

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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/ARGILA POR INVERSÃO DE
FASES**

Aluno(a): AMANDA MELISSA DAMIÃO LEITE

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. EDCLEIDE MARIA ARAÚJO

Co-Orientador: Prof^º. Dr. HÉLIO DE LUCENA LIRA

CAMPINA GRANDE

Novembro/2011

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

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/ARGILA POR INVERSÃO DE FASES

Amanda Melissa Damião Leite

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

Orientadora: Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Novembro/2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L533d Leite, Amanda Melissa Damião.

Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases / Amanda Melissa Damião Leite. - Campina Grande, 2011.

119f.: il. col.

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

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

1. Poliamida 6. 2. Argila bentonítica. 3. Nanocompósitos.
4. Membranas. 5. Inversão de fases. I. Título.

CDU 666.322(043)

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/ARGILA POR INVERSÃO DE
FASES**

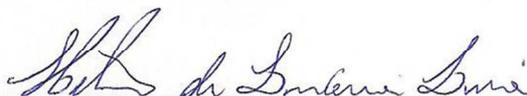
Amanda Melissa Damião Leite

Tese aprovada em 04 de novembro de 2011, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

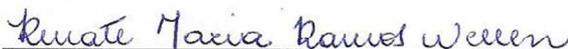
Banca Examinadora:



Prof. Dra. Edcleide Maria Araújo
Orientadora
UAEMa – UFCG



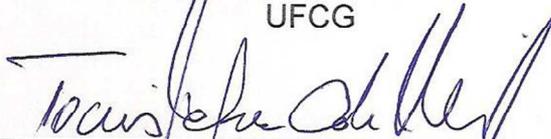
Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira
Co-Orientador
UAEMa - UFCG



Prof. Dra. Renate Maria Ramos Wellen
Examinadora Externa
ITEP



Prof. Dra. Wilma Sales Cavalcanti
Examinadora Externa
UFCG



Prof. Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
UAEMa – UFCG



Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello
Examinador Interno
UAEMa - UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a meus pais Socorro e Epaminondas (*in memoriam*), pelo apoio, encorajamento, amor e pelos ensinamentos que formaram os alicerces de minha história. Ao meu companheiro Ricardo, por todo apoio, amor, compreensão e pela companhia ao longo da trajetória que me levou à concretização deste sonho. A Frederico Augusto, meu filho, fonte de toda força e vontade que carrego comigo ao despertar de cada manhã.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2006).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2008).

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus queridos orientadores, Dra. Edcleide Maria Araújo e Dr. Hélio de Lucena Lira pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação competente, espírito científico, pelo estímulo, pela amizade, compreensão, pelo incentivo, críticas construtivas, análise e revisão do texto, bem como, pelo apoio durante o desenvolvimento dessa tese e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso de minha carreira acadêmica.

Aos meus pais Epaminondas Leite Neto (*in memoriam*) e Socorro Maria Damião Leite, pelas orações, conselhos, estímulo, força para realizar este trabalho entre outros, por estarem sempre me apoiando e o grande amor dado a mim em todos os momentos bons e ruins de minha vida.

Aos meus avós, pelo carinho e apoio incondicional.

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

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

Aos colegas do laboratório, tanto aqueles que por lá já passaram como aos que ainda estão presentes, que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho, pela amizade, opiniões e descontração do dia-a-dia.

Aos vários colegas inicialmente de trabalho que se tornaram amigos além das fronteiras da universidade, Renê, Larissa, Vanessa e Daniela Cibebe.

Aos amigos de todas as épocas, impossível de listar todos, mas inesquecíveis e vitais;

Aos professores Drs. Tomás Jéferson Alves de Melo e Wilma Sales Cavalcanti, Renate Maria Ramos Wellen e Marcelo Silveira Rabello por terem aceitado o convite em participar da banca examinadora e a professora Tania Lucia Leal (*in memoriam*) pelas contribuições deixadas.

Ao professor Dr. Cristiano Piacsek Borges da COPPE/UFRJ pela colaboração e auxílio nas discussões e no laboratório.

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

À Rhodia, Bentonit União Nordeste (BUN), pelo fornecimento da PA 6 e da argila, respectivamente.

Ao Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar pela disponibilização de seus equipamentos.

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

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior, CAPES/Pro-Engenharia pela concessão da bolsa de estudos, a qual possibilitou a execução dessa tese.

Ao CNPq e a CAPES/PROCAD-NF pelo apoio financeiro.

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

RESUMO

Membranas microporosas assimétricas foram 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. Para a comprovação da presença dos grupos químicos do sal na argila, foram realizados ensaios de DRX e FRX. Em seguida, foram obtidos concentrados de PA 6/argila na proporção de 1:1, e estes foram incorporados na matriz de poliamida 6 em uma extrusora dupla rosca corrotacional, com teores de argila, de 3 e 5% em massa. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, TG e DSC. A partir dos resultados de DRX foi verificada uma estrutura morfológica com lamelas de argila esfoliadas/parcialmente esfoliadas na matriz de PA 6, por TG estes apresentaram estabilidade térmica e que de maneira geral a presença da argila não provocou 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. As curvas de DRX das membranas indicaram uma estrutura que corrobora com os resultados obtidos para os nanocompósitos. Por DSC foi visto que não houve alteração significativa no grau de cristalinidade na presença de argila. Tanto por DSC quanto por DRX foi verificada a presença das duas fases cristalinas da PA 6 para todas as composições. Por MEV foi visualizada uma morfologia assimétrica, sendo constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa, onde 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.

Palavras-chave: poliamida 6, argila bentonítica, nanocompósitos, membranas, inversão de fases.

DEVELOPMENT OF ASYMMETRIC MEMBRANE FROM POLYAMIDE 6/CLAY NANOCOMPOSITE BY PHASE INVERSION

ABSTRACT

Asymmetric microporous membranes were prepared by precipitation immersion technique, from polyamide 6 nanocomposites with natural clays. The clay was used as non-treated (MMT) and treated (OMMT) with ammonium quaternary salts. To confirm the presence of the salt groups of chemicals in the clay, it was done the test with X-ray diffraction (XDR) and X-ray fluorescence (XRF). After, it was prepared a master of PA 6/clay in the proportion of 1:1 and added to a polyamide 6 matrix in a counter-rotating twin-screw extruder, with clay content of 3 and 5% in weight. The nanocomposites were characterized by XRD, thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). From the results of XRD it was observed a morphological structure with lamellae of clay exfoliated/partially exfoliated in the PA 6 matrix. Also the nanocomposite presented thermal stability and in general the presence of clay does not cause significant change in the crystallinity of polyamide 6. The membranes were prepared by phase inversion technique, changing the synthesis conditions and it was characterized by XRD, DSC and scanning electron microscopy (SEM). The XRD patterns from the membranes show indicated a structure that is in accordance with the results obtained to nanocomposites. From DSC it was observed that there was no significant change in the crystallinity with the presence of clay. Also it was observed from DSC and from DRX the presence of two crystalline phases of PA 6 for all compositions. From SEM it was showed an asymmetric morphology, consisting of skin film and a porous layer for all membranes. The content of polymer solution, presence of clay and the use of successive exchanges of non-solvent cause changes in the morphology of the membranes and in the pore formation. From wetting test and mercury porosimetry it was observed that the presence of clay changes the wetting and significantly reduced the average pore diameter of the membranes.

Keywords: polyamide 6, bentonite clay, nanocomposite, membranes, phase inversion

PUBLICAÇÕES

LEITE, A. D. LEITE; MEDEIROS, K. M.; ARAUJO, E. M.; MAIA, L. F.; LIRA, H.L. Membranes from nylon6/regional bentonite clay nanocomposites. **Materials Science Forum**, v. 660, p. 784-787, 2010.

LEITE, A. M. D.; MEDEIROS, V. N.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L.; PESSAN, L. A. Effect of polymer content in the membrane preparation of nanocomposites PA6. The 27th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, 2011, Marrakech.

LEITE, A. M. D.; MEDEIROS, V. N.; ARAUJO, E.M.; LIRA, H.L. Estudo Comparativo das Propriedades Térmicas de Membranas Obtidas a partir de Nanocompósitos de PA6 e PA66/Argila Nacional. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2010, São Pedro - São Paulo.

LEITE, A. M. D.; ARAUJO, E. M.; PAZ, R. A.; MEDEIROS, V. N.; LIRA, H. L. Comparative Study of Membranes Obtained from PA6 and PA66/National Clay Nanocomposites. In: Abbass Hashim. (Org.). *Advances in Nanocomposite Technology*. Rijeka, Croatia: InTech, 2011, v., p. 115-130.

ARAUJO, E.M.; LEITE, A.M.D.; PAZ, R.A.; MEDEIROS, V.N.; MELO, T.J.A.; LIRA, H.L. Polyamide 6 Nanocomposites with Inorganic Particles Modified with Three Quaternary Ammonium Salts. **Materials**, vol 4, p. 1956-1966, 2011.

LEITE, A. M. D.; NOBREGA, K. C.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L.; PAZ, R.A.; MEDEIROS, V. N. Avaliação do tempo de exposição na obtenção de membranas de poliamida 6 via imersão-precipitação. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão – SP

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo geral.....	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Nanocompósitos	5
3.2. Poliamida 6	8
3.3. Histórico do Desenvolvimento de Membranas.....	12
3.4. Processo de Separação por Membranas.....	14
3.4.1. Classificação das membranas	17
3.4.2. Preparação de Membranas Microporosas Assimétricas	19
3.4.3. Características das Membranas.....	24
3.5. REVISÃO ESPECÍFICA SOBRE OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1. Materiais	42
4.2. Métodos	43
4.2.1. Preparação da Argila Organofílica	43
4.2.2. Preparação dos Sistemas Poliamida/Argila Bentonítica.....	44
4.2.3. Preparação das Membranas	45
4.3. Caracterização das Amostras.....	46
4.3.1. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	46
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)	47
4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
4.3.4. Termogravimetria (TG).....	47
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.3.6. Molhabilidade	48
4.3.7. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	49

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1. Caracterização das Argilas	50
5.1.1. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	50
5.1.2. Difração de Raios-X (DRX)	51
5.1.3. Termogravimetria (TG).....	52
5.2. Caracterização da PA6 e dos Nanocompósitos.....	54
5.2.1. Difração de Raios-X (DRX)	54
5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	55
5.2.3. Termogravimetria (TG).....	59
5.3. Caracterizações das Membranas	60
5.3.1. Difração de Raios-X (DRX)	60
5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	62
5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
5.3.3.1. Variação do tempo de exposição	66
5.3.3.2. Teor de Polímero.....	69
5.3.3.3. Secagem pela Troca Sucessiva de Não- Solvente	76
5.3.4. Molhabilidade	82
5.3.5. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	85
6. CONCLUSÕES	91
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	93
8. REFERÊNCIAS.....	94
APÊNDICE A.....	106
APÊNDICE B.....	111
APÊNDICE C	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura 2:1 dos filossilicatos.....	6
Figura 2: Representação esquemática dos tipos de nanocompósitos. (a) intercalada e (b) esfoliada.....	8
Figura 3: Representação esquemática da polimerização da poliamida 6 pela abertura do anel.....	9
Figura 4: Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	14
Figura 5: Representação esquemática do fluxo no processo de separação por membranas.....	15
Figura 6: Representação esquemática das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas poliméricas: (a) composta de pele densa; (b) integral de pele densa; (c) porosa e (d) densa.....	19
Figura 7: Representação esquemática do processo de precipitação por imersão: P, polímero; S, solvente, NS, não solvente.....	21
Figura 8: Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente.....	22
Figura 9: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Cetremide.....	42
Figura 10: Estrutura molecular do ácido fórmico.....	43
Figura 11: Fluxograma da preparação e obtenção da argila organofílica.....	44
Figura 12: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos de poliamida 6/argila.....	44
Figura 13: Fluxograma de obtenção das membranas.....	46
Figura 14: Representação da medida do ângulo de contato, formado entre a gota e a superfície.....	48
Figura 15: Difractogramas das argilas sem tratamento (MMT) e tratada (OMMT).	52
Figura 16: Curvas TG e DTG para a argila sem tratamento (MMT).	53
Figura 17: Curvas TG e DTG para a argila tratada (OMMT).	53
Figura 18: Difractogramas de DRX das argilas MMT, OMMT, PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila: (a) 3% e (b) 5%.	55
Figura 19: Curvas DSC para a PA 6 pura e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila: 3 e 5%. Em: (a) aquecimento e (b) resfriamento ..	56

Figura 20: Curvas TG e DTG para a PA 6 e seus nanocompósitos com teores de argila: (a) 3% e (b) 5%.....	60
Figura 21: Difratoogramas de raios-X das membranas de PA 6 pura e das membranas obtidas a partir de seus nanocompósitos com dois teores de argila, 3 e 5%.	62
Figura 22: Curvas DSC para as membranas obtidas de PA 6 pura e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila: 3 e 5%. Em (a) aquecimento e (b) resfriamento.	64
Figura 23: Fotomicrografia da superfície de topo (a) e da seção transversal (b) da membrana de PA 6 com tempo de exposição nulo.	67
Figura 24: Fotomicrografia da superfície de topo (a) e da seção transversal (b) da membrana de PA 6 com tempo de 60s.	68
Figura 25: Fotomicrografia da superfície de topo (a) e da seção transversal (b) da membrana de PA 6 com tempo de 120s.	68
Figura 26: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 pura com diferentes teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.	70
Figura 27: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 + MMT 3% com teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.....	73
Figura 28: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 + OMMT 3% com teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.....	74
Figura 29: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 + MMT 5% com teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.....	75
Figura 30: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 + OMMT 5% com teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.....	76
Figura 31: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.	77

Figura 32: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 + MMT 3% obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.	78
Figura 33: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 + OMMT 3% obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.	79
Figura 34: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 + MMT 5% obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.	79
Figura 35: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 + OMMT 5% obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.	80
Figura 36: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6-ST e (b) membrana de PA 6-CT.	86
Figura 37: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6 + MMT 3%-ST e (b) membrana de PA 6 + MMT 3%-CT.	87
Figura 38: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6 +OMMT 3%-ST e (b) membrana de PA 6 + OMMT 3%-CT.	88
Figura 39: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6 + MMT 5%-ST e (b) membrana de PA 6 + MMT 5%-CT.	89
Figura 40: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6 + OMMT 5%-ST e (b) membrana de PA 6 + OMMT 5%-CT.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) obtida por meio da técnica de Fluorescência de raios-X.	51
Tabela 2: Parâmetros de fusão e cristalinidade da poliamida 6 e de seus nanocompósitos com dois diferentes teores de argila (3 e 5%) obtidos por DSC	57
Tabela 3: Parâmetros cristalinos obtidos por DRX da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.....	58
Tabela 4: Parâmetros de fusão e cristalização das membranas obtidas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com dois diferentes teores (3 e 5%) de argila durante aquecimento e resfriamento.	65
Tabela 5: Parâmetro cristalino obtido por DRX das membranas produzidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.....	66
Tabela 6: Espessuras total e da pele filtrante para as membranas de PA 6 com os diferentes tempo de exposição.....	81
Tabela 7: Espessura total e da pele filtrante para as membranas obtidas com os dois teores de polímero, 20 e 22%.	81
Tabela 8: Espessura total e da pele filtrante para as membranas obtidas partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.	82
Tabela 9: Molhabilidade para água destilada e óleo das membranas que não passaram pela troca sucessiva de não solvente.....	84
Tabela 10: Molhabilidade para água destilada e óleo das membranas que passaram pela troca sucessiva de não solvente.....	84

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ΔH_c – Entalpia de Cristalização
 ΔH_F – Entalpia de Fusão
 ΔH_{F100} – Entalpia de Fusão da Poliamida 6, 100% Cristalina
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
BUN – Bentonit União Nordeste
CCT – Centro de Ciências e Tecnologia
CT – membranas secas pela troca sucessiva de não solvente
CTC – Capacidade de Troca de Cátions
CTGAS – Centro de Tecnologia do Gás
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX – Difração de Raios-X
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva
FRX – Fluorescência de Raios-X
FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HDT – Temperatura de Deflexão Térmica
IV – Índice de Viscosidade
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MMT – Argila Sem Tratamento
NF – Nanofiltração
NS – Não solvente
OI – Osmose Inversa
OMMT – Argila tratada
P – Polímero
PA 6 – Poliamida 6
Q - Quartzo
rpm – rotações por minuto
S – Solvente
ST – membranas secas em temperatura ambiente
 T_c – Temperatura de Cristalização
TG – Análise Termogravimétrica

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

T_m – Temperatura de Fusão Cristalina

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

X_c – Grau de cristalinidade

1. INTRODUÇÃO

A partir do início da década de 1970 em adição aos processos de separação convencionais, tais como: destilação, filtração, absorção, centrifugação, extração por solvente, cristalização entre outros que eram tidos como clássicos, surge então, uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva (Habert et al., 2006).

