



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



**MEMBRANAS POLIMÉRICAS OBTIDAS A PARTIR DE  
NANOCOMPÓSITOS DE PA 6.6/ARGILA MONTMORILONÍTICA  
PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES**

Luana Rodrigues Kojuch

Campina Grande  
Agosto/2013

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

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS OBTIDAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS  
DE PA 6.6/ARGILA MONTMORILONÍTICA PELA TÉCNICA DE INVERSÃO  
DE FASES**

Luana Rodrigues Kojuch



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.

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

Campina Grande  
Agosto/2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

**K81m** Kojuch, Luana Rodrigues.

Membranas poliméricas obtidas a partir de nanocompósitos de PA 6.6/argila montmorilonítica pela técnica de inversão de fases / Luana Rodrigues Kojuch. = 2013.

70 f. : il. color.

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

"Orientação: Prof.ª Dr.ª Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira".

Referências.

1. Membranas Poliméricas.
2. Nanocompósitos.
3. Poliamida 6.6.
4. Argila Bentonítica.
5. Inversão de Fases. I. Araújo, Edcleide Maria . II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

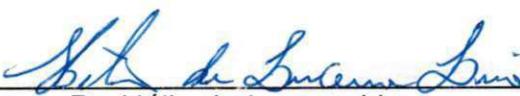
CDU 678.742.2(043)

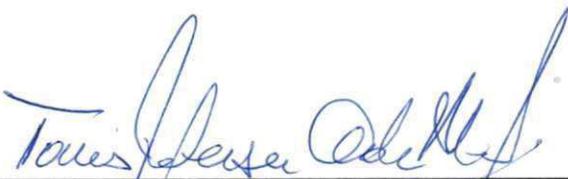
MEMBRANAS POLIMÉRICAS OBTIDAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE  
PA 6.6/ARGILA MONTMORILONÍTICA PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE  
FASES.

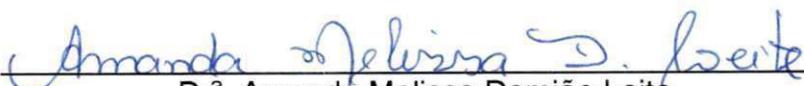
**LUANA RODRIGUES KOJUCH**

Dissertação Aprovada em 23/08/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

  
Dr.<sup>a</sup>. Edcleide Maria Araújo  
(Orientadora)  
UAEMa/UFCG

  
Dr. Hélio de Lucena Lira  
(Co-Orientador)  
UAEMa/UFCG

  
Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo  
(Examinador Interno)  
UAEMa/UFCG

  
Dr.<sup>a</sup>. Amanda Melissa Damião Leite  
(Examinadora Externa)  
Pesquisadora da UFCG

## DEDICATÓRIA

A Deus, ao meu pai, à minha mãe e à minha irmã.

“Toda ação humana, quer se torne positiva ou negativa, precisa depender de motivação.”

*Dalai Lama*

## VITAE DO CANDIDATO

- Licenciatura em Matemática pela UFCG (2006)
- Ênfase no Setor de Petróleo e Gás pelo PRH-25/ANP (2010)
- Engenharia de Materiais pela UFCG (2010)

## AGRADECIMENTOS

O caminho até aqui foi longo, mas contraditoriamente, ainda se mostra muito no início. E gostaria de agradecer a cada um que contribuiu para essa conquista de forma especial.

Aos meus pais, Ana e Célio, que nunca mediram esforços para que eu realizasse meus sonhos.

A toda a minha família, que de uma forma ou de outra, contribuíram para o meu crescimento pessoal, em especial, à minha irmã Suzana, que em sua notável inteligência, sempre me foi exemplo a ser seguido.

À minha orientadora, Prof. Dra. Edcleide Maria Araújo, pela oportunidade dada em continuar participando da equipe, por todos os conhecimentos transmitidos, pela competência em suas ações, e pela paciência que teve comigo.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, pelo incentivo no trabalho e ajuda nas discussões.

Aos demais professores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, em especial, à Márcia, que em sua infinita paciência e bondade, sempre esteve disposta a ajudar.

Às outras quatro integrantes do "quinteto fantástico", Alana, Danyelle, Isabelle e Marielle, com as quais dividi e ainda dividirei momentos únicos e inesquecíveis. A amizade de vocês é preciosa para mim.

À Michelle Félix, amiga de todas as horas, com quem eu sei que posso contar sempre. Com ela divido sonhos, frustrações, alegrias e expectativas da melhor forma possível.

À Keila Medeiros, por toda a ajuda e amparo durante todos os anos de graduação, e também, de mestrado, e claro, pelas risadas compartilhadas.

Aos amigos Dayanne, Rodolfo, Caio, Sara, Patrícia, Taciana, Shirley, Bartira, Danúbia, Francisco Nilson, Anderson Laursen, Lívia e Toninho, pelos momentos compartilhados, em especial, a Elieber, por toda a força e dedicação no uso da extrusora, e Carlos Thiago, pela disponibilidade e ajuda no sistema de medidas de fluxo.

À Aluska e Laédna, que em momentos de angústia e alegrias, sempre tiveram uma palavra confortável e conselhos valiosos a me dar, *'haja vista'* que amigas como elas não se encontram em qualquer esquina!

À Daniela Cibele, pelo incentivo, pela amizade, e pelas caracterizações de Calorimetria Exploratória Diferencial, e a Abdias Gomes (Engenharia Mecânica), pela solidariedade e presteza.

Agradecimento especialíssimo à Amanda Melissa e à Vanessa Medeiros, por toda a ajuda, pelos conhecimentos compartilhados, pelos puxões de orelha e acima de tudo, por sempre estarem dispostas a contribuir. Sem vocês, seria impossível a realização deste trabalho.

À Rhodia e a Bentonit União Nordeste pelo fornecimento dos materiais utilizados.

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

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

## MEMBRANAS POLIMÉRICAS OBTIDAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE PA 6.6/ARGILA MONTMORILONÍTICA PELA TÉCNICA DE INVERSÃO DE FASES

### RESUMO

Membranas microporosas foram obtidas a partir de nanocompósitos de poliamida 6.6 com 1 e 3% de argila bentonítica nacional, por meio do processo de inversão de fases. Foram utilizados dois tipos de banho de precipitação: banho em água destilada e banho numa solução de água destilada com ácido fórmico. Os nanocompósitos foram obtidos a partir da técnica de intercalação por fusão e apresentaram estrutura intercalada e/ou parcialmente esfoliada, como indicado por DRX. Por calorimetria exploratória diferencial (DSC), observou-se que a presença da argila não alterou significativamente as temperaturas de fusão dos nanocompósitos, se comparados com a da poliamida pura. As membranas obtidas foram caracterizadas por MEV, DRX, Medidas de fluxo e Permeação ao vapor d'água. De modo geral, as membranas apresentaram uma morfologia assimétrica, detectadas por MEVs: uma camada seletiva e uma camada porosa, com variações na sua microestrutura. O banho de precipitação numa solução de água + ácido propiciou a diminuição da camada seletiva das membranas, se comparadas com as membranas obtidas num banho de precipitação em água. De modo geral, as membranas com 1% de argila e banho de precipitação em água apresentaram fluxos relativamente bons para todas as pressões utilizadas (1, 2 e 3 bar). Para as membranas obtidas a partir de um banho de precipitação numa solução de água + ácido, obteve-se um crescimento gradual da permeação de vapor d'água, à medida que se aumentou o teor de argila. Para as membranas obtidas a partir de um banho de precipitação em água, houve uma redução expressiva na permeabilidade em relação à PA 6.6 pura, na faixa de 66 e 48%, para as membranas com 1 e 3% de argila, respectivamente. Portanto, membranas microporosas obtidas a partir de nanocompósitos foram obtidas, sendo que o tipo de banho de precipitação e a quantidade de argila influenciou nas características morfológicas e de permeabilidade das mesmas.

**Palavras-chave:** membranas, nanocompósitos, poliamida 6.6, argila bentonítica, inversão de fases.

POLYMERIC MEMBRANES OBTAINED FROM NANOCOMPOSITES OF  
PA6.6/MONTMORILLONITE CLAY BY PHASE INVERSION TECHNIQUE

**ABSTRACT**

Microporous membranes were obtained from nanocomposites of polyamide 6.6 with 1 and 3% of natural bentonite clay, by phase inversion process. It was used two kinds of precipitation bath: with distilled water and a of formic acid. The nanocomposites were obtained from the intercalation by melting technique and presented exfoliated and / or partially exfoliated structure as shown by XRD. By differential scanning calorimetry (DSC), it was observed that the presence of the clay did not significantly alter the melting temperature of the nanocomposites when compared with the pure polyamide. The membranes were characterized by SEM, XRD, measurements of flow and water vapor permeation. In general, asymmetric membranes showed a morphology detected by SEM: A selective layer and a porous layer with variations in its microstructure. The precipitation bath with acid solution led to a decrease in the thickness of the selective layer of the membranes compared to membranes obtained in a precipitation bath of water. In general, the membranes with 1% clay and water bath precipitation showed relatively good permeate flux for all used pressures (1, 2 and 3 bar). For membranes obtained from a precipitation bath in a acid solution gave a gradual increase in water vapor permeation, as it increased the clay content. For membranes obtained from a precipitation bath with water, there was a significant reduction in the permeability in relation to the pure PA 6.6, in the range of 66 to 48% for membranes with 1% and 3% of clay, respectively. Therefore, microporous membranes obtained from nanocomposites were obtained, and the precipitation bath type and the amount of clay influenced on the morphology and permeability of the membranes.

**Key-words:** membranes, nanocomposites, polyamide 6.6, bentonite clay, phase inversion.

## PUBLICAÇÕES

### Artigos Completos Publicados em Periódicos

MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. S.; **KOJUCH, L. R.**; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Avaliação do Comportamento Térmico de Membranas Planas de Poliamida/Argila Obtidas pela Técnica de Inversão de Fases. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCG), v. 8, p. 36-43, 2013.

**KOJUCH, L. R.**; MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. de S.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. de L. Study of Nanocomposites of Polyamide 6.6/National Bentonite Clay. Materials Science Forum (Online)<sup>JCR</sup>, v. 727-728, p. 894-898, 2012.

MEDEIROS, K. M.; SILVA, T. R. de G.; **KOJUCH, L. R.**; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L.. Preparation of Organoclay for Polymeric Nanocomposites Membranes. Materials Science Forum (Online)<sup>JCR</sup>, v. 727-728, p. 899-903, 2012.

### Capítulos de livro publicado

MEDEIROS, K. M.; **KOJUCH, L. R.**; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Membranas Obtidas de Nanocompósitos pelos Métodos de Intercalação por Fusão e Solução. In: Edcleide Maria Araújo; Tomás Jeferson Alves de Mélo. (Org.). Nanocompósitos Poliméricos: Pesquisas na UFCG com Argilas Bentoníticas. 1ed. Campina Grande - PB: Editora da Universidade Federal de Campina Grande - EDUFCG, 2012, v. 1, p. 151-168.

### Trabalhos completos publicados em anais de congressos

**KOJUCH, L. R.**; MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. S.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Obtenção de Membranas Planas de Poliamida 6.6 para Aplicação na Separação Água-Óleo. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20º CBECIMat, 2012, Joinville - SC. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20º CBECIMat, 2012.

**KOJUCH, L. R.** ; MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. S.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L.. Influência do Teor de Argila na Morfologia de Membranas Poliméricas de Poliamida 6.6/Argila Montmorilonita. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20º CBECIMat, 2012, Joinville - SC. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20º CBECIMat, 2012.

MEDEIROS, K. M.; MEDEIROS, V. N.; **KOJUCH, L. R.**; SILVA, T. R. G ; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L.. Análise da Eficiência no Tratamento Superficial da Argila Bentonítica para Aplicação em Membranas Poliméricas. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20º CBECIMat, 2012, Joinville - SC. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20º CBECIMat, 2012.

MEDEIROS, K. M. ; MORAIS, D. D. S. ; **KOJUCH, L. R.** ; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Membranas Híbridas de Poliamida/Argila para Tratamento de Emulsões Água-Óleo. In: VII Encontro Técnico de Materiais & Química - 7º ETMQ, 2012, Rio de Janeiro - RJ. VII Encontro Técnico de Materiais & Química - 7º ETMQ, 2012.

<sup>6.</sup>  
**KOJUCH, L. R.**; MEDEIROS, K. M.; CUNHA, B. B.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Membranas de Nanocompósitos Obtidos pelos Métodos de Intercalação por Fusão e Solução. In: VII Encontro Técnico de Materiais & Química - 7º ETMQ, 2012, Rio de Janeiro - RJ. VII Encontro Técnico de Materiais & Química - 7º ETMQ, 2012.

**KOJUCH, L. R.**; MEDEIROS, K. M.; SOUZA, D. D ; ARAÚJO, E. M; LIRA, H. L. Study of Nanocomposites of Polyamide 6.6/National Bentonite Clay. In: Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology PTECH, 2011, Florianópolis - SC. International Latin-American Conference on Powder Technology PTECH, 2011.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
SUMÁRIO.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xii
SÍMBOLOS E ABREVIações.....	xiii
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 Nanocompósitos Poliméricos .....</b>	<b>4</b>
3.1.1 Métodos de Preparação de Nanocompósitos .....	5
<b>3.2 Poliamida 6.6 .....</b>	<b>7</b>
3.2.1 Características e propriedades das poliamidas 6.6.....	8
<b>3.3 Argilas .....</b>	<b>10</b>
3.3.1 Argilas Bentoníticas.....	12
<b>3.4 Processos de separação com membranas .....</b>	<b>13</b>
3.4.1. Histórico .....	13
3.4.2. Membranas .....	15
3.4.3. Classificação das Membranas .....	16
3.4.4. Membranas Poliméricas.....	18
3.4.5. A técnica da inversão de fases .....	18
3.4.5.1. Precipitação por imersão.....	19
3.4.6. Características das Membranas.....	22
3.4.7. Membranas poliméricas obtidas a partir da técnica de inversão de fases e a partir de nanocompósitos poliméricos .....	24
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>32</b>

4.1.1 Carga Nanométrica .....	32
4.1.2 Matriz Polimérica.....	32
4.1.3 Solvente .....	32
4.1.4 Glicerina .....	32
<b>4.2 Métodos .....</b>	<b>33</b>
4.2.1 Preparação dos Nanocompósitos .....	33
4.2.2 Preparação das Membranas .....	34
<b>4.3 Caracterizações dos materiais.....</b>	<b>35</b>
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX) .....	35
4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	35
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	35
4.3.4 Medidas de fluxo .....	35
4.3.5 Permeação ao vapor d'água .....	36
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>5.1 Caracterizações dos nanocompósitos.....</b>	<b>37</b>
5.1.2 Difração de Raios-X (DRX) .....	37
5.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	39
<b>5.2 Caracterizações das Membranas.....</b>	<b>40</b>
5.2.1 Difração de Raios-X .....	40
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	42
5.2.2.1 Superfície de Topo .....	42
5.2.2.2. Seção Transversal .....	45
5.2.3. Medidas de Fluxo .....	50
5.2.4 Permeação ao vapor .....	53
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>55</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>57</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>58</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática das morfologias obtidas da mistura de polímero/silicato laminado.....	7
Figura 2: Polimerização por condensação da poliamida 6.6.....	8
Figura 3: Estrutura da forma alfa da poliamida 6.6: a) camada contendo as pontes de hidrogênio e b) malha elementar.....	10
Figura 4: Estrutura 2:1 dos filossilicatos.....	11
Figura 5: Representação esquemática de um sistema de permeação utilizando uma membrana que restringe o transporte do soluto.....	15
Figura 6: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas.....	16
Figura 7: Esquema simplificado da formação de membranas planas pela técnica de inversão de fases, onde $J_s$ é o fluxo de solvente, $J_{NS}$ o fluxo de não-solvente e FP a frente de precipitação.....	20
Figura 8: Esquema representativo da fabricação de uma membrana pela técnica de imersão-precipitação.....	21
Figura 9: Fluxograma do método de preparação dos nanocompósitos.....	33
Figura 10: Fluxograma de obtenção das membranas.....	34
Figura 11:Esquema do sistema de filtração utilizado.....	36
Figura 12: Difrátogramas de DRX da argila MMT, PA6.6 e seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila.....	38
Figura 13: Curvas DSC para a Poliamida 6.6 pura e seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila MMT.....	40
Figura 14:Difrátogramas de raios-X das membranas com banho de precipitação em água de PA 6.6 pura e de seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila MMT.....	41
Figura 15:Difrátogramas de raios-X das membranas com banho de precipitação em água+ácido de PA 6.6 pura e de seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila MMT.....	42
Figura 16:Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 pura com banho de precipitação em água, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x.....	43

- Figura 17: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 + 1%MMT com banho de precipitação em água, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x. .... 44
- Figura 18: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 + 3%MMT com banho de precipitação em água, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x. .... 44
- Figura 19: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 pura com banho de precipitação em água+ácido, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x. .... 44
- Figura 20: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 + 1%MMT com banho de precipitação em água+ácido, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x..... 45
- Figura 21: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 + 3%MMT com banho de precipitação em água+ácido, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x..... 45
- Figura 22: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 pura com banho de precipitação em água..... 47
- Figura 23: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 1% de argila MMT com banho de precipitação em água. .... 48
- Figura 24: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 3% de argila MMT com banho de precipitação em água. .... 48
- Figura 25: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 pura com banho de precipitação em água + ácido. .... 49
- Figura 26: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 1% de argila MMT com banho de precipitação em água + ácido. .... 49
- Figura 27: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 3% de argila MMT com banho de precipitação em água + ácido. .... 50
- Figura 28: Curvas de fluxo para pressão de 1,0 bar para a membrana de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila MMT com banho de precipitação em a) água e b) água + ácido..... 51
- Figura 29: Curvas de fluxo para pressão de 2,0 bar para a membrana de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila MMT com banho de precipitação em a) água e b) água + ácido..... 52

Figura 30: Curvas de fluxo para pressão de 3,0 bar para a membrana de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila com banho de precipitação em a) água e b) água + ácido..... 52

Figura 31: Representação das medidas de fluxo para as membranas obtidas.52

Figura 32: Permeação a vapor d'água para as membranas de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila MMT, com banhos de precipitação em água e água + ácido..... 54

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de fusão e cristalinidade da poliamida 6.6 e de seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila obtidos por DSC. ....	40
Tabela 2: Espessura da camada seletiva das membranas obtidas, em $\mu\text{m}$ .....	47

**SÍMBOLOS E ABREVIações**

ASTM	American Society for Testing and Materials
BUN	Bentonit União Nordeste
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DRX	Difração de Raios -X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMT	Montmorilonita
PA 6.6	Poliâmida 6.6
PSM	Processo de Separação por Membranas
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

## 1. INTRODUÇÃO

As pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de processos de separação por membranas têm crescido consideravelmente nos últimos anos e, como resultado inevitável do seu processo de desenvolvimento, muitas idéias têm surgido quanto ao seu potencial de aplicação (BURGGRAAF, 1996).

