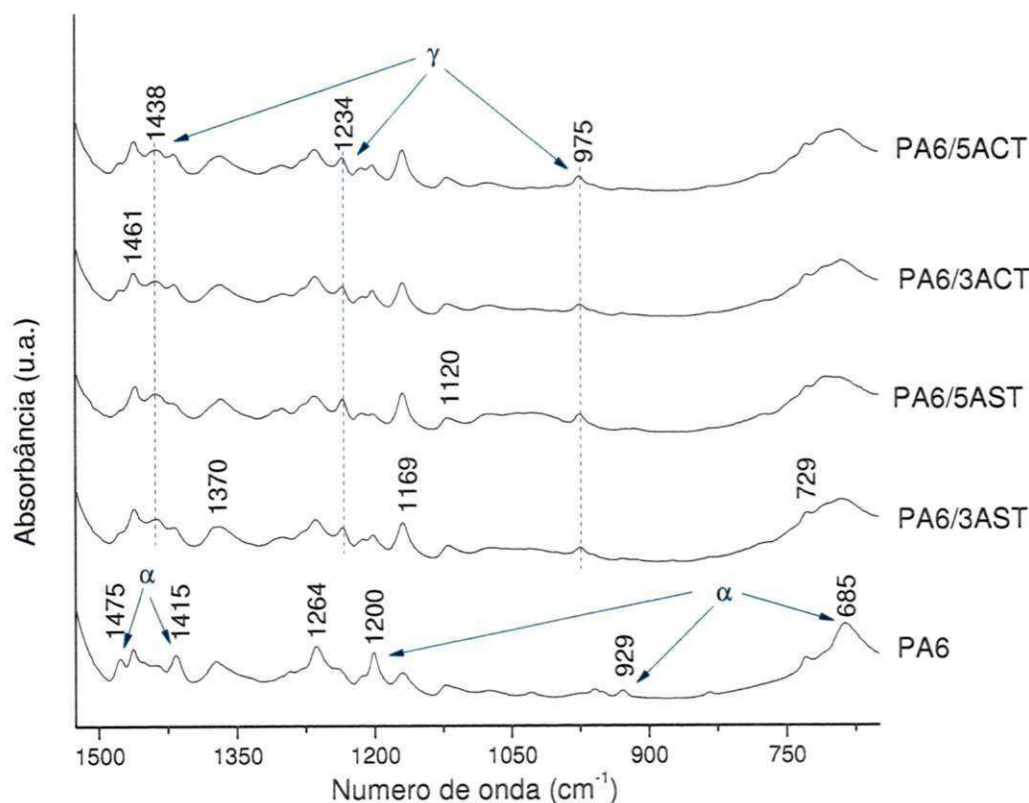


Figura 15: Espectros de FTIR na região de 1525-650  $\text{cm}^{-1}$  da poliamida 6 pura extrusada (PA6) e seus respectivos nanocompósitos com 3% (PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5% (PA6/5AST e PA6/5ACT) de argila.



da fase  $\gamma$  e amorfa aparece em  $1169\text{ cm}^{-1}$ , com menor intensidade que nas outras amostras. Logo, atribui-se que na PA6 esta banda está associada à fase amorfa.

Tabela 2: Número de onda e características de absorção por FTIR do polímero puro extrusado e dos nanocompósitos

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Característica
3294	Estiramento simétrico e assimétrico do grupo N–H
3070	Ressonância de Fermi do estiramento do grupo N–H
2925	Estiramento assimétrico do grupo $\text{CH}_2$ ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ )
2857	Estiramento simétrico do grupo $\text{CH}_2$ ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ )
1634	Amida I, estiramento do grupo C=O
1540	Amida II, estiramento de C–N e deformação angular de C(O)–N–H
1475	Grupo $\text{CH}_2$ adjacente ao NH na fase $\alpha$
1461	Deformação angular no plano do grupo $\text{CH}_2$
1438	Deformação angular no plano do grupo $\text{CH}_2$ ( $\delta(\text{CH}_2)$ ) na fase $\gamma$
1415	Grupo $\text{CH}_2$ adjacente ao CO na fase $\alpha$
1370 e 1264	Amida III e deformação angular simétrica fora do plano do grupo $\text{CH}_2$
1234	Deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo $\text{CH}_2$ na fase $\gamma$
1200	Deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo $\text{CH}_2$ na fase $\alpha$
1169	Deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo $\text{CH}_2$ na fase $\gamma$ e amorfa
1120	Absorção de vibração na fase amorfa
975	Vibração no plano de CO–NH na fase $\gamma$
929	Vibração no plano de CO–NH na fase $\alpha$
729	$\text{CH}_2$ (balanço)
685	Amida V na fase $\alpha$

Quando analisa-se as curvas das amostras de nanocompósitos, percebe-se o aparecimento de bandas em 1438, 1234 e 975  $\text{cm}^{-1}$ , que são correspondentes à deformação angular no plano do grupo  $\text{CH}_2$ , deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo  $\text{CH}_2$  e vibração no plano de  $\text{CO-NH}$ , respectivamente. Estas vibrações só são encontradas em amostras contendo a fase cristalina hexagonal/pseudo-hexagonal (fase  $\gamma$ ) (WU et al., 2002; KOHAN, 1995). Vaia et al. citado por Wu et. al. (2002, p. 2447) sugerem que a adição das lamelas de argila força os grupos amida da poliamida 6 para fora do plano formado pelas cadeias. Isto resulta em uma mudança da conformação das cadeias, que limita a formação de planos de ligações de hidrogênio de modo que a fase cristalina  $\gamma$  é favorecida. A fase  $\gamma$  é geralmente encontrada nas imediações das camadas de argila, enquanto que a fase  $\alpha$  se localiza na maior parte da matriz polimérica, conforme reportado por WU et al. (2002).

Existem ainda bandas que estão presentes nos espectros, na região do grupo amida, de todas as amostras: 1461, 1370 e 1264  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à deformação angular no plano e fora dele do grupo  $\text{CH}_2$  e à vibração do grupo Amida III e 1120  $\text{cm}^{-1}$  que ocorre pela absorção de vibração da fase amorfa (ver Tabela 2).

#### **4.1.3 Membranas microporosas**

Os espectros de absorção na região do infravermelho das membranas de poliamida 6 e seus respectivos nanocompósitos se encontram apresentados nas Figuras 16 e 17. A partir deles pode-se perceber que há uma grande semelhança quando comparados aos espectros do material processado em extrusora. Os picos referentes à vibração do  $\text{NH}$  e  $\text{CH}_2$ , na região de 3400-2700  $\text{cm}^{-1}$ , continuam presentes em todas as amostras. Porém, diferenças espectroscópicas surgem na região do grupo amida. Ao se fazer uma análise preliminar, nota-se que a composição de PA6/5ACT apresenta bandas diferentes se comparado às outras amostras (Fig. 16).

As membranas de PA6, PA6/3AST, PA6/5AST, PA6/3ACT exibem bandas de IR em (ver Fig. 17): 1476, 1416 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , relacionados a vibrações das cadeias com conformação planar estendida (fase  $\alpha$ ). Entretanto,

há uma banda de absorção em  $1169\text{ cm}^{-1}$ , particular da fase  $\gamma$  e amorfa, com menor intensidade que na membrana de PA6/5ACT. Isto pode indicar que houve a formação de cadeias com torção no grupo amida, acarretando na coexistência da fase cristalina pseudo-hexagonal e monoclinica nas composições supracitadas.

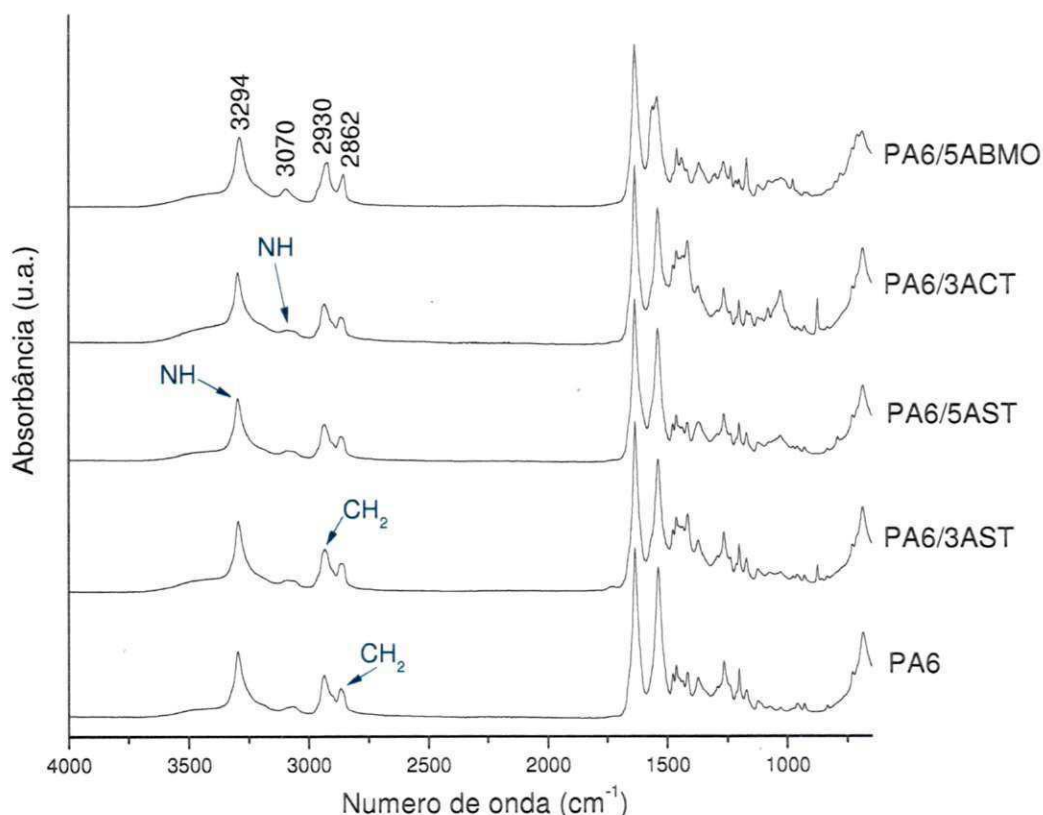


Figura 16: Espectros de FTIR da membrana de poliamida 6 pura (PA6) e de seus respectivos nanocompósitos com 3% (PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5% (PA6/5AST e PA6/5ACT) de argila.

Na Figura 17, pode-se observar que para a membrana composta com 5% de argila modificada (PA6/5ACT) surge uma banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$  (absorção bastante sensível a estrutura cristalina), relacionado ao estiramento de C–N e deformação angular de C(O)–N–H na fase  $\gamma$ . Há ainda uma banda de absorção em  $1440\text{ cm}^{-1}$ , devido a vibrações na fase  $\gamma$ ; em  $1235\text{ cm}^{-1}$ , atribuído à deformação angular simétrica e assimétrica do grupo  $\text{CH}_2$  na fase  $\gamma$ ; e em  $976\text{ cm}^{-1}$ , referente a vibrações no plano de CO–NH na fase  $\gamma$ . Pode-se verificar também a diminuição da banda em  $1200\text{ cm}^{-1}$  que indica deformação do grupo  $\text{CH}_2$  pertencente à fase  $\alpha$ . Assim, para esta membrana há o predomínio da fase  $\gamma$  na composição cristalina, possivelmente conduzido pela

quantidade e dispersão das lamelas de argila na matriz, já que o cristal pseudo-hexagonal é mais comumente encontrado próximo às camadas de bentonita (WU et al., 2002).

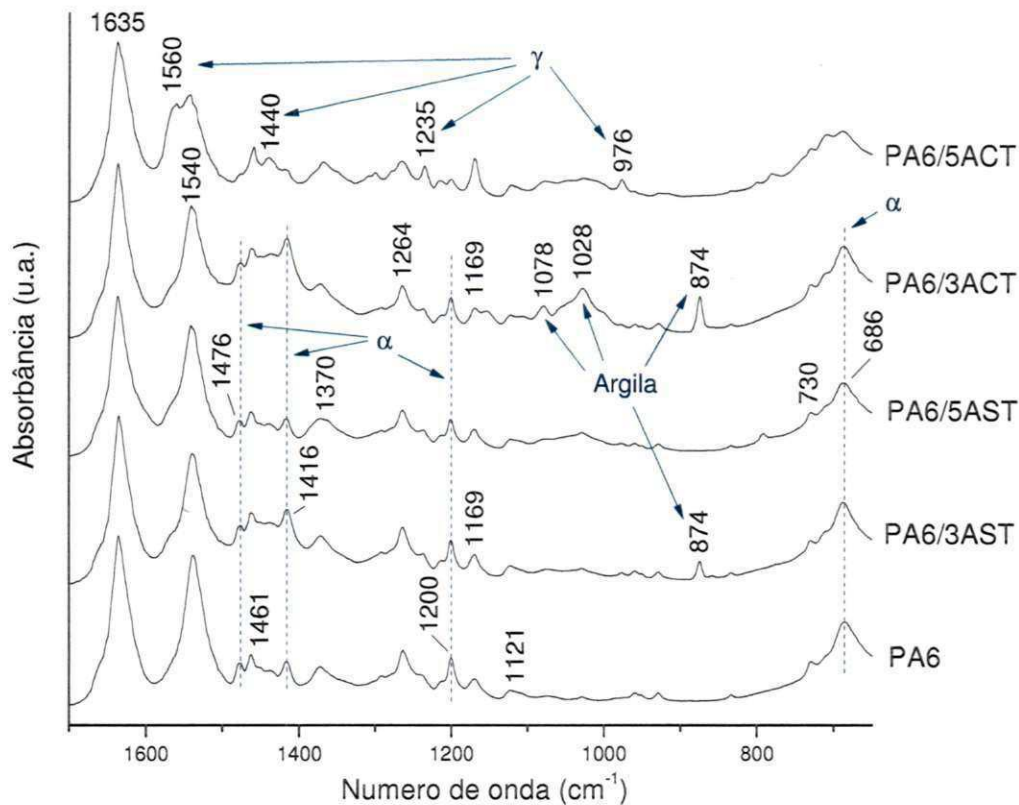


Figura 17: Espectros de FTIR na região de 1800-650  $\text{cm}^{-1}$  da membrana de poliamida 6 pura (PA6) e de seus respectivos nanocompósitos com 3%(PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5%(PA6/5AST e PA6/5ACT) de argila

Quando se analisa as membranas contendo 3% de argila (PA6/3AST e PA6/3ACT), é possível observar que regiões de absorção características de deformação de grupos estruturais da esmectita ( $1078, 1028 \text{ e } 874 \text{ cm}^{-1}$ ) surgem nos espectros. Este comportamento provavelmente ocorre devido a aglomeração de partículas de argila na microestrutura da membrana e consequente separação de fase polimérica e inorgânica.

Na Tabela 3 estão apresentadas as características espectroscópicas das composições das membranas microporosas estudadas. Na qual, estão exibidos os números de onda dos picos identificados nos espectros de FTIR e suas respectivas vibrações.

Tabela 3: Número de onda e características de absorção por FTIR das membranas de poliamida 6 pura e dos nanocompósitos.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Característica
3294	Estiramento simétrico e assimétrico do grupo N–H
3070	Ressonância de Fermi do estiramento do grupo N–H
2930	Estiramento assimétrico do grupo $\text{CH}_2$ ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ )
2862	Estiramento simétrico do grupo $\text{CH}_2$ ( $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ )
1635	Amida I, estiramento do grupo C=O
1560	Amida II na fase $\gamma$
1540	Amida II, estiramento de C–N e deformação angular de C(O)–N–H
1476	Grupo $\text{CH}_2$ adjacente ao NH na fase $\alpha$
1461	Deformação angular no plano do grupo $\text{CH}_2$
1440	Deformação angular no plano do grupo $\text{CH}_2$ ( $\delta(\text{CH}_2)$ ) na fase $\gamma$
1416	Grupo $\text{CH}_2$ adjacente ao CO na fase $\alpha$
1370 e 1264	Amida III e deformação angular simétrica fora do plano do grupo $\text{CH}_2$
1235	Deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo $\text{CH}_2$ na fase $\gamma$
1200	Deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo $\text{CH}_2$ na fase $\alpha$
1169	Deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do grupo $\text{CH}_2$ na fase $\gamma$ e amorfa
1121	Absorção de vibração na fase amorfa
1078 e 1028	Vibração do grupo Si–O da argila
976	Vibração no plano de CO–NH na fase $\gamma$
874	Camada octaédrica da argila bentonítica
730	$\text{CH}_2$ (balanço)
686	Amida V na fase $\alpha$

## 4.2 Análise por Difração de Raios-X – DRX

### 4.2.1 Argila bentonítica

A difração de raios X é a técnica mais utilizada para caracterizar nanocompósitos de surfactante e argila. Esta possibilita a avaliação da obtenção de uma argila organofílica, através da comparação da medida dos espaçamentos basais ( $d_{001}$ ) da argila não modificada com a argila modificada quimicamente (PAIVA et al., 2008). Os difratogramas de raios-X da argila bentonítica (AST) e da argila modificada organicamente (ACT) se encontram apresentados na Figura 18. Pela análise das curvas, pode-se verificar a eficiência do processo de organofilização através do aumento de  $d_{001}$  da argila organofílica em relação à argila sódica.