De modo geral, uma membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que seletivamente transfere massa entre elas, onde essa separação pode ocorrer total ou parcial (Mulder, 1997). Desta forma podem ser utilizadas em diversos tipos de separação, constituindo uma classe de processos inovadora com algumas vantagens sobre os processos clássicos de separação, dentre estas podem ser citadas o baixo consumo de energia, uma maior flexibilidade de operação e melhor qualidade no produto final, dentre outras vantagens.

Atualmente, as membranas poliméricas são amplamente utilizadas na indústria. Alguns exemplos de aplicações industriais: são separação de gases, filtração, ultrafiltração e osmose inversa. O controle da morfologia da membrana é muito importante na configuração e desempenho apropriado para uma aplicação específica. Existe uma série de técnicas de preparação de filmes poliméricos porosos para uso em membranas, como a sinterização, estiramento, gravação (“track-etching”), inversão de fases (Wang et al., 2008), além de outros.

A adição de nanopartículas inorgânicas em materiais poliméricos melhora as propriedades de filtração das membranas atraindo grande atenção para o desenvolvimento da ciência e tecnologia de membranas. Alguns autores (Yang et al., 2007, Uragami et al, 2005, Nagarale et al, 2005, Ya-nan et al, 2008) indicaram que adições apropriadas de nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica pode eliminar a formação e o crescimento de macrovazios, aumentando o número de pequenos poros, melhorando assim a porosidade, hidrofobicidade e permeabilidade com retenção quase inalterada, e

melhoramento das propriedades mecânicas e estabilidade térmica e performance anti incrustações.

Desde 1960 quando a primeira membrana comercial através do método de inversão de fases foi obtida, marcos significativos no desenvolvimento de tecnologias de separação por membranas têm sido alcançados pela comunidade científica e também de modo comercial. Após isso, importantes processos de separação por membranas, como osmose inversa, microfiltração, ultrafiltração e separação de gás, foram estabelecidos em larga escala.

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

Para sintetizar uma membrana com alta produtividade, esta tem que possuir uma pele extremamente fina apresentando uma estreita distribuição de tamanho de poros, para que seja possível combinar seletividade elevada e baixa resistência a transporte através da membrana e deve ser suportada por uma camada porosa que não ofereça resistência significativa ao transporte, ter resistência química e mecânica no meio ao qual são submetidas e para que seja competitiva no mercado, deve possuir baixo custo de produção. O grande desafio dos pesquisadores é produzir membranas com esse tipo de morfologia e isenta de defeitos (grandes poros), principalmente na pele (Chung et al., 1997).

Baseando-se na revisão específica sobre obtenção e aplicação de membranas foi visto que membranas com argilas ainda não foram bem exploradas na literatura e que, portanto, estudos devem ser realizados a fim de se tentar responder a influência de algumas variáveis, tais como: variação do teor de polímero, presença de argila, tempo de exposição antes da precipitação, troca sucessiva de não solventes, entre outras, na formação morfológica das membranas.

Nesse sentido, o principal objetivo deste trabalho foi o de estudar a formação de membranas assimétricas através da técnica de precipitação por

imersão a partir de nanocompósitos de poliamida 6 com argila bentonítica sem tratamento e tratada organicamente. As variáveis de síntese: o tempo de exposição das membranas, o teor de polímero na solução, a secagem por troca sucessiva de solventes e o banho de precipitação, e foi avaliada a morfologia das membranas obtidas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver membranas assimétricas por meio da técnica de inversão de fases a partir de nanocompósitos de poliamida 6 com argila bentonítica sem tratamento e tratada organicamente.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Tratar a argila organicamente com sal quaternário de amônio para torná-la organofílica e, portanto, hidrofóbica, sem afinidade com água, apresentando a capacidade de inchamento em meio orgânico e permitindo assim a incorporação de cadeias poliméricas;
- ✓ Produzir nanocompósitos de poliamida 6 com 3 e 5% em massa de argila sem tratamento e tratada organicamente pelo método de intercalação por fusão;
- ✓ Preparar e avaliar as morfologias obtidas das membranas planas pela técnica de inversão de fases por precipitação por imersão a partir de algumas condições de síntese (teor de polímero, tempo de exposição do filme antes da precipitação e secagem por troca sucessiva de não solventes).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde partículas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica (Wang et al., 2001; Araújo et al., 2004). Os nanocompósitos polímero/silicato em camadas são comparados aos compósitos poliméricos convencionais, pois eles também usam cargas para melhorar as propriedades dos polímeros (Wang et al., 2001).

Na obtenção de compósitos poliméricos são utilizadas cargas sintéticas ou naturais na forma de partículas ou fibras para melhoria de propriedades ou simplesmente para reduzir custos. Entretanto, embora a carga convencional ou reforço de materiais poliméricos sejam muito usados, frequentemente a adição dessas cargas pode trazer desvantagens, tais como: aumento de peso, fragilidade e opacidade (Dubois, 2000, Fischer, 2003).

A obtenção de nanocompósitos baseado em silicatos em camadas é bastante desafiadora, pois obter nanocompósitos com elevado grau de dispersão de argila é bastante dificultada por diversos fatores que influenciam a formação dos nanocompósitos no estado fundido, tais como: tratamento superficial da argila, características do polímero base, condições de processamento e o uso de compatibilizantes, que é um campo de atuação com previsões de crescimento. Uma modificação orgânica nos silicatos em camadas é necessária para permitir a intercalação/esfoliação e, além disso, o uso de compatibilizantes pode ser aplicado para melhorar ainda mais essa interação. (Dubois, 2000, Ray & Okamoto, 2003, Pavlidou, 2008, Pfaendner, 2010).

As nanocargas mais frequentes são de origem de fontes naturais como a montmorilonita. Em contraste com argilas minerais sintéticas, contém íons metálicos e outros contaminantes que influenciam negativamente na estabilidade termo-oxidativa (Pfaendner, 2010).

A modificação orgânica da argila é usualmente feita pela troca de cátion com aminas de cadeia longa ou sais quaternários de amônio. Porém, em temperaturas de processamento (extrusão, moldagem por injeção) exigido para a maioria dos polímeros, a estabilidade térmica do sal de amônio é limitada para as temperaturas de processamento dos polímeros (Pfaendner, 2010).

Os híbridos de silicatos em camadas com polímeros possuem propriedades únicas que podem ser atribuídas ao tamanho nanométrico e alta área superficial da carga utilizada. São observadas melhorias nas propriedades físicas, como resistência a tração e módulo, HDT e redução na permeabilidade a gás, com o acréscimo de uma pequena fração de argila a um polímero. A fração de peso do elemento aditivo inorgânico esta tipicamente abaixo de 10% (Fischer, 2003).

Os silicatos em camadas usados na síntese dos nanocompósitos são naturais ou sintéticos, constituídos em camadas muito finas. O arranjo cristalino do silicato em camada 2:1 (ou filossilicato 2:1), 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, oxigênios e hidroxilas (Pavlidou et.al., 2008). Esta estrutura esta apresentada na Figura 1.

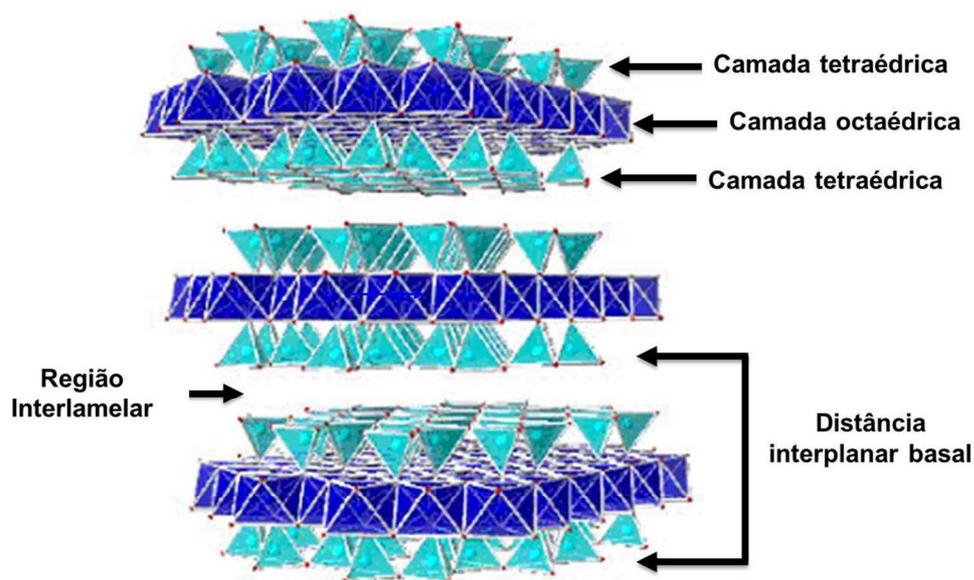


Figura 1: Estrutura 2:1 dos filossilicatos.

Fonte: Adaptado de Figueroa & Mesquita, 2011.

A montmorilonita, hectorita e saponita são os silicatos em camadas mais comumente usados na obtenção de nanocompósitos. No caso da montmorilonita a fórmula química é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ (Dubois, 2000).

A razão destes materiais receberem grande atenção como reforço para polímeros é a elevada razão de aspecto e as possibilidades de intercalação/esfoliação (Cho & Paul, 2001).

As folhas individuais de argila, com espessuras de 1nm, exibem uma perfeita estrutura cristalina. Porém, reforços menores, apresentam uma maior área superficial e conseqüentemente uma tendência em aglomerar ao invés de dispersar homogênea na matriz (Fischer, 2003).

Qualquer mistura física de um polímero e um silicato, não necessariamente forma um nanocompósito. A situação é análoga a blendas poliméricas. Em sistemas imiscíveis, a pobre atração física entre os componentes orgânicos e inorgânicos leva a propriedades mecânicas inferiores. Além disso, a aglomeração de partículas tende a produzir materiais com propriedades inferiores (Pavlidou et al., 2008).

Além dos microcompósitos tradicionais, outros dois tipos de nanocompósitos podem ser obtidos, isso dependendo do método de preparação e natureza dos componentes usados, isso inclui, a matriz polimérica, o silicato em camadas e o cátion orgânico (Ray & Bousima, 2005)

Estruturas intercaladas (Figura 2a) são formadas quando cadeias de polímero são inseridas por entre as camadas do silicato. O resultado é uma boa ordenação de estruturas multicamadas alternando com o polímero e com uma distância repetida entre eles (Dubois, 2000; Chin et al., 2001).

Por outro lado, estruturas esfoliadas ou delaminadas (Figura 2b) são obtidas quando as camadas de argila estiverem separadas umas das outras e individualmente dispersas na matriz polimérica (Dubois, 2000; Chin et al., 2001).

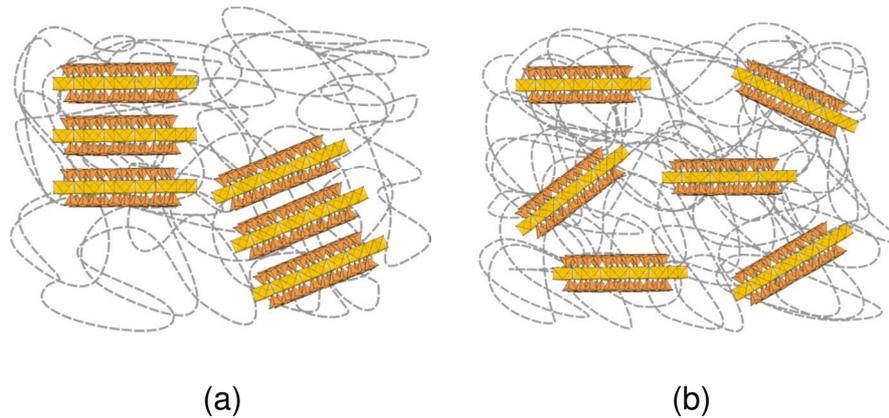


Figura 2: Representação esquemática dos tipos de nanocompósitos. (a) intercalada e (b) esfoliada.

Fonte: Adaptado de Ray & Okamoto, 2003.

Fatores que apresentam influência nas propriedades dos nanocompósitos tais como: o modificador orgânico para a argila, as propriedades da matriz polimérica, o tipo e a concentração do compatibilizante no sistema, etc. (Wang et al., 2004; Fornes et al., 2004). De acordo com Dennis et al. (2001), as condições de processamento e de mistura também afetam a esfoliação do material. Estes fatores podem determinar se o polímero apenas se intercala ou ajuda na esfoliação das camadas da argila organofílica. A mistura de argila organofílica na matriz polimérica é feita normalmente em extrusoras. No entanto, o tipo de extrusora se de rosca simples ou rosca dupla (co ou contra rotacional) e as variações dos parâmetros de processo (temperatura, tempo de residência, a taxa de cisalhamento, taxa de alimentação e configuração de rosca) são muito importantes para um bom processamento, podendo influenciar na qualidade da mistura e por conseguinte nas propriedades finais.

3.2. Poliamida 6

A poliamida 6 (PA 6) é um tipo de polímero que contém conexões do tipo amida, apresentando um tipo de cadeia carbônica, com seis átomos dispostos ao longo dela. A polimerização é feita pela abertura de anel a partir

do monômero caprolactama. Este monômero é aquecido sob condições em que o anel se abre e forma uma cadeia linear, ver Figura 3 (Fornes et.al., 2001).

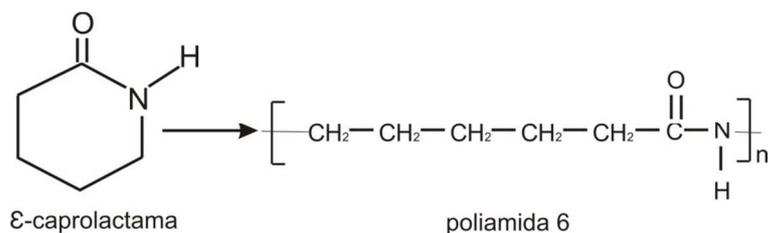


Figura 3: Representação esquemática da polimerização da poliamida 6 pela abertura do anel.

As poliamidas (PAs), comumente chamadas de nylons, são termoplásticos de engenharia. Primeiramente introduzidas em 1938, na forma de fibras, seu campo de aplicação se expandiu desde então, e hoje são encontradas na forma de filmes, fibras, estrusados, injetados, moldados e outras aplicações.

Facilidade de processamento, resistência ao desgaste e à abrasão, redução de custo e peso, são algumas das vantagens que as poliamidas oferecem nas aplicações de engenharia (Kohan, 1995).

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

A alta resistência mecânica que a poliamida possui se deve à ligação do tipo pontes de hidrogênio, formada entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio. Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas (Canevarolo, 2002).

Os solventes mais comuns para PA 6 são: ácido fórmico, ácido acético glacial, fenóis e cresóis. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna o PA 6

um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos (Araújo, 2001).