Atualmente, as tradicionais membranas poliméricas são as mais utilizadas devido à existência de uma grande variedade de materiais poliméricos e da facilidade de processamento. Entretanto, seu uso é limitado a temperaturas inferiores a 250 °C e sofrem degradação acelerada em pH extremamente ácido ou em solventes orgânicos (SANTOS et al., 1996).

Hoje em dia, a aplicação das tecnologias com membranas abrangem muitas indústrias, incluindo a ambiental, energética, eletrônica, química e áreas de biotecnologias. Neste sentido, muito são os esforços para melhorar o desempenho de membranas no que se diz respeito às propriedades antiincrustações, resistência mecânica e resistência química (LIU et al., 2011)

As poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado boas propriedades, tais como: melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais. A dispersão uniforme da nanocarga de argila na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, representando uma característica peculiar do nanocompósito polimérico (KAEMPFER et al., 2002).

Uma grande vantagem dos nanocompósitos em relação aos compósitos tradicionais é que a quantidade de carga adicionada nesses novos sistemas fica em torno de 1-5% em peso, enquanto que nos compósitos, o teor de carga adicionado deve ser superior a 20% em peso, para se obter as propriedades desejadas (PAZ, 2008). Interações entre materiais inorgânicos em camadas e substâncias orgânicas têm aumentado o interesse de pesquisas tanto do meio científico como do industrial (PINNAVAIA & BEALL, 2000).

Os estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de matrizes poliméricas com argilas esmectíticas ou bentoníticas provenientes das jazidas brasileiras têm sido uma alternativa ambientalmente correta e de baixo custo.

Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga e elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre as propriedades dos componentes individuais (MEDEIROS, 2010).

O fato de membranas híbridas orgânico/inorgânico de poliamida 6.6 apresentarem uma microestrutura superficial densa e propriedades seletivas promissoras acarreta o interesse por um estudo morfológico com o intuito de compreender a influência deste nas propriedades das membranas, ainda que os estudos voltados à análise microestrutural e morfológico de membranas de nanocompósitos ainda representem uma pequena parcela nas pesquisas relacionadas a barreiras seletivas (MAIA, 2008, KONG et al., 2011).

Dando continuidade às pesquisas realizadas por MAIA, 2008; MEDEIROS, 2010; KOJUCH, 2010; LEITE, 2011, pretende-se obter membranas poliméricas a partir de nanocompósitos de poliamida 6.6/argila bentonítica, por meio do método de inversão de fases, avaliando-se a influência do teor de argila utilizado e o tipo de banho de precipitação.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir membranas poliméricas a partir de nanocompósitos de poliamida 6.6/argila bentonítica, por meio do método de inversão de fases, avaliando-se a influência do teor de argila utilizado e o tipo de banho de precipitação.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

- ✓ Produzir nanocompósitos de poliamida 6.6 com argila bentonítica em concentrações de 1 e 3% em massa, por intercalação por fusão e caracterizá-los por difração de raios-X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- ✓ Obter membranas de poliamida 6.6 pura e de seus nanocompósitos por inversão de fases, com dois tipos de banho de precipitação;
- ✓ Testar as membranas obtidas e caracterizá-las por meio de técnicas de: DRX, microscopia eletrônica de varredura (MEV), permeabilidade e permeação ao vapor;
- ✓ Avaliar a influência do banho de precipitação (água ou água+ácido) na morfologia das membranas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Nanocompósitos Poliméricos

A busca por novos materiais com propriedades diferenciadas é amplamente estudada no ramo da ciência dos materiais. Dessa forma, a nanotecnologia tem sido aplicada a fim de desenvolver materiais com características nunca antes encontradas. Nanocompósitos são materiais que alcançam um melhor desempenho quando comparados com seus constituintes individualmente (FERREIRA, 2008).

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma classe de materiais híbridos compostos por uma matriz polimérica, onde partículas inorgânicas estão dispersas (ANDRADE, 2003). Neste caso, as cargas (fase dispersa) apresentam dimensões nanométricas e interagem com a matriz polimérica em escala nanométrica. Esta interação entre a matriz e a carga favorece a melhoria de propriedades empregando quantidades muito baixas dessa carga (1-5% em peso). Este benefício está associado à grande área superficial atribuída às nanocargas devido à alta razão de aspecto (razão comprimento por diâmetro -  $L/d$ ). Isto implica em baixas quantidades de nanocarga no nanocompósito para alcançar boas propriedades, gerando materiais de menores densidades quando comparado aos compósitos convencionais (AJAYAN, 2003).

A combinação entre cerâmicas e polímeros vem sendo usada desde os últimos 20 anos para produzir compósitos poliméricos. O principal objetivo é fazer uso de propriedades inerentes dos componentes envolvidos, propriedades estas que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico). Assim, a associação entre o alto módulo elástico dos polímeros e a resistência mecânica à compressão de cargas cerâmicas, como a alta tenacidade, baixa densidade e a facilidade de processamento de vários polímeros, propiciou a fabricação de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem (CHO & PAUL, 2001).

Desde o desenvolvimento de nanocompósitos formados por poliamidas e argila, pelo grupo Toyota, os nanocompósitos poliméricos com silicatos

laminados têm recebido uma atenção considerável, em diversos setores como: laboratórios acadêmicos, industriais e governamentais e, atualmente são amplamente estudados por vários grupos de pesquisa em todo o mundo, a fim de se obter uma maior compreensão de suas propriedades. As aplicações variam desde a automotiva, embalagens de alimentos, nas áreas de eletrônicos, transportes, construção e materiais de consumo, cujos produtos terão propriedades melhores do que aquelas dos compósitos convencionais (BARBOSA, 2005).

### 3.1.1 Métodos de Preparação de Nanocompósitos

De acordo com Ray & Okamoto (2003), os três métodos de obtenção de nanocompósitos são: polimerização "*in situ*", polimerização por solução e intercalação por fusão:

Polimerização *in situ*: a nanocarga pode ser dispersa (e inchada no caso de lamelas) em uma solução do monômero e posteriormente a formação do polímero ocorre entre as lamelas pela adição de um iniciador. Também a polimerização pode se dar através da inserção do catalisador entre as lamelas da nanocarga que, após a adição do monômero, inicia a polimerização. A polimerização *in situ* produz, em geral, nanocompósitos esfoliados.

Polimerização por solução: o polímero é dissolvido em um solvente e a nanocarga é adicionada a esta solução. No caso de nanocargas lamelares, se o solvente for compatível, a fraca interação que une as nanofolhas uma às outras é rompida e estas são facilmente dispersas. O solvente é evaporado e as lamelas são rearranjadas, resultando geralmente em um nanocompósito intercalado.

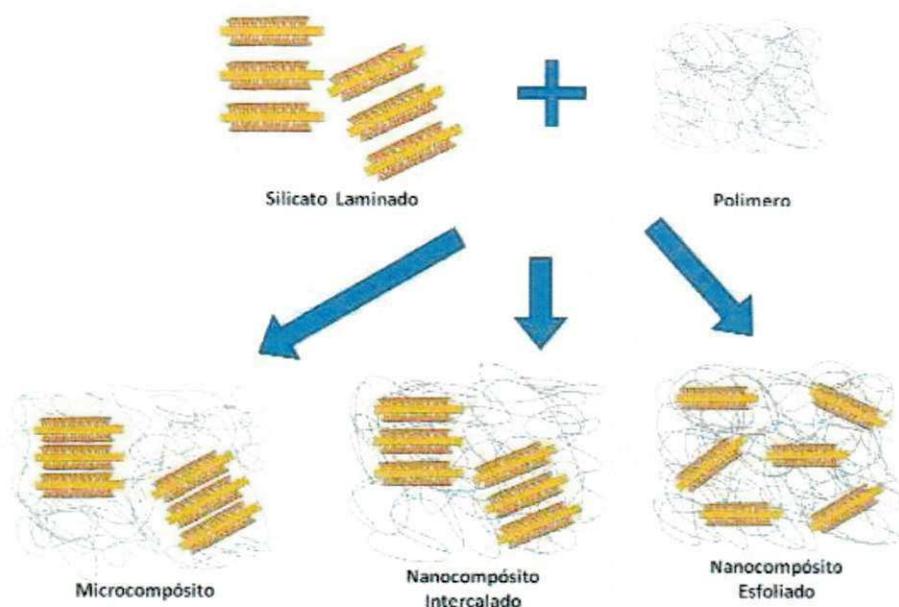
Intercalação por fusão: o polímero é fundido e misturado à argila. Geralmente é obtido um nanocompósito intercalado ou ainda esfoliado se houver grande compatibilidade polímero/nanocarga, e se as condições de processamento forem adequadas. Essa técnica possui grandes vantagens em relação aos outros métodos apresentados do ponto de vista ambiental por não usar solventes, e ainda devido ao fato de 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).

Os três tipos diferentes de estruturas híbridas (Figura 1) que podem ser formadas após a síntese dos compósitos polímero/argila, dependem da natureza dos componentes utilizados (argila, agente orgânico e matriz polimérica), do método de preparação e da intensidade da interação interfacial entre a matriz polimérica e as partículas da argila (RAY & OKAMOTO, 2003).

- a) Compósitos convencionais (microcompósitos): quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila, forma-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito e a argila terá um comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouco ou nenhuma melhora nas propriedades.
  
- b) Nanocompósito intercalado: ocorre à inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral, aumentando assim a distância interplanar basal das camadas, mas sem destruir os empilhamentos naturais da argila, que são mantidos por forças de Van der Waals.
  
- c) Nanocompósito delaminado/esfoliado: Nesta situação, as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica, orientando-se aleatoriamente e podendo estar separadas por dezenas de nanômetros. Este sistema não apresenta mais nenhum ordenamento.

Figura 1: Representação esquemática das morfologias obtidas da mistura de polímero/silicato laminado.



Fonte: PAZ, 2011 citado por MAIA, 2012.

### 3.2 Poliamida 6.6

As poliamidas são polímeros que contém o grupo amida (-CONH-) na sua estrutura molecular. Eles foram os primeiros polímeros semicristalinos sintéticos produzidos com propriedades de resistência e estabilidade térmica. São considerados termoplásticos de engenharia e apresentam funções semelhantes aos metais (KOHAN, 1995).

A primeira poliamida sintética foi comercializada em 1935 pela empresa DuPont e batizada com o nome de Nylon. Ela se apresentava sob a forma de fibras e foi utilizada para a fabricação de meias (FORNES & PAUL, 2003).

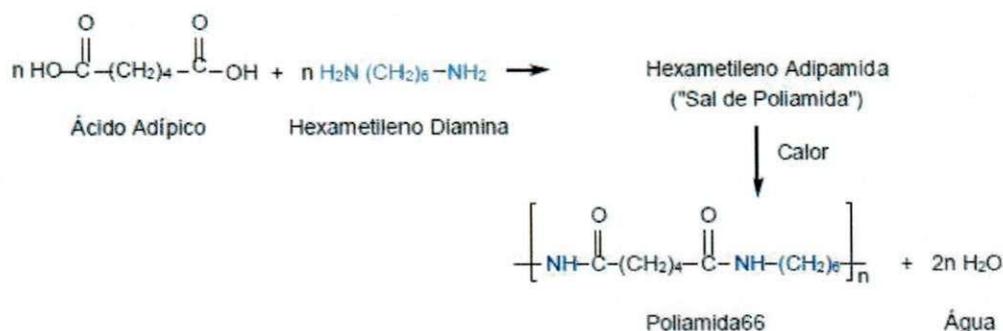
Dentre os plásticos de engenharia, as poliamidas se destacam, pois se caracterizam por suas ótimas propriedades mecânicas, e outras qualidades, como: resistência às intempéries, baixo coeficiente de atrito, alta temperatura de fusão, boa resistência ao impacto e alta resistência à fadiga. Por ser um polímero semicristalino, apresenta ponto de fusão definido, que é

apreciavelmente elevado se comparados aos outros termoplásticos. Este polímero agrega propriedades que conferem melhor desempenho ao sistema orgânico/inorgânico (FORNES & PAUL, 2003).

A alta resistência mecânica que a poliamida possui se deve à ligação do tipo pontes de hidrogênio, formada entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio. Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas. Em função do número variável de pontes de hidrogênio por grupos CH<sub>2</sub>, têm-se diferentes níveis nominais de absorção de água (CANEVAROLO, 2002). A higroscopicidade da poliamida é uma desvantagem desse polímero, uma vez que as condições de processamento e cuidados com o material devem ser redobrados para atingir propriedades desejadas.

A síntese da PA 6.6 se baseia na policondensação dos monômeros hexametileno diamina e ácido adípico, que ocorre em etapas, como pode ser observado na Figura 2:

Figura 2: Polimerização por condensação da poliamida 6.6.



Fonte: FREITAS, 2007.

### 3.2.1 Características e propriedades das poliamidas 6.6

As poliamidas apresentam alta resistência mecânica (abrasão, perfuração, impacto, flexão), boa resistência térmica e a óleos e gorduras. Apresentam flexibilidade à baixa temperatura e resistem a álcalis e ácidos

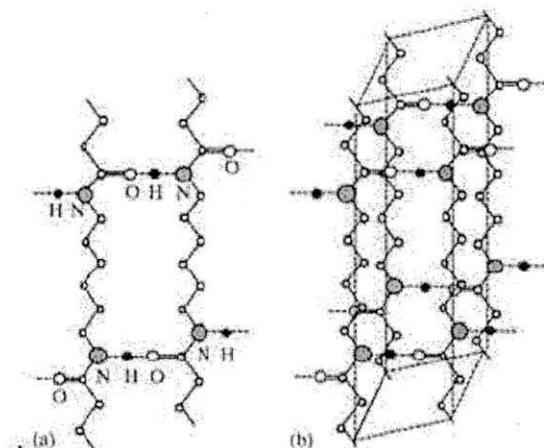
diluídos. As maiores deficiências das poliamidas são a dificuldade de processamento, a baixa barreira ao vapor d'água e a perda de propriedades mecânicas e de barreira com a umidificação (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

No Anexo 1, encontra-se a ficha técnica da Poliamida 6.6 utilizada, com algumas das suas propriedades.

A influência do grau de cristalinidade das poliamidas é marcante nas propriedades físicas do material. No entanto, o efeito da cristalinidade dificilmente pode ser discutido independentemente da absorção de água pelas poliamidas, devido à natureza higroscópica das ligações de hidrogênio que se transformam em hidroxilas. A absorção de água interfere na cinética de cristalização das poliamidas. A poliamida 6.6 pode se apresentar em pelo menos três formas cristalográficas distintas. Na temperatura ambiente, são estáveis as formas  $\alpha$  e  $\beta$ , ambas triclinicas. A forma  $\gamma$  somente aparece a altas temperaturas e ainda não está bem definida (MEDEIROS, 2010).

Relata-se que existem fortes interações entre moléculas que contêm ligações que apresentam um momento dipolar permanente, normalmente associadas à presença de grupos CI, CN ou OH. Estas ligações são um fator importante na cristalização da poliamida, sendo que na poliamida 6.6, as pontes de hidrogênio intermoleculares se estabelecem entre os grupos amida e os grupos OH, como observado na Figura 3, que também representa a célula unitária da poliamida 6.6 em sua forma  $\alpha$  da poli (hexametileno adipamida) (MEDEIROS, 2010).

Figura 3: Estrutura da forma alfa da poliamida 6.6: a) camada contendo as pontes de hidrogênio e b) malha elementar



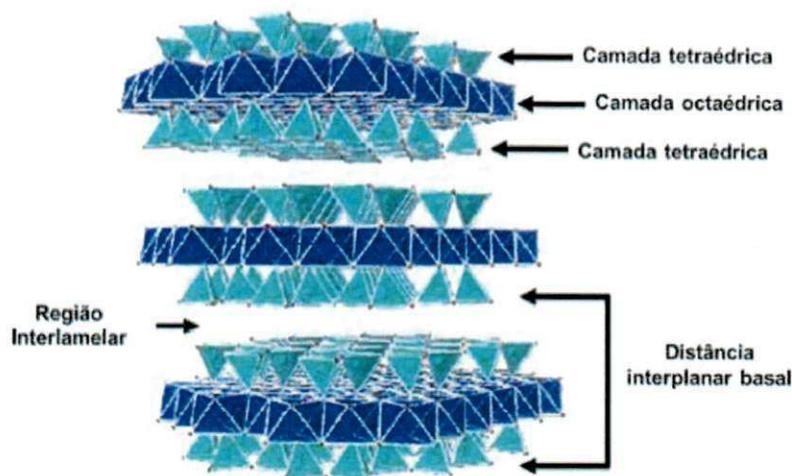
Fonte: HEYMANS et. al, 2001.

### 3.3 Argilas

As argilas são materiais naturais, formados quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, e constituídos por partículas cristalinas de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SOUZA SANTOS, 1989). Os argilominerais mais frequentemente utilizados em nanocompósitos pertencem ao grupo das esmectitas, como, por exemplo, as montmorilonitas (MMT), hectoritas e saponitas, sendo a MMT a mais importante delas (CARASTAN, 2007).

Bentonitas são argilas constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência (PORTO & ARANHA, 2002). A bentonita é composta principalmente de montmorilonita, que tem arranjo cristalino em camada 2:1 (ou filossilicato 2:1), e consiste em folhas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênios e uma folha de octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênio e hidroxilas (PAVLIDOU, et. al., 2008). Esta estrutura está apresentada na Figura 4.

Figura 4: Estrutura 2:1 dos filossilicatos.



Fonte: Adaptado de Figueroa & Mesquita, 2011, citado por Leite, 2011.

As substituições de átomos de  $\text{Si}^{+4}$  das folhas tetraédricas por átomos de  $\text{Al}^{+3}$ , ou de átomos de  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$  nas folhas octaédricas, são chamadas substituições isomórficas, já que não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares. O excesso de carga negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, sendo que a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC) (NEUMANN et al., 2000).

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. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150 meq/100g, sendo superior à dos demais argilominerais que não ultrapassa 40 meq/100g. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores (ANDRADE, 2003).

### 3.3.1 Argilas Bentoníticas

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica (BARBOSA, 2005).

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Esta argila apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888, William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de Taylorite, sugerindo em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada. Anos mais tarde, geólogos concluíram que a bentonita era formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas, e a forma pela qual a argila foi originada foi tomada como parte da definição desta rocha. Ao mesmo tempo, esta definição é inadequada, levando-se em consideração que em outros países os depósitos de bentonita não foram originados pela ação vulcânica, por isto, a seguinte definição é preferida: bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral (BARBOSA, 2005).