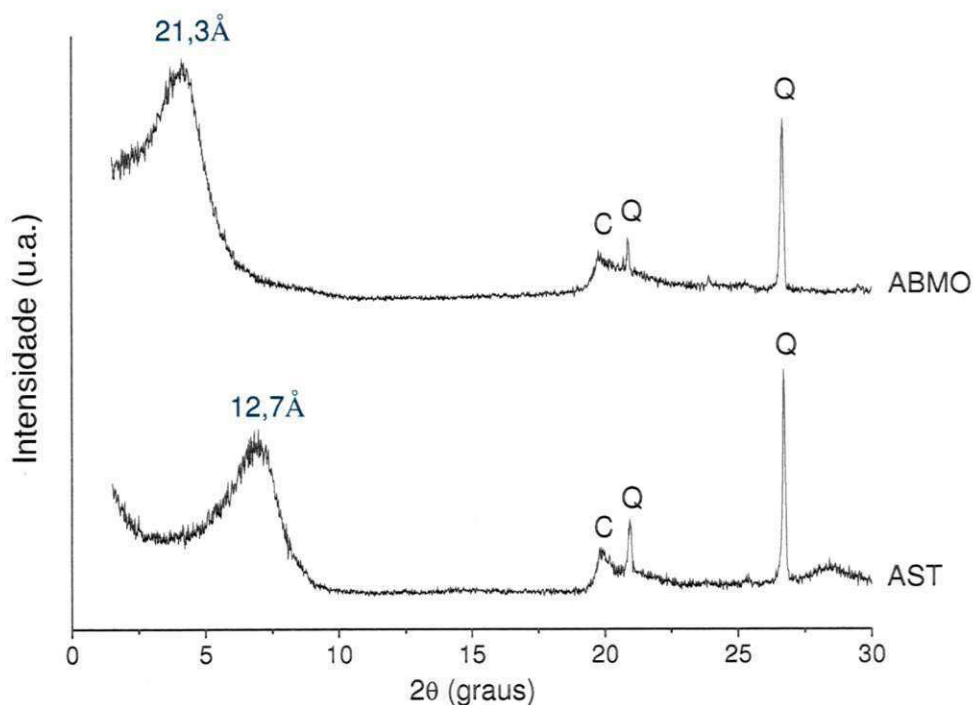


Figura 18: Difratograma das argilas Brasgel PA (AST) e modificada organicamente (ACT).

O difratograma da argila não modificada (AST) apresenta picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios, como caulinita (C)

e quartzo (Q), no intervalo de 18,5-30°, que ocorre para ambas as amostras, e também uma banda em 5-9° indicando a distância interplanar basal,  $d_{001}$ , de 12,7Å, que é característica de montmorilonitas contendo íons  $\text{Na}^+$  na estrutura com uma pequena hidratação (SOUZA SANTOS, 1989).

Quando se analisa os difratogramas da argila modificada quimicamente com o sal Cetremide® (ACT), é possível perceber o deslocamento da banda 5-9° para ângulos menores e, conseqüente expansão das camadas, com  $d_{001} = 21,3\text{Å}$ , devido à penetração das cadeias carbônicas referente ao sal quaternário de amônio. Isto favorece a interação eletrostática com a matriz, bem como facilita a incorporação do polímero (ESTEVES, TIMMONS & TRINDADE, 2004).

#### **4.2.2 Nanocompósitos poliméricos e PA6 processados em extrusora**

A análise por difração de raios-X pode fornecer informações estruturais importantes, sobre o grau de cristalinidade, composição cristalina, tamanho e perfeição de cristalito e orientação das cadeias poliméricas. Em se tratando da poliamida 6, esta técnica se torna ainda mais interessante, pois os picos característicos das fases cristalinas distintas ( $\alpha$  e  $\gamma$ ) aparecem em bandas de reflexão também diferentes (KOHAN, 1995).

Os difratogramas obtidos por DRX da poliamida 6 e dos nanocompósitos estão apresentados na Figura 19. A partir destes pode-se perceber a ausência de picos característicos de montmorilonita para três (PA6/3AST, PA6/3ACT e PA6/5ACT) das quatro composições estudadas, comprovando que as cadeias do polímero introduziram-se entre as lamelas da argila promovendo o afastamento das mesmas e, acarretando em uma provável esfoliação. O sistema de poliamida 6 com 5% de argila sódica (PA6/5AST) apresentou comportamento diferente, com o aparecimento de um ombro em 2 - 5,9° e distância basal de 24,4Å, devido a possíveis empilhamentos de camadas de argila que podem fornecer uma estrutura morfológica intercalada e/ou parcialmente esfoliada, já que a interação entre polímero e bentonita não foi facilitada, conforme também reportado por CHO & PAUL (2001).

Pela visualização das curvas na Figura 19, pode-se observar ainda que no intervalo de 17 - 26°, encontram-se os picos das formas cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$  da

poliamida 6, onde a fase monoclinica apresenta reflexões distintas ( $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ ). Nesta região, foi realizada a deconvolução e, os parâmetros calculados estão contidos na Tabela 4.

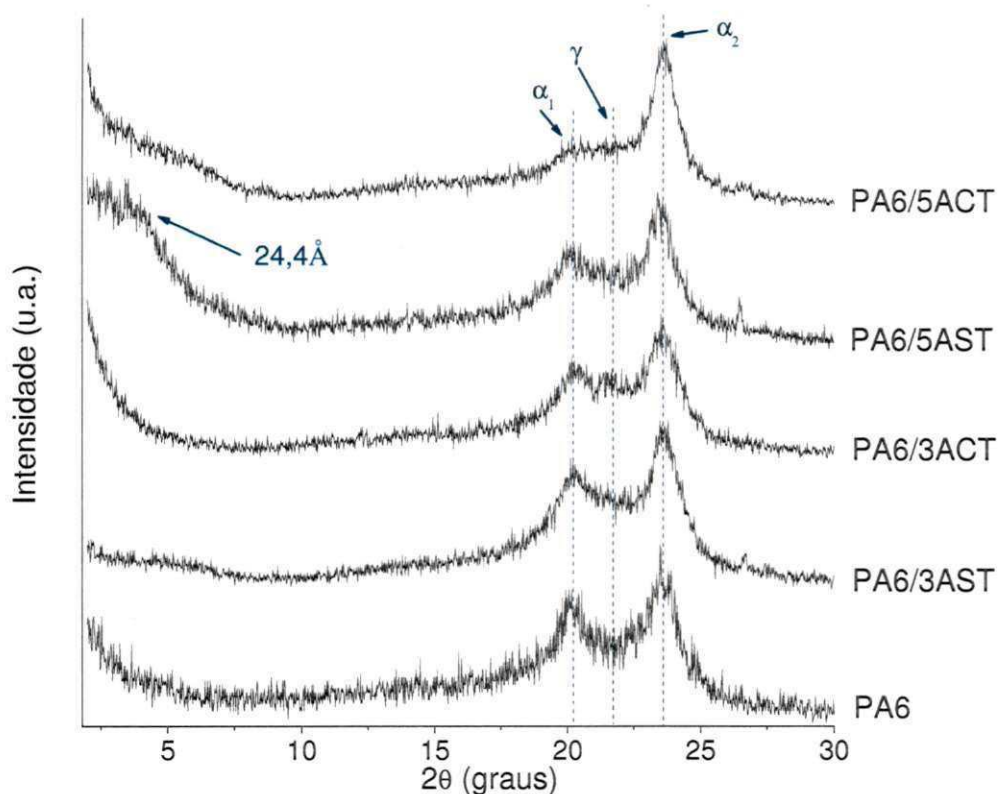


Figura 19: Difratomogramas da poliamida 6 e dos respectivos nanocompósitos: com 3% (PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5% de argila (PA6/5AST e PA6/5ACT).

A cristalinidade dos nanocompósitos manteve-se próxima a da poliamida 6, exceto para a composição com 5% de argila modificada (PA6/5ACT) que apresentou um pequeno aumento na cristalinidade e ainda diminuição do tamanho aparente do cristalito da fase  $\alpha_1$  e  $\gamma$ . Isto ocorre, provavelmente, devido à carga inorgânica ter atuado como agente nucleante, onde este comportamento só foi efetivo para o teor mais alto de argila. Pode-se perceber também que a composição cristalina modificou quando houve inserção de argila na matriz polimérica (formação da fase  $\gamma$ ), o que também foi observado por FTIR. Isto é ocasionado pelas lamelas de montmorilonita que favorecem a formação de cadeias torcidas, como também relatado por Wu et al.(2002) e Fornes & Paul (2003 a).

O tamanho dos cristalitos das amostras com carga inorgânica variou em relação à PA6 pura. Na fase  $\gamma$  os cristalitos tenderam a ser menores que na



fase  $\alpha$ , provavelmente causado pela instabilidade da fase cristalina pseudo-hexagonal.

Tabela 4: Composição cristalina, tamanho de cristalito, cristalinidade e contribuição cristalina obtidas por DRX da poliamida 6 extrusada e dos nanocompósitos.

Amostra	Tamanho aparente do cristalito			CI (%)	Contribuição cristalina (%)	
	(Å)				$\alpha$	$\gamma$
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\gamma$			
<b>PA6</b>	122 ± 19	99 ± 10	-	32,9 ± 2,4	100	-
<b>PA6/3AST</b>	139 ± 15	135 ± 8	99 ± 11	29,6 ± 5,1	88,2	11,8
<b>PA6/3ACT</b>	163 ± 28	134 ± 9	111 ± 22	30,0 ± 2,2	88,5	11,5
<b>PA6/5AST</b>	142 ± 18	156 ± 11	92 ± 21	32,5 ± 2,5	83,5	16,5
<b>PA6/5ACT</b>	119 ± 19	154 ± 8	91 ± 22	33,9 ± 2,3	87,9	12,1

CI – índice de cristalinidade

#### 4.2.3 Membranas microporosas

Os difratogramas obtidos por DRX das membranas de poliamida 6 e dos nanocompósitos estão apresentados na Figura 20. Pela observação das curvas é possível perceber o aparecimento de ombros na região de reflexão de 3 - 6º para as membranas de PA6/3AST e PA6/5AST, com distância basal de 20,8 e 21,3Å, respectivamente. Isto ocorreu devido a uma provável aglomeração de partículas de argila, podendo estar tanto nas paredes da membrana (que envolvem os poros) quanto fora delas. Para as outras membranas, nota-se a ausência de picos característicos do argilomineral montmorilonita, evidenciando que a esfoliação, observada também nos nanocompósitos do item anterior, é persistente na estrutura das membranas de PA6/3ACT e PA6/5ACT, ou seja, a organofiliação foi eficiente facilitando a interação polímero/carga.

As distintas fases cristalinas da poliamida foram observadas nas membranas, também visto por Cheng et al. (2000) em membranas microporosas de PA6/mica. A reflexão da fase  $\gamma$  foi mais intensa nas amostras contendo 5% de argila.

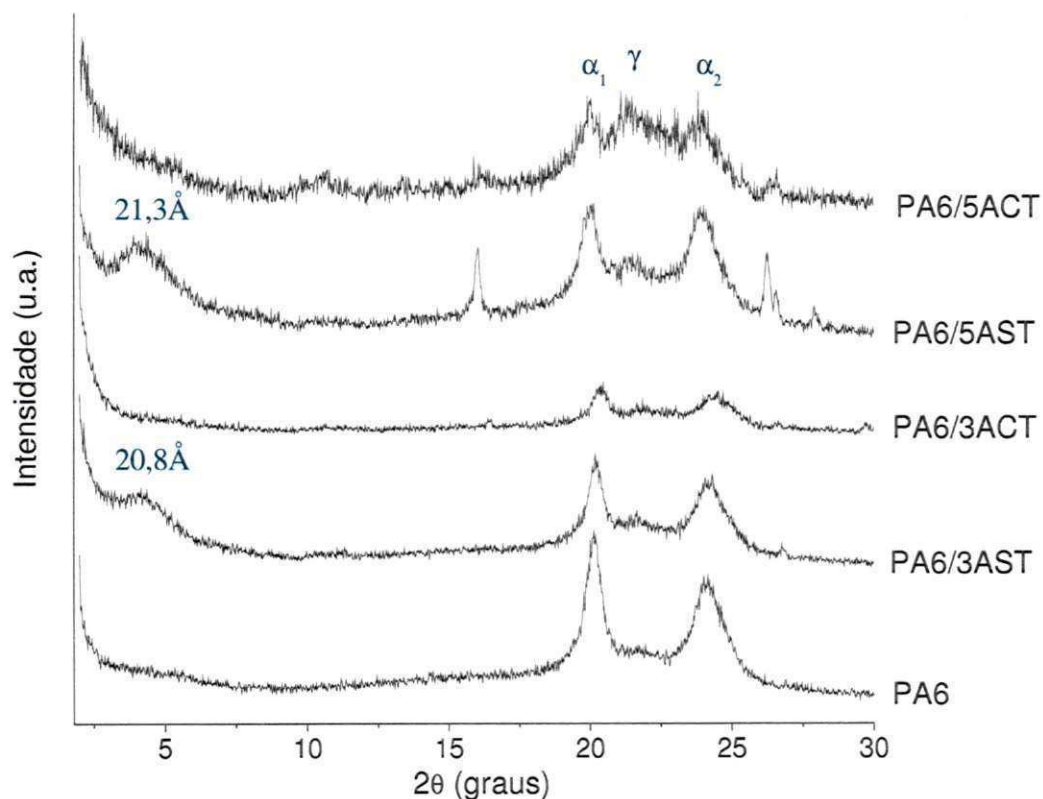


Figura 20: Difratoigramas das membranas de poliamida 6 e dos respectivos nanocompósitos: com 3% (PA6/3AST e PA6/3ACT) e 5% de argila (PA6/5AST e PA6/5ACT).

A cristalinidade e a contribuição cristalina foram calculadas e se encontram na Tabela 5. A partir dos dados, percebe-se que a cristalinidade das membranas com carga inorgânica é menor do que a de PA6.

Tabela 5: Composição cristalina, cristalinidade e contribuição cristalina obtidas por DRX das membranas da poliamida 6 e dos nanocompósitos.

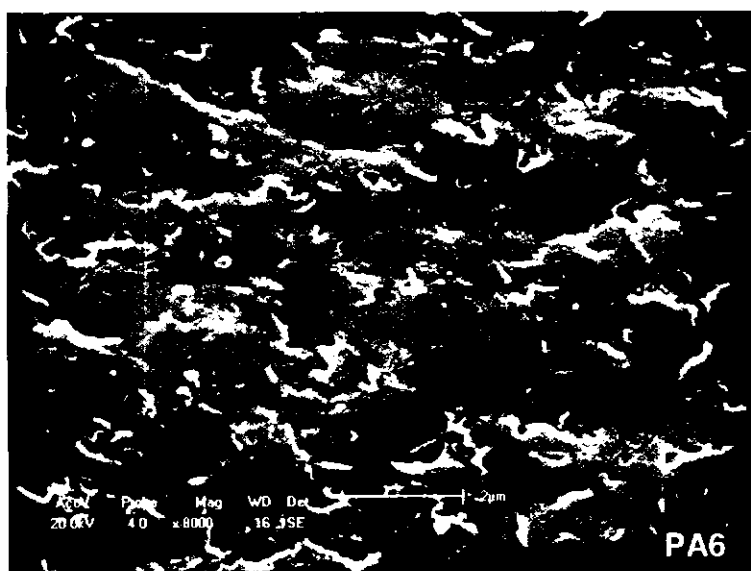
Amostra	CI (%)	Contribuição cristalina (%)	
		$\alpha$	$\gamma$
PA6	41,3 ± 2,0	98,7	1,3
PA6/3AST	36,1 ± 3,0	91,2	8,8
PA6/3ACT	30,9 ± 3,0	92,7	7,3
PA6/5AST	31,0 ± 3,6	88,4	11,6
PA6/5ACT	29,8 ± 2,4	62,2	37,8