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

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

A poliamida 6 pode ser encontrada na natureza, como as lãs ou a seda, e também ser sintéticas, como o nylon ou o Kevlar. Atualmente, é classificada dentro de uma família de polímeros denominados poliamídicos, e sua produção é feita a partir de quatro elementos básicos (carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio) extraídos do petróleo (ou gás natural), do benzeno, do ar e da água. Tais elementos são combinados por processos químicos especiais, dando origem a compostos conhecidos como ácido adípico, hexametileno diamina, caprolactama e outros compostos, que por sua vez, sofrem reações químicas, de forma a constituírem as macromoléculas que formam a poliamida (Kohan, 1995).

De acordo com a literatura, a poliamida 6 exibe duas formas cristalinas monoclinicas dominantes de cristal denominadas α e γ . A formação destas

duas formas depende principalmente da história térmica, das condições de processamento, esforços mecânicos, condições de cristalização ou adição de cargas específicas (Canevarolo, 2002).

A poliamida 6 pode cristalizar em estruturas de diferentes graus de ordenamento, densidades e perfeição cristalina, dependendo de condições como taxa de resfriamento, presença de agentes nucleantes, plastificantes, deformação e outros fatores. As estruturas α ou γ podem ser formadas a partir do resfriamento rápido a partir da massa fundida, dependendo da taxa de resfriamento. A fase γ é tida como metaestável (Pesetskii et al., 2005). As formas cristalinas principais encontradas na poliamida 6 são: monoclinica α , com picos principais em $2\theta=21^\circ$ e $2\theta=24^\circ$, e monoclinica ou pseudo-hexagonal γ , com picos na faixa de, $2\theta=22^\circ$ a 23° . A principal diferença entre as duas formas é o empacotamento da estrutura, sendo a forma γ menos densa, tendo uma maior distância entre os grupamentos amida onde as ligações de hidrogênio são formadas. Assim, a ductilidade da fase γ é maior que a da fase α , e isto se relaciona à maior resistência ao cisalhamento apresentado pela estrutura α , com maiores interações entre cadeias (Konishi et al., 2004, Masayoshi et al., 1998).

Os polímeros termoplásticos altamente cristalinos apresentam solubilidade somente em temperaturas próximas a sua temperatura de fusão. A solubilização de um polímero é um processo lento que ocorre em dois estágios: 1) O intumescimento do material sólido, através da difusão do solvente para a massa polimérica, formando um gel e 2) a formação da solução verdadeira. Para que ocorra a solubilização de um soluto em um solvente, a variação de energia livre deve ser negativa em $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Quando pequenas moléculas são misturadas ao solvente ocorre um elevado aumento na entropia, favorecendo a miscibilidade, contudo quando moléculas de massa molar elevada são misturadas o valor de $T\Delta S$ raramente excede o valor de ΔH . Sendo assim, se a variação de entalpia e de entropia são positivas, como ocorre na dissolução de um polímero, para que haja dissolução é necessário que ΔH seja o menor possível. A entalpia e a entropia são afetadas pelo parâmetro de solubilidade (δ = medida de força de coesão ou da intensidade

das forças atrativas entre suas moléculas) e pela massa molar (Carvalho,2005).

Os nylons 6 e 6,6 são termoplásticos semicristalinos que apresentam alta solubilidade em ácido fórmico, mesmo em temperatura ambiente, apesar de seu alto grau de cristalinidade (Ultracki, 1989).

3.3. Histórico do Desenvolvimento de Membranas

Estudos sistemáticos dos fenômenos de membranas podem ser datados do século XVIII. Abbé Nolet utilizou a palavra osmose para descrever a permeação da água através de um diafragma em 1748. Durante o século XIX e início do século XX, não existiam membranas industriais ou comerciais, mas foram utilizadas como instrumentos de laboratório para o desenvolvimento de teorias físico-químicas (Baker, 2004).

A anisotropia foi reportada pela primeira vez em 1845, quando Matteuci e Cima notaram que o comportamento da membrana tendia a ser diferente, dependendo de qual lado se encontrava a solução de alimentação (Anadão, 2010). Em 1885, depois de muitas pesquisas com membranas, Fick publicou as leis da difusão, que ainda são usadas atualmente na descrição da difusão em membranas. Membranas resultantes da dissolução do polímero em solvente adequado, tais como álcool etílico e o ácido acético, eram dispostas em uma placa de vidro, permitindo a evaporação do solvente. Dois anos depois, Traube também preparou membranas artificiais (Anadão, 2010).

As membranas preparadas por Traube foram utilizadas por Van'tHoff em 1887 para desenvolver seu limite, explicando assim o comportamento de soluções diluídas ideal. Na mesma época, o conceito e perfeição seletiva de uma membrana semipermeável foram utilizados por Maxwell e outros para o desenvolvimento da teoria cinética dos gases (Baker, 2004).

Em 1907, Bechhold desenvolveu uma técnica para preparar membranas de nitrocelulose com porosidade graduada, que foi testada através do teste da bolha. Outros trabalhos foram feitos aperfeiçoando a técnica e por volta de 1930 as primeiras membranas microporosas já estavam disponíveis

comercialmente. Durante os próximos 20 anos, a tecnologia de membranas foi sendo ampliada a outros polímeros, especialmente o acetato de celulose. Membranas encontraram sua primeira grande aplicação no final da II Guerra Mundial, na análise da água que servia a grandes comunidades na Alemanha e em outros lugares da Europa, já que havia sido cortado o abastecimento de água potável (Baker, 2004).

Os processos de separação por membranas começaram, realmente, a deixar de ser uma curiosidade científica e de laboratório no final da década de 50. Na década de 60, Loeb e Sourirajan citados por Matsuyama et al. (1997) apresentaram uma técnica para o preparo de membranas assimétricas, sendo mais tarde denominada técnica de inversão de fase por imersão-coagulação, que aumentou muito a permeabilidade à água e manteve elevada a retenção de sais pela diminuição da espessura da “pele” filtrante. A partir daí, os processos de separação com membranas deixaram de ser apenas uma técnica de laboratório e passaram a ser utilizados em escala industrial.

Posteriormente, descobriu-se que o principal motivo para o sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era a sua morfologia especial e singular. Estas membranas apresentavam poros gradualmente maiores em sua seção transversal. A região superior, chamada de “pele” filtrante, que não apresentava poros ou possuía poros muito pequenos ($< 0,05 \mu\text{m}$), era a responsável pela seletividade da membrana. A região abaixo da “pele” apresentava poros progressivamente maiores e tinha como função principal fornecer resistência mecânica à “pele” filtrante e pouca resistência ao fluxo de solvente. Membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas (Habert et al., 2006).

Atualmente, as membranas mais utilizadas mundialmente são as chamadas de segunda geração, produzidas a partir de polímeros sintéticos como: poliamida, polissulfona, poliacrilonitrila, policarbonato, polieterimida, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros. Essas membranas apresentam não só melhor resistência química como também resistência térmica. Possuem também boa resistência a compostos clorados, apesar de apresentarem baixa resistência à compactação mecânica e, ainda, estas membranas podem ser

utilizadas com solventes não-aquosos (Basseti, 2002).

Hoje em dia, uma grande atenção vem sendo dada a síntese de membranas, pois se estas forem otimizadas terão propriedades de separação melhores do que as dos processos convencionais de separação.

3.4. Processo de Separação por Membranas

Conceitualmente, membranas são consideradas películas poliméricas ou inorgânicas que funcionam como uma barreira semipermeável para uma filtração em escala molecular, separando duas fases e restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos) presentes na solução (Hamza et al., 1997). Um processo de separação é apresentado esquematicamente na Figura 4.

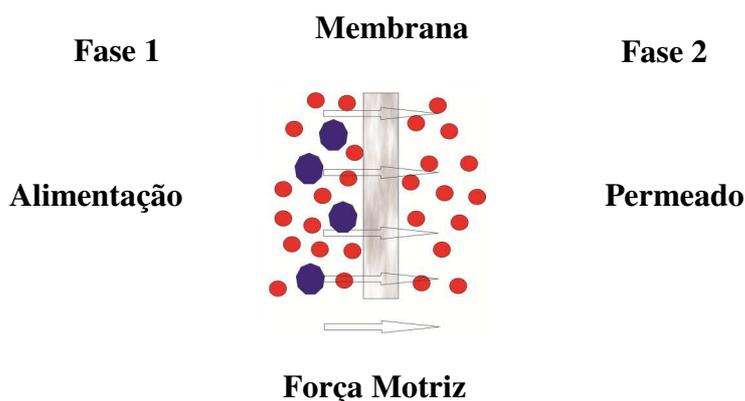


Figura 4: Representação esquemática do processo de separação por membranas.

(Fonte: Adaptado de Bulte, 1994).

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

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

Segundo Teixeira (2001), o processo de separação por membranas é caracterizado pelo fato da corrente de alimentação ser dividida em duas correntes, a de concentrado e a de permeado, o que implica que a corrente de concentrado ou a de permeado será o resultado da separação. As partículas e os solutos retidos na superfície da membrana são continuamente removidos no concentrado que flui através da membrana como permeado (Figura 5).

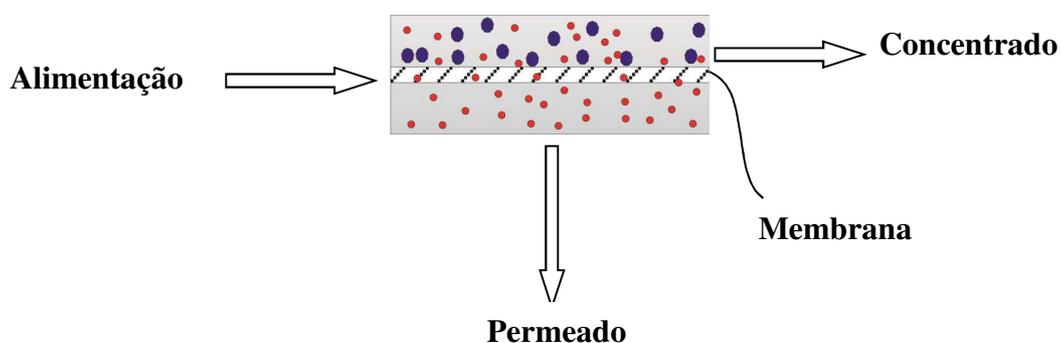


Figura 5: Representação esquemática do fluxo no processo de separação por membranas.

(Fonte: Adaptado de Mulder, 1997).

Membranas poliméricas foram desenvolvidas para uma variedade de aplicações industriais. Exemplos dessas aplicações são a microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e separação de gás. Cada aplicação impõe exigências específicas no que diz respeito ao tipo de material da membrana e estrutura. Para membranas de microfiltração e ultrafiltração, a porosidade e a distribuição do tamanho de poros, classificam a membrana e a eficiência da filtração. Para a separação de gás, a seletividade e a permeabilidade do material da membrana determinam a eficiência da separação (Witte et.al., 1996).

Os processos de separação com membranas, embora recentes, têm

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

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

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

As membranas de poliamida oferecem a vantagem de ser um material hidrofílico: membranas deste polímero não necessitam de agentes de molhamento. Uma desvantagem das membranas de poliamida, é que esse polímero não pode ser esterilizado a vapor devido à higroscopicidade da matriz polimérica, podendo assim ocorrer um inchamento e conseqüentemente uma

diminuição dos poros. As membranas de poliamida são usadas em aplicações de microfiltrações e em osmose inversa (Bulte, 1994, Cheng et al., 2006).

3.4.1. Classificação das membranas

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

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

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

As membranas 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 (Petrus et al., 1998).

Dependendo das características do sistema, como a natureza do polímero, do solvente e não-solvente, da presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação, pode-se controlar o processo, obtendo-se diferentes tipos de morfologia. Desta forma é possível se obter membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações nos processos de separação (Petrus et al., 1998).

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

As membranas sólidas sintéticas podem ser ainda assimétricas e simétricas. As simétricas apresentam uma espessura entre 10 a 200 μm e podem ser porosas ou não porosas. As membranas assimétricas propiciaram o desenvolvimento das aplicações industriais das membranas. Estas são constituídas por uma camada densa homogênea, muito fina (camada ativa ou "pele"), cuja espessura pode variar entre 0,1 a 0,5 μm , suportada por uma camada porosa com uma espessura entre 50 e 150 μm (Mulder, 1997). Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes estruturas. De um modo geral as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução problema é que vão definir tratar-se de uma membrana porosa ou densa. A Figura 6 apresenta as morfologias mais comuns observadas em membranas comerciais. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ($\approx 1\mu\text{m}$), mais fechada (com poros ou não), chamada de "pele", suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta (Habert et al., 2006).

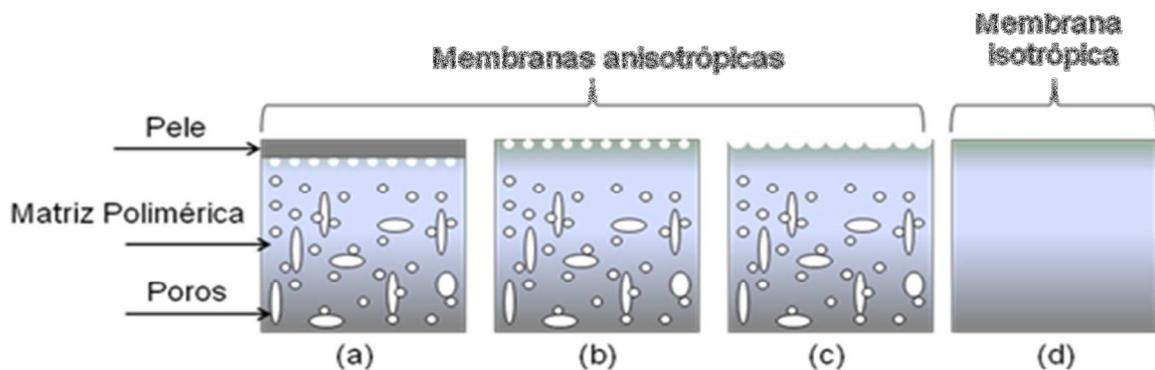


Figura 6: Representação esquemática das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas poliméricas: (a) composta de pele densa; (b) integral de pele densa; (c) porosa e (d) densa.

(Fonte: Adaptado de Bertoldo, 2005)

3.4.2. Preparação de Membranas Microporosas Assimétricas

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

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de membranas sintéticas surgiram como uma tentativa de reprodução das membranas naturais (por exemplo, as membranas celulares), que possuem características únicas de

seletividade e permeabilidade. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são alguns dos fatores que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação (Habert et al., 2006).

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

O processo de inversão de fase caracteriza-se pela desestabilização de uma solução polimérica, que foi obtida através de um estado de supersaturação, promovida por alterações de natureza química, composição, temperatura ou pressão. A solução torna-se instável ou metaestável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas de composições diferentes. Durante o preparo da solução para obtenção das membranas, a fase rica formará a estrutura da matriz polimérica e a outra fase, que é pobre de polímero, dá origem aos poros (Baker, 2004, Peinemann et al., 1998). Com o prosseguimento do processo de separação de fases, o aumento da concentração de polímero na fase rica irá aumentar significativamente a sua viscosidade, dificultando a transferência de massa no sistema. Frequentemente, esses efeitos viscosos podem impedir que o equilíbrio termodinâmico entre as fases seja alcançado, levando à solidificação da estrutura e formação da membrana. Esse processo de solidificação está ligado a fenômenos como cristalização, gelificação e/ou vitrificação, e depende da natureza físico-química do sistema polímero/solvente (Baker, 2004).

A formação de membranas por imersão-precipitação tem sido bastante estudada. Porém, essa técnica torna-se mais complicada pelo fato de haver pelo menos três componentes (polímero, solvente e não solvente) envolvidos, conforme Figura 7. O filme polimérico é imerso em um banho composto de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura de solvente e não-solvente, que devem ser completamente miscíveis entre si. Esse banho também é conhecido como banho de coagulação. Ocorre a difusão do solvente (S) do

filme polimérico (P) para o banho de coagulação, e do não solvente (NS) do banho para o filme polimérico até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana (Thomas et al.,2002).