No Brasil, são utilizados os termos bentonita e bentonítico para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou à composição mineralógica (SOUZA SANTOS, 1992).

As bentonitas classificam-se segundo seus cátions presentes em:

- ✓ Homocatiônica, tendo o sódio como cátion preponderante (Wyoming, USA);
- ✓ Homocatiônica, tendo o cálcio como cátion preponderante (Mississippi, USA);
- ✓ Policatiônica, tendo a presença de ambos os cátions (é o caso da maioria das ocorrências, a exemplo da Bentonita de Boa Vista, PB, Brasil) (DÍAZ, 1992).

De acordo com o uso tecnológico, as argilas podem ser classificadas em dois tipos: as que incham em presença de água e as que não incham. As

argilas esmectíticas que incham em presença de água têm a propriedade específica de aumentar até vinte vezes o volume da argila seca, quando expostas a esse meio e possuem sódio como cátion interlamelar preponderante. São altamente hidrofílicas, adsorvendo água na forma de esferas de hidratação dos cátions  $\text{Na}^+$  intercalados (SOUZA SANTOS, 1989; GOMES, 1988; DÍAZ, 1999). Podem ter a composição mineralógica das bentonitas que incham, diferindo nos cátions trocáveis, predominantemente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (SOUZA SANTOS, 1989). A argila, em dispersão aquosa, sedimenta e permanece precipitada ou floculada, não formando géis tixotrópicos (isto é, não mais se floculam espontaneamente em água) (DÍAZ, 1999).

A bentonita mais utilizada industrialmente é a sódica. Ela possui alta capacidade de adsorção, alto teor de matéria coloidal e a propriedade de inchar em água obtendo dispersões coloidais com alto grau de delaminação - separação das partículas elementares da argila (lamelas) (PEREIRA, 2003).

### **3.4 Processos de separação com membranas**

#### **3.4.1. Histórico**

O desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais podem ser considerados relativamente recentes, levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século. O primeiro registro que se tem notícia sobre um estudo relativo a fenômenos com membranas data de 1748 e se deve a um abade francês de nome Abbé Jean Antoine Nollet. Ele imergiu em água pura um copo cheio de vinho vedado por uma bexiga (membrana) de origem animal. Após certo tempo, ele observou que a água pura penetrava através da bexiga provocando um inchamento e até mesmo, em alguns casos, o rompimento da bexiga, evidenciando assim, as características de permeabilidade de uma membrana (MULDER, 1991). Mais tarde, em 1823, Dutrochet introduziu o termo osmose para designar o fluxo espontâneo do líquido através de uma membrana permeável (BODDEKER, 1995).

No início deste século, membranas de celulose regenerada, entre outras, foram desenvolvidas por Zsigmond, Bachman e Elford. Bechhold e outros utilizaram estas membranas para filtrar soluções contendo partículas coloidais dispersas, numa primeira experiência do que atualmente se conhece por microfiltração. Os processos de diálise e microfiltração alcançaram escala comercial desde 1930. O primeiro hemodialisador foi desenvolvido por Kolff em 1944 (OSADA, 1992).

Nos anos 50 começou no EUA pesquisas importantes sobre processos de separação por membranas, tornando-as mais competitivas do que os métodos de separação tradicionais. Nesta década, Loeb e Sourirajan apresentaram uma técnica para o preparo de membranas assimétricas, sendo mais tarde denominada técnica de inversão de fase por imersão-coagulação, que aumentou muito a permeabilidade à água e manteve elevada a retenção de sais pela diminuição da espessura da "pele" filtrante. A partir daí, os processos de separação com membranas deixaram de ser apenas uma técnica de laboratório e passaram a ser utilizados em escala industrial (LEITE, 2011).

Durante a década de 70 houve um rápido desenvolvimento na indústria na área de ultrafiltração, onde foram projetadas várias plantas para concentração de proteínas. Nesta mesma época, muitos polímeros foram testados na indústria eletroquímica para separação de gases (HOWELL et al, 1993). Por volta de 1980 os processos de microfiltração, ultrafiltração, separação de gás, osmose inversa e pervaporação se estabilizaram por todo o mundo através de plantas piloto (BAKER et al, 1990).

Atualmente o volume de pesquisas e desenvolvimento na área de membranas tem crescido consideravelmente. Muitas ideias novas têm surgido, e os estudos para a otimização da síntese das membranas podem levar a um produto com propriedades de separação melhores do que as do processo convencionais de separação (MEDEIROS, 2010).

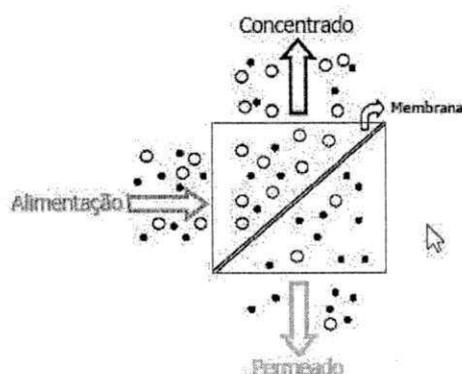
### 3.4.2. Membranas

Uma membrana pode ser definida como uma barreira seletiva, sólida ou líquida, que separa duas fases e restringe o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT *et al*, 2006). Esse transporte tanto pode ocorrer por difusão ou convecção e é induzido por um gradiente de potencial químico (pressão, concentração e temperatura) ou potencial elétrico. A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, já a fração que não atravessa é chamada de concentrado ou não-permeado.

O que distingue o processo de separação de membranas de outras técnicas de separação é a utilização de outra fase, a membrana. Esta fase, sólida, líquida ou gasosa, introduz uma interface entre o volume das duas fases envolvidas na separação e pode originar vantagens de eficiência e seletividade (TEIXEIRA, 2001).

As propriedades de transporte, seletividade e permeabilidade, são decorrentes das propriedades físico-químicas do material da membrana e dos componentes da mistura a ser preparada, bem como da mobilidade destes dentro do material que constitui a mesma (MULDER, 1996). Um processo de separação está esquematicamente representado na Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática de um sistema de permeação utilizando uma membrana que restringe o transporte do soluto.

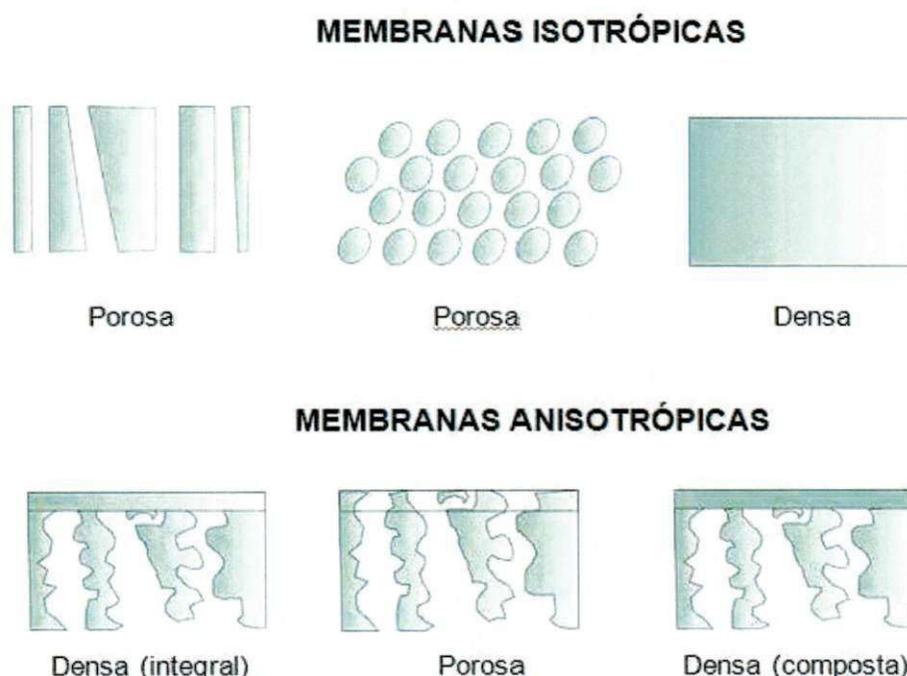


Fonte: BERTOLDO, 2005.

### 3.4.3. Classificação das Membranas

As membranas podem ser classificadas quanto à origem, naturais ou sintéticas, e estas, por sua vez, subdividem-se quanto ao tipo de material de que são formadas: orgânica ou inorgânica. Também podem ser classificadas quanto à sua morfologia, isotrópica (simétrica) ou anisotrópica (assimétrica) (CABRAL, 1994). Na Figura 6 estão representadas as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais anisotrópicas e isotrópicas.

Figura 6: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas.



Fonte: LEITE, 2011.

As membranas podem ser densas e porosas, podendo ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Dependendo das características do sistema, como a natureza do polímero, do solvente e não-solvente, da presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação, pode-se controlar o processo, obtendo-se diferentes tipos de morfologia. Desta forma é possível se obter membranas com morfologias

adequadas a diferentes aplicações nos processos de separação (PETRUS et al., 1998).

A separação utilizando membranas pode ocorrer por diferença na interação dos permeantes com o material que forma a membrana (mecanismo de sorção-difusão) ou por exclusão devido à diferença de tamanho entre as partículas ou moléculas. Na primeira situação as membranas são consideradas densas, ou seja, o transporte dos permeantes ocorre por processos difusivos através dos espaços intersticiais (volume livre) do material que forma a membrana. Na segunda situação as membranas são consideradas porosas e o transporte ocorre preferencialmente através dos poros, predominando o mecanismo de transporte convectivo. Desta forma, a aplicação de determinada membrana depende basicamente de sua morfologia e do material que a constitui (MULDER, 1996).

Assim, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, centrifugação e outros, surgem as membranas sintéticas, que se destacam devido ao menor consumo energético e à possibilidade de se realizar várias operações unitárias em uma só etapa (SOUTO, 2003). A demanda energética reduzida deve-se ao fato que, na maioria das aplicações, realizam separações sem que haja mudança de fase. Além do mais, apresentam uma maior flexibilidade operacional e de projeto, e podem ser utilizados em diversos tipos de separação (ARMOR, 1995).

As membranas sintéticas comerciais, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com as mais variadas características químicas e físicas (MEDEIROS, 2010).

Membranas de materiais inorgânicos são produzidas há mais de 20 anos, mas só recentemente começam a disputar o mercado com as membranas poliméricas. As membranas inorgânicas apresentam uma vida útil maior e facilidade de limpeza, mas são de custo superior em relação às poliméricas (HABERT *et al*, 2006).

#### 3.4.4. Membranas Poliméricas

As membranas mais utilizadas comercialmente são as de matrizes poliméricas (com características físicas e químicas variadas) (HABERT *et al.*, 2006). 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, é determinada a seletividade e a permeabilidade da membrana (MAIA, 2008).

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

A preparação de filmes poliméricos porosos pode ser feita de vários métodos: sinterização, estiramento, gravação ("track-etching"), extrusão de polímero fundido, técnicas de recobrimento e inversão de fase. Dependendo da técnica utilizada pode-se obter membranas de diferentes morfologias (HABERT *et al.*, 2006).

#### 3.4.5. A técnica da inversão de fases

A técnica da inversão de fases 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).

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 (PEREIRA & CARVALHO, 2007).

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 (HABERT *et al.*, 2006).

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 (HABERT *et al.*, 2006).

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 aplicações (PEREIRA *et al.*, 2007).

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. Este método permite uma grande flexibilidade na variação da morfologia, a depender do solvente e do não-solvente utilizado (HABERT *et al.*, 2006).

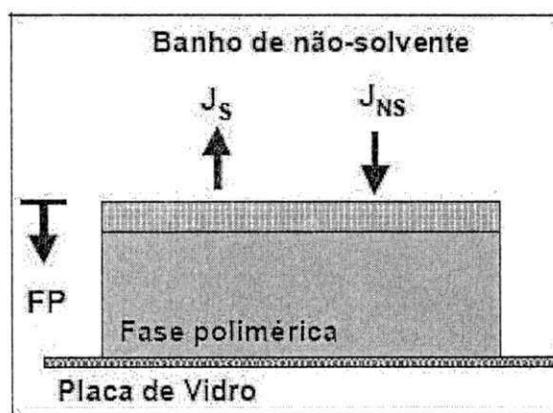
#### **3.4.5.1. Precipitação por imersão**

A formação de membranas por imersão-precipitação tem sido bastante estudada. Porém, essa técnica torna-se complicada pelo fato de haver pelo menos três componentes (polímero, solvente e não-solvente) envolvidos. A solução polimérica é imersa em um banho composto de um não-solvente para

o polímero ou de uma mistura de solvente e não-solvente, que devem ser completamente miscíveis entre si. Esse banho também é conhecido como banho de coagulação. Ocorre a difusão do solvente ( $J_S$ ) do filme polimérico para o banho de coagulação, e do não solvente ( $J_{NS}$ ) do banho para o filme polimérico até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana (THOMAS et al., 2002), como representado na Figura 7. A saída de solvente e a entrada de não-solvente levam a formação de uma frente de precipitação (FP) que caminha no sentido da placa de vidro.

Dependendo das características do sistema, como natureza do polímero, do solvente e não solvente, presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação, pode-se controlar o processo, obtendo-se diferentes tipos de morfologia. Desta forma, podem-se obter membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações, desde a microfiltração até a separação de gases (BRAGA JÚNIOR, 2011).

Figura 7: Esquema simplificado da formação de membranas planas pela técnica de inversão de fases, onde  $J_S$  é o fluxo de solvente,  $J_{NS}$  o fluxo de não-solvente e FP a frente de precipitação.



Fonte: BRAGA JÚNIOR, 2011.

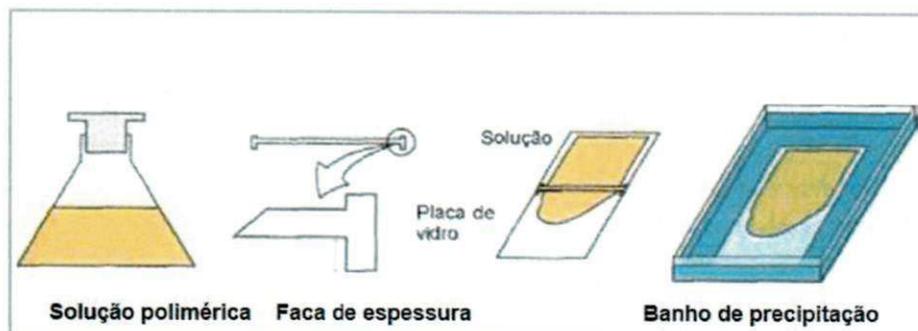
O preparo de membranas planas pelo método de precipitação por imersão envolve seis etapas:

- preparação da solução polimérica;
- espalhamento da solução polimérica sobre um suporte adequado, formando um filme fino;
- exposição do filme formado ao ar ambiente (etapa opcional);
- imersão do filme polimérico em um banho de precipitação de não solvente;

- remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada;
- secagem da membrana obtida (LEITE, 2011).

A Figura 8 é uma representação esquemática da obtenção de uma membrana.

Figura 8: Esquema representativo da fabricação de uma membrana pela técnica de imersão-precipitação.



Fonte: HABERT et al., 2006.

Embora o espalhamento simples seja uma técnica muito utilizada, os fenômenos e os mecanismos presentes na formação de membranas por imersão-precipitação são complexos e ainda pouco compreendidos. Pois, além das variáveis de síntese e dos aspectos termodinâmicos envolvidos, leva-se também em consideração as taxas de transferência de massa que ocorrem através das interfaces filme/ar atmosférico e filme/banho de precipitação, que dificulta a determinação experimental da composição local em um dado instante (PEREIRA & CARVALHO, 2007).

Alguns exemplos de variáveis de síntese e de fatores cinéticos e termodinâmicos que determinam o processo de separação de fases em sistemas poliméricos e influenciam decisivamente na morfologia final da membrana obtida, são: o tempo de exposição do filme polimérico ao ambiente, a composição do banho de precipitação, a escolha do polímero base, a composição da solução polimérica, a interação do par solvente/não-solvente e o potencial químico. Além disso, a difusividade dos componentes presentes na fase polimérica e na fase banho, a dispersão de massa molar do polímero, os efeitos viscosos ocorridos na região de alta concentração polimérica, o fenômeno de cristalização e, as condições de não equilíbrio termodinâmico devem também ser considerados (PEREIRA et al., 2001).

Qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana é necessária a sua caracterização, tendo em vista ao tipo de aplicação a que se destina. Pequenas variações nas condições de síntese de uma membrana, em particular quando se usa a técnica da inversão de fase (membranas poliméricas), pode acarretar variações significativas em sua estrutura, alterando completamente seu desempenho. O que se busca com as técnicas de caracterização é relacionar propriedades estruturais das membranas como porosidade, distribuição de tamanho de poros, espessura (no caso de membranas porosas), cristalinidade e volume livre (no caso de membranas poliméricas densas), com suas características de separação (HABERT *et al.*, 2006).

No processo de inversão de fases, as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada. As membranas preparadas por este método, de modo geral, apresentam uma distribuição de poros esféricos e poros maiores em determinadas áreas da membrana (ARAÚJO & MÉLO, 2012).

#### **3.4.6. Características das Membranas**

As características mais importantes das membranas envolvem sua morfologia (porosidade, espessura e diâmetro dos poros) e o seu desempenho (permeabilidade) (RIBEIRO *et al.*, 2005; SANTIN, 2004).

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

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

As membranas normalmente utilizadas industrialmente apresentam a espessura basicamente subdividida em três regiões, que são pele filtrante, subcamada e o suporte poroso (BASSETI, 2002).

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

Logo, a pele filtrante, a subcamada e o suporte macroporoso, funcionam como resistências decrescentes em série ao fluxo permeado (BASSETI, 2002).

A determinação do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas, em particular membranas de micro e ultrafiltração. Não é adequado falar em um único tamanho de poros, uma vez que os poros não são idênticos e uniformes (HABERT *et al.*, 2006). Devido à variedade no tamanho, é feita uma curva de distribuição de tamanho de poros de uma determinada membrana, para a determinação do tamanho médio destes (BASSETI, 2002).

As medidas de permeabilidade permitem quantificar o fluxo de permeado nas condições de operação do processo, bem como avaliar a rejeição da membrana aos solutos de interesse. A permeabilidade pode ser definida como o fluxo de permeado normalizado pela pressão transmembrana. A permeabilidade à água é uma das determinações simples, uma vez que não é destrutiva, e é fundamental na caracterização de uma membrana, servindo como parâmetro de controle, indicando o grau de limpeza e da integridade da membrana (SANTIN, 2004).