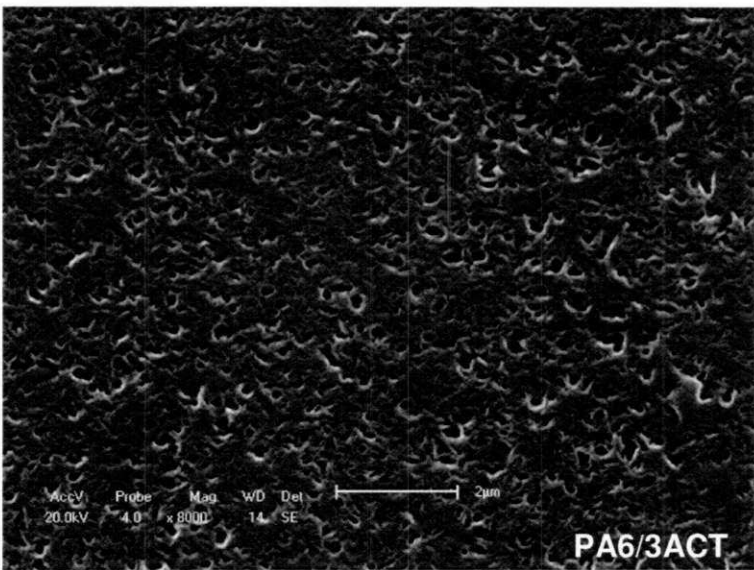
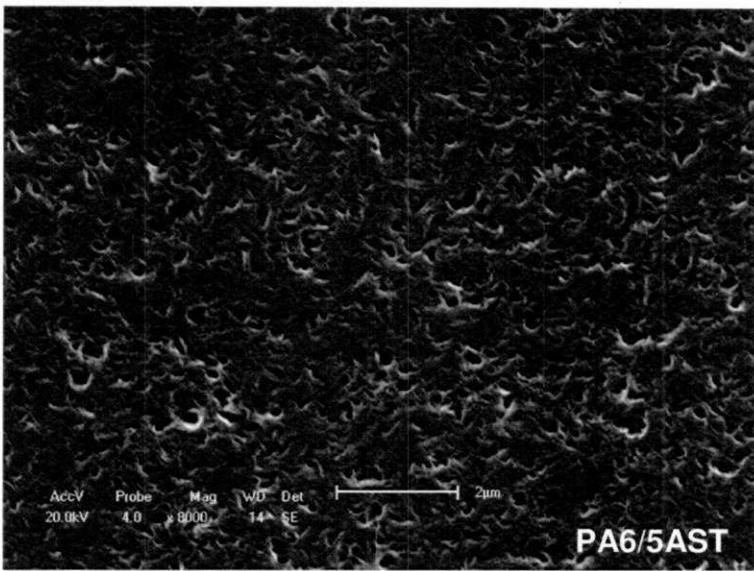
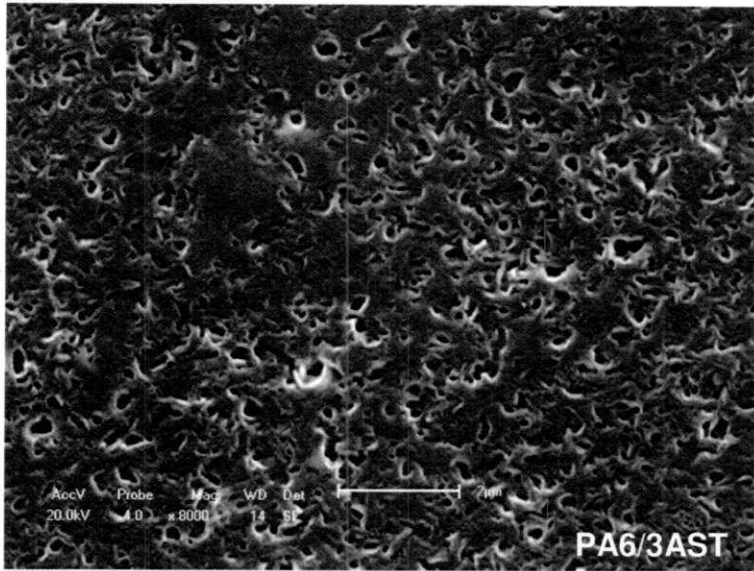
CI – índice de cristalinidade

A contribuição da fase  $\gamma$  na cristalinidade aumenta gradativamente com o teor de argila e com a composição da mesma, sendo maior na membrana de PA6/5ACT, em que a porcentagem foi equivalente a 37,8. Esta maior intensidade da fase  $\gamma$  corrobora também com os resultados de FTIR. Estes comportamentos se devem possivelmente ao processamento das membranas, o qual possibilita uma grande variedade morfológica e influencia na cristalinidade da poliamida.

#### 4.3 Análise morfológica por MEV

As fotomicrografias por MEV da superfície de topo das membranas obtidas se encontram na Figura 21. Pela análise das imagens pode-se perceber que as membranas de nanocompósito apresentam poros menores quando comparada as membranas de poliamida pura, comportamento observado também por Cheng et al. (2000) que produziram membranas de PA6/mica. Ainda é possível observar que a densidade de números de poros é bem maior quando com carga nanométrica.





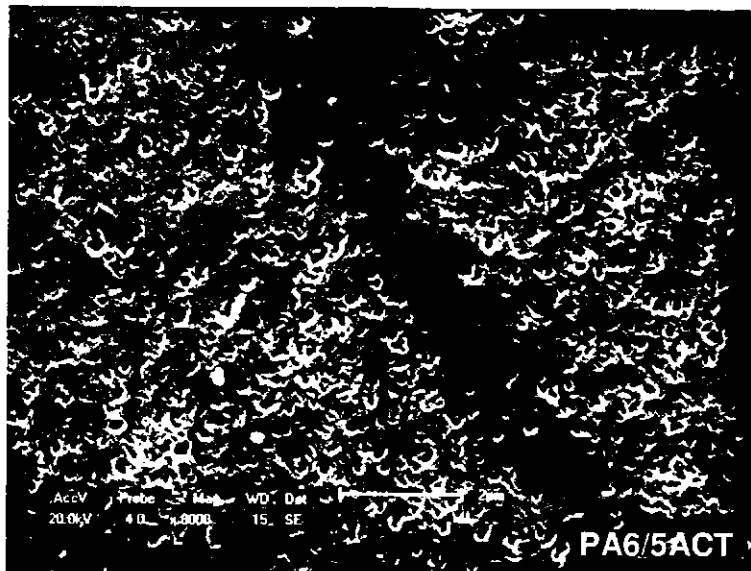


Figura 21: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas.

A Tabela 6 apresenta o diâmetro médio de poros da superfície das membranas de nanocompósitos e da matriz polimérica pura, foram feitas aproximadamente 460 medidas diretamente na imagem e obtidos assim a média e o desvio padrão. Pela observação dos valores impressos na tabela, pode-se afirmar que a presença da argila na membrana diminuiu consideravelmente o tamanho dos poros. E ainda, que estes são gradativamente menores e mais uniformes quando há maior teor de argila, e quando a carga contida foi modificada organicamente. Ma et al. (2012) observaram para membranas de nanocompósitos de PSF/argila os seguintes efeitos desta nanocarga na formação dos poros: primeiro, a argila, por estar em estado sólido, faz com que a solução para formar a membrana se torne menos estável termodinamicamente, o que resulta em uma precipitação mais rápida quando a solução espalhada é imersa no banho de coagulação; segundo, a argila atua como surfactante e diminui a tensão interfacial entre a água e a solução pré-membrana, afetando a taxa de troca de solvente e não solvente durante o processo de inversão de fases, o que conseqüentemente influencia na cinética de precipitação e na morfologia da membrana. Os autores ainda explicaram que quando a solução de formação da membrana é imersa no não solvente, as lamelas do mineral da argila podem aumentar a taxa de difusão de água por causa da sua hidrofiliçidade.

Tabela 6: Diâmetro médio de poros das diferentes composições de membranas, com seus respectivos desvios, obtidos diretamente nas imagens de MEV.

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro médio de poros (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>PA6</b>	$0,20 \pm 0,07$
<b>PA6/3AST</b>	$0,14 \pm 0,05$
<b>PA6/5AST</b>	$0,14 \pm 0,04$
<b>PA6/3ACT</b>	$0,12 \pm 0,04$
<b>PA6/5ACT</b>	$0,12 \pm 0,03$

Na Figura 22, encontram-se apresentadas partículas na superfície de topo da membrana de poliamida 6 com 3% de argila Brasgel PA (PA6/3AST) juntamente com os gráficos de análise qualitativa da mesma, obtido através da microanálise química por energia dispersiva (EDS). Na superfície das membranas pôde-se observar a presença de partículas, as quais podem ter sido acarretadas de uma dissolução insuficiente do polímero e/ou aglomeração de lamelas de argila.

Por meio do EDS do ponto A e B foram identificados os elementos: ouro, referente à metalização realizada com o mesmo; silício, alumínio, magnésio, sódio e oxigênio, característicos da bentonita. As partículas em questão provavelmente são provenientes de um empilhamento de lamelas de argila, devido à interações de polaridade da carga com a água e das moléculas do sal na bentonita com o ácido orgânico, no caso das composições com argila organofílica. Já o gráfico de análise qualitativa do ponto C apresenta o elemento ouro, carbono e oxigênio, existentes na cadeia polimérica da matriz da membrana. Nesse caso, acredita-se que a presença da partícula foi acarretada de uma dissolução incompleta do polímero, quando na preparação da solução durante a produção dos filmes.

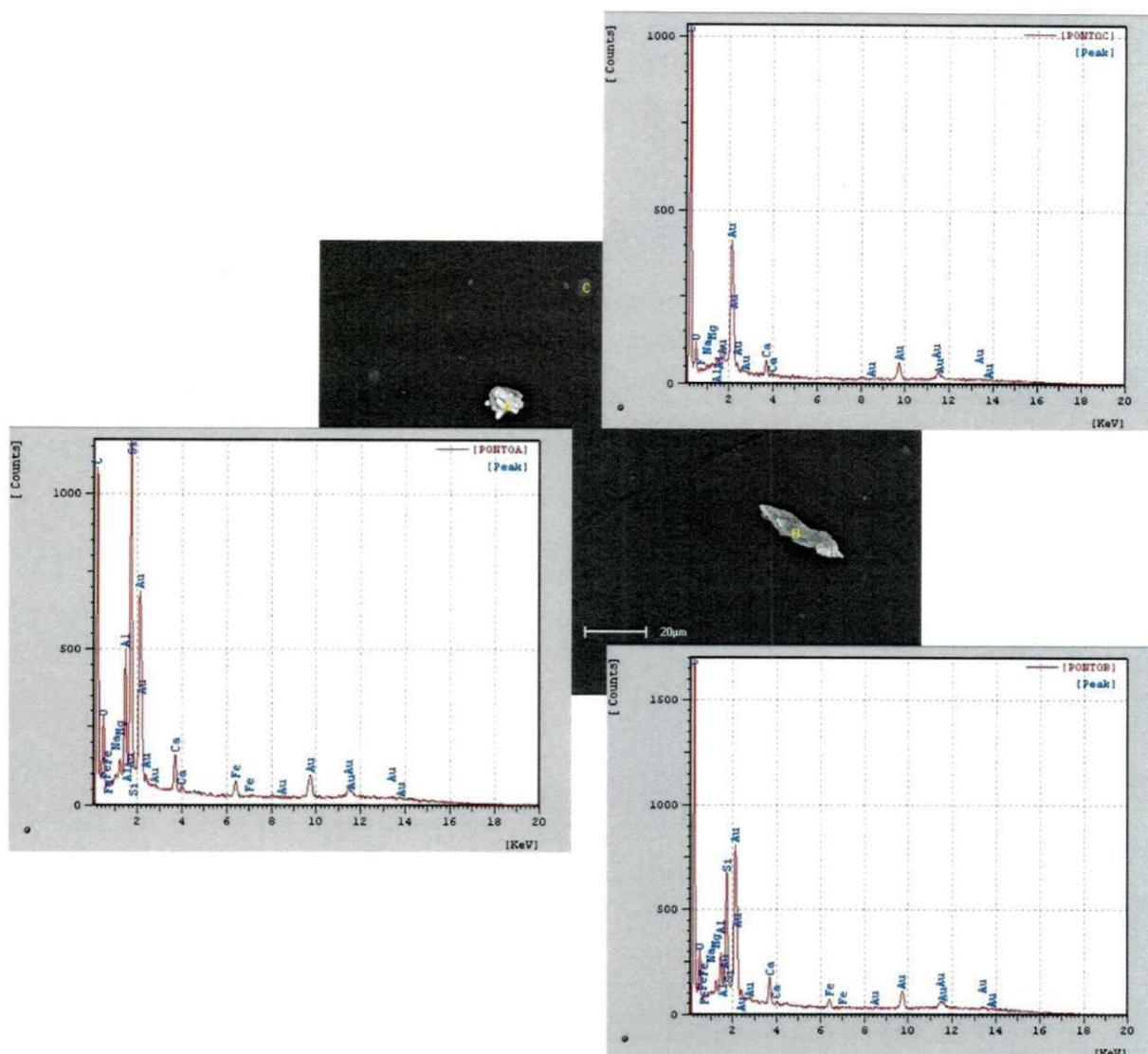
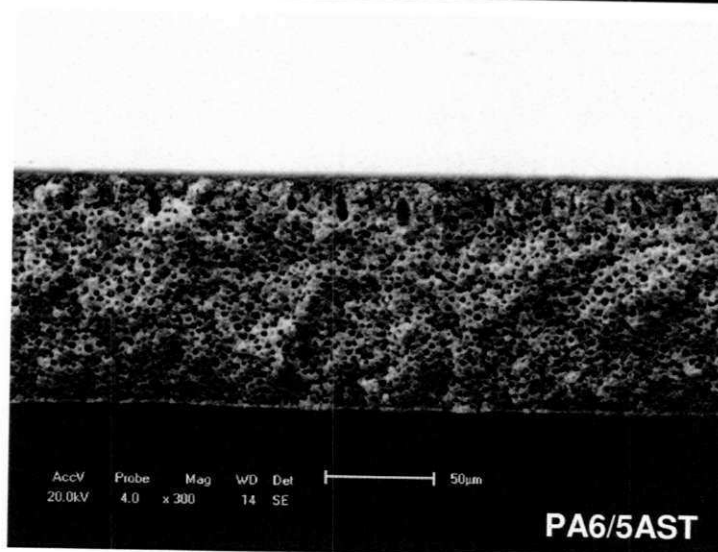
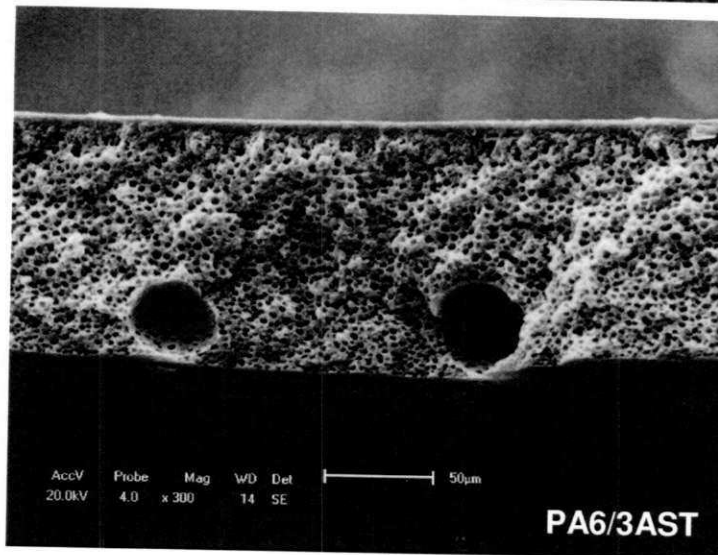
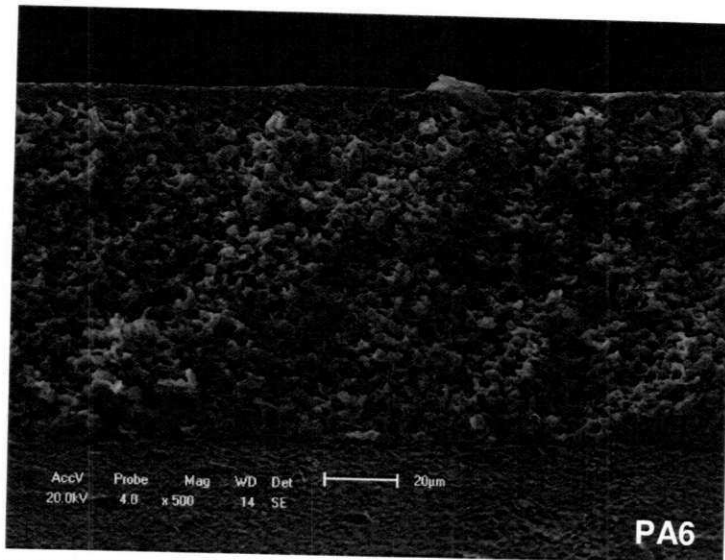


Figura 22: Fotomicrografia obtida por MEV da membrana de PA6/3AST, e gráficos de EDS de partículas presentes na superfície de topo.

A Figura 23 apresenta as fotomicrografias da seção transversal das membranas estudadas. Pode-se notar que as membranas apresentam estrutura assimétrica composta de uma pele filtrante com poros pequenos, responsável pela separação das espécies químicas e, de um suporte poroso que é uma região com poros maiores que promove resistência mecânica. Além disso, todas as amostras aparentam ter os poros interconectados.

Nas imagens de membranas de nanocompósitos observa-se a presença de macroporos, possivelmente devido à dificuldade da saída do solvente orgânico na precipitação ou de bolhas na solução. Isto porque a cristalização pode estar ocorrendo antes da troca do solvente pelo não solvente





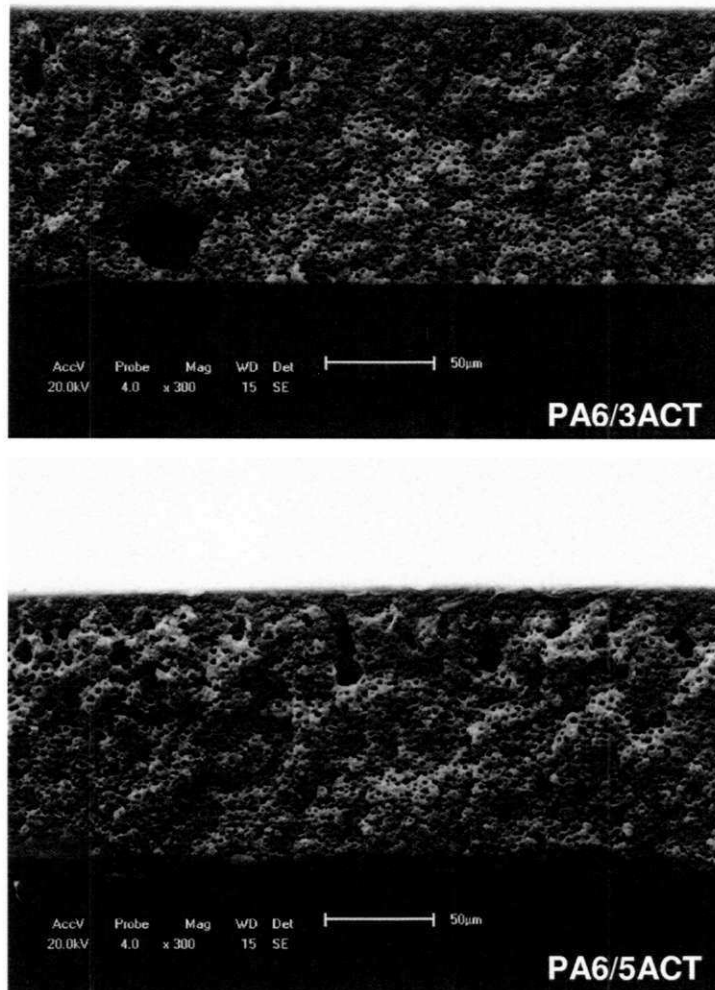


Figura 23: Fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal das membranas.