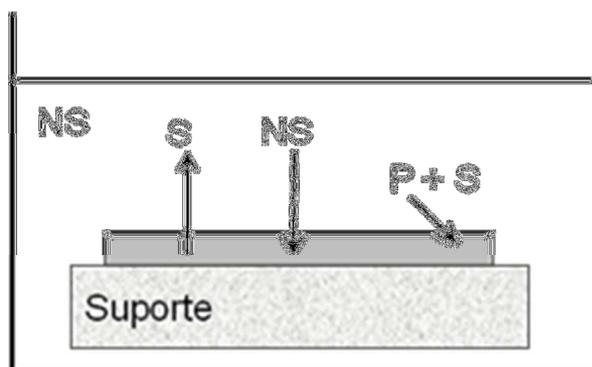


Figura 7: Representação esquemática do processo de precipitação por imersão: P, polímero; S, solvente, NS, não solvente.

(Fonte: Adaptado de Witte et.al., 1996)

A técnica de precipitação em banho de não-solvente (Figura 8) para o polímero é muito utilizada no preparo de membranas poliméricas assimétricas com bom desempenho e nela existem vários parâmetros de avaliação (Altinkaya et al., 2005). Esse processo permite a obtenção de membranas com uma grande diversidade de morfologia e uma gama de aplicação (Baker, 2004).

No processo de inversão de fases, as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada (Habert et al., 2006). As membranas preparadas por este método, de modo geral, apresentam uma distribuição de poros esféricos e poros maiores em determinadas partes da membrana (Tanaka, 1995).



Figura 8: Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não-solvente.

(Fonte: Adaptado de Habert et al, 2006).

Para o preparo de membranas planas, este método de precipitação por imersão apresenta seis etapas:

- preparação da solução polimérica;
- espalhamento de um fino filme de solução sobre um suporte adequado;
- exposição do filme formado ao ar ambiente (etapa opcional);
- imersão do filme polimérico em um banho de precipitação de não solvente;
- remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada;
- secagem da membrana obtida.

Na etapa de confecção do filme polimérico, a solução é colocada sobre um suporte apropriado e processada por meio de uma faca de espalhamento. Em escala laboratorial, placas de vidro, metálicas ou plásticas podem ser usadas como suporte. Já na escala industrial, utiliza-se papel “non woven” como material base para o filme e as membranas produzidas são comercializadas aderidas ao mesmo (Carvalho, 2005).

Depois de espalhado, o filme polimérico pode ser exposto ao ar ambiente por determinado período de tempo. Embora tal exposição seja dispensável, dependendo da volatilidade do solvente empregado, essa etapa preliminar pode ser considerada como fator decisivo para a obtenção da pele. Quando solvente volátil é utilizado, a evaporação preferencial do mesmo durante a exposição ao ambiente promovendo um aumento na concentração de polímero nas camadas superficiais, ocasionando, por consequência, uma

distribuição assimétrica de polímero ao longo do filme. Neste caso, o tempo de exposição é controlado em função da densidade da pele que se deseja obter. Por outro lado, o efeito da absorção de água do ar ambiente é predominante quando se utiliza um solvente com baixa volatilidade. Essa absorção aproxima as camadas superficiais da separação de fases líquido-líquido, o que pode promover a obtenção de peles porosas (Li et.al, 1994).

Na etapa seguinte, o filme polimérico é imerso em um banho de precipitação constituído de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura solvente/não-solvente. Devido à diferença de potencial químico do solvente e do não-solvente entre as duas fases colocadas em contato, será estabelecido um fluxo de solvente para o banho e um fluxo de não-solvente para dentro da solução polimérica. Essa troca de componentes tem duas consequências imediatas: a interface entre o filme e o banho é móvel e a composição do filme é uma função do tempo e da posição.

Normalmente, o fluxo de solvente é maior do que o fluxo de não-solvente, causando um aumento gradativo da concentração de polímero na interface filme/banho e conseqüente elevação da resistência à transferência de massa. Esse aumento da concentração de polímero pode levar a condições em que os efeitos viscosos impeçam que a separação de fases líquido-líquido seja alcançada, sendo a membrana, neste caso, formada por fenômenos de solidificação como gelificação, cristalização e/ou vitrificação. Por outro lado, dependendo das condições envolvidas no transporte de massa, a presença de não-solvente no filme polimérico pode promover uma imediata separação de fases líquido-líquido, iniciada nas camadas interfaciais e propagada em direção ao suporte. A fase diluída em polímero, que dá origem aos poros, pode crescer até que o aumento da concentração de polímero leve à solidificação da fase rica, fixando a estrutura da membrana ao longo do filme espalhado (Carvalho, 2005).

Finalmente, a membrana formada é lavada com não-solvente para remoção do solvente residual, sendo seca em seguida. A água, devido ao seu baixo custo, é o não-solvente mais empregado em síntese de membranas. Entretanto, em função da sua elevada tensão superficial, durante a secagem

pode ocorrer colapso dos poros e consequente alteração da morfologia da membrana. Desta forma, recomenda-se, antes da secagem ao ambiente, uma etapa de troca de não-solventes com tensões superficiais decrescentes, como por exemplo, para etanol e n-hexano (Li, 1994).

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, o potencial químico e 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, são 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 (Pereira et al., 2001).

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

3.4.3. Características das Membranas

Além de serem influenciados pelas propriedades intrínsecas do polímero (interação com os permeantes, características hidrofílica ou hidrofóbica, e resistência térmica, química e mecânica), os melhores valores de permeabilidade e de seletividade que podem ser obtidos são determinados também pelo processo de formação das membranas.

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

a) Porosidade

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

b) Espessura

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

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

- Pele filtrante: é a camada superficial da membrana onde ocorre a maior resistência ao fluxo de massa.
- Subcamada: a resistência da subcamada vai depender de sua estrutura mais ou menos fechada e de sua espessura. Normalmente para membranas com características semelhantes, quanto maior a espessura da subcamada, maior será a resistência ao fluxo permeado.
- Suporte: para que a membrana tenha uma resistência mecânica maior,

na sua elaboração ela é depositada sobre outro material denominado suporte. Este oferece também uma resistência à filtração, mas sempre inferior à subcamada.

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

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

c) Diâmetro dos Poros

A determinação do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas, em particular membranas de micro e ultrafiltração. Não é adequado falar em um único tamanho de poros, uma vez que os poros não são idênticos e uniformes (Habert et al., 2006).

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

d) Presença de Macro vazios

Durante a formação de membranas pela técnica de imersão-precipitação ocorre normalmente o aparecimento de macroestruturas com diferentes

formatos, as quais são denominadas de macroporos ou de macrovazios. A presença de macrovazios pode afetar a resistência mecânica das membranas quando submetidas às condições de operação dos processos de OI e de NF, sendo necessária a minimização dos mesmos através das variáveis de síntese (Carvalho, 2005).

e) Permeabilidade

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

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

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

Para avaliação da permeabilidade, a água é uma substância muito importante para a realização desse estudo, pois é um material inerte e, portanto, não compromete a membrana, além de fornecer informações a respeito do caráter hidrofóbico-hidrofílico das membranas. Jonsson & Jonsson (1995) afirmam que as propriedades hidrofílicas-hidrofóbicas do material que constitui a membrana influenciam significativamente o fluxo permeado, quando se trata de soluções contendo solutos hidrofóbicos. Geralmente, as membranas poliméricas são altamente hidrofóbicas, mas muitos estudos têm sido realizados a fim de torná-las menos hidrofóbicas ou mais hidrofílicas. A

permeabilidade da membrana depende das condições operacionais, da viscosidade da solução a ser filtrada e das características geométricas da membrana, como porosidade, tortuosidade e distribuição de tamanho de poros.

3.5. REVISÃO ESPECÍFICA SOBRE OBTENÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS

Hirose et al. (1996) estudaram a relação entre as estruturas das camadas da pele da poliamida aromática reticulada da membrana de osmose inversa e seus desempenhos através das duas técnicas de análise de superfície, MEV e microscopia de força atômica. Na análise dos resultados constatou-se que as membranas obtidas apresentaram uma superfície rugosa e que obtiveram fluxos elevados com uma relação linear a essa rugosidade. Nesse caso a, irregularidade da camada superficial das membranas de poliamida aromática foi considerada eficaz para osmose inversa.

Cheng et al. (2006), sintetizaram uma membrana microporosa a partir de um nanocompósito polimérico, de poliamida 6 com mica intercalada pela técnica de imersão precipitação isotérmica em um banho de água pura. A membrana de poliamida 6 exibiu uma morfologia assimétrica com uma pele rígida chamada de subcamada celular, entretanto, não foram molháveis por água e não apropriada para aplicação em microfiltração. Em contraste, a membrana com mica presente, precipitou-se numa membrana microporosa com “pele”, caracterizando uma estrutura microporosa aberta. A análise de DSC dessas membranas indicou uma alta cristalinidade. A porosidade da membrana aumentou com a variação da quantidade de água utilizada e, este aumento de porosidade ficou evidenciado pelas medidas de fluxo realizadas com água.

Lin et al. (2003) estudaram o efeito da nucleação na morfologia de membranas porosas de poliamida 6. Este trabalho baseou-se no mecanismo de formação de membranas de poliamida 6 e de misturas compatíveis de poliamida 6/PPO (poli(óxido de fenileno)). As membranas foram obtidas por meio de uma solução de ácido fórmico/nanocompósito ou misturas, ácido fórmico e água com poliamida 6 ou nanocompósito. As membranas foram preparadas pelo método de imersão precipitação, sendo imersas rapidamente em banhos de não-solvente ou em banho de coagulação contendo água e ácido fórmico, e em seguida lavadas e secas em estufa. Foram caracterizadas

por FTIR, tamanho de partícula e análises elementares. Verificou-se que com uma baixa quantidade de PPO como fase dispersa, os resultados foram equivalentes aos da poliamida 6 pura. Quando a solução apresentava-se mais concentrada em PPO tornava-se mais difícil o início da precipitação. O fenômeno de cristalização durante a formação da membrana foi promovido pelo aumento da densidade dos grãos de PPO ou pela compatibilidade do PPO com o nylon na interface.

Song et al. (2004) caracterizaram membranas de nanocompósitos poliméricos com silicatos em camadas para utilização em células combustíveis de metanol. Para este estudo foi utilizado uma solução de Nafion[®] e uma montmorilonita Cloisite 10A. As membranas compostas de Nafion[®]/MMT foram preparadas sobre um substrato de vidro numa temperatura de 100⁰C sob vácuo. As membranas preparadas foram fervidas em peróxido de hidrogênio e lavadas com água deionizada e por último fervidas em ácido sulfúrico e lavadas várias vezes para remoção do excesso de ácido. A forte interação das cadeias poliméricas do Nafion[®] delaminou a argila, melhorando a temperatura de decomposição térmica, bem como as propriedades de tração. Além das ligações cruzadas do metanol nas membranas de nanocompósitos de Nafion[®]/MMT houve uma diminuição de 1% de argila organofílica utilizada como carga. As membranas de nanocompósitos apresentaram espessura menor quando comparadas com a membrana de Nafion[®] pura, possibilitando melhora em outras propriedades sem que fosse afetada a condutividade do próton do Nafion[®]. Uma esfoliação considerável da argila foi confirmada por DRX. A condutividade dos prótons na membrana de nanocompósitos é comparável com a membrana de Nafion[®] mesmo quando usada uma carga superior a 2% em peso de MMT. O bom equilíbrio hidrofóbico-hidrofílico foi alcançado com membranas de nanocompósitos com 1% em peso de MMT. Em consequência disso, as membranas de Nafion[®]/MMT são membranas adequadas para método de separação de metanol em altas potências e são células duráveis.

Wang et al. (2004) prepararam membranas a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila através do método de policondensação direta para

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

Shih et al (2005) prepararam membranas de poliamida 6 por imersão isotérmica utilizando ácido fórmico como solvente. Foram variadas as condições da solução e do banho. Observaram que na solução contendo uma alta concentração de não-solvente e um banho concentrado de ácido fórmico foram formadas membranas microporosas de poliamida 6 sem a pele filtrante. Foi observado que o sistema ácido fórmico/água/poliamida 6 é instável em relação à separação líquido-líquido e a cristalização, onde esses processos podem ocorrer rapidamente. Observaram uma morfologia de estrutura celular com poros mais ou menos esférico e com baixo nível de interconectividade entre eles (células fechadas), o que reduz significativamente a permeabilidade hidráulica da membrana. Verificou uma estrutura de regiões esponjosas e a predominância de *macrovoids*, a presença deste tipo de poro não é favorável na estrutura da membrana, pois diminui a resistência mecânica, especialmente em altas pressões. Já a membrana obtida que apresentou uma estrutura de poros tipo esponja favoreceu a rejeição salina o que não ocorreu nas membranas com a presença de *macrovoids*.

Espeso et al. (2006) avaliaram o efeito dos substituintes laterais da poliamida nas propriedades de permeação de membranas deste polímero. Foi utilizada uma poliamida aromática para avaliação da separação de gás por

estas membranas. Elas foram processadas a partir de filmes densos, cujas propriedades foram avaliadas com ênfase especial nas propriedades mecânicas e térmicas. Os polímeros foram sintetizados a partir de monômeros com grupos substituintes como metil, isopropil ou terc-butil. A permeabilidade dos filmes poliméricos foi investigada usando hélio, oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono e metano. As poliamidas utilizadas apresentaram maiores vantagens entre permeabilidade e seletividade em relação a outros polímeros de engenharia. O desempenho dessas membranas pode ser comparado ou até mesmo ser melhor do que as membranas clássicas e comerciais formadas por polímeros, como por exemplo, polissulfonas, poliamidas ou poliéterimida. Os resultados obtidos de permeabilidade quando comparado com outros polímeros vítreos aromáticos, foram melhores, os autores relacionaram este comportamento com a presença de grupos laterais volumosos, que mantêm a rigidez da cadeia. As poliamidas aromáticas apresentaram uma combinação favorável de permeabilidade-seletividade, confirmando assim a hipótese de que a incorporação de substituintes melhorou a permeabilidade sem que houvesse uma redução significativa na seletividade exibida pelas poliamidas convencionais.

Huang et al. (2006) prepararam membranas compostas por filmes finos de poliamida através de polimerização interfacial para separação por pervaporação. Neste estudo os filmes finos compostos de poliamida foram preparados por polimerização interfacial com o trietilenotetramine (TETA) e cloreto de trimesoyl (TMC) sobre uma superfície assimétrica de membranas de poliácridonitrila (PAN), para ser utilizado em pervaporação de misturas aquosas de álcool. A partir das análises de MEV, verificou-se que a pele ativa de poliamida era bastante densa. A poliamida estava bem dispersa nos glóbulos esféricos de TETA e TMC. A partir dos resultados experimentais, considerou-se que a membrana composta de poliamida poderia ser utilizada no processo de pervaporação.

Lin et al. (2006) prepararam membranas poliméricas microporosas de poliamida 66 por precipitação por imersão a partir de um sistema ternário, água/ácido fórmico/poliamida66. As membranas foram obtidas em um banho

de coagulação com água e em seguida foram secadas em estufa a 40°, foi também variada a solução e os banhos de coagulação, inicialmente uma solução contendo apenas solvente e polímero, depois outra contendo uma quantidade substancial de não-solvente e uma solução supersaturada, onde foi deixada em temperatura ambiente para evaporação do solvente por um longo período. As membranas obtidas foram caracterizadas por MEV em resoluções muito altas para a visualização dos nano-poros, etc. Foi feito também análises de DRX, e a cristalinidade foi calculada por deconvolução dos picos de difração. Os resultados indicaram que as membranas obtidas apresentaram morfologia cristalina em escala nanométrica. Foi visto ainda que as membranas obtidas a partir das soluções mais concentradas apresentaram um grau de cristalinidade mais elevado do que as preparadas com soluções contendo não solvente. Essas informações se confirmaram através de FTIR e DSC. As membranas apresentaram morfologia porosa, e as variações da solução e também do banho de coagulação alteraram significativamente a morfologia, algumas membranas apresentaram camada filtrante, outras não, ocorreu também a formação de superfície com aspecto dendrítico e outras com formação esferulítica. A cristalinidade das membranas ficou dentro da faixa esperada e reportada pela literatura que é de 30-45%.