### 3.4.7. Membranas poliméricas obtidas pela técnica de inversão de fases a partir de nanocompósitos poliméricos

Existem na literatura diversos estudos sobre a obtenção de membranas planas e de fibras ocas, com ou sem a utilização de nanocompósitos para sua produção. O objetivo a ser atingido é sempre a confecção de membranas anisotrópicas, com pele fina ou ultrafina e livre de defeitos sobre um suporte poroso, e com características morfológicas adequadas à micro e ultrafiltração, e também a outras diversas aplicações existentes para membranas.

Meier-Haack et. al. (2000) prepararam membranas assimétricas de poliamida 6 com 15% de polímero em 85% de ácido fórmico, onde a precipitação ocorreu em água à 4°C. As membranas obtidas foram secas durante 1 hora, em diferentes temperaturas, variando de 25 a 140°C (ar circulante) e de 25 a 200°C (vácuo). Os resultados mostraram que a seletividade foi melhorada por tratamento térmico das membranas à temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) da poliamida 6 (60°C). No entanto, o fluxo de permeado diminuiu com o aumento da temperatura de secagem, devido à remoção de água aprisionada a partir de regiões amorfas, a formação novas regiões cristalinas e com a diminuição do tamanho dos poros e da área de superfície específica, durante o tratamento térmico. Estes efeitos foram confirmados por DSC, espalhamento por raios-X e BET.

Bertoldo (2005) utilizou a técnica de banho duplo de precipitação na produção de membranas de fibras ocas, tendo como objetivo estudar e compreender a influência das variáveis de síntese sobre as propriedades de transporte e morfologia das membranas formadas. Utilizou-se poli(éter sulfona), PES, como polímero base, poli(vinil pirrolidona) como aditivo e N-metil-2-pirrolidona como solvente. Os não-solventes escolhidos foram o 2-metil-2,4-pentanodiol e a água, como primeiro e segundo banhos precipitantes, respectivamente. Os efeitos das variáveis envolvidas nas características finais das fibras foram avaliados através da análise morfológica, velocidade de precipitação, ponto de turbidez e propriedades de transporte. Dentre os principais resultados encontrados, constatou-se que um aumento na concentração de PES reduz a permeabilidade, mas não afeta a rejeição aos

macrosolutos. A utilização do banho duplo não impede a formação de poros na superfície externa da fibra. Entretanto, neste estudo foi possível determinar condições adequadas à obtenção de fibras com excelentes propriedades de transporte para ultrafiltração.

Anadão et al. (2006) produziram membranas de nanocompósitos, com base no processo de inversão de fases, utilizando a polissulfona e uma argila hidrofílica. Esta é uma alternativa para aumento da hidrofilicidade da membrana, sem prejudicar suas propriedades químicas, fato observado com a adição de grupamentos polares nos anéis aromáticos que constituem a estrutura da polissulfona. A fim de se estudar a influência da adição de argila na composição das membranas, a porosidade de ambos os tipos de membranas foi calculada. A resistência térmica foi avaliada por DSC e a hidrofilicidade foi quantificada por medição do ângulo de contato formado entre a água. A análise por MEV denotou a redução dos poros com a incorporação da argila, bem como, a manutenção da porosidade. Medições do ângulo de contato formado entre a água e a superfície das membranas comprovaram o maior caráter hidrofílico das membranas nanocompósitos. E, por fim, curvas de DSC mostraram que as membranas nanocompósitos possuem maior resistência térmica com relação às membranas de polissulfona.

Zeni et al. (2008) investigaram a morfologia de membranas de poliamida 6.6 preparada por inversão de fases, obtidas por um sistema ternário (água, ácido clorídrico e poliamida 6.6). A variação das condições de precipitação, morfologia e propriedade hidráulica refletiram diretamente no comportamento obtido pelas membranas. As membranas obtidas foram caracterizadas por FTIR, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Por microscopia eletrônica de varredura, pode ser observado a formação de uma camada densa, e que cerca de 60% da distribuição de poros foram encontradas numa faixa compreendida entre 7 e 6 nm. Pode-se concluir que as membranas obtidas pelo sistema em questão apresenta uma estrutura densa, podendo ser promissora para a nanofiltração e osmose inversa.

Tsai et al. (2008) avaliaram as propriedades de permeabilidade de membranas obtidas a partir de nanocompósitos de poliamida 6 com diferentes argilominerais. Os nanocompósitos de poliamida 6 foram obtidos através de polimerização *in situ* e apresentaram uma estrutura intercalada e esfoliada para

os diferentes tipos de argilominerais utilizados. Os filmes preparados com espessuras entre 80-100  $\mu\text{m}$  foram avaliados quanto a permeabilidade com o gás  $\text{CO}_2$ , tanto para os filmes de poliamida 6 puro como para os filmes dos nanocompósitos. Foi observado que as propriedades de barreira a gás não foram melhoradas em comparação a poliamida 6 pura. Foi verificado que após 1 hora de permeação, o volume do permeado é muito reduzido para três dos nanocompósitos estudados. Eles atribuíram ao fato de que a morfologia esfoliada nos nanocompósitos forma uma camada protetora de argila, ou seja, uma barreira, dificultando o percurso da difusão do gás  $\text{CO}_2$ . Para os nanocompósitos com morfologia intercalada, onde as camadas da argila formam agregados, ocorre uma maior difusão do gás  $\text{CO}_2$  através do filme. Os autores concluíram que quanto maior a dispersão da argila, maior é a barreira de gás.

Medeiros (2010) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6.6 com argila bentonítica regional, por meio da técnica de precipitação por imersão. Os nanocompósitos foram obtidos por solução. A argila foi tratada com o sal quaternário de amônio Cetremide com o intuito de torná-la organofílica. As argilas sem tratamento e tratada foram caracterizadas por Fluorescência de Raios-X (FRX), FTIR, Difração de Raios-X (DRX) e Termogravimetria (TG), que comprovaram a inserção do sal orgânico nas camadas da argila e sua estabilidade térmica, enquanto que as membranas foram caracterizadas por DRX, TG, DSC, MEV e medidas de fluxo. Os resultados de DRX, TG e DSC comprovaram a estabilidade térmica e uma estrutura morfológica com lamelas da argila intercaladas/parcialmente esfoliadas na matriz polimérica. Por MEV, foi possível perceber uma morfologia assimétrica constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa. Quanto maior o teor de argila na membrana, menor a espessura da película formada, influenciando diretamente as medidas de fluxo das membranas produzidas. De maneira geral, o fluxo com água destilada nas membranas apresentou inicialmente uma diminuição e, em seguida, ao longo de 60 min ocorreu uma estabilidade deste, devido a uma compactação ou a um inchamento ocorrido nas membranas. Os testes de separação água-óleo nas concentrações de 300 e 500 ppm, para todas as composições de membranas produzidas, mostraram

uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim que estas membranas apresentam potencial para separação água-óleo.

Poletto (2010) preparou e caracterizou membranas de poliamida 6.6 pelo método de inversão de fases (IF) com o objetivo de verificar sua possível aplicação em processos de separação. As membranas de poliamida 6.6 foram sintetizadas utilizando dois solventes diferentes, ácido fórmico (AF) e ácido clorídrico (HCl) e água como não solvente. As membranas preparadas na forma de filmes (não suportadas) foram caracterizadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde os resultados mostraram que a estrutura química e o comportamento térmico da poliamida 6.6 não foram alterados com o uso de ácidos como solventes. Os filmes apresentaram estrutura assimétrica, com formação de camada densa na parte superior seguida de subestrutura de poros esféricos observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A espessura da camada densa variou de 10 à 25  $\mu\text{m}$ , para o filme preparado em AF e HCl, respectivamente. O aumento da espessura da camada densa, influenciou diretamente os resultados de percentual de água absorvida e porosidade total. O fluxo de vapor de água foi menor para os filmes com maior espessura de camada densa, devido ao aumento da resistência ao transporte de massa.

Dalponete, et al (2010), analisaram as diferenças no preparo de membranas de poliamida 6 (PA6) utilizando diferentes solventes (ácido acético, com variação de água presente na solução, e ácido fórmico, com e sem adição de poliálcool vinílico (PVA)). As membranas produzidas com ácido acético variaram nas suas características de permeação de acordo com a concentração de água presente na solução, sendo esta variação não uniforme de acordo com o aumento ou diminuição desta concentração. Ao se dissolver a poliamida-6 em ácido fórmico, não foi necessária a adição de temperatura no sistema, fazendo com que a dissolução ocorresse em temperatura ambiente. Neste caso, a membrana foi preparada com evaporação à temperatura de 23°C por 10 minutos, seguida do banho de inversão de fases em água. Com o uso de ambos os solventes, a morfologia obtida foi de uma estrutura densa, detectada por MEV. A membrana preparada com ácido fórmico e sem adição

de PVA apresentou um fluxo de água menor que a membrana produzida com ácido acético e 25% (peso) de água.

Braga Júnior (2011) estudou a obtenção de membranas anisotrópicas compostas por inversão de fases via extrusão tripla. Foram utilizadas soluções poliméricas de Poli(éter sulfona) (PES) e Poliuretano (PU) para formação do suporte e da pele, respectivamente, através da extrusão simultânea de ambas as soluções. As fibras obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), permeação de gases ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) e permeação de vapor de hexano. Foram obtidas fibras com pele na camada externa e na camada interna. As caracterizações mostraram que determinadas condições de obtenção conferiram boa adesão entre o suporte e a pele, porém as fibras obtidas apresentaram alguma heterogeneidade nas propriedades de transporte.

Leite (2011) produziu membranas microporosas assimétricas obtidas por meio da técnica de imersão precipitação, a partir de nanocompósitos de poliamida 6 com argila nacional. A argila foi utilizada na forma sem tratamento (MMT) e tratada (OMMT), com um sal quaternário de amônio. Ensaios de DRX e FRX foram realizados para a comprovação da presença dos grupos químicos do sal na argila. Nanocompósitos foram obtidos numa proporção de 3 e 5% em massa de argila na matriz de poliamida 6 e foram caracterizados por DRX, TG e DSC, que evidenciaram uma estrutura de nanocompósito esfoliado, com estabilidade térmica, sem provocar alteração significativa na cristalinidade da poliamida 6. As membranas foram então obtidas por meio da técnica de inversão de fases, variando-se as condições de síntese e, estas foram caracterizadas por DRX, DSC e MEV. Por MEV foi visualizada uma morfologia assimétrica, sendo constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa, onde o tempo de exposição do filme polimérico antes da precipitação, o teor de polímero na solução, a presença da argila e, a secagem por troca sucessiva de não-solvente, 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.

Sadeghia et al. (2011) apresentam as propriedades de permeação a gás de membranas de poliuretano. Os resultados obtidos a partir de espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos polímeros indicam que alterando o diisocianato aromático alifático linear, a separação de microfases de segmentos duros e macios aumenta. Medições de permeação revelaram que a permeabilidade de gases aumenta com a separação em microfase do polímero e a seletividade dos gases diminui. Os polímeros baseados em PPG apresentou a maior separação de fases e permeabilidade. Os resultados obtidos revelaram mais fase de mistura do polímero com base no prolongamento da cadeia, em comparação com o DMPA BDO, que levam a uma menor permeabilidade e seletividade mais elevada. A solubilidade e difusividade de gases indicam dominação de transporte de gás nessas membranas. Os resultados dos ensaios de permeabilidade indica uma alta permeabilidade, até 186 Barrer, e uma elevada seletividade para o dióxido de carbono em relação ao azoto. Esses dados mostram boas propriedades das membranas de poliuretano para permeação de gás.

Ning Ma et al. (2012) obtiveram membranas de nanocompósitos de zeólita-poliâmida, que foram preparadas num substrato poroso de polisulfona. As membranas foram caracterizadas e avaliadas, em comparação com as membranas obtidas a partir de compósitos. A incorporação das nanopartículas de zeólita na camada da poliâmida alterou significativamente as suas propriedades de separação. Entre 0,02-0,1% em peso de zeólita, a membrana apresentou um aumento na permeabilidade à água, provavelmente devido à natureza porosa do zeólito. Entretanto, quando se aumenta esse percentual de zeólita, observou-se uma redução da permeabilidade à água, possivelmente como resultado da formação de uma camada de poliâmida mais espessa. A membrana de nanocompósito mais permeável (com 0,1% em peso de zeólita) tinha uma permeabilidade aproximadamente 80% superior em comparação com a membrana de compósito.

Araújo e Mélo (2012), em sua coletânea de artigos sobre nanocompósitos poliméricos, apresentaram alguns resultados favoráveis à obtenção de membranas a partir de materiais formados pela inserção de nanopartículas numa matriz polimérica. Em um deles, Leite et al.(2012) obtiveram membranas de PA6 e PA6.6 com argilas bentoníticas tratadas com

sal quaternário de amônio Cetremide, através da técnica da inversão de fases. Os resultados de DRX comprovaram que os nanocompósitos obtidos apresentaram uma estrutura parcialmente esfoliada, que também foi confirmada por MET. Para as membranas de nanocompósitos de PA6, as fotomicrografias de MEV da superfície de topo apresentaram uma maior quantidade de poros e distribuição mais uniforme quando comparadas à membrana de PA6 pura. Já as membranas de PA6.6, as superfícies de topo apresentaram uma estrutura densa, independente da presença de argila ou não. Para ambas as matrizes, foi observado a presença de uma pele filtrante seguida de uma camada porosa. De um modo geral, membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida 6 e 6.6 foram obtidas com sucesso, onde a presença de argila proporcionou uma modificação estrutural considerável.

Em outro artigo, Medeiros et al. (2012) produziram membranas de nanocompósitos de poliamida 6.6/argila bentonítica, pelos métodos de intercalação por fusão e solução. Neste caso, pode-se observar que o método utilizado para obter membranas influenciou de maneira significativa para aplicação na separação água-óleo. O método de intercalação por fusão foi mais eficiente para as membranas de PA6.6 com 3% de argila organofílica. Já o método de intercalação por solução apresentou melhores resultados para as membranas de PA6.6 com 3% de argila sem tratamento, resultando em maiores fluxos de permeado com água destilada. Os resultados provenientes da separação da emulsão de óleo em água na concentração de 300 ppm, para todas as membranas, mostraram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim que estas membranas apresentam potencial para serem aplicadas no tratamento de efluentes oleosos.

Albo et al. (2013) processaram membranas de osmose inversa obtidas de compósitos. Estas foram secas e avaliadas em temperaturas elevadas para testes de separação de gases. A permeabilidade obtida e os valores de seletividade indicaram a presença de regiões altamente permeáveis nas amostras secas das membranas. O tratamento com etanol-hexano, em um processo de troca de solvente, bem como a imersão da membrana em t-butanol, seguido por secagem por congelação, aumentou a permeabilidade do gás por um factor de 1,8 a 9, e de 1,6 a 3.2, respectivamente, em comparação com a temperatura ambiente e secagem em estufa. No entanto, um mecanismo

de transporte era dominante após ambos os pré-tratamentos. A temperatura de permeação notavelmente influenciou a seletividade e permeabilidade a gás, o que pode sugerir a utilização de membranas de poliamida como materiais alternativos para processos de separação de alta temperatura.

Medeiros et al. (2013) desenvolveram membranas planas pela técnica de inversão de fase a partir dos nanocompósitos de poliamida66 (PA66) com 3 e 5% de argila bentonítica. A argila foi tratada com um sal quaternário de amônio a fim de torná-la organofílica. As argilas com tratamento (ACT) e sem tratamento (AST) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e termogravimetria (TG). As membranas foram caracterizadas por DRX, TG e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O resultado de DRX das argilas confirmou a presença do sal quaternário de amônio na estrutura da argila organofílica. Por TG, observou-se que a argila organofílica apresentou melhor estabilidade térmica quando comparada com a argila bentonítica. Os difratogramas de DRX das membranas obtidas com 3 e 5% de ACT sugerem uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Por TG, foi observado que as membranas de PA66 com 3 e 5% de ACT apresentaram maior estabilidade térmica quando comparada com os mesmos percentuais de AST. Por DSC, observou-se que praticamente não houve alteração da temperatura de fusão das membranas de nanocompósitos em relação à membrana de poliamida66 pura.

Dentro desta perspectiva, a obtenção de membranas pelo método de inversão de fases por imersão-precipitação, a partir de nanocompósitos de PA6.6/argila montmorilonítica, destaca-se pela simplicidade de operação e viabilidade técnica e, permite variar parâmetros no processo, de forma a se obter morfologias diferentes para uma determinada aplicação.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1 Materiais**

#### **4.1.1 Carga Inorgânica**

A carga inorgânica utilizada para a preparação dos nanocompósitos foi a argila bentonítica sódica de nome comercial BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada em Campina Grande/PB. A argila foi passada em malha 200 ( $D = 0,074\text{mm}$ ) e tem capacidade troca de cátions (CTC) de aproximadamente 90 meq/100g (BARBOSA, 2005).

#### **4.1.2 Matriz Polimérica**

A Poliamida 6.6 (PA 6.6), de nome comercial Technyl<sup>®</sup> A 216 de massa molar média de 8.500 g/mol, fornecida em grânulos pela Rhodia/SP foi utilizada como matriz polimérica para produção dos nanocompósitos e das membranas.

O Anexo 1 apresenta as características da PA 6.6, conforme catálogo da Rhodia/SP.

#### **4.1.3 Solvente**

O ácido fórmico (ácido metanóico) fabricado pela Vetec com 99% e 85% de pureza foi utilizado como solvente na preparação da solução para a obtenção das membranas e no processo de banho de precipitação, respectivamente.

#### **4.1.4 Glicerina**

A glicerina PA com 99% de pureza, fabricada pela Vetec, foi utilizada no processo de armazenamento das membranas, antes dos testes de medidas de fluxo.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Preparação dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram obtidos pelo método de intercalação por fusão. Foi preparado um concentrado (60% poliamida/40%argila) em um homogeneizador MH-50 de alta rotação, por um período de 30 segundos. O concentrado obtido foi triturado em moinho de facas e, posteriormente, adicionado à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 1 e 3% em massa de argila. A mistura foi processada em extrusora de rosca dupla corrotacional ZSK-18 da Coperion, utilizando-se uma taxa de alimentação de 5kg/h, temperatura de 290 °C na 1ª zona e 300 °C nas demais zonas de aquecimento e velocidade de rotação das roscas de 250 rpm. Para efeito de comparação, a poliamida pura foi extrusada sob as mesmas condições da mistura. Um esquema do método de preparação dos nanocompósitos encontra-se na Figura 9.

Figura 9: Fluxograma do método de preparação dos nanocompósitos



Importante salientar que antes de qualquer processamento, a poliamida 6.6 e seus nanocompósitos foram secos em estufa de ar circulante durante 2 horas a 80 °C e em seguida, foram colocados em estufa à vácuo, a 80 °C por 24 horas.