A Tabela 7 ilustra as medidas de espessura da camada seletiva e total das membranas, obtidas diretamente nas imagens de MEV. Por meio dos valores pode-se observar que as membranas apresentam variação de espessura em decorrência da composição. A espessura da camada seletiva, também chamada de pele, é maior para membranas obtidas a partir de nanocompósitos. Ainda pode-se concluir que um maior teor de argila tende a diminuir a espessura da pele filtrante e que as composições com argila organofílica possuem espessura inferior, comparada com as que contêm bentonita sódica. A espessura total, no geral, aumenta para os nanocompósitos. Pois, ao se espalhar a solução na placa de vidro com um bastão sem medida de espessura pré-determinada a viscosidade da solução irá influenciar na espessura das membranas. Assim, como a viscosidade da

solução aumenta quando com adição de argila sem modificação e modificada, é de se esperar que com um maior teor de bentonita e presença de nanocarga organofílica na constituição das membranas sua espessura também aumente.

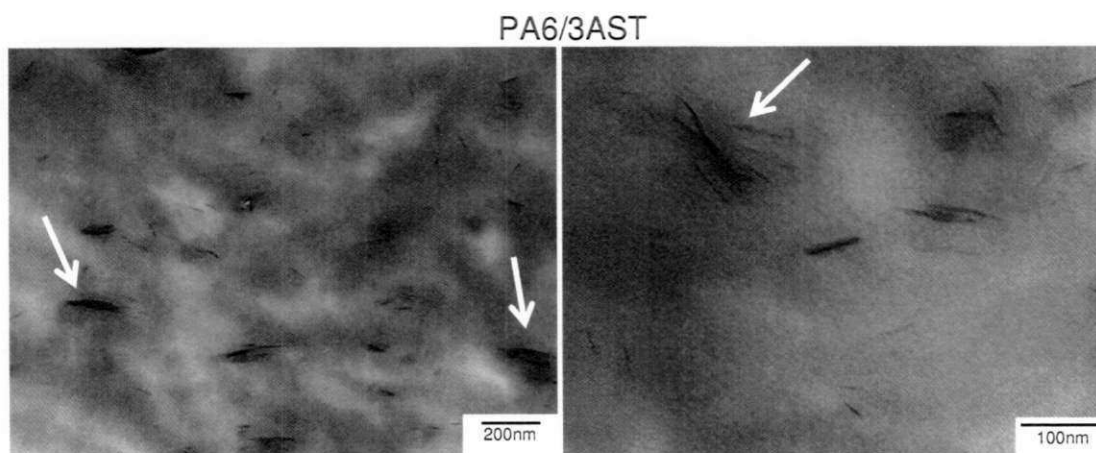
Tabela 7: Medidas de espessura da camada seletiva e total das membranas estudadas.

Amostra	Camada seletiva ( $\mu\text{m}$ )	Espessura total ( $\mu\text{m}$ )
PA6	$4,65 \pm 0,64$	$98,34 \pm 2,84$
PA6/3AST	$7,75 \pm 1,52$	$111,78 \pm 3,54$
PA6/5AST	$5,65 \pm 0,82$	$109,41 \pm 1,51$
PA6/3ACT	$5,97 \pm 1,22$	$125,56 \pm 1,09$
PA6/5ACT	$4,46 \pm 0,99$	$129,41 \pm 1,93$

#### 4.4 Análise morfológica por MET

##### 4.4.1 Nanocompósitos poliméricos e PA6 processados em extrusora

A Figura 24 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos grânulos pós-extrusão dos nanocompósitos com 3 e 5% de argila sem modificação (PA6/3AST, PA6/5AST) e modificada organicamente com o sal Cetremide<sup>®</sup> (PA6/3ACT, PA6/5ACT).



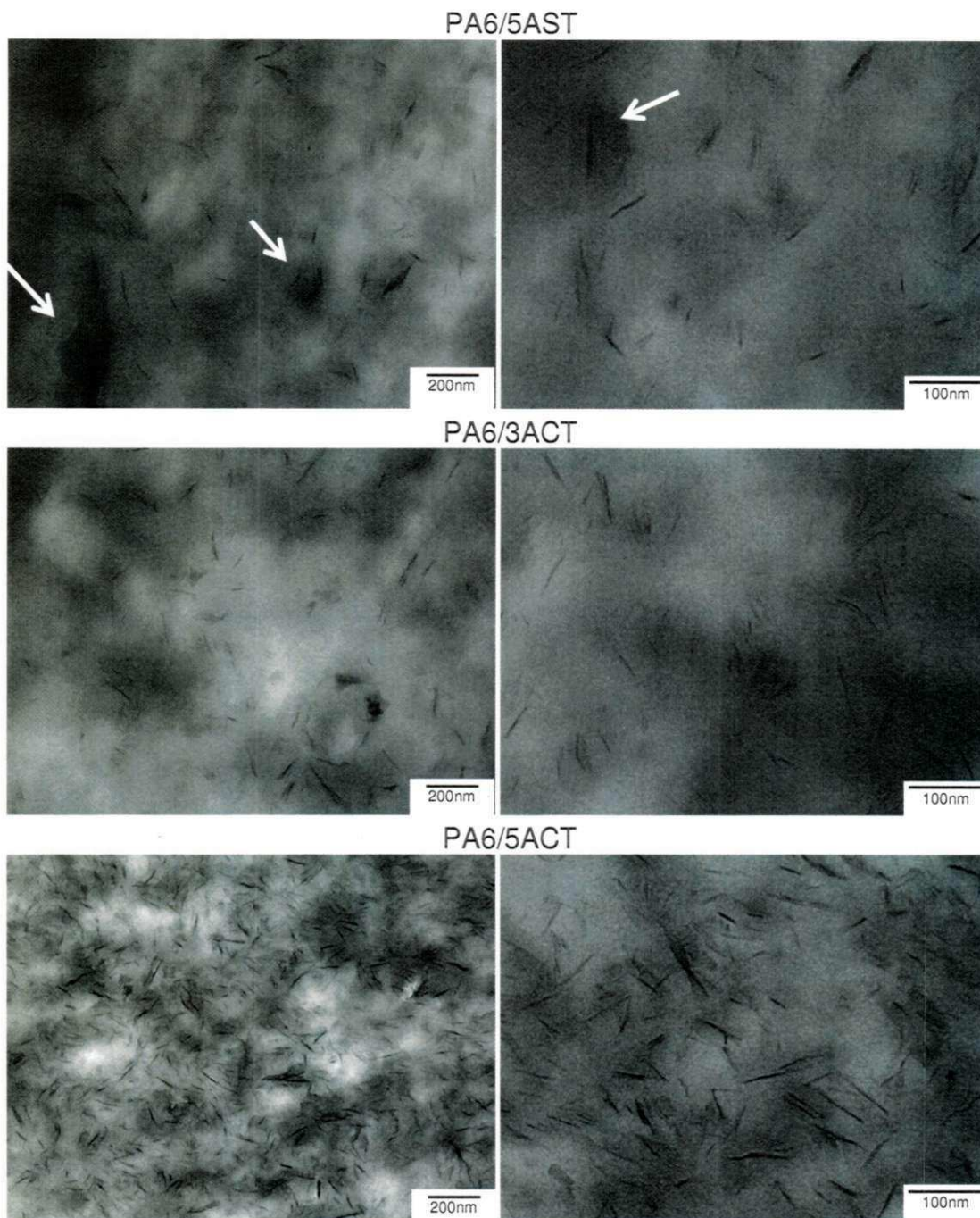


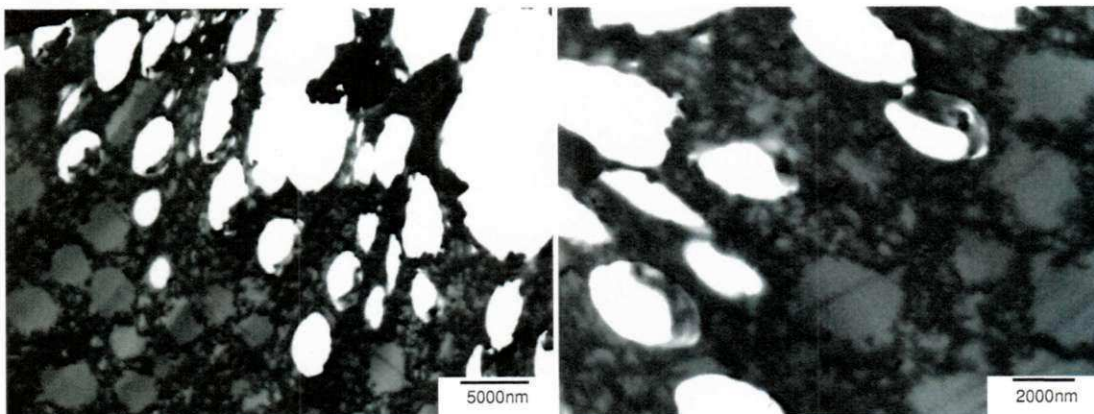
Figura 24: Fotomicrografias obtidas por MET dos nancompósitos pós-extrusão.

As imagens das composições PA6/3AST e PA6/5AST apresentam uma morfologia composta por aglomerados de poucas lamelas de argila (indicados por setas), como vistos também por DRX, onde se verificou um ombro com distância interplanar basal de  $24,4\text{\AA}$  para o nanocompósito de PA6/5AST. Pode-se observar também uma grande dispersão das partículas de argila. Este comportamento ocorre para ambos os teores de carga (3 e 5%). Contudo, quanto maior a quantidade da carga mais facilmente a morfologia se

apresentará com empilhamentos. Já nos nanocompósitos contendo bentonita organofílica (PA6/3ACT e PA6/5ACT) observa-se uma predominância de esfoliação, comprovando a maior interação eletrostática entre a matriz polimérica e a carga nanométrica modificada organicamente.

#### **4.4.2 Membranas microporosas**

Na Figura 25 se encontram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) da membrana de poliamida 6 com 3% de argila sem modificação (PA6/3AST). Pelas primeiras imagens (com escala de 5000 e 2000nm), observa-se uma morfologia microporosa heterogênea, composta de poros menores nas paredes que envolvem os maiores. Pela análise das demais fotomicrografias percebe-se a presença de lamelas de argila na estrutura da membrana. Esta carga nanométrica se encontra bem dispersa e com poucos empilhamentos de lamelas de montmorilonita, evidenciando-se predominância de esfoliação nas membranas obtidas com 3% AST. Anadão et al. (2010) e Ma et al. (2012) observaram por imagens obtidas por MET que membranas microporosas de polisulfona com 3% de argila apresentaram lamelas dispersas na matriz e também aglomerados não intercalados.



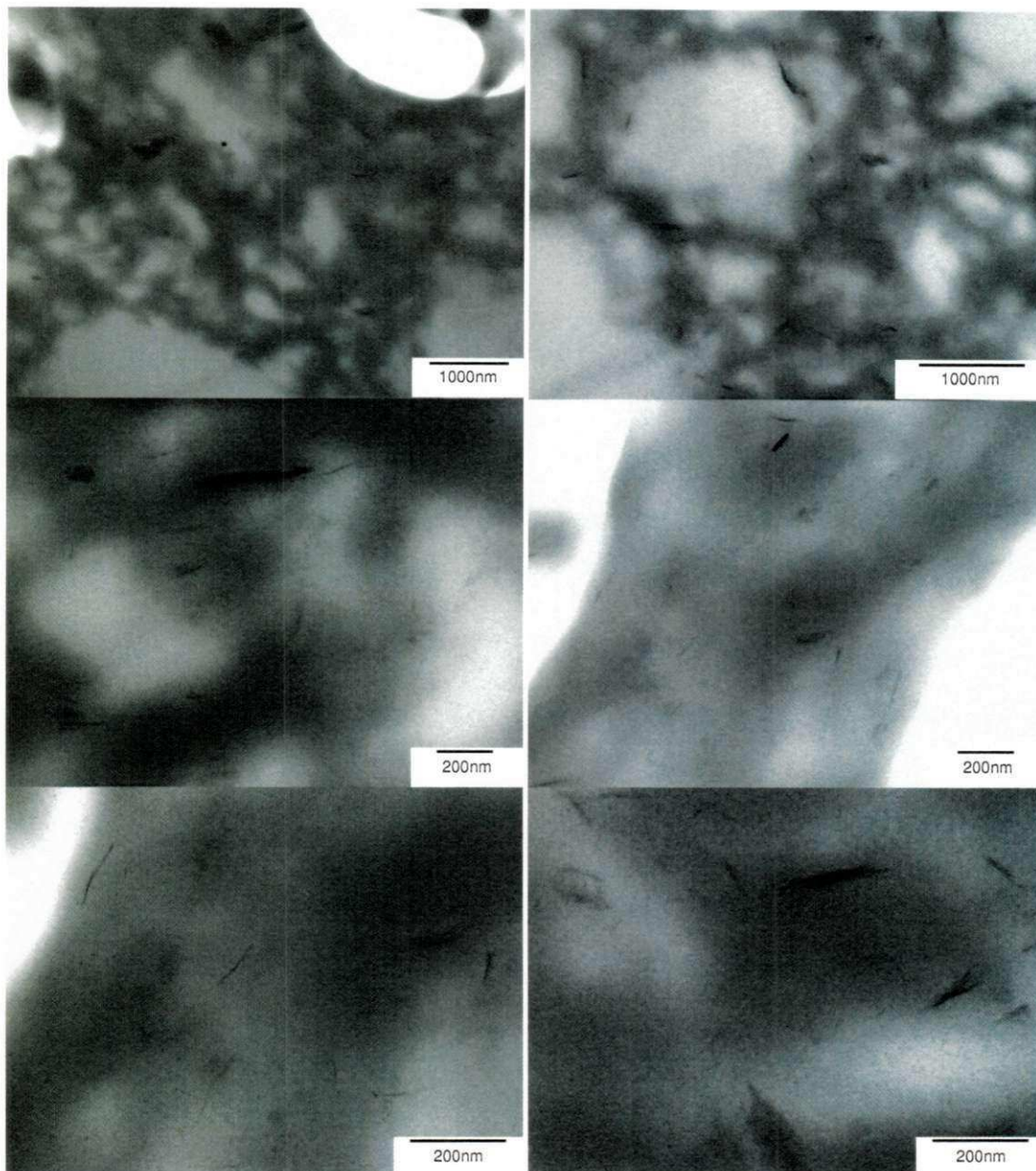


Figura 25: Fotomicrografias obtidas por MET da membrana de PA6/3AST.

As fotomicrografias obtidas por MET das membranas de PA6 com 5% de bentonita beneficiada (PA6/5AST) e com 3 e 5% de argila organofílica (PA6/3ACT e PA6/5ACT) se encontram na Figura 26.