Garcia et al. (2007) modificaram as propriedades de transporte de uma poliamida com a adição de nanosilicato, a montmorilonita (MMT) modificada com octadecilamina. A permeabilidade foi avaliada para o dióxido de carbono, vapor de água e oxigênio. Os filmes obtidos da poliamida pura apresentaram espessura entre 45-60 μm e dos nanocompósitos de poliamida/MMT uma espessura entre 90-110 μm . Os resultados de DRX e MET revelaram que houve uma boa dispersão da argila. Os nanocompósitos exibiram diferentes comportamentos dependendo do penetrante. Foi verificado também que as propriedades de transporte estão relacionadas com os aspectos estruturais. Para o dióxido de carbono e oxigênio puro, houve uma leve melhoria, no entanto, a propriedade de barreira foi menor para o vapor de água e oxigênio. Assim, a dispersão da argila não foi suficiente para criar um tortuoso caminho para a difusão do penetrante. Os autores observaram que embora a formação

de um tortuoso caminho seja o principal efeito da argila para a melhoria da propriedade de barreira, outros fatos podem afetar também o transporte, como uma maior solubilidade, devido a uma maior interação entre o penetrante com a argila, gerando preferencialmente a difusão. O comportamento da poliamida pura e de seus nanocompósitos em relação à permeabilidade do oxigênio com elevada umidade relativa é interessante para a produção de embalagens.

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

Leite (2008) confeccionou membranas poliméricas a partir de nanocompósitos de poliamida 6 e argila bentonítica, utilizando a técnica de imersão-precipitação. A argila foi modificada organicamente com os sais quaternários de amônio, Dodigen, Cetremide e Genamin. Por DRX foi comprovada a inserção dos sais nas camadas da argila. Foram obtidos nanocompósitos de poliamida 6 com argila sem tratamento (MMT) e com argila tratada (OMMT), onde foi utilizado um teor de 3% de argila. Os nanocompósitos obtidos foram avaliados por meio de DRX, MET, TG e DSC e, foi verificado que estes apresentaram estabilidade térmica e uma estrutura morfológica com lamelas de argila tratada esfoliada/parcialmente esfoliada/

intercalada na matriz de PA6. As membranas foram produzidas pelo método de inversão de fase, utilizando-se a técnica de imersão-precipitação. Uma morfologia assimétrica foi obtida e caracterizada por MEV, sendo constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa, onde as superfícies de topo e base apresentaram-se com poros de tamanhos e distribuição uniformes. Portanto, membranas microporosas assimétricas foram obtidas com sucesso a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila bentonítica. Foi observado ainda que a presença de água (utilizada na solução de preparação das membranas, ácido/água) e a argila alteraram a morfologia da membrana, diminuindo o tamanho dos seus poros. A permeabilidade com água foi avaliada, onde foi visto um baixo fluxo permeado e que foi reduzido de maneira significativa, devido a um provável inchamento ocorrido na matriz polimérica da membrana por esta apresentar elevada higroscopicidade, característica da poliamida.

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

Picard et al. (2008) avaliaram a importância do estado de dispersão da argila nas propriedades de transporte de água com elevada atividade utilizando filmes de nanocompósitos de poliamida 6 preparados por fusão, contendo de 0 a 13% de montmorilonita. Os nanocompósitos foram obtidos por fusão e os filmes foram produzidos numa extrusora balão com espessura de $80 \pm 5 \mu\text{m}$. Era

esperado que as argilas fossem cargas impermeáveis ao vapor de água, mas foi observado um decréscimo na solubilidade de água e no coeficiente de difusão da água, isso em função do aumento do teor de argila no filme de poliamida 6. O estado de dispersão da argila foi um parâmetro chave para o controle das propriedades de transporte de água. Mas de modo geral, a maioria das camadas inorgânicas ficou bem dispersa no polímero. As propriedades de barreira de quase todos os filmes obtidos a partir de nanocompósitos foram melhoradas em comparação com a matriz pura, permitindo a previsão de utilização em aplicações de barreira em embalagens e tanques de armazenagem.

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 μm foram avaliados quanto a permeabilidade com o gás 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 CO_2 . Para os nanocompósitos com morfologia intercalada, onde as camadas da argila formam agregados, ocorre uma maior difusão do gás CO_2 através do filme. Eles concluíram que quanto maior a dispersão da argila, maior é a barreira de gás.

Ya-nan et al. (2008) estudaram o processo de formação de uma membrana do híbrido PSF/ TiO_2 (polissulfona e dióxido de titânio), investigando a descrição completa do mecanismo de formação da membrana do híbrido orgânico-inorgânico. O efeito da introdução do nano- TiO_2 nas propriedades reológicas e termodinâmicas da solução de polissulfona foi estudado pelo teste

de viscosidade e o método de ponto de turbidez. O método de formação das membranas foi o de inversão de fases utilizando o ácido acético como solvente. Os resultados demonstraram que a adição do nano-TiO₂ teve grande influência no processo de formação da membrana, isto é, a adição de TiO₂ causou um aumento da temperatura do banho e variação da relação entre espessura e tempo de coagulação no processo de mistura da solução. Foi revelado neste estudo que o aumento da concentração de TiO₂ primeiramente aumentou a relação entre espessura e tempo de coagulação, diminuindo assim a viscosidade em função da composição. Essa relação entre a espessura e o tempo de coagulação influenciou principalmente na porosidade da membrana, onde através de microscopia eletrônica de varredura foi concluído que um maior valor da relação entre espessura e tempo de coagulação proporcionou uma membrana com estrutura mais aberta.

Alonso et al. (2009) produziram nanocompósitos de poliuretano e argila por solução e testaram na obtenção de membranas para barreira de gás. A montmorilonita natural foi modificada com vários surfactantes de alquilamônio e incorporada no poliuretano. Propriedades de permeação dos nanocompósitos foram estudadas em função da metodologia de tratamento que foram duas: sonicação da argila e simples agitação. Os resultados de DRX indicaram que a Cloisite 10A e 30A tiveram os melhores aumentos interplanares. O DRX mostrou que o ultrassom não altera a estrutura física da sílica e que também não produziu uma matriz completamente esfoliada. A montagem experimental com modelos fenomenológicos de permeabilidade, que preveem uma permeabilidade eficaz do sistema polímero/argila como função de barreira, levou a valores não reais de baixa razão de aspecto das camadas de argila. Um pré-tratamento de amostras de argilas com ultrassom ao invés de uma simples agitação levou a significativa melhora nas propriedades de barreira, sugerindo que a dispersão das partículas de argila é um fator crítico.

Javad e Singh (2009) produziram filme poroso de poliamida com nanopartículas de sílica via polimerização interfacial. Os nanocompósitos com as diferentes quantidades de nanopartículas foram incorporados no filme de poliamida disponível comercialmente. As membranas foram sintetizadas em

laboratório a partir da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) em meio ácido. As membranas de nanocompósitos apresentaram maior estabilidade térmica do que as membranas de poliamida pura. As membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram também melhores resultados de eficiência na separação e no fluxo de solução aquosa de NaCl. A membrana com maior quantidade de sílica resultou em uma membrana mais espessa e poros relativamente grandes, bem como maior porosidade. Dependendo do teor de sílica, o tamanho médio dos poros variou entre 0,34 nm a 0,74 nm, confirmando assim a alteração sofrida pela membrana de poliamida pura que apresenta os poros fixos na faixa de 0,38 nm. Sendo assim, foi possível verificar que a presença de nanopartículas de sílica modificou significativamente a estrutura da poliamida, posteriormente a estrutura dos poros e também as propriedades de separação.

Anadão et al. (2010) produziram membranas a partir de nanocompósitos de polissulfona e argila montmorilonítica sódica, método de inversão de fases. O objetivo foi estudar a adição de MMT em dois teores na preparação de membranas e avaliar a morfologia, propriedade térmica, mecânica e hidrofobicidade das membranas de nanocompósitos e comparar essas com a membrana de polissulfona pura. A difração de raios-X de baixo ângulo revelou a formação de estruturas intercaladas/parcialmente esfoliadas, o que se confirmou através de MET. Por MEV foi detectada uma boa dispersão das partículas de argila. Os ensaios de tração nas membranas mostraram que as propriedades foram melhores em comparação a polissulfona pura. A estabilidade térmica das membranas de nanocompósitos, avaliada pelo início e final das temperaturas de degradação, foi realmente aumentada. A hidrofobicidade da membrana de nanocompósitos, determinada por medidas de ângulo de contato de água, foi maior e, portanto, a adição de MMT foi útil para a produção de membranas mais hidrofóbicas.

Pacheco et al. (2010) estudaram por microscopia eletrônica de transmissão (MET) a nanoestrutura de membranas anisotrópicas compostas de poliamida comerciais de osmose inversa e nanofiltração. As membranas utilizadas foram: ESPA3 (OI) de Hydranautics (Oceanside, CA) e NF270 (NF)

da Dow FilmTec (Minneapolis, MN), ambas com suporte de polissulfona e apoiadas por uma estrutura de poliéster não tecido. A primeira técnica produziu imagens transversais dos filmes finos de poliamida isolada (sem a presença do suporte de polissulfona). Na segunda técnica chamada de "área projetada" (AP-MET), os filmes finos isolados foram colocados em uma superfície perpendicular ao feixe de elétron. As imagens resultantes capturaram a espessura, morfologia e densidade de massa de todo o filme fino. As imagens da amostra de ESPA3 revelaram que o filme fino consiste de duas regiões distintas de poliamida: (1) uma base de poliamida nodular densa que se forma na interface relativamente suave com o suporte de polissulfona, (2) uma estrutura mais aberta de poliamida solta estende para fora a partir da base nodular compreendendo a estrutura rugosa. As fotomicrografias de AP-MET retratam características, tais como a base nodular densa da poliamida de ESPA3 e a superfície de bolha característica de NF270, que não pôde ser observado nas imagens de superfície por MEV. AP-MET oferece uma maneira nova e poderosa para examinar visualmente filmes finos isolados de poliamida sem a necessidade de preparação de amostra extensa, como a incorporação de resina (MET) ou revestimentos de metal (MEV). Em conjunto, as duas novas técnicas de MET apresentadas neste estudo forneceram uma visualização abrangente de nanoestrutura da poliamida.

Singh et al. (2011) prepararam filmes finos para uso em osmose inversa com uma camada de poliamida revestindo uma membrana porosa de polissulfona. A camada de poliamida superior foi a camada ativa seletiva que foi responsável pela permeabilidade e seletividade. As membranas obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, FTIR e permeabilidade a água e sal. Os resultados de MEV revelaram a natureza assimétrica da polissulfona com poucos e pequenos poros próximos à superfície e grandes poros (macrovoids) na parte inferior da membrana. Ficou evidente por MEV que os grânulos de polissulfona próximos à superfície foram revestidos de poliamida durante a polimerização interfacial e que o filme de poliamida preenche os vazios da estrutura de polissulfona. O ensaio de FTIR mostrou a heterogeneidade em diferentes áreas da membrana. A variação de

espessura da camada de poliamida pode estar correlacionada com os variados valores de fluxos obtidos, que foram entre 34 e 82L/m².h em teste padrão de osmose com uma concentração de 2000ppm de NaCl e uma pressão de 250 psi. A camada de poliamida pode ter uma variedade de estruturas de rede e essa variação estrutural resulta principalmente na variância de rejeição do sal, que foi de 94% para 98,5%. Este resultado é coerente com o potencial zeta da superfície da membrana, que mostra um maior potencial negativo.

Xu et al. (2011) estudaram um novo processo para modificar uma membrana composta de poliamida envolvendo o tratamento na superfície da membrana de poliamida com cloro, seguido de montagem supramolecular de quitosana na superfície da membrana. Enquanto a membrana de poliamida original era carregada negativamente, a modificação da superfície levou a uma inversão de carga devido à camada de pele da quitosana resultando na membrana composta de poliamida/quitosana. A membrana de poliamida/quitosana (PA/SC) apresentou melhor desempenho do que a membrana de poliamida original. Os parâmetros envolvidos na cloração de poliamida (por exemplo, o tempo de cloração e da concentração de cloro) e montagem supramolecular de quitosana (por exemplo, concentração e tempo de deposição) na superfície da membrana foram investigados. As seguintes condições para a modificação da membrana foram utilizados: NaClO concentrado, tempo de cloração 02-05 min, e concentração de quitosana 1,000 mg/L. A membrana de PA/CS assim formado apresentou um fluxo de permeação de 57,7 L/(m²h) e uma rejeição de sal de 95,4% para uma concentração de NaCl na alimentação de 1500 mg/L de 0,8 MPa. A membrana composta PA/CS também exibiu um bom desempenho para a rejeição de sais bivalentes (99,8% para MgCl₂ e 98,5% de Na₂SO₄) na mesma concentração. Esta técnica de modificação é simples e prática, pois soluções diluídas são usadas para tratamento de superfície e unidades comerciais de membrana e que podem ser modificados em seus módulos originais.

Kong et al. (2011) relataram a síntese de membranas de nanocompósitos de poliamida/partículas inorgânicas para ultrafiltração em um suporte de polisulfona através de polimerização interfacial com três diferentes

alcoxidos metálicos (tetraisopropóxido de titânio (TTIP), bis (trietoxissilano) etano (BTESE) e feniltrietoxissilano (PhTES). As membranas de nanocompósitos apresentaram desempenho superior ao da poliamida pura. O fluxo de água e a rejeição ao sal foram avaliados nas membranas. Foi visto que a adição de maiores quantidades de alcóxido metálico, promove um aumento do tamanho dos poros e conseqüentemente um aumento no fluxo. As análises de fluxo foram feitas com os dados de permeação de soluções aquosas de cloreto de sódio e solutos orgânicos a uma pressão de 1,5 MPa e temperatura de 25°C. Os testes de permeação de cloreto de sódio em uma solução aquosa indicaram que a permeabilidade das membranas de nanocompósitos aumentou significativamente. Para a membrana obtida a partir do nanocompósito com PhTES apresentou o maior fluxo com água, aumentou cerca de 2 vezes, em relação a membrana de poliamida pura, com uma rejeição de soluto praticamente insignificante. Os resultados de MEV indicaram que a superfície das membranas de nanocompósitos foram para melhorar a estrutura da rede da membrana nanocomposta. O tamanho médio dos poros das membranas de nanocompósitos foi estimada em 0,85 nm, enquanto que para a membrana de poliamida pura era de aproximadamente 0,65 nm. Foi visto então que após método utilizado o controle da formação da membrana de nanocompósito foi eficaz quando comparados com a membrana de poliamida pura, apresentando resultados melhores de desempenho na dessalinização de água.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Argila bentonítica Brasgel PA, CTC = 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno), fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande/PB/Brasil, sob a forma de pó passada em malha #200, empregada como nanocarga. A argila sem tratamento foi denominada MMT e a modificada organicamente de OMMT.

A matriz polimérica usada foi a poliamida 6 com massa molecular de 10.500 g/mol, IV = 134 mL/g (Technyl C216) fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca.

O sal quaternário usado para modificar a argila foi o Cetremide[®] (brometo de cetiltrimetil amônio), fornecido na forma de pó e produzido pela Vetec/SP. A estrutura molecular está representada na Figura 9.

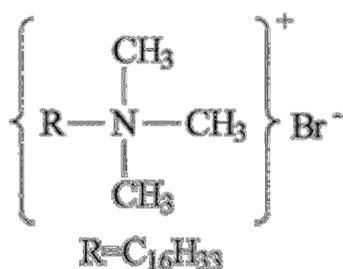


Figura 9: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Cetremide.