#### 4.2.2 Preparação das Membranas

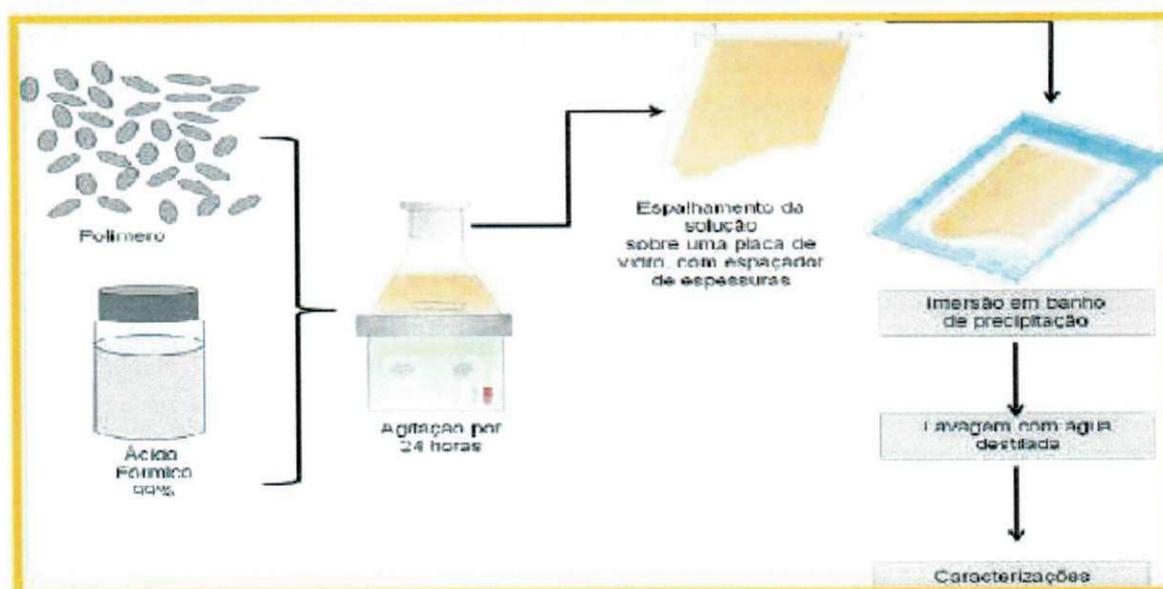
Os nanocompósitos obtidos com 1 e 3% em massa de argila e a PA 6.6 foram dissolvidos em ácido fórmico, onde ficaram sob agitação constante por um período de 24 horas.

A solução preparada (80% de ácido e 20% do polímero ou do nanocompósito) foi espalhada através de bastão de vidro, em placas de vidro, e colocada imediatamente em um banho de água (1600ml) e/ou água + ácido (10% de ácido fórmico), na temperatura ambiente. A membrana ficou completamente imersa, até a sua precipitação. Os tipos de banho de precipitação se justificam pela necessidade de se obter uma perturbação do sistema, provocando a transferência de massa entre a saída do solvente e a entrada da água, o que vai favorecer ao aumento da concentração de água, separando assim, as fases, e contribuindo, desta forma, para a formação de poros na membrana (BRAGA JÚNIOR, 2011).

Logo após a formação da membrana, a mesma foi removida da placa, lavada com água destilada e armazenada. As que foram submetidas ao teste de permeabilidade, ficaram imersas em uma solução com glicerina.

A Figura 10 apresenta o esquema de obtenção das membranas.

Figura 10: Fluxograma de obtenção das membranas.



Fonte: LEITE, 2011.

### 4.3 Caracterizações dos materiais

#### 4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os nanocompósitos e as membranas foram caracterizadas por difração de raios-X, utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) operando a 40kV e 30mA.

#### 4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os nanocompósitos foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial, em um equipamento DSC-50 da Shimadzu, com varreduras partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de ar. A partir dos termogramas obtidos no DSC, foram determinados os parâmetros de temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ).

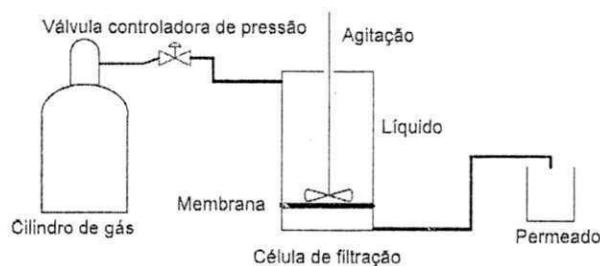
#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As membranas produzidas foram caracterizadas utilizando um microscópio SSX 550 Superscan – Shimadzu, Operando-se em 15 kV. As membranas foram analisadas em sua superfície de topo e a seção transversal foi fraturada em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica.

#### 4.3.4 Medidas de fluxo

As membranas foram submetidas a testes de microfiltração convencional (ver esquema da Figura 11), nas pressões de 1, 2 e 3 bar, em uma célula Amicon 8200 de área efetiva igual a 27,8 cm<sup>2</sup>.

Figura 11: Esquema do sistema de filtração utilizado.



Fonte: MAIA, 2008.

#### 4.3.5 Permeação ao vapor d'água

As medidas de permeação ao vapor de água foram realizadas de acordo com a norma ASTM E96.

As membranas foram recortadas em forma de círculos, e foram seladas em um copo de vidro, com água destilada até a sua metade. Todo este sistema foi pesado (peso inicial) e, o ensaio foi realizado em triplicata para cada composição. O sistema de permeação é composto por um ambiente hermeticamente fechado, com umidade relativa constante. No seu interior foi colocado um agente dessecante (sílica), o que permite a permeação ao vapor d'água através das membranas (MEDEIROS, 2012).

Os copos foram pesados periodicamente, em intervalos de tempo pré-determinados (manhã, meio-dia e fim da tarde). Segundo Morelli (2009), a quantidade de água ou variação da massa perdida ( $\Delta m$ ) que passa pelo filme é diretamente proporcional à perda de água que flui através do filme e é determinada pela pesagem do sistema.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterizações dos nanocompósitos

#### 5.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

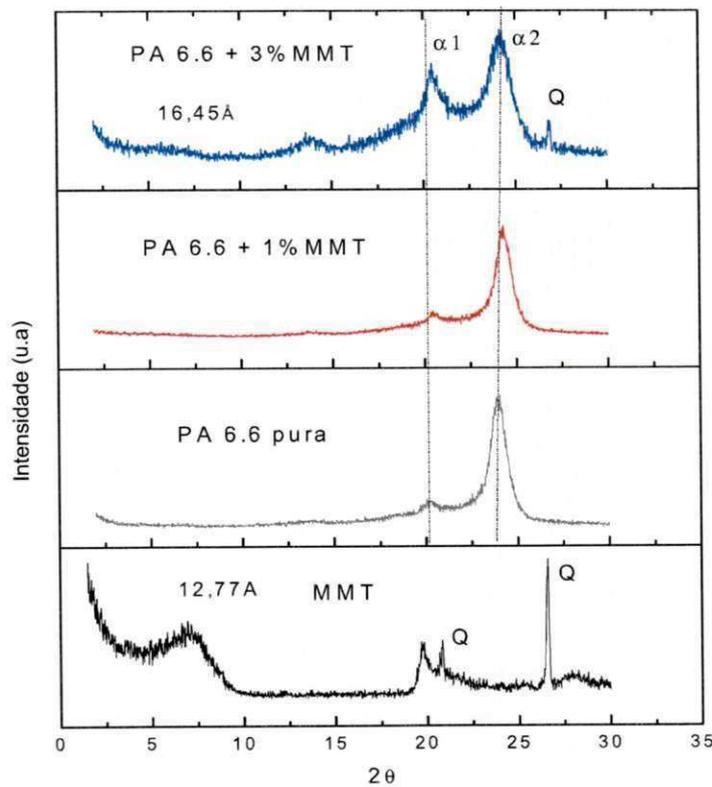
A Figura 12 ilustra os resultados de difração de raios-X para a argila montmorilonita (MMT), para a poliamida 6.6 pura e seus nanocompósitos. Os nanocompósitos foram analisados por meio de filmes prensados com os grânulos obtidos na extrusora, com dois diferentes teores (1 e 3%) em massa de argila.

O difratograma da argila montmorilonita (MMT) (Figura 12) apresenta picos característicos de bentonitas contendo materiais constituintes, como o quartzo (Q), no intervalo entre 20 e 30°. Também apresenta uma banda entre 5 e 9°, indicando a distância interplanar basal,  $d_{001}$ , de 12,77Å, que é característica de montmorilonitas contendo íons  $\text{Na}^+$  na estrutura com uma pequena hidratação (SOUZA SANTOS, 1989).

A estrutura estável da poliamida 6.6 é a fase  $\alpha$ , triclinica, a qual é composta de folhas planas de hidrogênio empilhadas umas sobre as outras, em formato de zig zag. A fase  $\beta$ , que aparentemente não é uma fase distinta no sentido termodinâmico, eleva-se a uma ligeira perturbação da fase  $\alpha$ . A presença da fase  $\beta$  não pode ser determinada de forma confiável, exceto em amostras que possuem um elevado grau de orientação axial. As fases  $\alpha$  e  $\beta$  provavelmente representam fases de um processo contínuo de possíveis estados de ordem (KOHAN, 1995). A poliamida 6.6 tem duas inflexões referentes aos planos cristalinos (100) e (010) da fase  $\alpha$  em torno de  $2\theta = 20^\circ$  e  $24^\circ$ , respectivamente. Neste caso (Figura 12), é possível observar que a fase cristalina predominante da poliamida 6.6 é a  $\alpha$ . As fases características da poliamida 6.6 pura apresentam-se bem identificadas, onde visualiza-se um maior pronunciamento para a fase  $\alpha_2$ . De forma análoga, ocorre para o difratograma do nanocompósito de poliamida 6.6 com 1% de argila MMT, que manteve-se praticamente inalterada. Provavelmente, esse teor de argila não influenciou significativamente a constituição da poliamida ou ainda, pode-se ter obtido um nanocompósito esfoliado, onde a argila se dispersou totalmente

entre as cadeias da poliamida. Pode-se também observar que o aumento do teor de argila (3%) promoveu a nucleação das duas fases da poliamida, onde, ainda, surgiu um ombro em uma distância basal de aproximadamente 16,45Å, que pode indicar que lamelas de argila não foram dispersas totalmente, indicando que o sistema polímero/argila gera possivelmente uma estrutura intercalada. Desta forma, observa-se que uma quantidade significativa de argila altera o formato dos picos, provavelmente modificando a cristalinidade da poliamida (LEITE, 2011).

Figura 12: Difratogramas de DRX da argila MMT, PA6.6 e seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila.



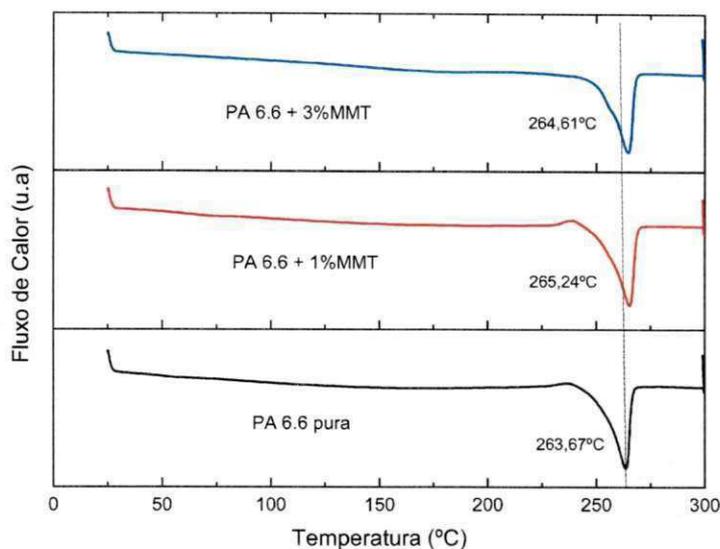
### 5.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 13, estão ilustrados os resultados de DSC para a PA 6.6 pura e seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila e a Tabela 2 apresenta os valores obtidos para a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), o calor de fusão ( $\Delta H_m$ ), e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ).

Observa-se na Figura 13 que tanto a poliamida 6.6 como os nanocompósitos obtidos apresentam temperaturas de fusão dentro de uma mesma faixa, entre 263 e 265°C, com valores de pico muito próximos. De acordo com Krump et al. (2006) citado por Leite (2011), a argila atua como agente nucleante na matriz polimérica, proporcionando alterações na cristalinidade e aumentando a taxa de cristalização, ou seja, dependendo da sua concentração e da sua dispersão na matriz, maiores serão os números de núcleos formados e, conseqüentemente, maior será a taxa de cristalização do nanocompósito (como visto na Tabela 1, no caso da poliamida com 3% de argila, que tem seu grau de cristalinidade praticamente igual ao da PA 6.6 pura). Mas este aumento de núcleos na matriz diminui o tamanho dos esferulitos, podendo ocasionar também uma diminuição na sua cristalinidade (como visto na Tabela 2, no caso da poliamida com 1% de argila) devido às imperfeições dos cristalitos geradas pela rápida velocidade de crescimento desses núcleos e menor tempo para o ordenamento das cadeias poliméricas. De acordo com Gonella (2007), o decréscimo do grau de cristalinidade pode estar associado ao confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas de argila, o que dificulta o crescimento dos cristais da poliamida.

Pode-se dizer então que a não alteração do grau de cristalinidade para o nanocompósito com 3% de argila em relação à PA 6.6 pura, pode estar relacionado com a sua estrutura parcialmente intercalada, conforme visto por DRX (Figura 12).

Figura 13: Curvas DSC para a Poliamida 6.6 pura e seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila MMT.



**Tabela 1:** Parâmetros de fusão e cristalinidade da poliamida 6.6 e de seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila obtidos por DSC.

Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PA 6.6 pura	263,67	76,04	38,99
PA 6.6 + 1%MMT	265,24	66,32	34,01
PA 6.6 + 3%MMT	264,61	74,50	38,20

T<sub>m</sub> = Temperatura do pico de fusão;

ΔH<sub>m</sub> = Entalpia de fusão;

X<sub>c</sub> = Grau de cristalinidade,  $\Delta HF / \Delta HF_{100\%}$ ;

ΔHF<sub>100%</sub> = Entalpia de fusão da PA 6.6 100% cristalina, 195 J/g (Canevarolo, 2002);

\* As variações de entalpia, ΔH, foram normalizadas em relação apenas à PA 6.6.

## 5.2 Caracterizações das Membranas

### 5.2.1 Difração de Raios-X

As Figuras 14 e 15 ilustram os difratogramas obtidos por difração de raios X das membranas de PA 6.6 pura e dos nanocompósitos com 1 e 3% da argila bentonítica, identificada por MMT, com banhos de precipitação em água e numa solução de água+ácido, respectivamente.

Para a membrana de poliamida 6.6 pura, pode ser observada a presença dos dois picos característicos, na faixa de  $2\theta$  em aproximadamente 20 e 24°, correspondentes à sua fase  $\alpha$  (KOHAN, 1995; LIU, 2002). Porém, com uma inversão das intensidades quando comparados com o DRX dos nanocompósitos (Figura 12). Este fato pode ser atribuído à desordem da estrutura cristalina da poliamida 6.6, promovida pela presença do ácido fórmico no processo de obtenção das membranas.

Para as membranas obtidas em presença de argila é possível observar que há ocorrência de um ombro no intervalo de 5 a 6°, que pode estar relacionado à intercalação/esfoliação parcial das lamelas da argila na matriz polimérica, conforme também visualizado por DRX dos nanocompósitos, indicando assim que o ácido possivelmente pode promover uma aglomeração das partículas de argila.

Para todas as composições, foi observado um ombro em aproximadamente 14°, que corresponde à fase secundária da poliamida. Já para as membranas que foram precipitadas em banho de água+ácido, pode-se perceber que não houve mudança significativa na estrutura obtida.

Figura 14: Difratomogramas de raios-X das membranas com banho de precipitação em água de PA 6.6 pura e de seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila MMT.

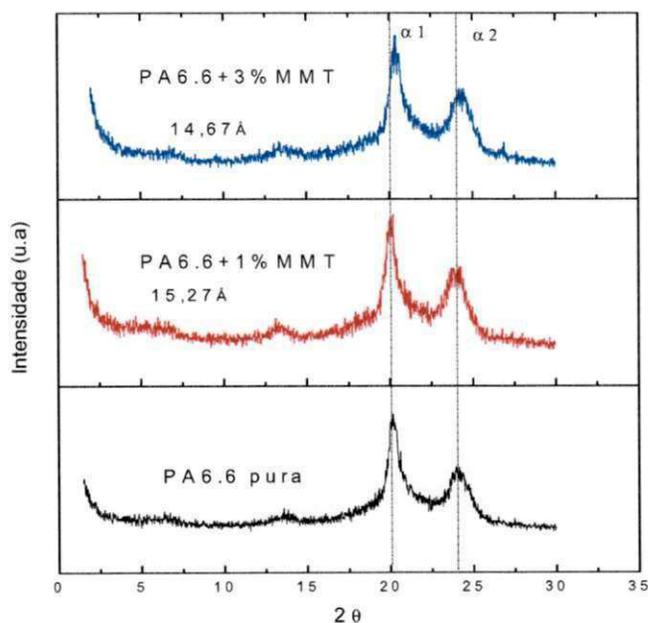
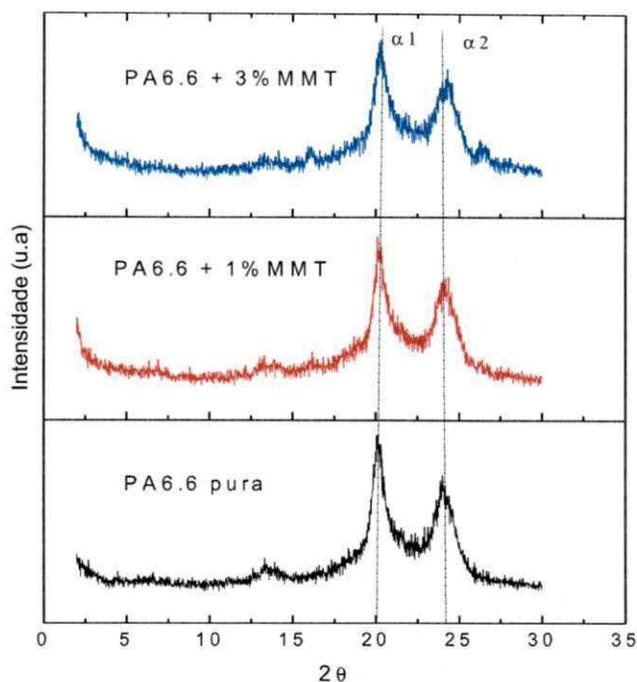


Figura 15: Difratogramas de raios-X das membranas com banho de precipitação em água+ácido de PA 6.6 pura e de seus nanocompósitos com 1 e 3% de argila MMT.