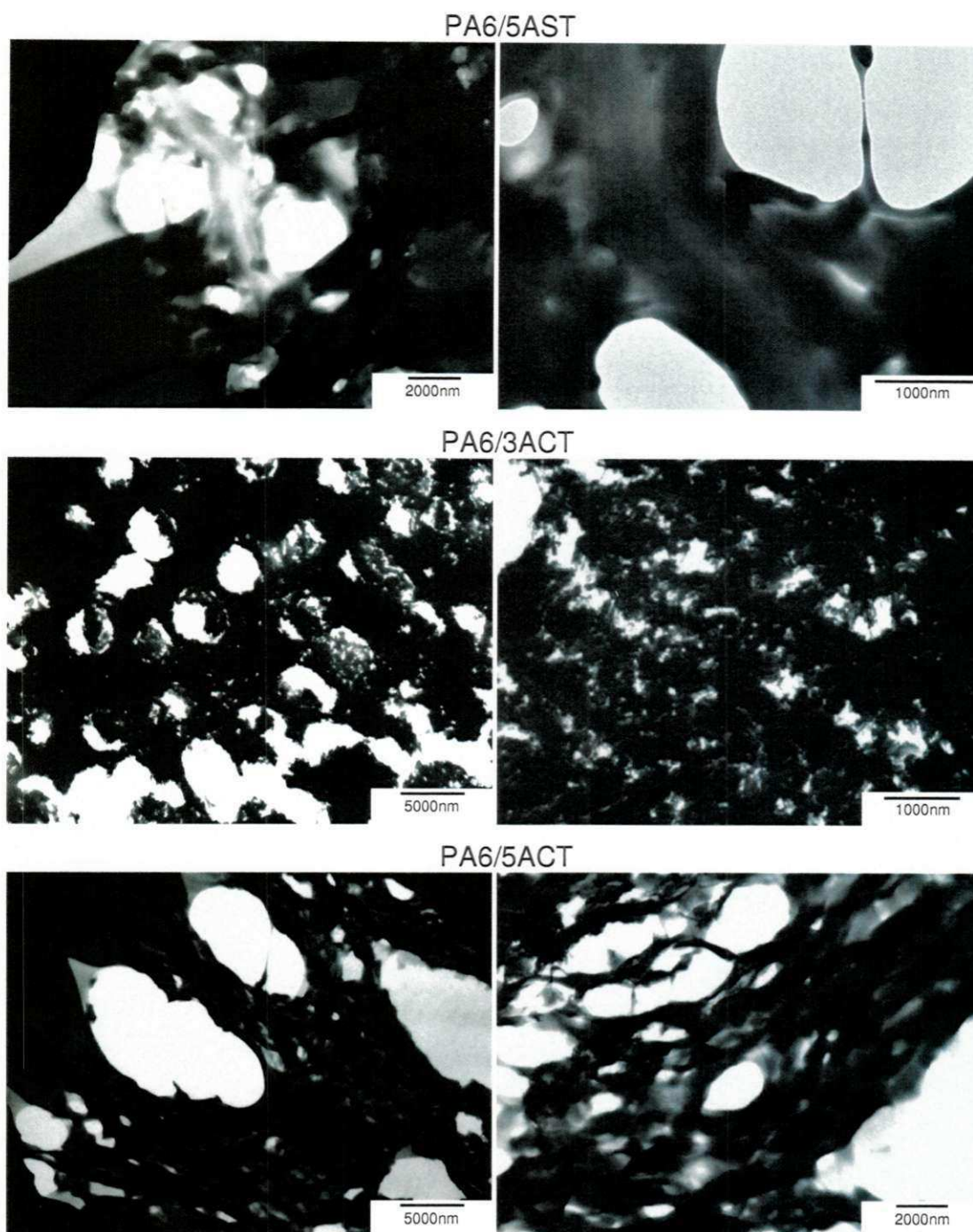
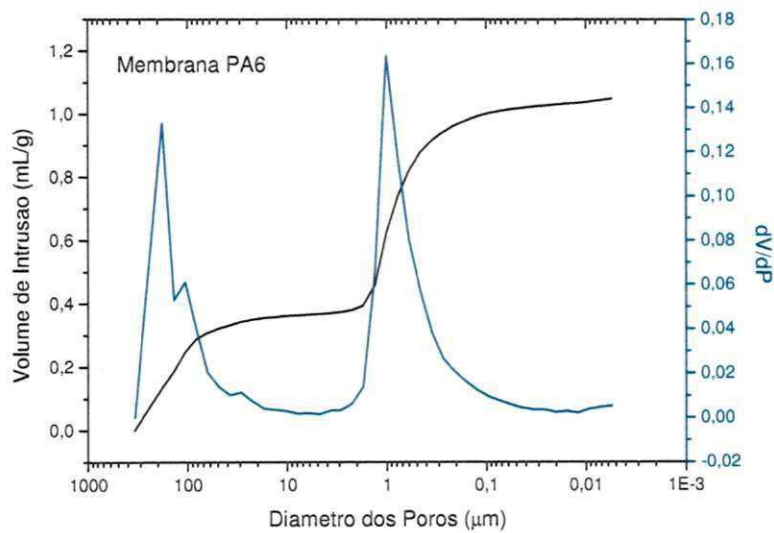


Figura 26: Fotomicrografias obtidas por MET das membranas de nanocompósitos de PA6/5AST, PA6/3ACT e PA6/5ACT.

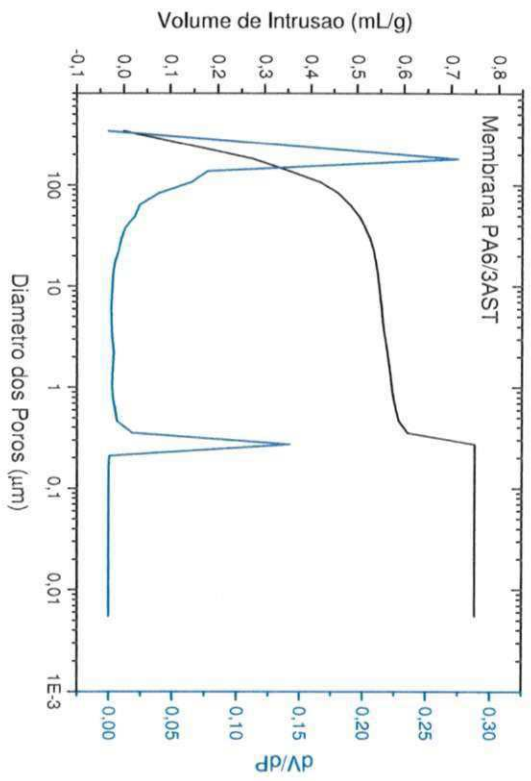
A partir da observação das imagens da Figura 26, pode-se inferir que aparentemente com o aumento do teor de nanocarga e com a presença de argila modificada organicamente a densidade de números de poros aumenta e estes se tornam mais refinados, comportamento também observado por MEV. Isto impossibilita a visualização da montmorilonita na estrutura destas membranas, acarretado pela dificuldade da própria técnica.

#### 4.5 Análise de Porosimetria por intrusão de mercúrio

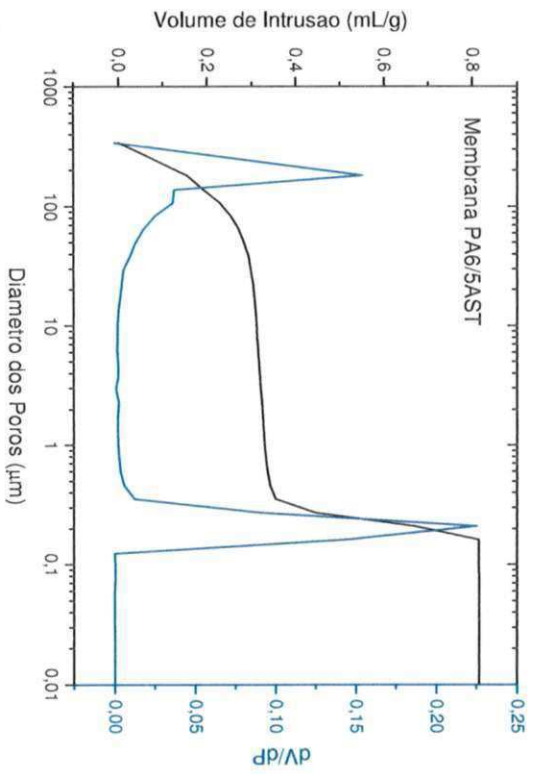
Os gráficos obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) nas membranas de poliamida 6 (PA6) e seus nanocompósitos (PA6/3AST, PA6/5AST, PA6/3ACT e PA6/5ACT) se encontram na Figura 27. O diâmetro médio de poros (em escala logarítmica) em função do volume de intrusão é ilustrado. A região da curva que apresenta o pico mais a esquerda diz respeito aos poros do suporte poroso, que é responsável pela resistência mecânica e se caracteriza por possuir uma espessura bem maior do que a pele filtrante. Pode-se observar pelos gráficos que não é possível fazer uma análise nesta região dos poros do suporte, uma vez que apresentam poros grandes acima da faixa de detecção do porosímetro de mercúrio.



(a)

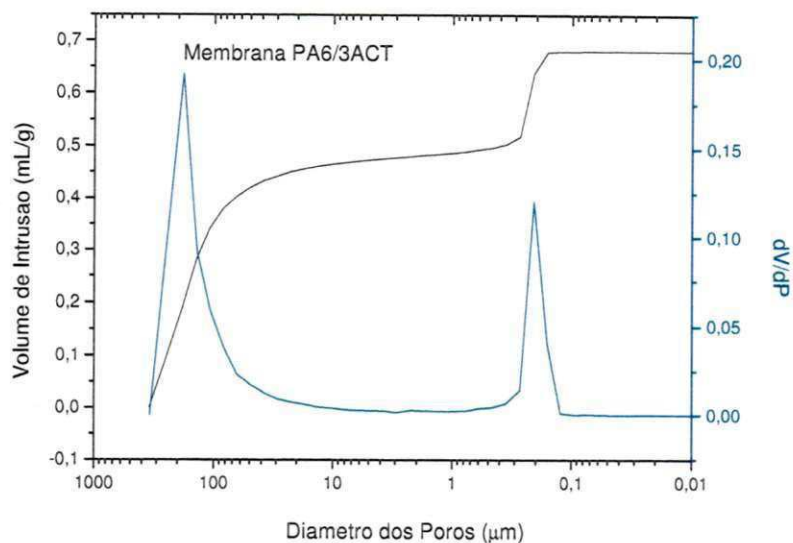


(b)

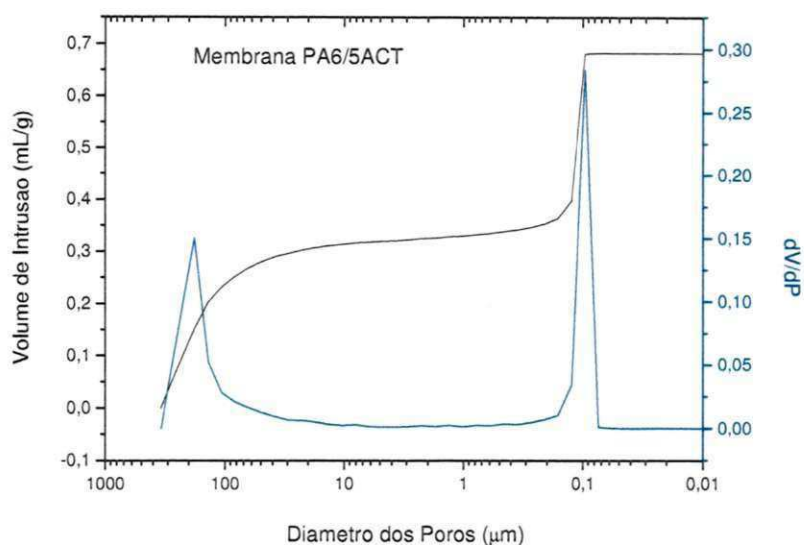


(c)





(d)



(e)

Figura 27: Gráfico do diâmetro médio de poros obtido por PIM das membranas de: (a) PA6, (b) PA6/3AST, (c) PA6/5AST, (d) PA6/3ACT e (e) PA6/5ACT.

A região da curva onde se encontra o pico mais a direita é referente à intrusão de mercúrio nos poros da camada seletiva da membrana, que é responsável pela separação de fases. Como também observado pelas imagens por MEV, os diâmetros dos poros diminuem com a adição da carga e com a presença de argila modificada organicamente. Os valores obtidos por porosimetria de intrusão de mercúrio (impressos na Tabela 8) se apresentaram bem próximos aos estimados por MEV, obviamente que os valores obtidos por

MEV tem sua limitação uma vez que é feita medidas diretas na imagem e que pode ter distorções, sendo os valores obtidos por PIM mais precisos.

Tabela 8: Diâmetro médio de poros do suporte poroso e da camada seletiva, e porosidade obtidas por PIM de mercúrio das membranas estudadas

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro médio de poros da camada seletiva (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>PA6</b>	1,0
<b>PA6/3AST</b>	0,3
<b>PA6/5AST</b>	0,2
<b>PA6/3ACT</b>	0,2
<b>PA6/5ACT</b>	0,1

## 5. CONCLUSÕES

---

Com base nos resultados obtidos, têm-se as seguintes conclusões:

- por FTIR observou-se a presença de bandas de absorção do grupo  $\text{CH}_2$  na argila modificada organicamente (organofílica), devido a inserção das cadeias carbônicas do sal na bentonita;
- pela análise espectroscópica dos nanocompósitos e da poliamida 6 processada em extrusora, pôde-se perceber diferença na composição cristalina dos materiais contendo cargas inorgânicas, onde observou-se vibrações particulares da formação do cristal pseudo-hexagonal (fase  $\gamma$ );
- por FTIR das membranas microporosas verificou-se que para as composições de PA6, PA6/3AST, PA6/5AST e PA6/3ACT houve predominância de regiões de absorção características da forma cristalina  $\alpha$ , enquanto que para a membrana de PA6/5ACT predominou a fase  $\gamma$ . Também percebeu-se a presença de vibrações da argila bentonítica nas membranas contendo 3% de carga (PA6/3AST e PA6/3ACT);
- pelos difratogramas das argilas observou-se a modificação na estrutura da bentonita sódica pelo processo de organofilização, a partir do aumento na distância interplanar basal ( $d_{001}$ );
- por meio dos gráficos obtidos por DRX do material processado em extrusora foi possível verificar o aumento no índice de cristalinidade para composições com 5% de argila e a modificação da composição cristalina dos nanocompósitos em relação à PA6, onde as lamelas da argila favoreceram a formação da fase  $\gamma$ ;
- nas membranas microporosas verificou-se, a partir dos difratogramas, que houve predominância da fase cristalina  $\alpha$  para a maioria das composições, exceto para a PA6/5ACT e que o índice de cristalinidade diminuiu com a presença de argila. Também que houve o aparecimento de ombros na região característica da argila nas amostras com bentonita não modificada;

- por meio das fotomicrografias de MEV foi possível perceber a diminuição do tamanho dos poros, a presença de partículas na superfície de topo, o aumento na espessura da camada seletiva e total das barreiras microporosas constituídas de nanocompósitos e, presença de macroporos no suporte poroso. O último possivelmente devido à dificuldade de difusão do ácido fórmico no banho de precipitação;
- pelas imagens obtidas por MET dos nanocompósitos observou-se uma estrutura morfológica predominantemente esfoliada. Estrutura esta que se manteve com a mesma característica na membrana de PA6/3AST. Já nas outras composições das membranas microporosas percebeu-se o aumento no número de poros, o que impossibilitou a visualização mais profunda.
- pela porosimetria por intrusão de mercúrio observou-se diminuição no diâmetro de poros da camada seletiva para as membranas com argila.

Por meio das considerações feitas acima pode-se concluir que a argila beneficiada regional foi organofilizada com sucesso e ainda, que sua interação com a matriz polimérica foi melhorada devido a modificação orgânica. Também percebe-se que a presença da nanocarga na estrutura tanto nos nanocompósitos quanto nas membranas favoreceu a formação da fase cristalina pseudo-hexagonal da poliamida 6. Já na formação das membranas observou-se que as composições contendo carga tendem a possuir poros menores, maior densidade de número de poros e menor espessura da camada seletiva, possivelmente acarretado pela dificuldade da troca do solvente pelo não solvente devido as lamelas existentes na microestrutura. Ainda pode-se dizer que os poros diminuem com maior teor de bentonita e com a presença de argila organofílica. Assim, a carga utilizada (com e sem modificação) influencia na microestrutura e morfologia de membranas obtidas pela técnica de imersão-precipitação.

## **6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS**

---

Elaborar membranas de híbrido orgânico/inorgânico com argilas importadas comerciais e comparar com argila nacional.

Produzir membranas com teores maiores de argila em sua constituição.

Estudar os fenômenos que envolvem a produção de membranas por imersão-precipitação, como por exemplo, a termodinâmica da solução e da precipitação.

Variar parâmetros de preparação de membranas, como: teor de solvente, umidade e banho de coagulação.

Encontrar aplicações para membranas obtidas a partir de nanocompósitos e realizar variações na técnica de obtenção destas membranas microporosas, no intuito de adequá-las aos processos de produção e de separação.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ALEXANDRE, B.; LANGEVIN, D.; MÉDÉRIC, P.; AUBRY, T.; COUDERC, H.; NGUYEN, Q. T.; SAITER, A.; MARAIS, S. Water barrier of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects. **Journal of Membrane Science**. v. 328, n. 1-2, p. 186-204, Fevereiro de 2009.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites; preparation, properties and uses of a new class of montmorillonite, materials. **Materials Science and Engineering**, vol. 28, n. 1-2, p. 1-63, 2000.

ANADÃO, P.; SATO, L. F.; WIEBECK, F. R. V. Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes. **Applied Clay Science**. v. 48, n. 1-2, p. 127-132, Março de 2010.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n.3, p. 246-251, 2006.

BAUMHARDT NETO, R. Raios-X In: CANEVAROLO, S. V., **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, Artliber Editora, 2003, p 41-60.

CHEN, G.; SHEN, D.; FENG, M.; YANG, M. An Attenuated Total Reflection FTIR spectroscopic study of polyamide 6/clay nanocomposite fibers. **Macromolecular Rapid Communications**. v. 25, n. 11, p. 1121-1124, Junho 2004.

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

CHO, J.W.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. **Polymer**. v.42, n. 3, p. 1083-1094, 2001.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**. v. 30, n. 1, p. 146-152, fevereiro de 2007 a.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**. v. 30, n. 5, p. 1282-1294, outubro de 2007 b.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.

DÍAZ, V. F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Key Engineering Materials**, vol. 189-191, p. 203-207, 2001.