Para a preparação das membranas foi usado como solvente o ácido fórmico (estrutura ilustrada na Figura 10) a 99% da VETEC. Para a troca sucessivas de solventes foi utilizado o n-Hexano 95% da Mallinckrodt Chemicals e o álcool etílico absoluto da Nuclear.

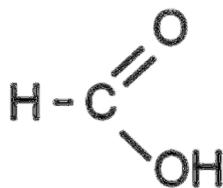


Figura 10: Estrutura molecular do ácido fórmico.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação da Argila Organofílica

A argila organofílica foi produzida a partir de reação de troca de cátions, onde predominantemente os íons de sódio da argila são trocados por íons de amônio do sal.

Segundo o método utilizado inicialmente por Diaz (1994), e seguido por Barbosa et.al. (2006), Leite (2008) e Paz (2008), a argila organofílica (OMMT) foi obtida por meio de dispersões contendo 32 g de argila Brasgel PA, uma solução contendo 10,50 g de sal quaternário de amônio Cetremide[®] (brometo de hexadeciltrimetil amônio) e 31,50 mL de água em um recipiente com 1600 mL de água destilada, aquecida a 80 °C, onde a argila e o sal foram adicionados aos poucos e sob agitação mecânica por 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 2.000 mL de água destilada, empregando-se Funil de Büchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a 60 ± 5 °C por um período de 48 horas, e foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT N^o 200 (D= 74 µm) para serem caracterizados.

Os teores de argila e de sal foram determinados baseados na CTC da argila (1:1). A Figura 11 ilustra o fluxograma da metodologia empregada para a preparação da argila organofílica.



Figura 11: Fluxograma da preparação e obtenção da argila organofílica.

4.2.2. Preparação dos Sistemas Poliamida/Argila Bentonítica

A Figura 12 apresenta o fluxograma de preparação dos nanocompósitos poliamida6/argila, onde foram preparados concentrados com as duas argilas MMT e OMMT (1:1) em misturador interno acoplado ao reômetro de torque System 90 da Haake-Büchler, operando a 240°C, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados obtidos foram granulados e adicionados à matriz polimérica, em teores nominais de 3 e 5% em massa de argila em uma extrusora de rosca dupla corrotacional Werner-Pfleiderer ZSK 30, com os seguintes parâmetros: taxa de alimentação = 5kg/h; velocidade de rosca = 200rpm; $T_{\text{fusão}} = 220^{\circ}\text{C}$ (1ª zona) e 240°C nas demais zonas de aquecimento, num total de 6 zonas.

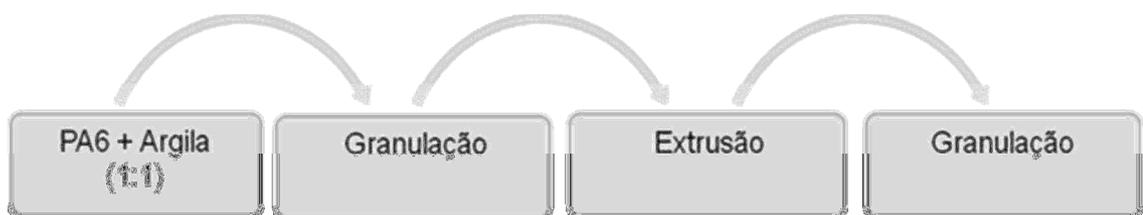


Figura 12: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos de poliamida 6/argila.

4.2.3. Preparação das Membranas

Para a preparação das membranas foi utilizado o método de inversão de fases através da técnica de imersão-precipitação, ilustrados na Figura 13.

A poliamida 6 e os nanocompósitos (secos a 80°C sob vácuo, por um período de 24 horas) foram dissolvidos numa proporção de 20:80 % em massa de polímero: ácido, sob agitação constante por um período de 24 h, para uma total dissolução do polímero. Outras proporções foram testadas: 15, 16 e 18% de polímero, nas mesmas condições acima citadas, porém não foi possível obter membranas, pois estas não precipitavam quando da imersão no não-solvente.

Após o preparo da solução, esta foi espalhada em uma placa de vidro, previamente lavada e seca. O espalhamento da solução foi feito manualmente utilizando um bastão de vidro como espaçador. Após o espalhamento, a placa de vidro contendo o filme polimérico foi rapidamente imersa em um banho de precipitação contendo água destilada. Depois de concluída a precipitação, a membrana foi removida, lavada com água destilada para retirada de solvente residual e seca de duas formas: em temperatura ambiente (ST) e pela técnica de troca sucessiva de não solventes (CT). O objetivo dessa técnica foi evitar o colapso dos poros, em função da alta tensão superficial da água ($7,28 \times 10^{-2}$ N/m). Assim, a membrana foi transferida de um banho de água para outro de álcool etílico ($2,23 \times 10^{-2}$ N/m), onde permaneceu por 2 horas. Em seguida, para um segundo banho contendo n-hexano ($1,79 \times 10^{-2}$ N/m) que apresenta menor tensão superficial, ficando imersa por 2 horas. Finalmente as membranas foram secas em atmosfera ambiente.

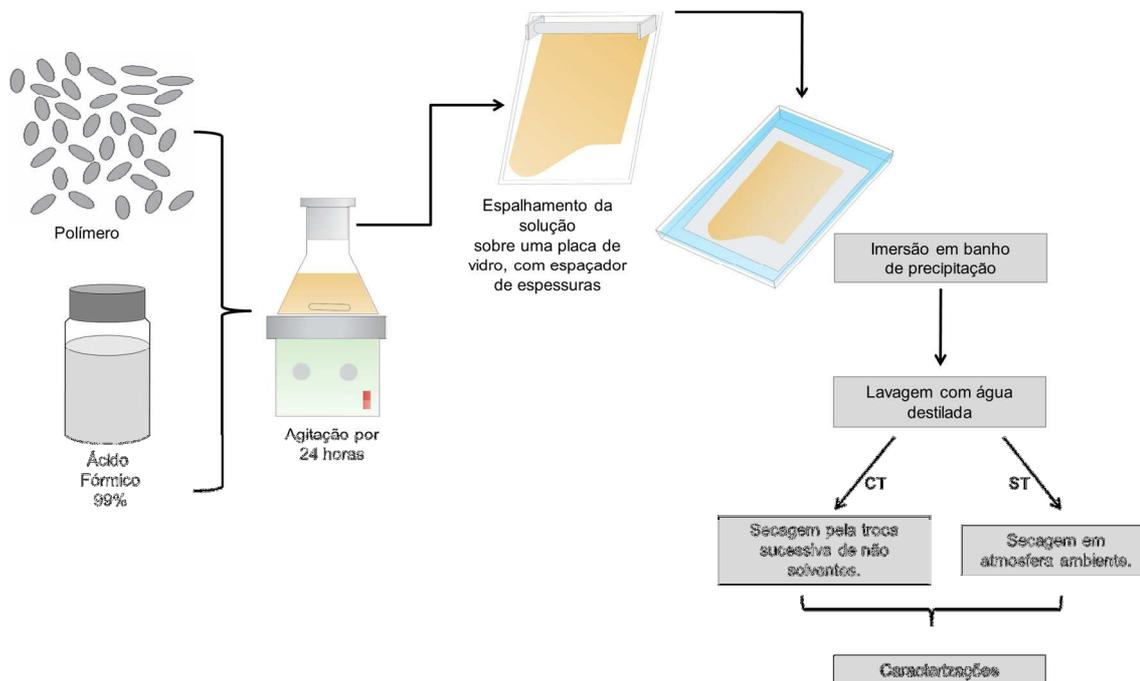


Figura 13: Fluxograma de obtenção das membranas.

Depois de preparada a solução e obtido o filme sobre a placa de vidro, este foi colocado imediatamente no banho de precipitação, a fim de minimizar a exposição (tempo de exposição nulo) e foram preparados filmes ficando estes expostos à atmosfera ambiente por 60 e 120s antes da imersão no banho de precipitação. Essas variações foram estudadas apenas para a membrana de poliamida 6 pura, com o intuito de avaliar o comportamento na formação da “pele” da membrana.

4.3. Caracterização das Amostras

4.3.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas da argila sem modificação (MMT) e da argila modificada organicamente (OMMT), foram feitas pelo método semiquantitativo, sob atmosfera de nitrogênio. O material fornecido foi quarteado e prensado em

prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro de cerca de 15 mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Foram feitas análises nas argilas sem modificação (MMT) e modificada organicamente (OMMT), nos nanocompósitos obtidos e nas membranas. A análise de DRX foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG.

Visando avaliar as alterações na superestrutura das amostras, as curvas de difração foram deconvoluídas com o auxílio do programa *Fityk*, utilizando-se ajuste Gaussiano.

4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram feitas análises nos nanocompósitos e nas membranas. Foram utilizadas em torno de 5 mg de amostra, a análise foi feita da temperatura ambiente até 300°C e resfriada com uma taxa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. A análise foi feita no equipamento, DSQ20 da TA Instruments.

4.3.4. Termogravimetria (TG)

As análises para as argilas e nanocompósitos foram realizadas em aparelho TGA 50 do CTGAS/RN, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e taxa de aquecimento 10°C/min, da temperatura ambiente a 1400°C.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, Operando-se em 15 kV. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal das membranas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa. As amostras foram recobertas com ouro (“sputtering” – Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4mA por um período de 3 minutos). A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFMG.

4.3.6. Molhabilidade

Para quantificar a molhabilidade das membranas obtidas foi utilizado o método da gota séssil. Neste método, uma gota de água e de óleo de aproximadamente 4 μL foi colocada suavemente sobre a superfície das membranas como mostra a ilustração da Figura 14, e foi registrada a imagem de 3 gotas dispostas sob as superfícies da membrana para obtenção da média dos ângulos obtidos.

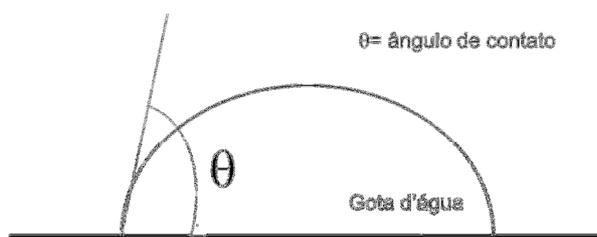


Figura 14: Representação da medida do ângulo de contato, formado entre a gota e a superfície.

O ângulo de contato entre a gota e a superfície foi medido por análise de imagem através do software Angle Calculator. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFMG.

4.3.7. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A porosidade da membrana foi determinada no porosímetro de mercúrio Altopore IV, modelo 9500 da Micromeritics, o qual possibilitou a medição de poros na faixa compreendida entre 6 – 0,005 μm , e pressão máxima de intrusão (33000 psi). A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFCG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das Argilas

5.1.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)

De acordo com a análise química semiquantitativa realizada por FRX (Tabela 1), encontra-se a composição química das argilas, sem tratamento (MMT) e da argila tratada (OMMT), em percentagem em massa de óxidos, normalizados a 100%.

Observam-se a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), compostos característicos das argilas esmectíticas, com um pequeno aumento de alumina, em percentagem, da MMT para a OMMT, isto sendo atribuído provavelmente à normalização estequiométrica, já que não se têm relatos em que o processo de organofilização consuma elementos da estrutura cristalina da argila já foi utilizada a mesma argila.

Nota-se que o teor de sódio (Na_2O) presente na argila sem tratamento não aparece na argila tratada. Isso pode ser atribuído à reação de troca do sódio com os cátion orgânico presente no sal. Para a argila tratada verifica-se a presença do bromo, evidenciando a troca catiônica. Porém, pode-se atribuir à quantidade ainda encontrada de bromo a um processo não eficiente de lavagem da argila.

Tabela 1: Composição química da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) obtida por meio da técnica de Fluorescência de raios-X.

Determinações (%)	MMT	OMMT
SiO₂	62,693	61,718
Al₂O₃	19,593	21,191
Fe₂O₃	9,314	9,882
MgO	3,180	2,914
Na₂O	1,801	-
CaO	1,617	1,004
TiO₂	0,912	1,000
K₂O	0,523	0,579
Br	-	1,067
Outros	0,368	1,122

5.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Pela análise dos difratogramas de raios-X das amostras, argila bentonítica sódica sem tratamento (MMT) e tratada (OMMT) (Figura 15), pode-se verificar a eficiência do processo de organofilização por meio do aumento da distância interplanar basal (d_{001}) das argilas tratadas em relação à argila sódica.

O difratograma da argila sem tratamento (MMT) apresenta picos característicos de bentonitas contendo materiais constituintes, como o quartzo (Q), no intervalo de 22-30°, que ocorre para todas as amostras, e também uma banda em 5-9° indicando a distância interplanar basal, d_{001} , de 12,77Å, que é característica de montmorilonitas contendo íons Na⁺ na estrutura com uma pequena hidratação (Santos, 1989).

Ao analisar os difratogramas da argila tratada com o sal Cetremide (OMMT), é possível perceber o deslocamento do pico para ângulos menores e, conseqüente expansão das camadas para 21,44Å, devido à penetração das cadeias carbônicas associadas ao sal quaternário de amônio, o que favorece a

interação eletrostática com a matriz, bem como facilita a incorporação do polímero (Esteves, et. al, 2004).

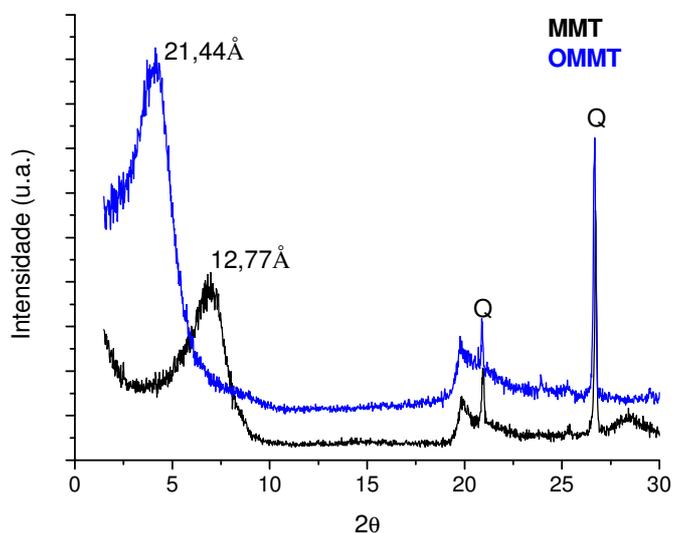


Figura 15: Difratogramas das argilas sem tratamento (MMT) e tratada (OMMT).

5.1.3. Termogravimetria (TG)

As Figuras 16 e 17 ilustram as curvas TG e suas derivadas DTG da argila sem tratamento e tratada, respectivamente. Observa-se que a argila MMT apresenta uma etapa de decomposição que ocorre na faixa de 30°C a 160°C, correspondente à perda de água adsorvida, e outra na faixa de 500°C a 650°C correspondente à deshidroxilação do argilomineral. Para a argila OMMT, ocorre uma perda de massa na faixa de 190°C a 450°C com um máximo em 250°C, correspondente à decomposição do sal quaternário de amônio e outra perda de massa na faixa de 548°C a 750°C, correspondente a deshidroxilação do argilomineral.

Segundo Andrade (2003), A decomposição térmica de argilas modificadas organicamente pode ser dividida em quatro eventos distintos: 1) evaporação de água adsorvida e produtos gasosos abaixo de 180°C; 2) evaporação de substâncias orgânicas entre 200 e 500°C; 3) desidroxilação do

alumino-silicato entre 500 e 700 °C e, 4) evaporação de produtos associados com resíduos orgânicos residuais entre 700 e 1000 °C.