## 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas fotomicrografias a partir de microscopia eletrônica de varredura para as membranas de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila montmorilonita (MMT), a fim de se estudar suas superfícies de topo e suas seções transversais

### 5.2.2.1 Superfície de Topo

As fotomicrografias de topo das membranas de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila MMT, que foram preparadas com banho de precipitação em água e numa solução de água+ácido estão apresentadas nas Figuras de 16 a 21.

É possível observar que as membranas obtidas de PA 6.6 pura e banho em água apresentam uma superfície de topo com uma pele descontínua e uma

estrutura densa. À medida que se aumenta o teor de argila, já é possível observar a presença de alguns pequenos poros na superfície.

Com um teor de 3% de argila, as membranas obtidas com banho em água apresentaram partículas brancas, que provavelmente são devido à dissolução incompleta da poliamida no preparo das membranas ou também à presença de argila na superfície, formando aglomerados, identificados por DRX (Figura 14).

Observa-se que as membranas obtidas com banho de precipitação em água+ácido têm uma estrutura celular melhor definida, se comparadas com as membranas obtidas com banho em água, com “gomos” maiores e bem delimitadas. Com o aumento do teor de argila, percebe-se que há uma diminuição no tamanho desses gomos.

Ainda com banho de precipitação em água + ácido, foi possível perceber uma maior quantidade de pequenos poros em todas as membranas, aumentando-se essa concentração nas membranas com 1 e 3% de argila, indicando que o banho de precipitação numa solução de água+ácido pode favorecer a formação de poros na superfície da membrana.

Portanto, é possível inferir que a presença da argila e o banho de precipitação numa solução de água + ácido proporcionou o aumento da densidade de poros na superfície da membrana.

Figura 16: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 pura com banho de precipitação em água, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x.

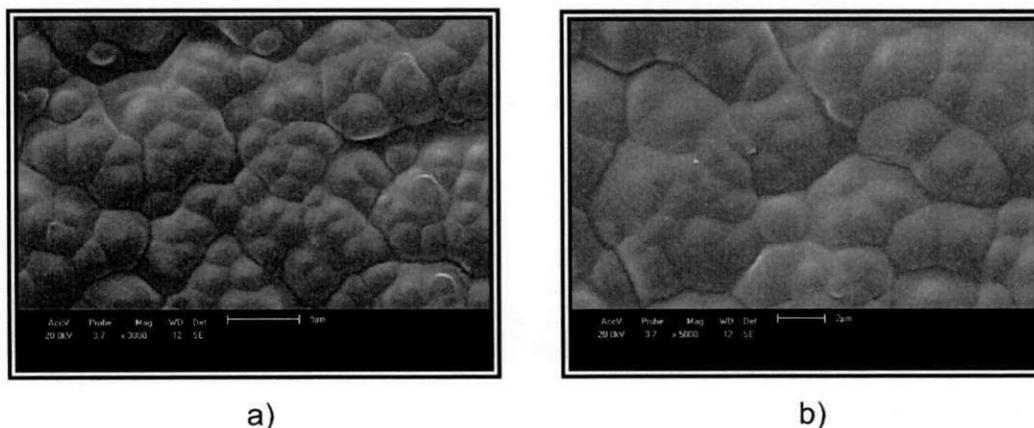
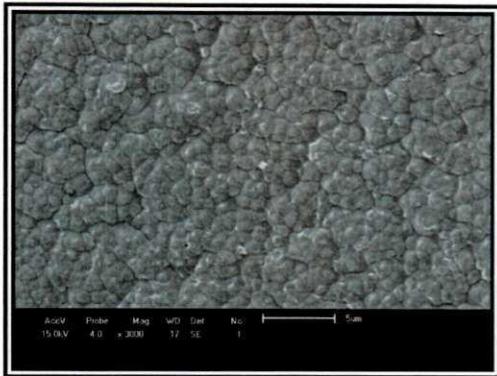
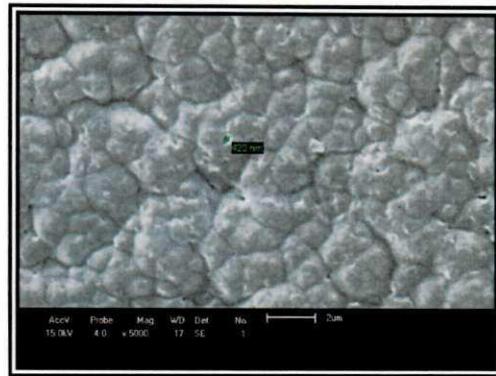


Figura 17: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 + 1%MMT com banho de precipitação em água, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x.

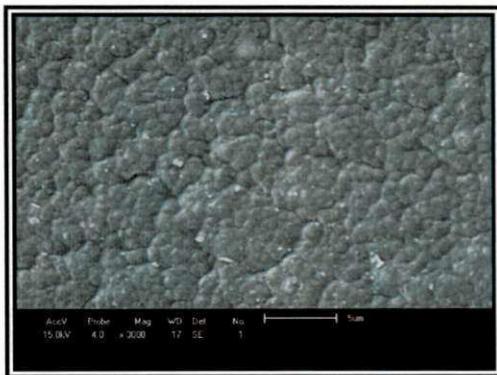


a)

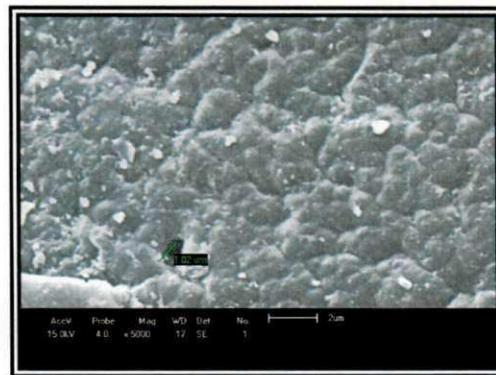


b)

Figura 18: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 + 3%MMT com banho de precipitação em água, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x.

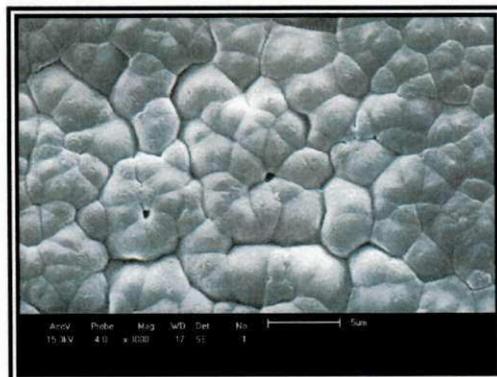


a)

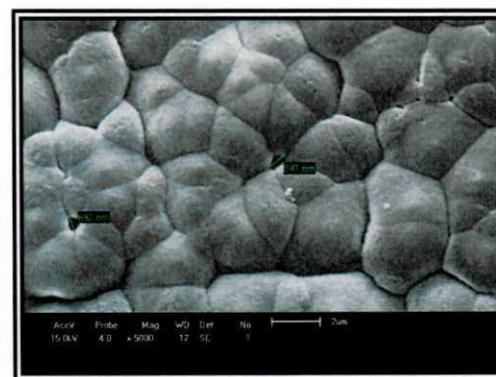


b)

Figura 19: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 pura com banho de precipitação em água+ácido, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x.



a)



b)

Figura 20: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 + 1%MMT com banho de precipitação em água+ácido, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x.

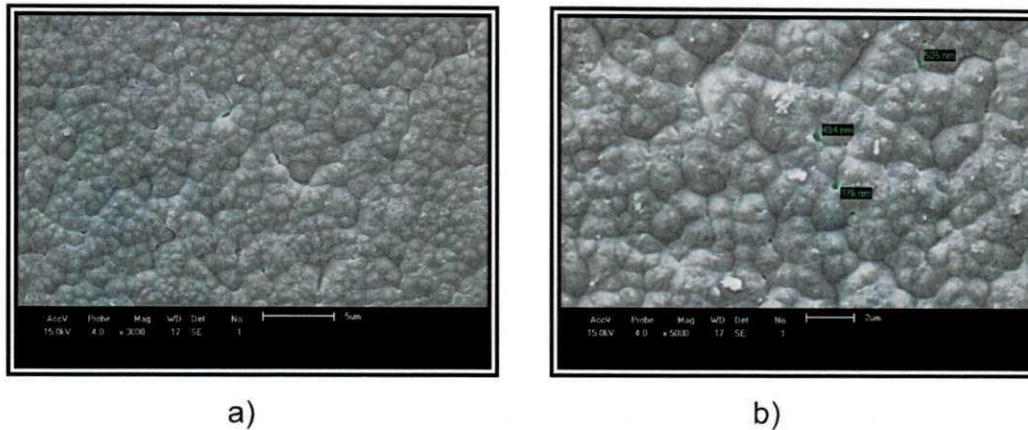
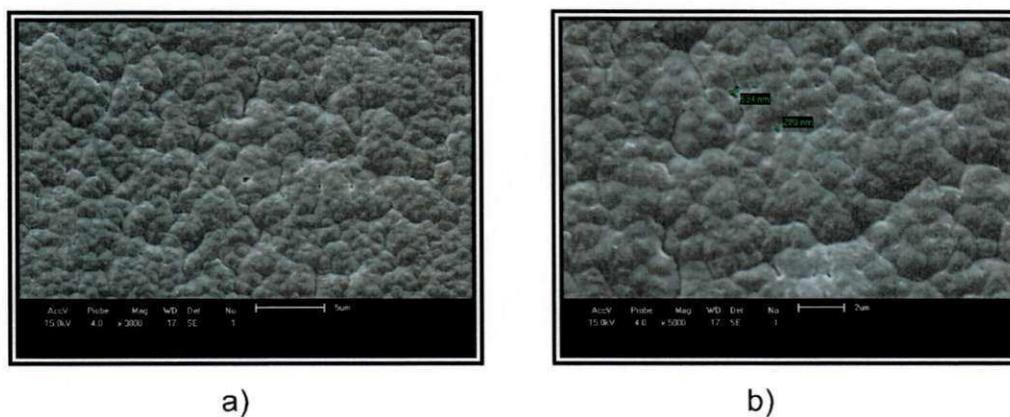


Figura 21: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA 6.6 + 3%MMT com banho de precipitação em água+ácido, com um aumento de a) 3000x e b) 5000x.



### 5.2.2.2. Seção Transversal

As fotomicrografias das seções transversais das membranas de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila MMT, que foram preparadas com banho de precipitação em água e numa solução de água+ácido estão apresentadas nas Figuras de 22 a 27.

De um modo geral, todas as membranas obtidas apresentam uma morfologia assimétrica, composta por um suporte poroso, com poros interconectados, e uma camada seletiva com pequenos poros ou ausência destes. A camada seletiva possui algumas fissuras, que pode ter ocorrido devido à quebra criogênica do processo de análise da seção transversal.

Para as membranas de PA 6.6 pura obtidas com banho de precipitação em água, foi observado, pela ampliação estudada, que esta apresenta uma relativa interconectividade dos poros. Sua espessura total foi de  $139\mu\text{m}$ , apresentando também uma espessa camada seletiva. Sua morfologia é constituída de uma camada compactada de agregados, onde na camada densa, nenhum espaço entre eles é visível (BULTE, 1994). Com 1% de argila MMT e banho de precipitação em água, as membranas apresentaram uma maior interconectividade dos poros, resultando num contorno mais arredondado. A espessura total da membrana ficou em torno de  $150\mu\text{m}$ .

Para as membranas obtidas com 3% de argila MMT e banho de precipitação em água, observou-se uma diminuição como um todo da espessura da membrana (em torno de  $127\mu\text{m}$ ), porém, com uma camada seletiva maior que as anteriores. Esse fato pode ter sido devido ao processo de obtenção das membranas, como a espessura do bastão de vidro utilizado para “puxar” a solução, ou à própria quantidade de solução colocada na placa de vidro. Vale salientar que o processo de obtenção das membranas, além de influenciar na espessura da membrana como um todo, pode influenciar também na espessura da camada seletiva. Ainda para as membranas com 3% de argila, observa-se uma maior irregularidade na formação dos poros, bem como pouca interconectividade entre eles. Esse fato vai ter influência diretamente nas medidas de fluxo dessas membranas, que serão discutidas mais adiante.

As membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram uma morfologia com poros menores e melhor distribuídos, indicando que a presença de argila auxilia na formação de poros.

Nota-se que as membranas obtidas com banho de precipitação numa solução de água + ácido tiveram sua espessura total reduzida, bem como a espessura da camada seletiva, quando comparadas com as membranas obtidas num banho de precipitação em água. As medidas das camadas seletivas encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2:** Espessura da camada seletiva das membranas obtidas, em  $\mu\text{m}$ .

	PA 6.6 pura	PA 6.6/1%MMT	PA 6.6/3%MMT
Banho água	35,55	26,92	44,82
Banho água + ácido	32,06	7,84	7,55

Essa diminuição da camada seletiva está diretamente relacionada com a troca sucessiva de solvente e não solvente. A ideia de colocar uma percentagem de ácido fórmico no banho de precipitação seria para retardar o processo de precipitação e fazer com que surjam poros na superfície. Esse fato pode influenciar diretamente nas medidas de fluxo das membranas.

Segundo Bulte (1994), a adição, bem como o aumento da concentração de solvente no banho de precipitação modificam a morfologia da membrana gradualmente. Observa-se que as membranas obtidas com banho de precipitação numa solução de água+ácido tiveram uma morfologia celular. Essa morfologia resulta de nucleação e crescimento de uma fase com pouco polímero, tipicamente para a separação de fases líquido-líquido (BULTE, 1994).

Figura 22: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 pura com banho de precipitação em água.

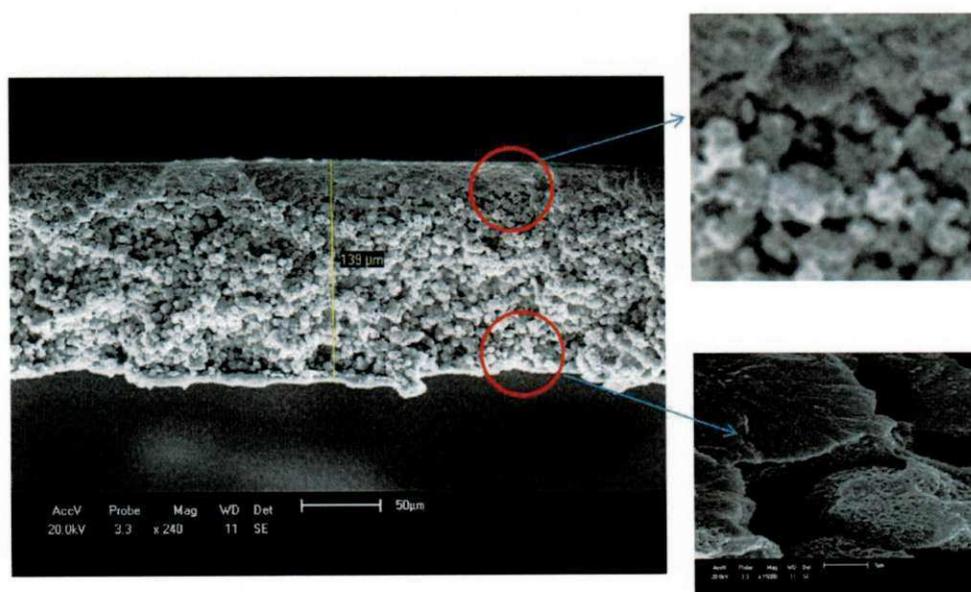


Figura 23: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 1% de argila MMT com banho de precipitação em água.

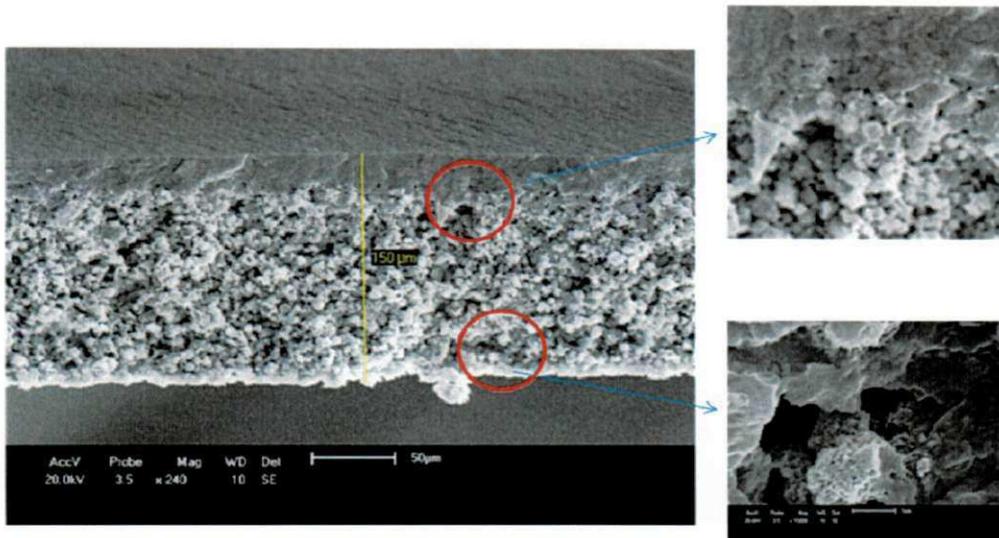


Figura 24: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 3% de argila MMT com banho de precipitação em água.

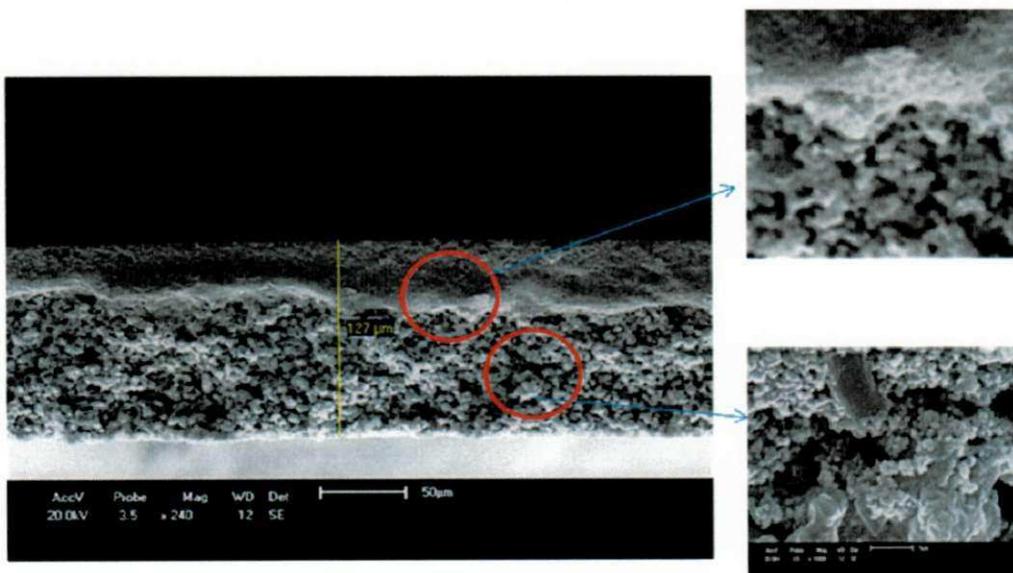


Figura 25: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 pura com banho de precipitação em água + ácido.