ESPESO, J.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G. de la; ABAJO, J. de. Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes. **Journal of Membrane Science**. v.280, n.77, p.659-665, Setembro 2006.

ESTEVEES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**. v.27, n.5, p.798-806, Junho 2004.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R.. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**. v. 44, n. 14, p. 3945-3961, Junho 2003 a.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R.. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**. v.13, n.4, p.212-217, Out/Dez 2003 b.

GARCÍA, M.; BARSEMA, J.; GALINDO, R. E.; CANGIALOSI, D.; GARCIA-TURIEL, J.; ZYL, W. E. V.; VERWEIJ, H.; BLANK, D. H. A. Hybrid Organic Inorganic Nylon-6/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites:Transport Properties. **Polymer Engineering and Science**. v. 44, n. 7, p. 1240-1246, Julho de 2004.

GARGALAKA, J. J. **Preparação, caracterização e propriedades de nanocompósitos de poliamida 6 e argilas organofílicas**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, Programa de Pós-graduação em Química, São Paulo.

GOMES, A. C. de O.; SOARES, B. G.; PARANHOS, C. M.; OLIVEIRA, M. G.; OLIVEIRA, M. Estudo da estrutura cristalina de misturas Poliamida 6/ borracha nitrílica. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 9, 2007, Campina Grande, **Anais**.

GOMES, M. de A. **Propriedades ópticas e estruturais dos nanocristais de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puros e dopados com Eu<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>**. 2010. 83f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de separação com membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 170p, Apostila março 1997.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de separação com membranas**. 1ª ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.

HERRERA-ALONSO, J. M.; MARAND, E.; LITTLE, J. C.; COX, S. S. Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 337, n. 1-2, p. 208-214, Julho 2009.

JADAV, G. L.; SINGH, P. S. Synthesis of novel silica-polyamide nanocomposite membrane with enhanced properties. **Journal of Membrane Science**. v. 328, n. 1-2, p. 257-267, Fevereiro de 2009.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO, S. V., **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, Artliber Editora, 2003, p 17-39.

KOHAN, M. I. **Nylon plastics handbook**. 1<sup>a</sup> ed. Munich. Hanser/Gadner Publications, Inc., Cincinnati, 1995.

KOJUCH, L. R. **Obtenção de Membranas para Separação de Água-Óleo a Partir de Nanocompósitos de Poliamida 6.6**. 2010. 71f. Monografia (ênfase em Petróleo e Gás) Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás PRH25-ANP/MCT. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

KONG, C.; KOUSHIMA, A.; KAMADA, T.; SHINTANI, T.; KANEZASHI, M.; YOSHIOKA, T.; TSURU, T. Enhanced performance of inorganic-polyamide nanocomposite membranes prepared by metal-alkoxide-assisted interfacial polymerization. **Journal of Membrane Science**. V. 366, n. 1-2, p. 382–388, Janeiro 2011.

KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.65, n.60, p.441-445, Março 2004.

KHULBE, K. C., FENG, C. Y., MATSUURA, T. **Synthetic Polymeric Membranes: Characterization by Atomic Force Microscopy**. Springer laboratory, 2008. 198p.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de membranas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com argila**. 2008. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases**. 2011. 118f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

MA, Y.; SHI, F.; WANG, Z.; WU, M.; MA, J.; GAO, C. Preparation and characterization of PSf/clay nanocomposite membranes with PEG 400 as a pore forming additive. **Desalination**. v. 286, n. 1, p. 131-137, Fevereiro de 2012.

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H.-J.; MOOG, H.C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. **Applied Clay Science**. v.20, n. 6, p.255-271, Fevereiro de 2002.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**. v.31, n. 1, p. 1-10, Janeiro de 2003.



MAGO, G.; KALYON, D. M.; FISHER, F.T. Membranes of polyvinylidene fluoride and PVDF nanocomposites with carbon nanotubes via immersion precipitation. **Journal of Nanomaterials**, Article ID 759825, 8 pages, doi:10.1155/2008/759825, <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2008/759825/>, acessado em 18 de agosto às 23h40.

MAIA, L. F. **Desenvolvimento de nanocompósitos de nylon 6 para aplicação em membranas para separação óleo/água**. 2008. 80f. Monografia (ênfase em Petróleo e Gás) Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás PRH25-ANP/MCT. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

MATTOS, I. L. de; QUEIROZ, R. R. U. Pervaporação: uma técnica de separação contínua não-cromatográfica. **Química Nova**. v. 21, n. 2, p. 202-205, abril de 1998.

MEDEIROS, K. M. de. **Desenvolvimento de membranas de nanocompósitos de poliamida 66/argila bentonítica obtidas por solução para separação água-óleo**. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

MEDEIROS, V. da N. **Obtenção de argila organofílica para preparação de nanocompósitos de poliamida 6.6 para aplicações em membranas para separação de água-óleo**. 2009. 85f. Monografia (ênfase em Petróleo e Gás) Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás PRH25-ANP/MCT. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

NEVÁREZ, L. M.; CASARRUBIAS, L. B.; CANTO, O. S.; CELZARD, A.; FIERRO, V.; GÓMEZ, R. I.; SÁNCHEZ, G. G. Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification Carbohydrate, **Polymers**, v. 86, n. 2, , p. 732-741, Agosto 2011.

OLIVEIRA, M. F. L. de; OLIVEIRA, M. G. de; LEITE, M. C. A. M.. Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. **Polímeros**, v. 21, n.1, p. 78-82, 2011.

PACHECO, F. A.; PINNAU, I.; REINHARD, M.; LECKIE, J. O. Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques. **Journal of Membrane Science**. v. 358, n.1-2 , p. 51–59, Agosto 2010.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros**, v.16, n.2, p.136-140, Junho 2006.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**. v. 54, n. 330, p. 213-226. Junho 2008.

PAZ, R. A. da; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; PESSAN, L. A. Avaliação do comportamento térmico por DSC na região da pele e do núcleo de amostras injetadas de nanocompósitos de Poliamida6/Argila Organofílica. **Polímeros**. v. 20, n. 4, p. 258-263, out/dez 2010.

PAZ, R. A. da. **Desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica**. 2011. 146f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

PEREIRA, C. C.; CARVALHO, R. B. Preparo de membranas poliméricas. Rio de janeiro: PAM. Mini-curso proferido na II Escola Latino Americana de Membranas e Processos com Membranas – ELAM, em Campina Grande, em 07/07/2007.

PEREIRA, K. R. de O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argilas esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**. 2003. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

PETIT, S. Handbook of Clay Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Developments in Clay Science, Vol. 1. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Elsevier, 2006. P. 909-918.

PICARD, E; VERMOGEN, A; GÉRARD, J.-F; ESPUCHE, E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state Consequences on modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 292, n. 1-2, p. 133-144, Abril 2007.

PICARD, E.; GÉRARD, J.-F.; ESPUCHE E. Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity. **Journal of Membrane Science**. v. 313, n. 1-2, p. 284-295, Abril de 2008.

PINNAU, I.; FREEMAN, B. D. Membrane formation and modification. **Formation and modification of polymeric membranes**. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2000, p. 1-22.

RANADE, A.; D'SOUZA, N. A.; GNADE, B.; DHARIA, A. Nylon-6 and montmorillonite-layered silicate (MLS) nanocomposites. **Journal of Plastic Film and Sheeting**. v.19, n.4, p.271-285, 2003.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n.11, p. 1539-1641, novembro de 2003.

SANTOS, P. de S.. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1989.

SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Structure developed and Crystalization Behaviour of PP/Nanoparticulate composite. **Polymer**. v. 42, n.1, p. 6723-6731, Julho 2001.

RANADE, A.; D'SOUZA, N. A.; GNADE, B.; DHARIA, A. Nylon-6 and montmorillonite-layered silicate (MLS) nanocomposites. **Journal of Plastic Film and Sheeting**. v.19, n.4, p.271-285, 2003.

TAUROZZI, J. S.; ARUL, H.; BOZAK, V. Z.; BURBAN, A. F.; VOICE, T. C.; BRUENING, M. L.; TARABARA, V. V. Effect of filler incorporation route on the properties of polysulfone–silver nanocomposite membranes of different porosities. **Journal of Membrane Science**. v. 325, n. 1, p. 58-6815, Novembro 2008.

TSAI, T. Y.; LINA, W. H.; LINA, Y. Y.; HSUA, Y. C.; RAYA, U.; LINB, Y. T.; OUB, M. J. Permeability property of Nylon 6 nanocomposite membranes with various clay minerals. **Desalination**. v. 233, n. 1-3, p.183-190, Dezembro de 2008.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. **Chemistry of Materials**. v.6, n.7, p. 1017-1022, julho de 1994.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Spectrochimica Acta Part A**. v.61, n.3, p. 515-525, Janeiro de 2005.

WAGNER, Jorgen. **Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints**. 2ª ed., Osmonics, Inc., 2001.

WANG, Y.-C.; FAN, S.-C.; LEE, K.-R.; LI, C.-L.; HUANG, S.-H.; TSAI, H.-A.; LAI, J.-Y. Polyamide/SDS–clay hybrid nanocomposite membrane application to water–ethanol mixture pervaporation separation. **Journal of Membrane Science**. v. 239, n. 2, p. 219-226, Agosto de 2004.

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

WU, Q.; LIU, X.; BERGLUND, L. A.. FTIR spectroscopic study of hydrogen bonding in PA6/clay nanocomposites. **Polymer**. v. 43, n. 8, p. 2445-2449, abril 2002.

YAO, K. J.; SONG, M.; HOURSTON, D. J. E.; LUO, D. Z. Polymer/Layered Clay Nanocomposites: 2 Polyurethane Nanocomposites. **Polymer**. v. 43, n.3, p. 1017-1020, Fevereiro 2002.

## APÊNDICE A – Forma realizada para os cálculos dos resultados de DRX

A equação da lei de Bragg (equação 1) foi utilizada para cálculo da distância interplanar basal dos planos 001 das argilas (SOUZA SANTOS, 1989).

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Foi realizado um ajuste Gaussiano, também chamado de deconvolução, dos difratogramas obtidos dos nanocompósitos e das membranas, onde pela área dos picos característicos da poliamida 6 foi possível estimar o índice de cristalinidade do material (CI) (equação 2) e, pela posição e largura a meia altura (FWHM) dos mesmos pode-se determinar o tamanho médio do cristalito, aplicando-se a equação de Scherrer (equação 3) (GOMES et al., 2007; KOHAN, 1995).

$$CI = \frac{A_c 100}{A_c + A_a} \quad (2)$$

$$CSP = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Onde:  $A_c$  é a área do pico cristalino,  $A_a$  é a área do halo amorfo, CSP é *crystallite size and perfection*;  $k$  é a constante de Scherrer que quando se utiliza a largura à meia altura do pico é igual a 0,89;  $\beta$  é a FWHM (expresso em radianos) e  $\theta$  é a posição de reflexão (em radianos) (KOHAN, 1995).

A deconvolução foi realizada com o auxílio de um *software* e é feita da seguinte maneira: estima-se a posição do pico de cada fase cristalina da poliamida 6 ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\gamma$ ) e do halo amorfo, e ajusta-se a largura e altura dos mesmos tomando como referência a curva de dados. A Figura 6 apresenta um esquema representativo deste ajuste.

Em geral, os coeficientes de correlação, isto é, R2, são acima de 0,98. Apesar da boa concordância, as cristalinidades obtidas através desta análise devem ser tratadas como aproximadas, uma vez que a estimativa inicial para cada pico influenciará estes resultados (FORNES & PAUL, 2003a).

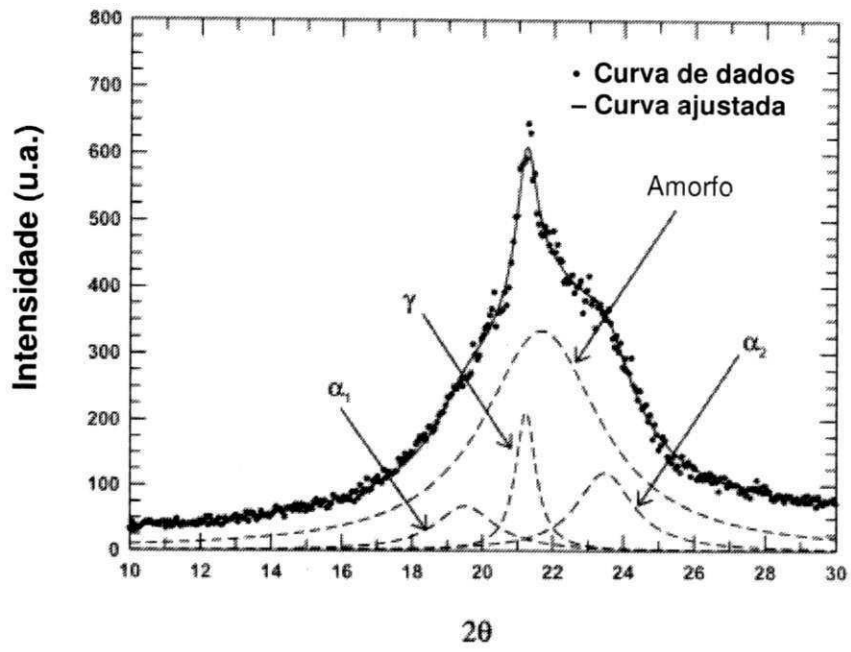


Figura 28: Esquema representativo de um difratograma com ajuste de curva (deconvolução) e separação das bandas dos componentes cristalinos ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\gamma$ ) e do halo amorfo.

## APÊNDICE B – Gráficos de algumas deconvoluções realizadas

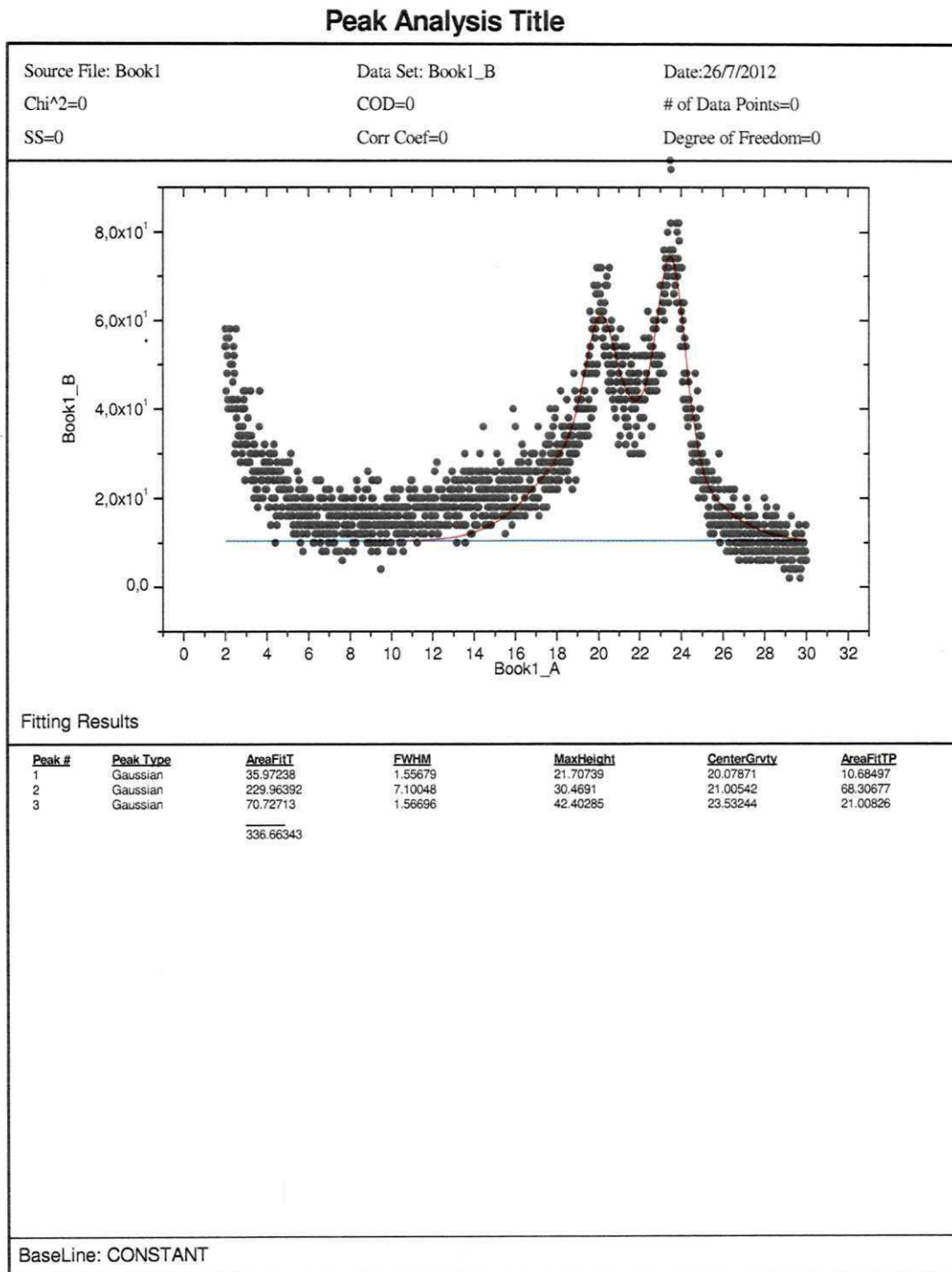


Figura 29: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6 pós-extrusão.