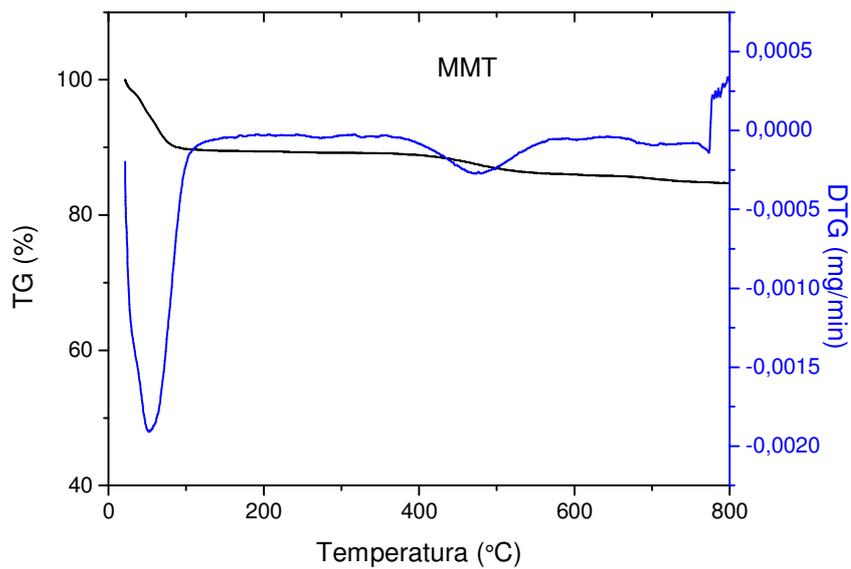


Figura 16: Curvas TG e DTG para a argila sem tratamento (MMT).

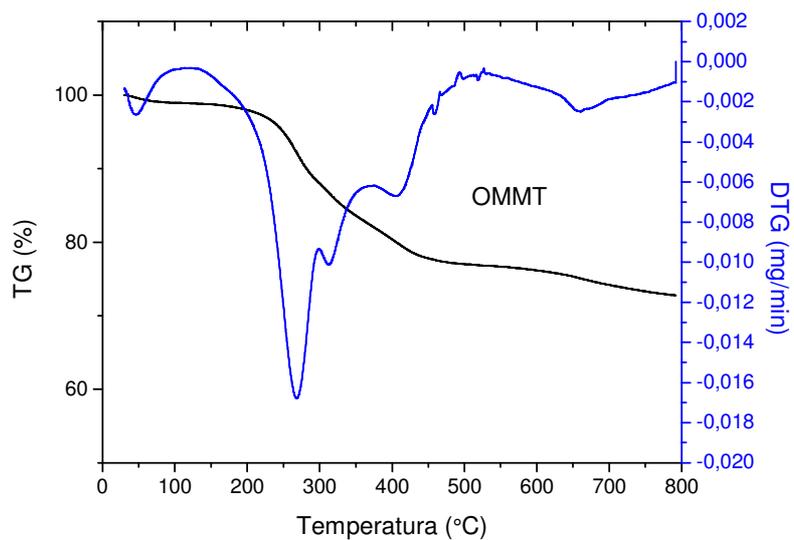


Figura 17: Curvas TG e DTG para a argila tratada (OMMT).

5.2. Caracterização da PA6 e dos Nanocompósitos

5.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 18 (a e b) apresenta os resultados de difração de raios-X para as argilas e para os nanocompósitos de poliamida 6. Os nanocompósitos foram analisados por meio de filmes feitos prensados com os grânulos obtidos na extrusora, com dois diferentes teores (3 e 5%) em massa de argila.

A poliamida 6 tem duas inflexões referentes aos planos cristalinos (200) e (002) da fase α em $2\theta = 20^\circ$ e $23,7^\circ$, respectivamente. Na literatura, também foram observados esses planos cristalinos para o mesmo polímero (Fornes & Paul, 2003, Zhao et al, 2004, Hu et al, 2004). A reflexão em $21,4^\circ$ do plano cristalino (001) é atribuída à fase γ do polímero, podendo também ocorrer na reflexão de $10,8^\circ$, coerente com as reflexões encontradas na literatura (Zhao et al, 2004, Hu et al, 2004). Neste caso, é possível observar que a fase cristalina predominante da poliamida 6 é a α . A PA 6 é um polímero semicristalino e o alargamento dos picos indica a existência de regiões amorfas. Como pode ser observada, a introdução da argila altera o formato desses picos, modificando provavelmente a cristalinidade da PA 6. De acordo com Khanna & Khun (1997), a poliamida 6 pode assumir duas formas cristalográficas, monoclinica α e monoclinica ou pseudo-hexagonal γ .

Percebe-se que os picos das argilas sem tratamento e tratada $d_{001} = 12,77 \text{ \AA}$ e $21,44 \text{ \AA}$, respectivamente, desaparecem quando estas são incorporadas à matriz de poliamida 6. É possível também observar a presença de um ombro em uma distância basal de aproximadamente $16,48 \text{ \AA}$ e $20,54 \text{ \AA}$ para o difratograma, PA 6 + MMT 3% e, PA 6 + MMT 5%, respectivamente, indicando que o sistema polímero/argila sem tratamento gera possivelmente uma estrutura intercalada. Aparentemente todos os sistemas polímero/argila tratada apresentam estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Comportamentos semelhantes foram observados por Ray & Okamoto, 2003 e Fornes et al., 2001, utilizando sistemas de poliamida 6 com argila.

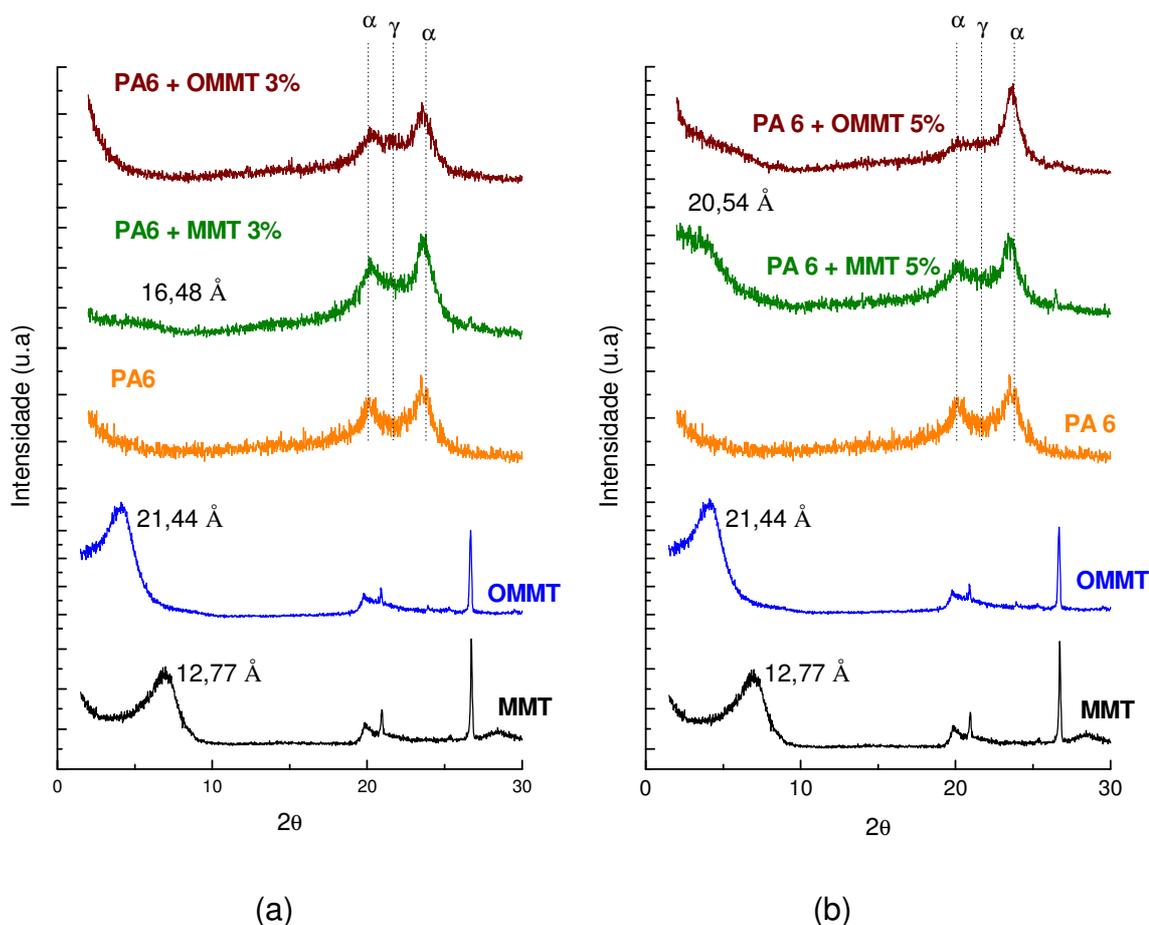


Figura 18: Difratomogramas de DRX das argilas MMT, OMMT, PA6 e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila: (a) 3% e (b) 5%.

5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 19, estão apresentados os resultados de DSC para a PA 6 pura e seus nanocompósitos com diferentes teores (3 e 5%) de argila e, a Tabela 2 apresenta os valores obtidos para a temperatura de fusão cristalina (T_m), o calor de fusão (ΔH_m), o grau de cristalinidade (X_c), temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c).

De acordo com a Figura 19, tanto a poliamida 6 como os nanocompósitos obtidos apresentam temperaturas de fusão dentro de uma mesma faixa, entre 221 e 223°C, com valores de pico muito próximos. É possível verificar uma pequena variação no grau de cristalinidade dos

nanocompósitos quando comparado com a poliamida 6 pura. Observa-se ainda que a diminuição é um pouco mais acentuada para o nanocompósito obtido com a argila tratada e com um maior percentual (PA 6 + OMMT 5%), podendo assim indicar que a presença da argila em maior quantidade, alterou o comportamento cristalino da matriz de poliamida.

De acordo com Krump et al. (2006), a argila atua nucleando a cristalização 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. 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) devido às imperfeições dos cristalitos geradas pela rápida velocidade de crescimento desses núcleos e menor tempo para o ordenamento das cadeias poliméricas.

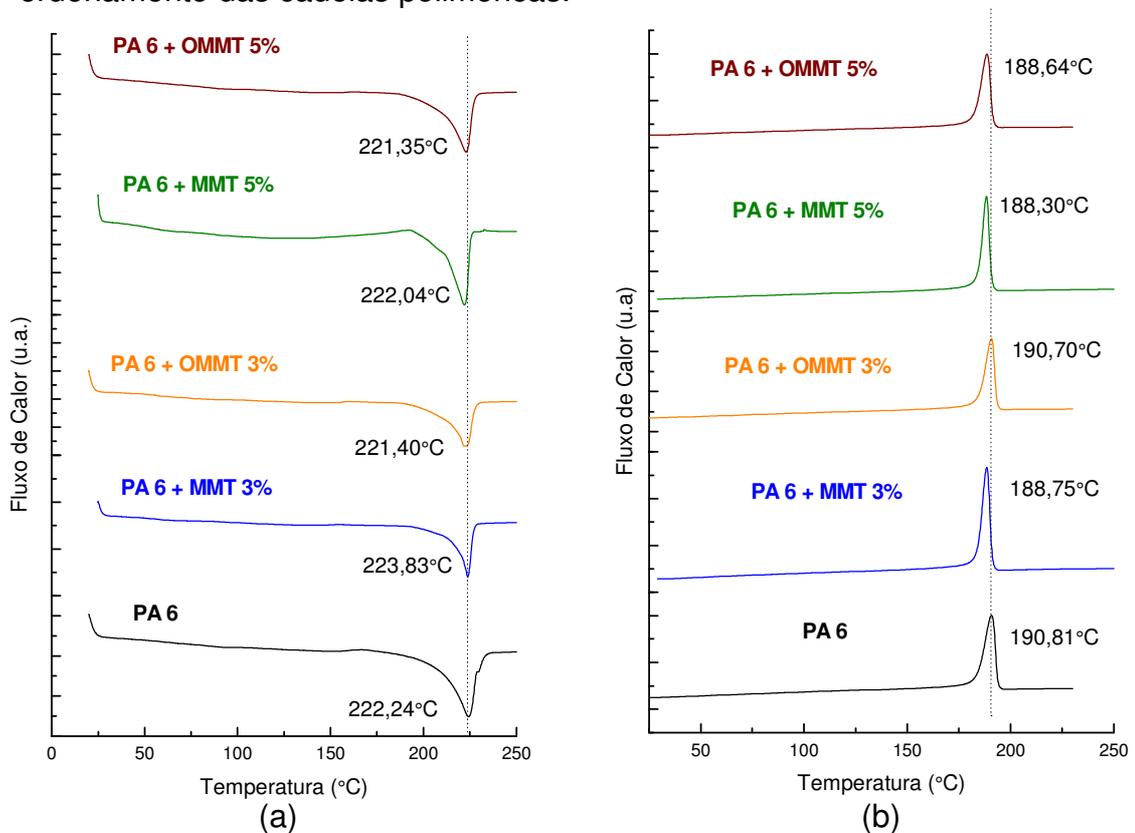


Figura 19: Curvas DSC para a PA 6 pura e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila: 3 e 5%. Em: (a) aquecimento e (b) resfriamento

De acordo com Xie et al. (2005), a estrutura cristalina da poliamida 6 depende da história térmica, da presença de cargas, das condições de processamento e da taxa de cristalização. A temperatura e o tempo de cristalização influenciam na formação dos arranjos cristalinos α e γ . Segundo a literatura (Fornes & Paul, 2003, Zhao et al, 2004, Hu et al, 2004), a cristalização em temperaturas menores do que 130 °C gera somente o arranjo cristalino γ , enquanto que em temperaturas maiores que 190 °C, há apenas a formação cristalina α . Entretanto, ambas as formas cristalinas podem coexistir na poliamida 6. Porém, a forma cristalina α é mais estável e é predominante em resfriamentos lentos e em altas temperaturas. Já a γ é menos estável e é favorecida em resfriamentos rápidos e em temperaturas mais baixas e, com o aumento da temperatura de cristalização, a forma cristalina γ na poliamida 6 se converte gradualmente na fase cristalina α (Shen et al., 2006). Dessa forma, observa-se então a partir da Figura 19a que todas as amostras apresentaram a predominância da forma cristalina α .

Tabela 2: Parâmetros de fusão e cristalinidade da poliamida 6 e de seus nanocompósitos com dois diferentes teores de argila (3 e 5%) obtidos por DSC

Amostras	Aquecimento			Resfriamento	
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PA 6	222,2	65,5	34,8	190,8	66,8
PA 6 + MMT 3%	223,8	59,7	30,8	188,7	62,9
PA 6 + OMMT 3%	221,4	54,9	28,3	190,7	65,2
PA 6 + MMT 5%	222,0	67,6	34,2	188,3	58,0
PA 6 + OMMT 5%	221,4	49,3	24,9	188,6	59,2

T_m = Temperatura do pico de fusão;

ΔH_m = Entalpia de fusão;

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

T_c = Temperatura de Cristalização; ΔH_c = Entalpia de cristalização;

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

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

Conforme com Sun et al. (2007) que realizaram um estudo sobre o comportamento de fusão e cristalização da poliamida 6 (PA6) ao interagir com diferentes nanocargas do tipo: montmorilonita, sílica (SiO₂) e nanotubo de carbono, eles mostraram que a adição das diferentes nanocargas provocou uma pequena alteração na temperatura de cristalização (T_c) durante o resfriamento, podendo assim explicar que a fase α cristalina é dominante. Entretanto, nesse estudo não foram observadas diferenças significativas na T_c dos nanocompósitos em relação à PA6.

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.