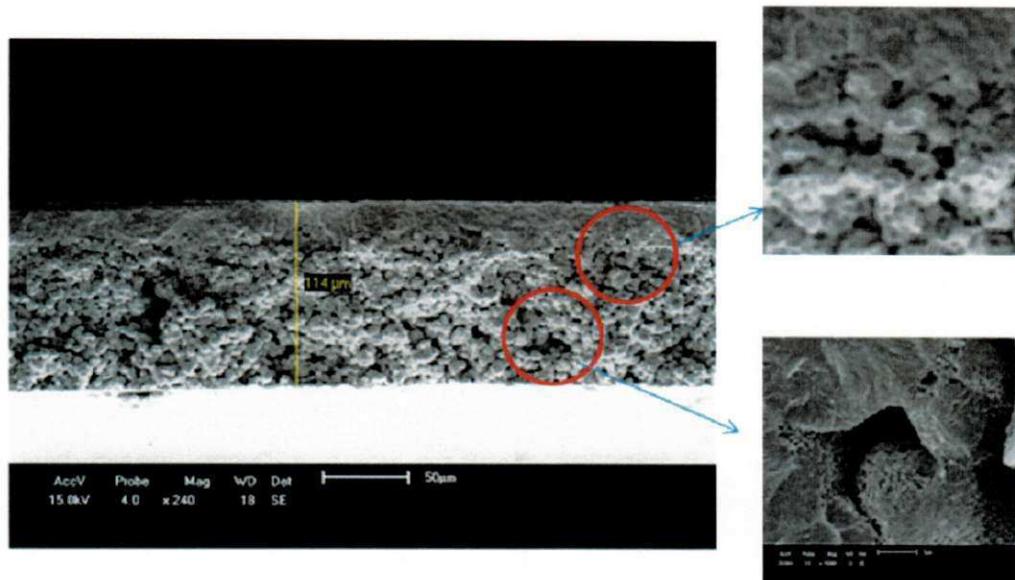


Figura 26: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 1% de argila MMT com banho de precipitação em água + ácido.

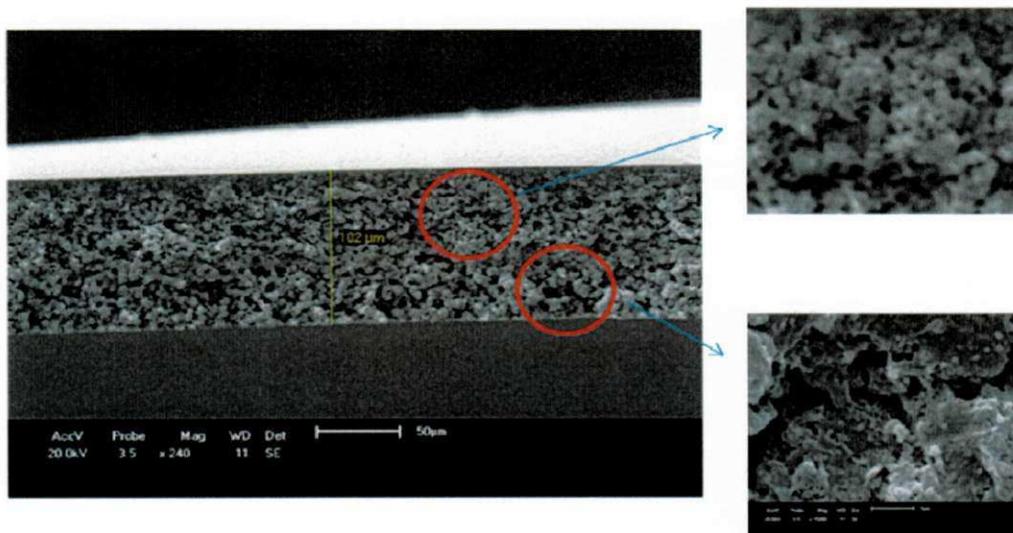
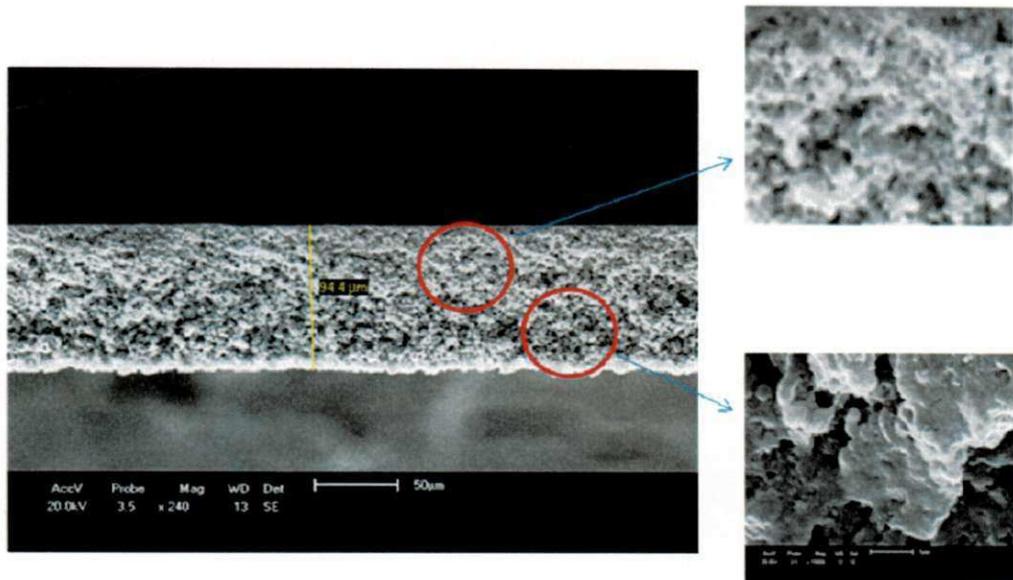


Figura 27: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA 6.6 com 3% de argila MMT com banho de precipitação em água + ácido.



### 5.2.3. Medidas de Fluxo

As Figuras de 28 a 30 apresentam as curvas das medidas de fluxo realizadas com água destilada em uma célula de filtração para as membranas de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila MMT (com banhos de precipitação em água e água + ácido fórmico), com pressões de 1,0 bar, 2,0 bar e 3,0 bar.

Nota-se que membrana de PA6.6 com 1% de argila MMT e banho de precipitação em água, de um modo geral, apresentou bons fluxos de permeado para todas as pressões utilizadas. Este resultado confirma a presença de poros pequenos em sua estrutura morfológica. Segundo Kojuch (2010), membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram uma maior quantidade de poros e distribuição mais uniforme destes quando comparadas à membrana de PA 6.6 pura. Resultado semelhante foi encontrado por MEDEIROS (2010) e LEITE (2011).

Observou-se também que as membranas com 3% de argila MMT apresentaram, para todos os sistemas, um baixo fluxo de permeado. Esse fato ocorre possivelmente devido à maior quantidade de argila e ao método de obtenção dos nanocompósitos que foi por intercalação por fusão. A argila não ficou totalmente dispersa, conforme foi verificado por DRX (Figura 12) e formou aglomerados.

É interessante observar que a membrana de PA6.6 pura com banho de precipitação numa solução de água com ácido fórmico, numa pressão de 2 bar, apresentou um alto fluxo, indicando que o tipo de banho pode ter influenciado na formação de poros dessa membrana. Como observado por MEV, esse tipo de membrana exibiu poros relativamente interconectados, o que pode ter favorecido ao bom fluxo apresentado.

De maneira geral, o fluxo com água destilada nas membranas apresenta inicialmente uma diminuição e, em seguida, ao longo dos 60 min, ocorre uma estabilidade deste, devido a uma compactação mecânica promovida pela pressão aplicada ou a um possível inchamento ocorrido nas membranas, pois quando a membrana entra em contato com a água, provoca uma diminuição gradativa dos poros, impossibilitando assim a permeabilidade da água (MEDEIROS, 2010).

Figura 28: Curvas de fluxo para pressão de 1,0 bar para a membrana de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila MMT com banho de precipitação em a) água e b) água + ácido.

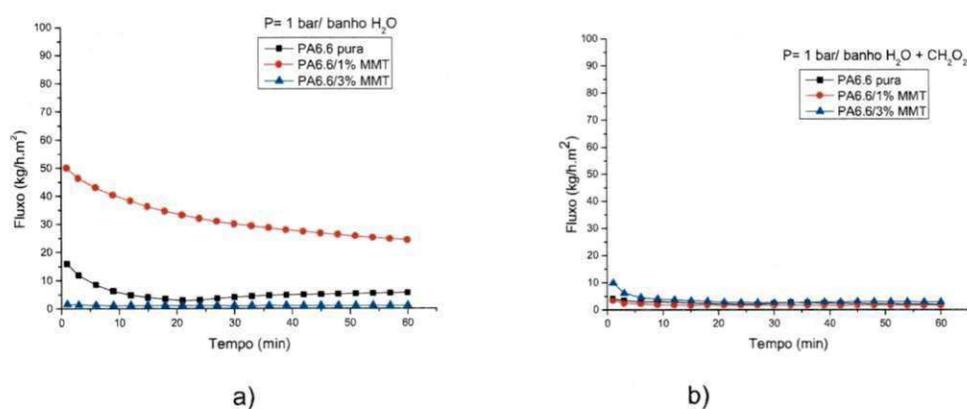


Figura 29: Curvas de fluxo para pressão de 2,0 bar para a membrana de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila MMT com banho de precipitação em a) água e b) água + ácido.

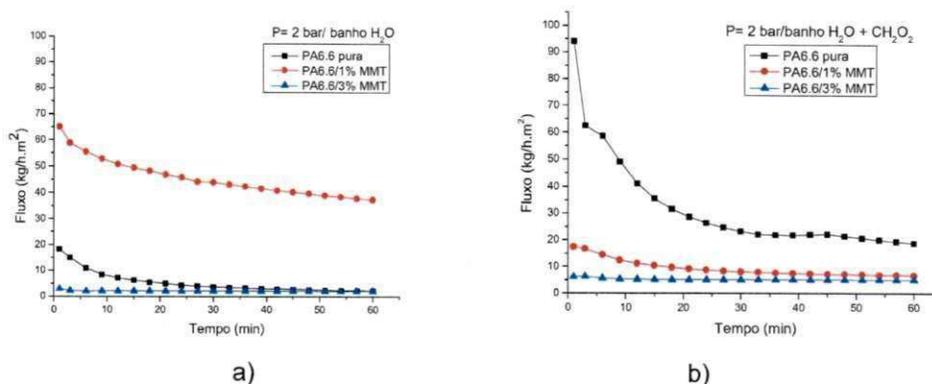
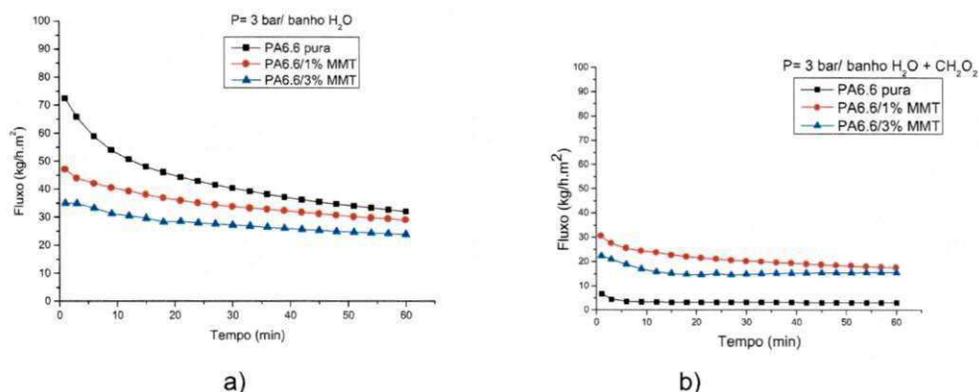
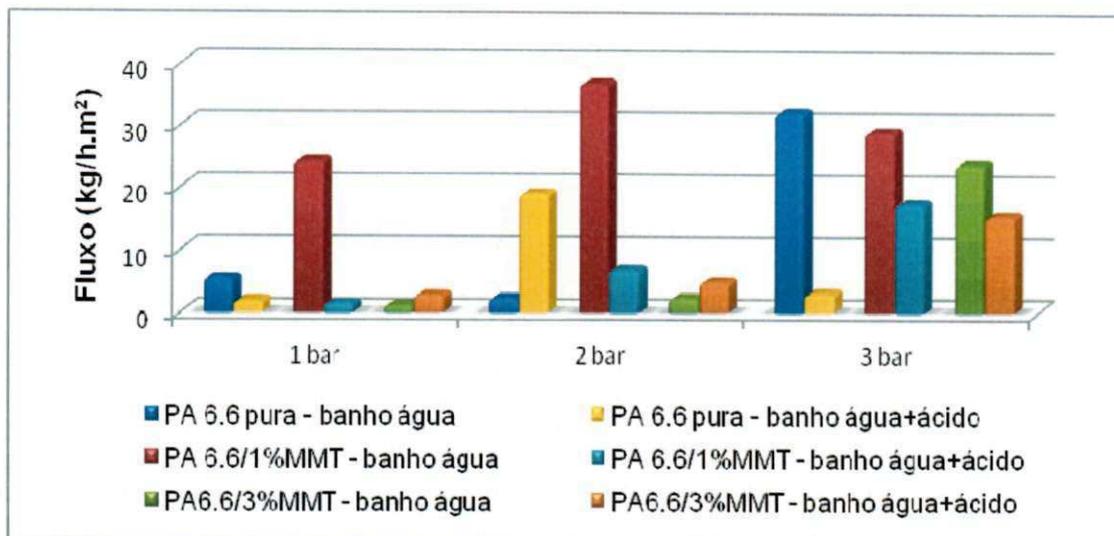


Figura 30: Curvas de fluxo para pressão de 3,0 bar para a membrana de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila com banho de precipitação em a) água e b) água + ácido.



Para uma melhor visualização dos resultados acima, foi feita uma apresentação das medidas de fluxo obtidas que está ilustrada na Figura 31. Observa-se que as membranas de PA6.6 com 1% de argila MMT obtidas num banho de precipitação em água, obteve bons fluxos para todas as pressões utilizadas, como visto anteriormente. Interessante ressaltar a ineficácia de fluxos para a pressão de 1 bar, onde o fluxo se manteve praticamente inalterado para a maioria dos sistemas estudados. Com 3 bar, embora os sistemas apresentem fluxos relativamente bons, é necessário cuidado ao utilizar essa pressão, devido à compactação que a mesma produz nas membranas, podendo alterar ou dificultar os resultados.

Figura 31: Representação das medidas de fluxo para as membranas obtidas.



#### 5.2.4 Permeação ao vapor

Os resultados da análise de permeação a vapor d'água, em Barrer, realizada de acordo com a norma da ASTM E96 e descrita na metodologia, estão apresentados na Figura 32.

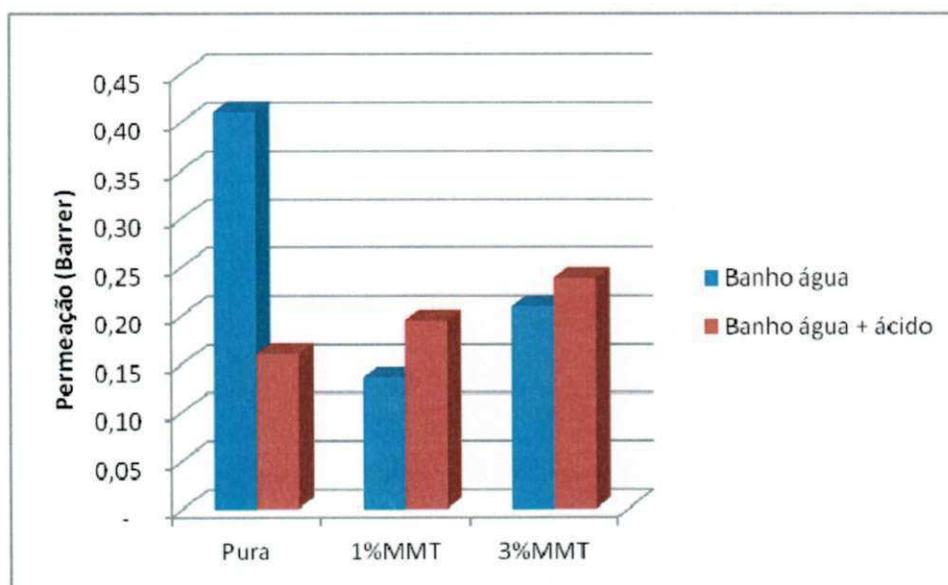
Observa-se que para as membranas obtidas a partir de um banho de precipitação numa solução de água + ácido, obteve-se um crescimento gradual da permeação de vapor d'água, à medida em que se aumentou o teor de argila. Este aumento pode ter sido influenciado pela quantidade de argila dentro do polímero que pode ter se intercalado não favorecendo ao efeito de barreira.

A dispersão da argila é um dos fatores que influencia a permeabilidade. Contudo, a dispersão e, conseqüentemente, a esfoliação, não são suficientes para criar um caminho tortuoso para a difusão do penetrante. Embora a formação de um caminho tortuoso seja o principal efeito da argila para a melhoria da propriedade de barreira, outros fatos podem afetar também o transporte, como uma maior solubilidade, devido a uma maior interação entre o penetrante com a argila, gerando preferencialmente a difusão (GARCIA et al., 2007)

De acordo com os MEV's da seção transversal das membranas obtidas num banho de precipitação em água + ácido, observou-se que houve uma diminuição da espessura da membrana como um todo, bem como da camada seletiva, se comparadas com as membranas obtidas num banho de precipitação em água. Esse fato provavelmente favoreceu a este aumento na permeabilidade.