### Peak Analysis Title

Source File: Book1

Data Set: Book1\_B

Date: 26/7/2012

Chi<sup>2</sup>=0

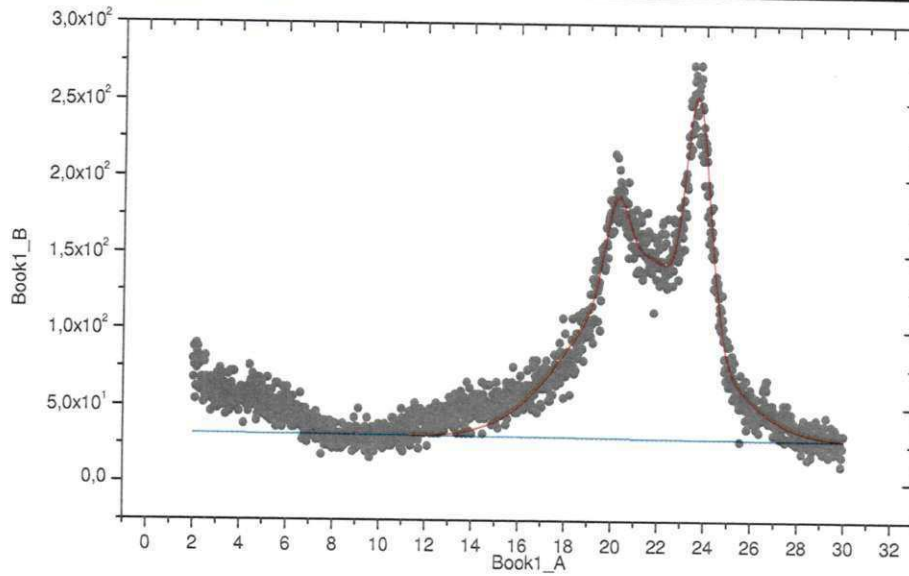
COD=0

# of Data Points=0

SS=0

Corr Coef=0

Degree of Freedom=0



#### Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	73.52948	1.20011	57.55837	20.1859	6.98815
2	Gaussian	743.93399	6.79308	102.99813	21.19664	70.7026
3	Gaussian	34.82042	2.00956	16.27802	21.75314	3.30929
4	Gaussian	199.91786	1.24308	151.08486	23.68117	18.99996
		1052.20174				

BaseLine: Line

Figura 30: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6/3AST pós-extrusão.

### Peak Analysis Title

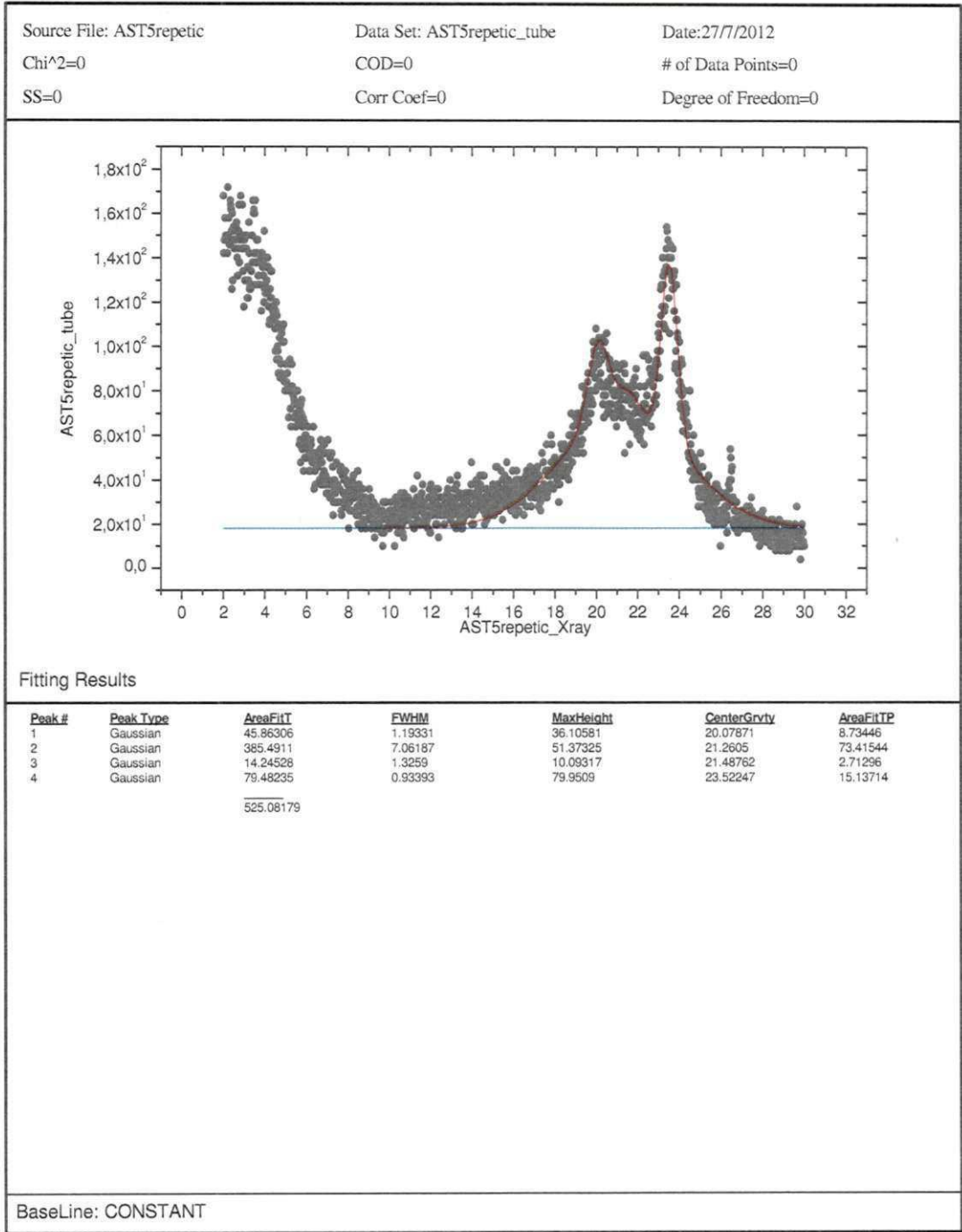


Figura 31: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6/5AST pós-extrusão.



### Peak Analysis Title

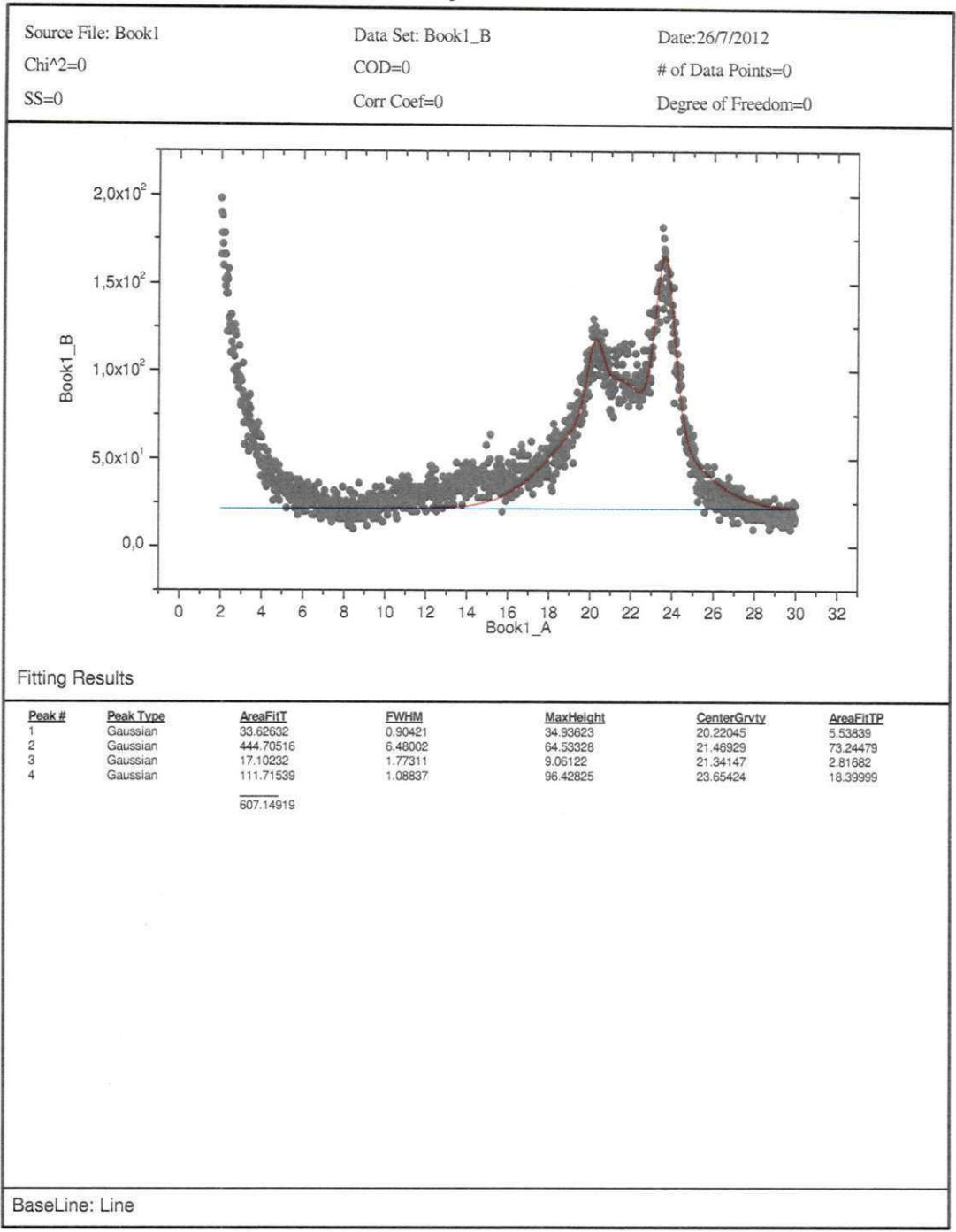


Figura 32: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6/3ACT pós-extrusão.

### Peak Analysis Title

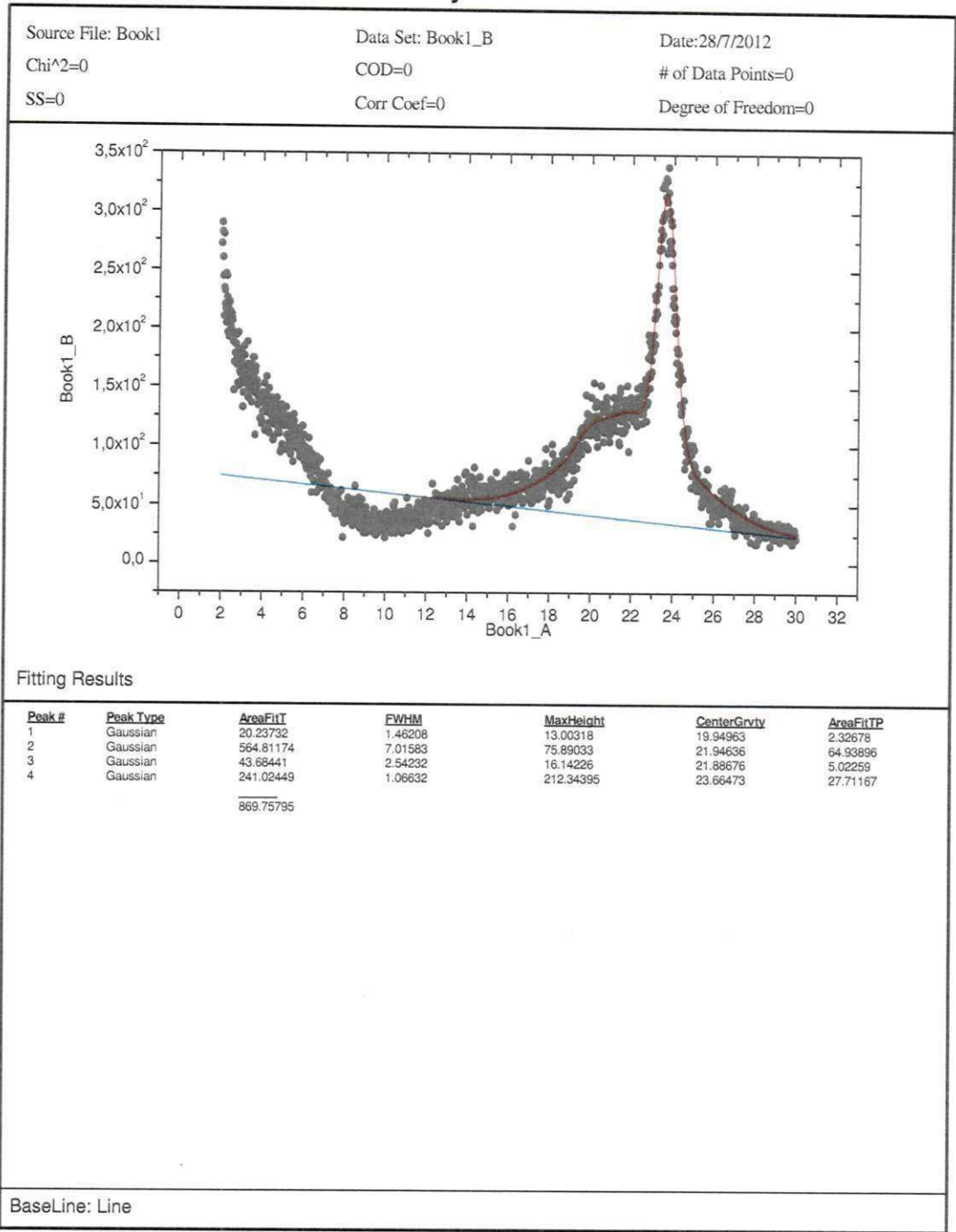


Figura 33: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da PA6/5ACT pós-extrusão.

### Peak Analysis Title

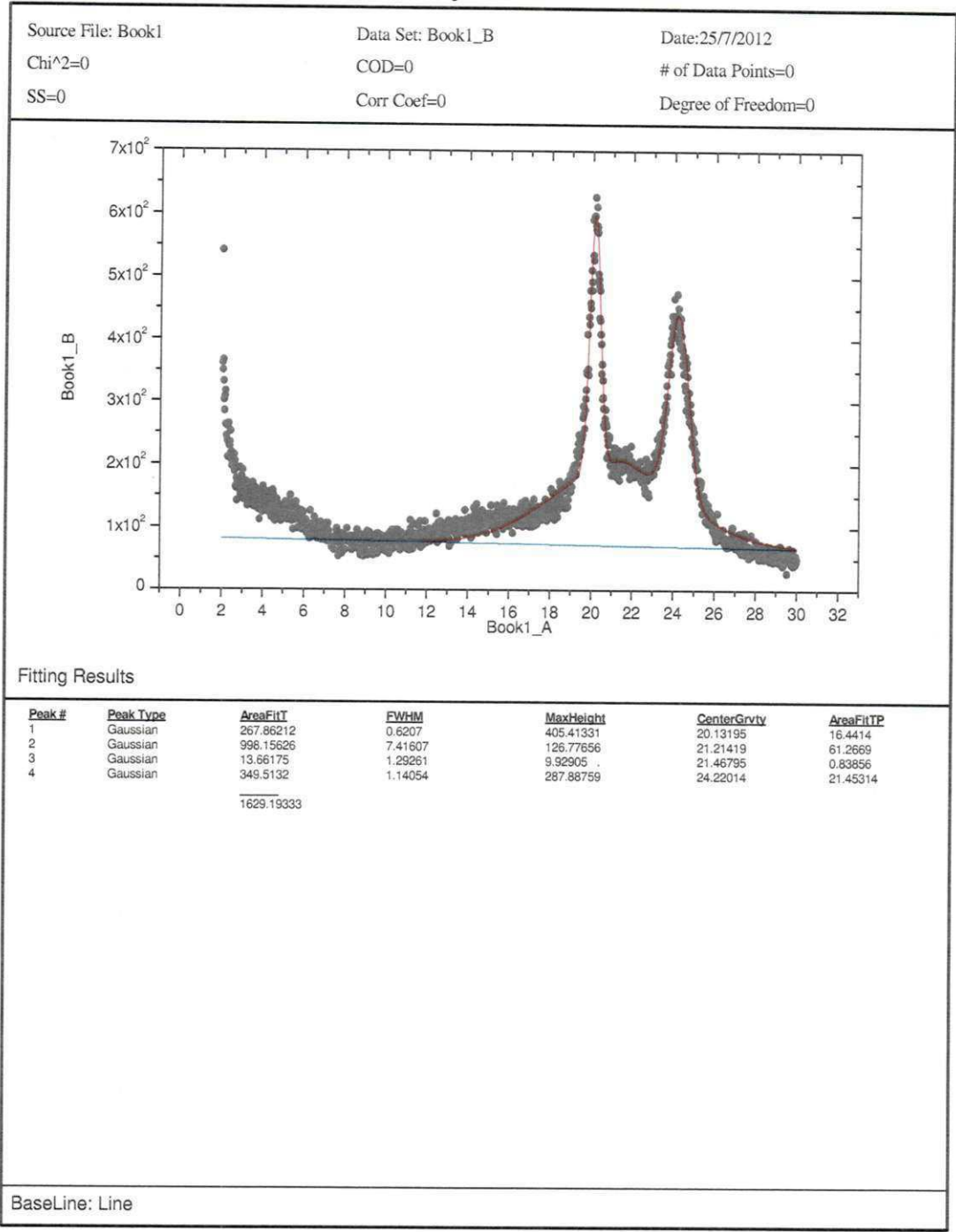


Figura 34: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6.

### Peak Analysis Title

Source File: Book1

Data Set: Book1\_B

Date:25/7/2012

Chi^2=0

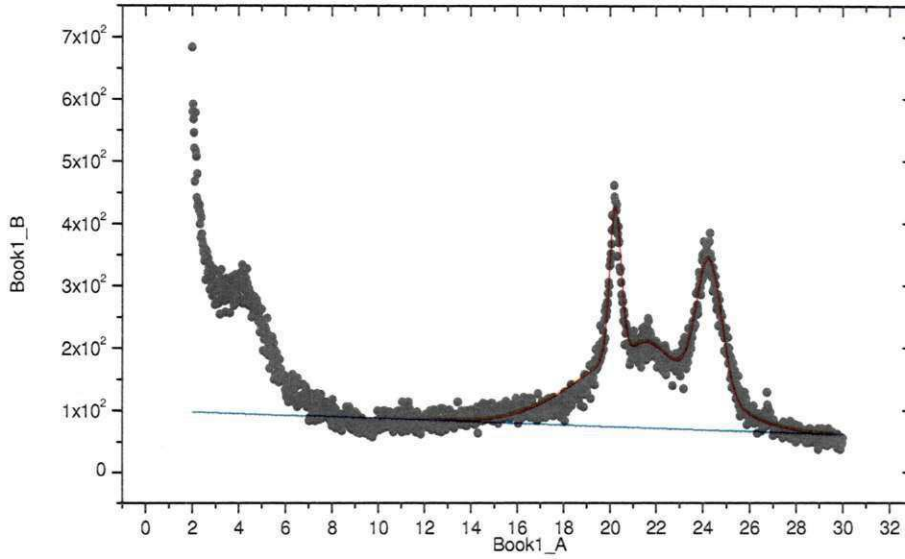
COD=0

# of Data Points=0

SS=0

Corr Coef=0

Degree of Freedom=0



#### Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitI	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	149.45188	0.58004	242.05285	20.21675	11.74635
2	Gaussian	821.13031	6.37144	121.1519	21.31411	64.53774
3	Gaussian	26.75611	1.3801	18.21297	21.63368	2.10293
4	Gaussian	274.98747	1.24009	208.31859	24.26001	21.61298
		1272.32578				

BaseLine: Line

Figura 35: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6/3AST.

### Peak Analysis Title

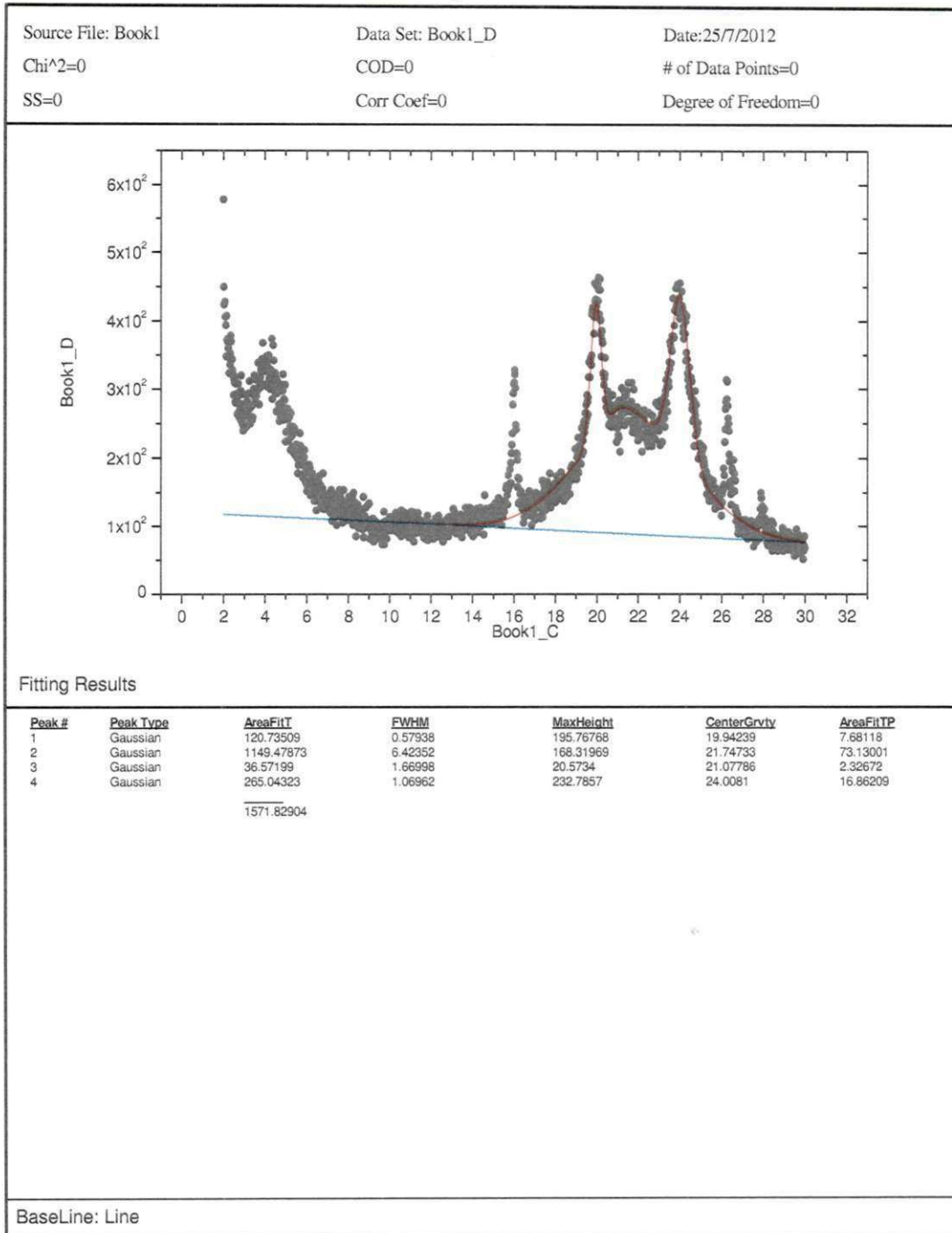


Figura 36: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6/5AST.

### Peak Analysis Title

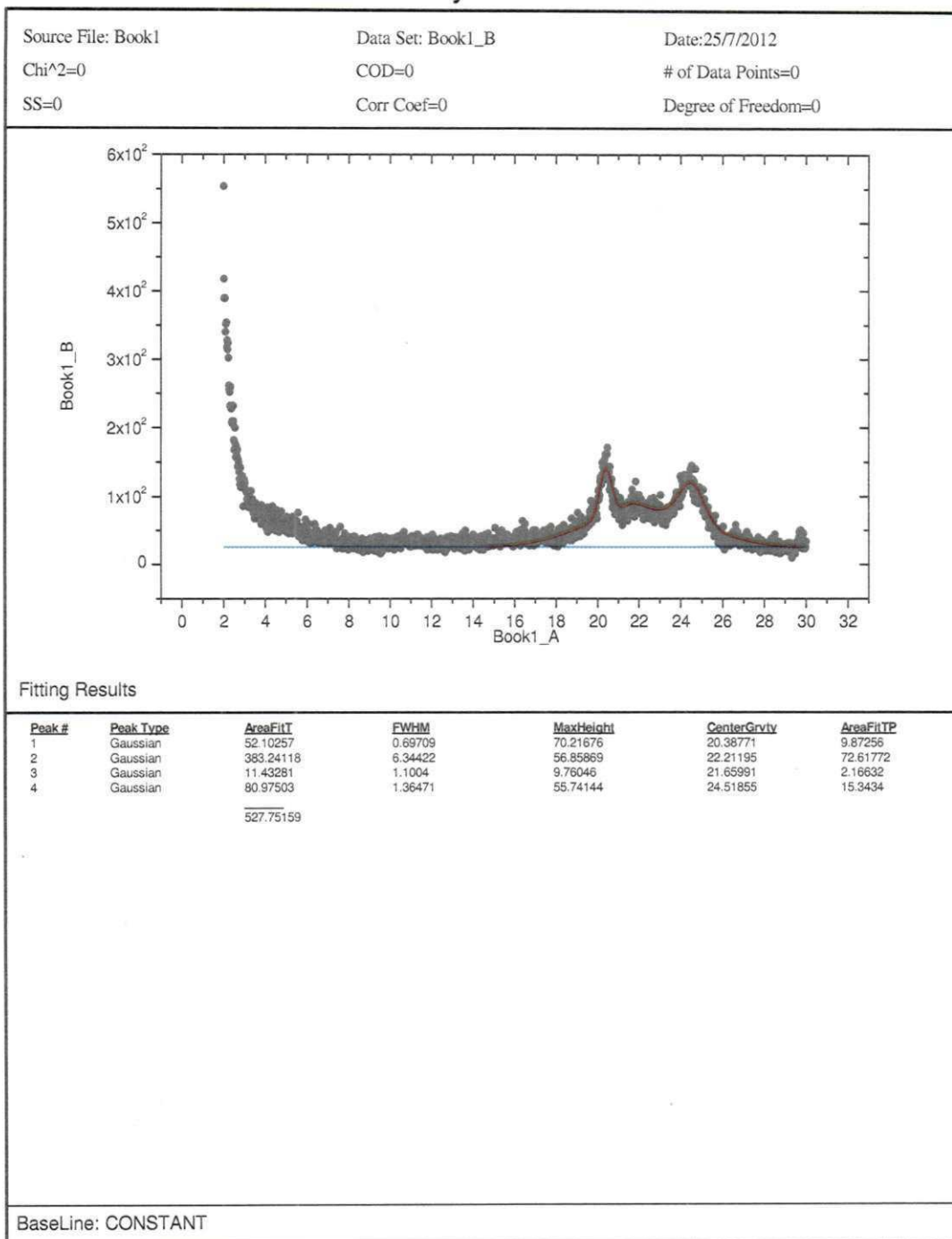
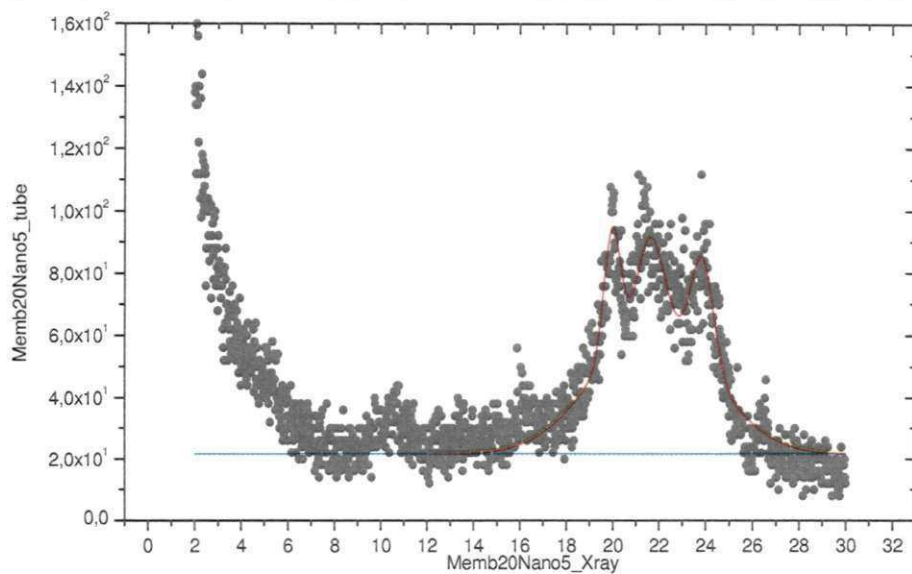


Figura 37: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6/3ACT.

### Peak Analysis Title

Source File: Memb20Nano5      Data Set: Memb20Nano5\_tube      Date:25/7/2012  
 Chi^2=0      COD=0      # of Data Points=0  
 SS=0      Corr Coef=0      Degree of Freedom=0



#### Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitI	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	35.03078	0.835	39.41227	19.95738	9.15293
2	Gaussian	269.51003	5.93455	42.68555	21.73587	70.41825
3	Gaussian	38.3807	1.31641	27.3899	21.61911	10.0282
4	Gaussian	39.80602	1.12269	33.30868	23.85291	10.40062
		382.72753				

BaseLine: Line

Figura 38: Gráfico obtido da deconvolução da curva de DRX da membrana de PA6/5ACT.

[Voltar](#) :: [Imprimir](#)



**923 CETREMIDE**

HEXADECYL TRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

HEXADECILTRIMETILAMONIO BROMURO

C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN

PM:364,45

**BOLETIM DE GARANTIA**

teor	Min. 99%
Cinzas Sulfatadas	Máx. 0,1%
Metais pesados (como Pb)	Máx. 0,001%
Ferro	Máx. 0,001%
Água (K.F.)	Máx. 1,0%

ONU:3077 CLASSE: 9 CAS: [57-09-0] PT.FUSÃO: 237 - 243°C PT.EBULIÇÃO:  
 ND°C PT.FULGOR:ND°C IND REFRAÇÃO: ND COD IMDG: 9/III IATA/CAO: 9/III  
 NCM: 29239090



S: 26-39-61  
 R: 22-36/37  
 /38-50/53

923.06  
 923.08  
 923.EG

FR 100 GR  
 FR 500 GR  
 BARRICA 25 KG

**VETEC QUÍMICA FINA LTDA**

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: [vetec@vetecquimica.com.br](mailto:vetec@vetecquimica.com.br)

[Voltar](#) :: [Imprimir](#)



## ANEXO B

TECHNYL C 216

### Principais características (valores medidos a 23°C)

	Propriedades	Normas	Unidades	Eh 0	Eh 50
<b>Físicas/Térmicas</b>	peso específico.....		ASTM D 792	g/cm <sup>3</sup>	1,14
	absorção de água - 24 horas a 23°C .....		ISO 62	%	1,3
	ponto de fusão .....		ASTM D 3417	°C	222
	temperatura de deformação sob carga:				
75-2ISO 75-2	- a 0,45 MPa..... °C°C	- a 1,80 MPa..... 18580	--		ISO
<b>Comportamento ao fogo</b>		inflamabilidade a 0,4 mm .....			índice de
oxigênio.....		UL 94 ISO 4589	-%	V2-	--
<b>Mecânicas</b>	<b>TRAÇÃO</b>	ISO R 527			
	módulo de elasticidade .....		MPa	-	-
	resistência na força máxima.....		MPa	85	45
	alongamento na ruptura .....		%	120	270
	<b>FLEXÃO</b> módulo de elasticidade .....				resistência na carga máxima.....
ISO 178	MPaMPa	2800115		100040	
	<b>RESISTÊNCIA AO IMPACTO CHARPY</b> com entalhe.....				CHARPY sem
entalhe.....		ISO 179ISO 179	kJ/m <sup>2</sup> kJ/m <sup>2</sup>		5NQ* 14
NQ*					
	IZOD com entalhe.....				IZOD sem entalhe.....
180ISO 180	kJ/m <sup>2</sup> kJ/m <sup>2</sup>	4,5-		75-	ISO
<b>Elétricas</b>	resistividade transversal.....				rigidez dielétrica.....
dissipação dielétrica - 1MHz.....	permissividade relativa r - 1MHz.....				fator de
CEI 93CEI 93CEI 250CEI 250CEI 112			10 <sup>14</sup> ΩcmkV/mm--V		resist a corrente de caminhamento KC.....
0,001-0,124,1-					10180,0213,6600

\* NÃO QUEBRA

C LT 003 Setembro 98 - Versão 01

Rhodia Brasil Ltda.

Estrada Galvão Bueno, 5.505 - Bairro Batistini - São Bernardo do Campo - SP - Brasil

CEP: 09842-080 - Tels.: 55 - 011 - 4358-7721 - Fax.: 55 - 011 - 4358-7742

e-mail: info@technyl.com.br - Home page: www.rhodiapoliamida.com.br

[Voltar](#) :: [Imprimir](#)**1211 ÁCIDO FÓRMICO 98 - 100% P.A.**

FORMIC ACID

ÁCIDO FÓRMICO

CH2O2

PM:46,03

1 | = 1,22 Kg.

**BOLETIM DE GARANTIA**

Dosagem	98 - 100 %
Resíduos não voláteis	máx. 0,001%
Amônio (NH4)	máx. 0,001%
Ferro (Fe)	máx. 0,0002%
Metais Pesados (Como Pb)	máx. 0,0001%
Cloreto (Cl)	máx. 0,0005%
Sulfato (SO4)	máx. 0,0005%

ONU:1779 CLASSE: 8 CAS: [64-18-6] PT.FUSÃO: 8°C°C PT.EBULIÇÃO: 101°C°C  
 PT.FULGOR:42°C°C IND REFRAÇÃO: 1,3714 COD IMDG: 8/II IATA/CAO: 8/II NCM:  
 29151100



S: 23-26-45  
 R:10-35

1211.06  
 1211.EG

FR 1000 ML  
 BOMBONA 70 KG

**VETEC QUÍMICA FINA LTDA**

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: [vetec@vetecquimica.com.br](mailto:vetec@vetecquimica.com.br)[Voltar](#) :: [Imprimir](#)