Ainda na Figura 32 estão apresentados os resultados obtidos da permeabilidade ao vapor d'água para as membranas obtidas com banho de precipitação em água. Pode-se observar que para os nanocompósitos com concentrações de argila de 1 e 3% houve uma redução expressiva na permeabilidade em relação à PA 6.6 pura, na faixa de 66 e 48%, respectivamente. Resultado semelhante foi obtido por Morelli, 2010. Estes corroboram com os resultados de medidas de fluxo, apresentados na Figura 29b e 30a, onde foi constatado um maior fluxo para a membrana de poliamida 6.6 pura.

Figura 32: Permeação a vapor d'água para as membranas de PA 6.6 pura e PA 6.6 com 1 e 3% de argila MMT, com banhos de precipitação em água e água + ácido.



## 6. CONCLUSÕES

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

- ✓ Por meio das análises de DRX realizadas para os nanocompósitos, aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Também foi verificada a presença dos picos característicos das duas fases da poliamida com a predominância da fase  $\alpha$ .
- ✓ Por Calorimetria Exploratória Diferencial dos nanocompósitos, observou-se que tanto a poliamida 6.6 como os nanocompósitos obtidos apresentaram temperaturas de fusão dentro de uma mesma faixa, entre 263 e 265°C, com valores de pico muito próximos e que a não alteração do grau de cristalinidade para o nanocompósito com 3% de argila em relação à PA 6.6 pura, pode estar relacionada com a sua estrutura parcialmente intercalada, conforme visto por DRX.
- ✓ Por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de topo das membranas, verificou-se que o tipo de banho de precipitação e o aumento do teor de argila influenciaram na morfologia destas: Com banho de precipitação em água + ácido, a membrana apresentou uma morfologia celular com a presença de gomos mais bem definidos, se comparadas com as obtidas com banho em água. Com o aumento do teor de argila, percebeu-se que há uma diminuição no tamanho desses gomos, para ambos os tipos de banho.
- ✓ Por Microscopia Eletrônica de Varredura das seções transversais das membranas, observou-se que o banho de precipitação em água + ácido pode ter contribuído para a diminuição da espessura da camada seletiva. Esse fato influenciou diretamente nas medidas de fluxo e na permeação ao vapor d'água.
- ✓ A membrana de PA6.6 com 1% de argila MMT e banho de precipitação em água, de um modo geral, apresentou bons fluxos de permeado para todas as pressões utilizadas. Este resultado

confirmou a presença de poros pequenos em sua estrutura morfológica.

- ✓ As membranas obtidas a partir de um banho de precipitação numa solução de água + ácido obtiveram um crescimento gradual da permeação de vapor d'água, à medida que se aumentou o teor de argila.

Portanto, foi possível verificar que tanto a presença da argila bem como o banho de precipitação numa solução de água + ácido fórmico alteraram significativamente a morfologia da membrana, a uniformidade dos poros e o fluxo permeado.

Desta forma, pode-se concluir que membranas poliméricas microporosas foram obtidas, porém, algumas variações nos parâmetros utilizados e um estudo mais abrangente visando melhorar e otimizar a qualidade delas possibilitará uma possível aplicação.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados apresentados e discutidos, ficam como sugestões para as próximas pesquisas, as seguintes sugestões:

- ✓ Estudar diferentes percentuais de polímero e solvente para a preparação da solução das membranas, avaliando a interferência da viscosidade da solução na obtenção de poros.
- ✓ Pesquisar outros solventes na produção das membranas.
- ✓ Variar a quantidade de ácido fórmico no banho de precipitação.
- ✓ Testar as membranas obtidas na separação de água-óleo.
- ✓ Utilizar alguns sais inorgânicos como aditivo influenciador da formação de poros, em conjunto com banhos de precipitação em ácido fórmico, uma vez que este último propicia uma diminuição da camada seletiva.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P.M., SCHADLER, L.S., BRAUN, P.V. **Nanocomposites Science and Technology**. Wiley VCH: Weinheim, 2003.

ALBO, J.; WANG, J.; TSURU, T. Gas transport properties of interfacially polymerized polyamide composite membranes under different pre-treatments and temperatures. **Journal of Membrane Science**. V. 449, p.109–118, 2013.

ANADÃO, P.; RABELLO, P. P.; Díaz, F. R. V.; WIEBECK, H.; HESPANHOL I.; Mierzwa, J. C. **Síntese e Caracterização de Membranas de Microfiltração para Aplicações em Sistemas de Tratamento de Águas de Abastecimento e Efluentes Industriais**. XXX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Conrad Resort & Casino, Punta del Este – Uruguay, 2006.

ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita Através da Técnica de Intercalação por Fusão**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2003.

ARMOR, J.N. Membrane Catalysis: Where is it now, what needs to be done?, **Catalisys Today**, v. 25, p.199-207, 1995.

ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Nanocompósitos poliméricos – Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. 1 ed- Campina Grande: Edufocg, 2012.

BAKER, R. W.; CUSSIER, E. L.; EYKAMP, W.; KOROS, W. J.; RILEY, R. L.; STRATHMANN, H. **Membrane separation Systems**. Department of Energy Separation Systems Research Needs Assessment Group, v.1, 1990.

BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2005.

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

BERTOLDO, L. C. **Desenvolvimento de membranas de fibras ocas para ultrafiltração e nanofiltração utilizando imersão em banho duplo de precipitação.** Tese de Doutorado em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

BODDEKER, K. W. Commentary: tracing membrane science. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 65. 1995.

BRAGA JUNIOR, W.B. **Desenvolvimento de Membranas para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis.** Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

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

BURGGRAAF, A. J.; COT, L. **Fundamentals of Inorganic Membranes, Science and Technology.** Elsevier Science and Technology Series 4, Elsevier. Amsterdam, 1996.

CABRAL, L.M.C., **Estudo morfológico de membranas sintetizadas a partir da mistura poli(éter sulfona)/poli(vinil pirrolidona).** Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.

CANEVAROLO, S. V. J. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CARASTAN, D. J. **Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos**. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2007.

CHO, J. W., PAUL, D. R. Nylon 6 Nanocomposites by Melt Compounding. **Polymer**, v. 42, p.1083-1094, 2001.

DALPONTE, A.; POLETTO, P.; ZENI, M. **Preparação de Membranas de Poliamida 6 Utilizando Diferentes Solventes (Ácido Acético e Ácido Fórmico)**. XVIII Encontro de Jovens Pesquisadores, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

DARLEY, H. C. H. & GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.

DÍAZ, V. F. R.; SOUZA, S. P. de; SOUZA, S. H. "A importância das argilas industriais brasileiras". **Química Industrial**, v.44, p. 31-37, 1992.

DÍAZ, V. F. R. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75", **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis-SC, 1999.

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

FERREIRA, C. I. **Nanocompósitos PP/grafite: obtenção e propriedades**. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

FIGUEROA, S. F. M, & MESQUITA, M. J. M. Aula de Filossilicatos e Tectossilicatos. Disponível em: <http://www.ige.unicamp.br/> Acesso em 17/12/2012.

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

FREITAS, A. J. D. **Preparação e Estudo de Reatividade de Sistemas Catalíticos, a Base de Zirconocenos, Frente à Reação de Homo e Copolimerização de Eteno**. Dissertação de Mestrado em Química e Biotecnologia, Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Alagoas, 2007.

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

GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1° ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p.457,1988.

GONELLA, L. B. **Nanocompositos de poliamida 6 com montmorilonitas e xisto**. Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

GRIM, R. E. & NUVEN, N., Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses, **Elsevier Scientific Publishing Company**, Amsterdam, 1978.

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

HEYMANS, N., SCHMELING, HH. KB.; KAUSCH, H.; PLUMMER, CJ.; DECROLY, P. Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques. **PPUR presses polytechniques**, p. 657, 2001.

HOWELL, J. A.; SANCHEZ, V.; FIELD, R. W. **Membrane in Bioprocessing: Theory and Applications**, Glasgow, 1993.

KAEMPFER, D., THOMANN, R., MULHAUPT, R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles. **Polymer**; v. 43, p. 2909-2916, 2002.

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

KOJUCH, L. R. **Obtenção de Membranas para Separação de Água-Óleo a Partir de Nanocompósitos de Poliamida 6.6**. Monografia ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2010.

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, 2011.

KRUMP, H.; LUYT, A. S.; HUDEC, I. Effect of different modified clays on the thermal and physical properties of polypropylene-montmorillonite nanocomposites. **Materials Letters**. v.60, p. 2877-2880, 2006.

LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; MEDEIROS, V. N.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Nanocompósitos de PA6 e PA66/argila: obtenção e aplicação em membranas**. In: **Nanocompósitos poliméricos – Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. Capítulo 6, 1 ed- Campina Grande: Edufcg, 2012.

LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases**. Tese de

Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2011.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de seus Nanocompósitos com Argila**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2008.

LIU, F.; HASHIM, N. A.; LIU, Y.; ABED, M. R. M.; LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 375, p. 1-27, 2011.

LIU X.; WU, Q.; BERGLUND, L. A. Polymorphism in Polyamide 66/Clay Nanocomposites. **Polymer**, v. 43, p. 4967-4972, 2002.

MAIA, L. F. **Desenvolvimento de Nanocompósitos de Nylon6 para Aplicação em Membranas para Separação Óleo/Água**. Monografia ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2008.

MEDEIROS, K. M.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Membranas obtidas de nanocompósitos pelos métodos de intercalação por fusão e solução**. In: **Nanocompósitos poliméricos – Pesquisas na UFCG com argilas bentoníticas**. Capítulo 7, 1 ed- Campina Grande: Edufcg, 2012.

MEDEIROS, K. M. **Desenvolvimento de membranas de nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica obtidas por solução para separação águaóleo**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, 2010.

MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. S.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de

poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. V.8.1, p. 36-43, 2013.

MEDEIROS, V. N. **Obtenção de membranas a partir de nanocompósitos de PEI e de PES para permeação a gases**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, 2012.

MEIER-HAACK, J. ; LENK, W.; BERWALD, S.; RIESER, T. ; LUNKWITZ, K. Influence of thermal treatment on the pervaporation separation properties of polyamide-6 membranes. **Separation and Purification Technology**. v. 10, p. 199-207, 2000.

MORELLI, F.C.; RUVOLO FILHO, A. **Polímeros**, v. 20, n.2, p. 121-125, 2010.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, A. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa, **Química Nova**. v. 23, n. 6, 2000.

NING, MA; WEI, JING; LIAO, RIHONG; TANG, CHUYANG Y. **Journal of Membrane Science**. v. 405-406. p. 149-157, 2012.

OSADA, Y.; NAKAGAWA, T. **Membrane Science and Technology**. Marcel Dekker Inc, New York, NY. 1992.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A. Review on polymer – layered silicate nanocomposite. **Progress in Polymer Science**. v. 33, p. 1119- 1198, 2008.

PAZ, R. A. **Efeito do Peso Molecular da Poliamida 6 no Desenvolvimento de Nanocompósitos**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-

Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2008.

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, 07/07/2007.

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

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

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

PINNAVAIA, T.J; BEALL, G.W. **Polymer-Clay Nanocomposites**. New York: JohnWiley & Sons Ltd, 2000.

POLETTTO, P. **Caracterização de membranas de poliamida 66 preparadas pelo método de inversão de fases**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. **Caracterização Cristaloquímica Preliminar de Bentonitas Brasileiras**. Disponível em: [http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_X\\_jic\\_2002/joao.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/joao.pdf). Acesso: 3/05/2012.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. **Progress in Polymer Science**, EUA, v. 28, n.11, p. 1539-1641, 2003.

RIBEIRO, A. P. B.; SOARES, M. S.; MOURA, J. M. L. N.; CÁCERES, M. C.; GONÇALVES, L. A. G. **Aplicações da tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais**, Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, Curitiba, v. 23, n. 1, jan/jun. 2005. Disponível em: <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/alimentos/article/view/1266/1061>. Acesso: em 25/08/2012.

ROSS, C.S. & SHANNON, E.V., Minerals of bentonite and related clays and their physical properties, **Journal of American Ceramic Society**, v.9, n.77, 1926.

SADEGHIA, M.; SEMSARZADEHB, M. A., BARIKANIC, M.; GHALEIB, B. Study on the morphology and gas permeation property of polyurethane membranes. **Journal of Membrane Science**. V. 385–386, p. 76–85, 2011.

SANTIN, M. M. **Aplicação de tratamento enzimático combinado a microfiltração na clarificação de suco de pêssego**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim. 2004

SANTOS, E. P.; SANTOS, L. R. B.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da Cinética de Formação de Membranas Suportadas de SnO<sub>2</sub>. In: **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CBECIMAT)**, Águas de Lindóia- SP, 1996.

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

SILVA, F. A. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares a partir de matérias-primas regionais para processo de microfiltração.** Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2009.

SORRENTINO, A., GORRASI, G., TORTORA, M., VITTORIA, V., **Barrier properties of polymer/clay nanocomposites.** Polymer nanocomposites, Woodhead Publishing Limite, 1º edição, Cambridge, Inglaterra, 2006.

SOUTO, K. M.; SILVA, A. A.; CARVALHO, L. H.; LIRA, H. L. **Estudos sobre a produção de membranas para separação água/óleo a partir do polietileno de ultra alto peso molecular.** Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2003.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Ed. Edgard Blücher São Paulo: v. 1, 1989.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Ed. Edgard Blucher São Paulo: v. 2, 1992.

TEIXEIRA, M. M. C. G. R. **Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano.** Tese de Doutorado em Engenharia Sanitária – Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Portugal. 2001.

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

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

WANG, K. H et al. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia – Tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

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

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

## ANEXO 1

**TECHNYL®****TECHNYL® A 216 NATURAL FA**

Product Datasheet - June 2011

**Description**

Unreinforced polyamide 66, medium viscosity, for injection moulding.

**Product Applications**

TECHNYL® A 216 Natural FA offers all of the primary properties of unreinforced polyamide 66, such as: thermal and mechanical properties, impact resistance, abrasion and chemical resistance. This product is designed to be used in food contact applications specifically for cooking utensils.

This product is available in natural and black colours.

**Processing**

The material is supplied in airtight bags, ready for use. In the case that the virgin material has absorbed moisture, it must be dried to a final moisture content of less than 0,2% with a dehumidified air drying equipment at approx 80°C.

Recommended moulding conditions:

Barrel temperatures:

- feed zone 270 - 275°C

- compression zone 280 - 285°C

- front zone 285 - 290°C

Mould temperatures: 60 at 80°C

For more detailed information, please refer to the technical sheet Injection moulding.

**Safety**

Please refer to the Safety Data Sheet 8M7C1RLC8FS



Engineering Plastics

Postal Address Rhodia Polyamide Engineering Plastics : Avenue Rambouillet - BP 64 - 69192 Saint-Fons Cedex - France - Phone : +33 4 72 89 27 00 - Fax : +33 4 72 89 27 35  
Company Name : Rhodia Operations Registered Office : 40, rue de la Haie-Couq - 93306 Aubervilliers Cedex - France - Phone : +33 1 53 56 50 00 - Fax : +33 1 53 56 55 55

## TECHNYL® A 216 NATURAL FA

The values of properties are for natural grade.

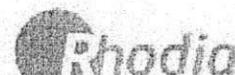
Properties	Standards	Unit	Values	
			d.a.m*.	Cond.**
<b>Physical</b>				
Water absorption (24 h at 23°C)	ISO 62	%	1.30	-
Density	ISO 1183-A	g/cm <sup>3</sup>	1.14	-
Molding shrinkage Parallel (1) (RHODIA-EP)	RHODIA-EP	%	1.90	-
Molding shrinkage normal or perpendicular (1) (Rhodia EP)	RHODIA-EP	%	1.90	-
Molding Shrinkage Isotropy (Rhodia EP)	RHODIA-EP		1	-
<b>Mechanical</b>				
Tensile modulus	ISO 527 type 1 A	MPa	3000	1500
Tensile strength at yield	ISO 527 type 1 A	MPa	81	60
Elongation at yield	ISO 527 type 1 A	%	4.20	30
Elongation at break	ISO 527 type 1 A	%	30	300
Tensile strength at break	ISO 527 type 1 A	MPa	80	65
Flexural modulus	ISO 178	MPa	2900	1300
Flexural maximum stress	ISO 178	MPa	120	50
Charpy notched impact strength	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	4.5	14
Charpy unnotched impact strength	ISO 179/1eU	kJ/m <sup>2</sup>	NB	NB
Izod notched impact strength	ISO 180/1A	kJ/m <sup>2</sup>	4	12
<b>Flamability</b>				
Flammability UL 94 (Thickness 0,8 mm)	ISO 1210/UL 94		V2	-
Flammability UL 94 (Thickness 1,6 mm)	ISO 1210/UL 94		V2	-
Glow wire flammability index (thickness = 0,8)	IEC 60695-2-12	°C	650	-
Glow wire flammability index (thickness = 1,6)	IEC 60695-2-12	°C	650	-
Glow wire ignition temperature (thickness = 1,6)	IEC 60695-2-13	°C	650	-
Limit Oxygen index	ISO 4589		26.5	-
<b>Thermal</b>				
Melting Temperature	ISO 11357	°C	263	-
Heat deflection temperature, 1,8 Mpa	ISO 75/A1	°C	75	-
Coef. of Linear thermal expansion normal or perpendicular ( 23°C to 85°C)	ISO 11359	E-5 / °C	2.5	-
Coef. of Linear thermal expansion parallel (23°C to 85°C)	ISO 11359	E-5 / °C	7	-
<b>Electrical</b>				
Relative permittivity	IEC 60250		2.90	3.20
Dissipation factor	IEC 60250		0.03	0.08
Volume resistivity	IEC 60093	Ohm.cm	40E14	10E13
Surface resistivity	IEC 60093	Ohm	10E14	10E12
Dielectric strength	IEC 60243	kV/mm	30	26
Comparative tracking index sol. A	IEC 60112	Volt	600	575
Comparative tracking index sol. B	IEC 60112	Volt	525	-

Identification Code : >PA66<

The information contained in this document is given in good faith based on our current knowledge. It is only an indication and is in no way binding. This information must on no account be used as a substitute for necessary prior tests which alone can ensure that a product is suitable for a given use. ANY WARRANTY OF PRODUCT PERFORMANCE, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE IS EXPRESSLY EXCLUDED. Users are responsible for ensuring compliance with local legislation and for obtaining the necessary certifications and authorizations. Users are requested to check that they are in possession of the latest version of this document, and Rhodia is at their disposal to supply any additional information.

d.a.m\*.

Cond.\*\*



Engineering Plastics

Postal Address Rhodia Polyamide Engineering Plastics : Avenue Ramboz BP 64 69192 Saint-Fons Cedex France Phone : +33 4 72 89 27 35 Fax : +33 4 72 89 27 35  
Company Name : Rhodia Operations Registered Office : 40, rue de la Haie-Coq 93306 Aubervilliers Cedex France - Phone : + 33 1 53 56 50 00 Fax : +33 1 53 56 55 55