Para que se pudesse avaliar o grau de cristalinidade das amostras obtidas por DSC, este foi calculado também a partir da deconvolução (cálculo da área sob a curva) das curvas dos difratogramas de DRX e está apresentado na Tabela 3. Pode-se confirmar que a presença da argila altera a estrutura cristalina da poliamida, como pode ser observado pela tendência ao aumento no grau de cristalinidade. Todas as amostras apresentam reflexão em 2θ= 20° e 23,7°, que corresponde à forma cristalina α da PA6 e as amostras PA 6+ OMMT 3%, PA 6+ MMT 5% e PA 6+ OMMT 5%, apresentaram a reflexão em 2θ= 21° correspondente à forma cristalina γ da PA6.

Tabela 3: Parâmetros cristalinos obtidos por DRX da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Amostra	X_c (%)
PA6	29,8
PA 6 + MMT 3%	25,9
PA 6 + OMMT 3%	31,9
PA 6 + MMT 5%	45,4
PA 6 + OMMT 5%	37,3

X_c – grau de cristalinidade

O Apêndice A apresenta os gráficos das curvas de difração deconvoluídas das amostras estudadas.

5.2.3. Termogravimetria (TG)

A Figura 20 apresenta as curvas TG e DTG para a PA6 pura e seus nanocompósitos com diferentes teores (3 e 5%) de argila. Pode-se observar que a poliamida 6 e seus nanocompósitos apresentam comportamento térmico semelhante. Conforme também reportado por Junior (2010), nota-se que para a PA6 e também para os nanocompósitos não é observado nenhum evento termogravimétrico até temperaturas próximas a 350°C. A partir dessa temperatura, sugere-se que deve ter ocorrido a decomposição do sal quaternário de amônio presente na argila montmorilonita, restando apenas placas de aluminossilicatos que só se decompõem em altíssimas temperaturas. Assim o evento de decomposição térmica na faixa de 480°C pode ser atribuído à decomposição da poliamida. Logo, em temperaturas superiores a 500°C deve restar apenas às placas de aluminossilicatos. Aparentemente, não houve grandes mudanças do comportamento térmico comparando-se a poliamida 6 e seus nanocompósitos, o que se torna interessante devido à estabilidade térmica destes materiais na presença das argilas.

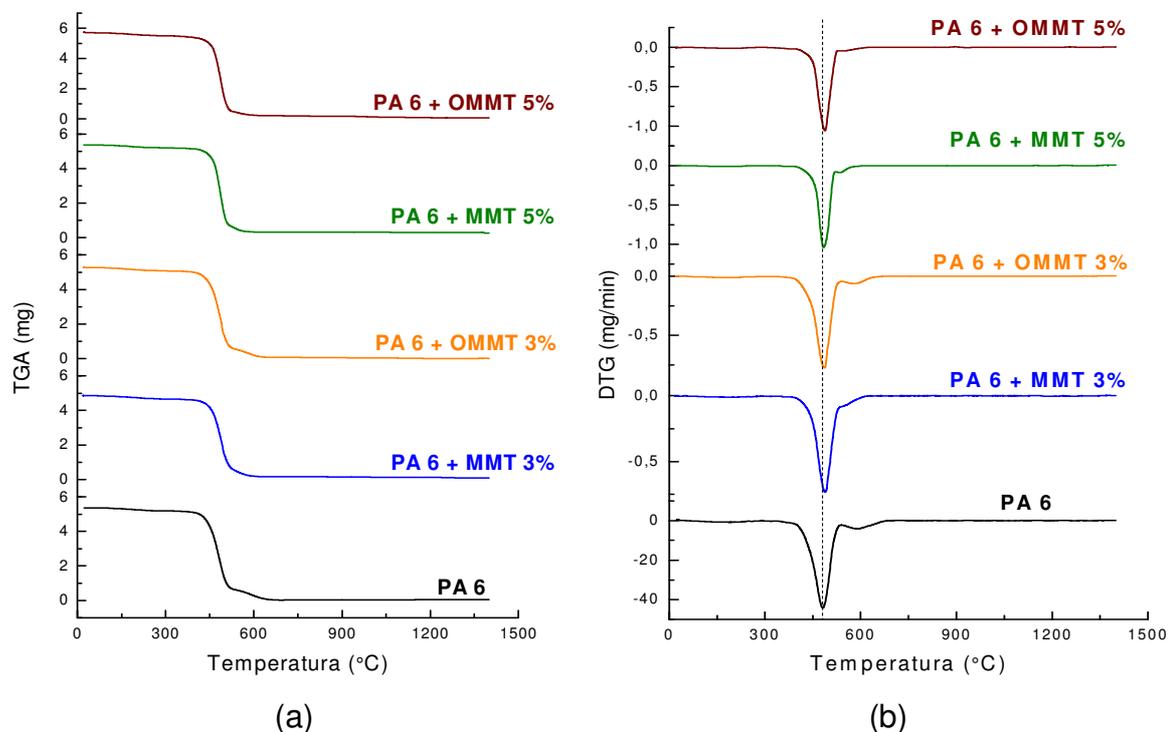


Figura 20: Curvas TG e DTG para a PA 6 e seus nanocompósitos com teores de argila: (a) 3% e (b) 5%.

5.3. Caracterizações das Membranas

5.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 21 apresenta os difratogramas obtidos por DRX das membranas preparadas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos.

De acordo com o que foi mencionado para os difratogramas de DRX dos filmes obtidos a partir dos grânulos de nanocompósitos, Figura 18, pode-se enfatizar aqui o desaparecimento também do pico característico da argila para as membranas obtidas com os nanocompósitos a partir da argila tratada (OMMT), e pode ser visto também um ombro para as membranas obtidas com a argila sem tratamento (MMT). Em, princípio pode-se ter uma estrutura possivelmente esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. No entanto, quando da análise das imagens de MEV (Figura 30), verifica-se a formação de aglomerados de argila na superfície das membranas, que podem ter surgido a

partir de uma segregação de fases quando da dissolução dos nanocompósitos em ácido fórmico para a formação das membranas. Nas membranas produzidas, observa-se então comportamento semelhante ao já estudado para os nanocompósitos obtidos por extrusão, porém, visualizam-se nas membranas obtidas a partir do nanocompósito com argila sem tratamento (3 e 5%) ombros em 22,55 e 22,21Å, respectivamente, podendo ser atribuído a uma aglomeração de argila em virtude da dissolução para a obtenção das membranas pelo processo de inversão de fases, podendo-se ter a formação da membrana com estrutura de nanocompósito parcialmente esfoliado e/ou intercalado.

Por meio desses difratogramas, Figura 21, pode-se perceber ainda a presença de dois picos em 2θ de aproximadamente 20° e 24° , para todas as composições das membranas. O aparecimento de ambos os picos está relacionado à formação de duas diferentes formas cristalográficas da poliamida, as fases α_1, α_2 e fase γ , como já abordado anteriormente (Khanna e Khun, 1997; Kohan, 1995).

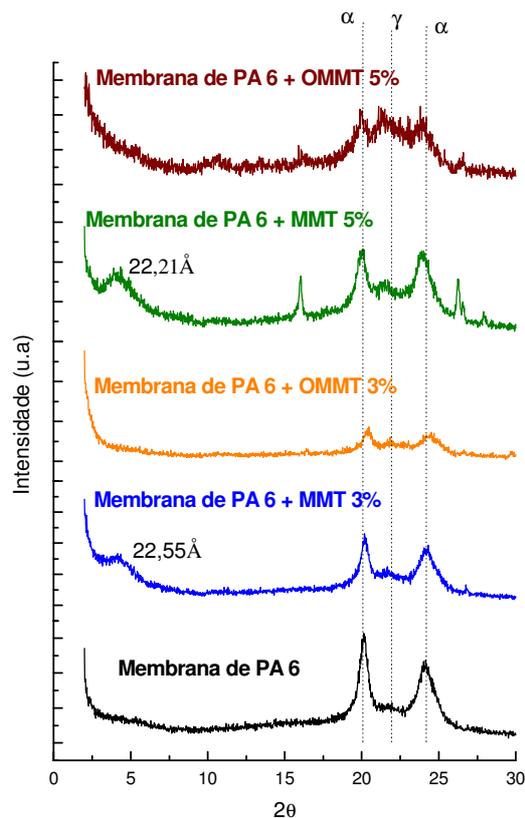


Figura 21: Difratomogramas de raios-X das membranas de PA 6 pura e das membranas obtidas a partir de seus nanocompósitos com dois teores de argila, 3 e 5%.

5.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A poliamida 6 pode exibir 2 fases cristalinas majoritárias: fases α e γ . A fase α refere-se a uma estrutura monoclinica com pontes de hidrogênio formadas entre as cadeias. A fase γ é também uma fase monoclinica, porém apresentada por um arranjo pseudo-hexagonal. A introdução de silicatos na matriz polimérica para a produção de filmes pode alterar significativamente as características cristalinas da matriz polimérica. Geralmente, os silicatos em camadas promovem o crescimento dos cristais da fase γ . Além disso, a fração relativa das fases α e γ depende da interação interfacial existente entre o silicato em camadas e a poliamida 6. De acordo com Lincoln (2001), esses dois

parâmetros resultam numa diminuição da mobilidade das cadeias, interferindo assim no comportamento de cristalização.

A Figura 22 ilustra as curvas de DSC para as membranas obtidas a partir de poliamida 6 e seus nanocompósitos e, a Tabela 4 apresenta os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c), calores de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c) e o grau de cristalinidade (X_c). Nesses termogramas, observa-se um comportamento semelhante no que diz respeito ao formato dos picos e suas posições. Verifica-se um pico endotérmico em aproximadamente 60°C , podendo ser referente à volatilização do ácido fórmico e da água que foram utilizados para a preparação das membranas.

Há a existência de dois picos endotérmicos referentes às duas fases cristalinas existentes e anteriormente citadas, na faixa de 220°C referente à fase α e na faixa de 210°C referente à fase γ . As diferenças de alturas dos picos podem ser atribuídas à espessura dos filmes feitos, à distribuição lamelar e à recristalização do polímero como resultado do processo de dissolução no ácido e a introdução de argila favorece uma melhoria nas propriedades de barreira dos filmes obtidos, porém induz o surgimento da fase γ (Lincoln et al., 2001).

É possível ainda observar que a membrana de PA 6 apresenta o pico de fusão referente aos cristais da forma α bastante intenso. Com a presença da argila a intensidade deste pico diminui proporcionalmente ao aumento do seu teor. Em virtude desses resultados, pode-se concluir que a argila realmente influencia na formação da fase γ , durante o processo de inversão de fases.

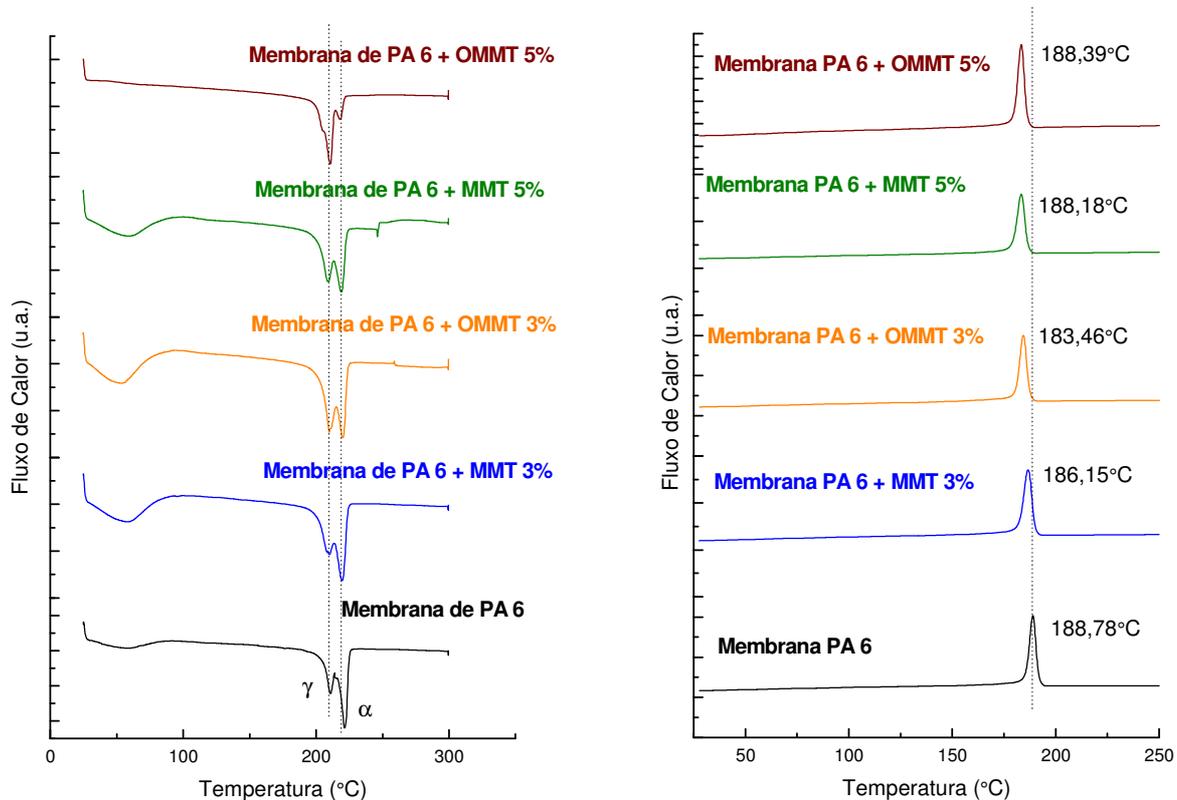


Figura 22: Curvas DSC para as membranas obtidas de PA 6 pura e seus nanocompósitos com diferentes teores de argila: 3 e 5%. Em (a) aquecimento e (b) resfriamento.

Analisando os dados da Tabela 4, verifica-se, para todas as membranas que as temperaturas de fusão das duas fases, mantiveram-se dentro da mesma faixa, ou seja, 220°C para a fase α e 210°C para a fase γ . Percebe-se ainda que as entalpias de fusão para as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram valores inferiores em relação à membrana de poliamida 6, diminuindo assim o grau de cristalinidade. Quanto aos valores de cristalização obtidos durante o resfriamento, verifica-se uma tendência da diminuição destes, corroborando com os resultados da fusão.

Tabela 4: Parâmetros de fusão e cristalização das membranas obtidas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com dois diferentes teores (3 e 5%) de argila durante aquecimento e resfriamento.

AMOSTRAS	Aquecimento			Resfriamento	
	T_m ($^{\circ}\text{C}$) $T_{m\gamma} / T_{m\alpha}$	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)
Membrana de PA 6	210,0/221,2	76,5	40,7	188,8	61,2
Membrana de PA 6 + MMT 3%	208,5/222,0	71,8	37,0	186,1	57,6
Membrana de PA 6 + OMMT 3%	210,0/220,2	75,1	38,7	183,5	57,4
Membrana de PA 6 + MMT 5%	208,6/219,4	59,3	29,9	183,2	47,7
Membrana de PA 6 + OMMT 5%	208,8/218,8	60,4	30,5	183,4	51,0

T_m = Temperatura do pico de fusão;

ΔH_m = Entalpia de fusão;

X_c = Grau de cristalinidade total (fases α e γ);

T_c = Temperatura de Cristalização; ΔH_c = Entalpia de cristalização;

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

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

Da mesma forma que foi realizada para os nanocompósitos, o grau de cristalinidade das membranas obtidas foi calculado por deconvolução dos difratogramas de DRX e os resultados são apresentados na Tabela 5. Pode-se observar que os resultados praticamente não diferem aqueles obtidos por DSC.

Algumas das diferenças dos resultados pode se dar devido aos seguintes fatores: dificuldade de separação dos padrões amorfo e cristalino superpostos nas curvas de DRX; espalhamento difuso dos defeitos cristalinos que não podem ser distinguidos do halo amorfo; a subtração da linha base pode remover porções dos espalhamentos amorfo e cristalino (Gomes et al., 2009).

Todavia, os resultados de X_c obtidos por ambas as técnicas apresentam uma boa aproximação e estão dentro da mesma ordem de grandeza, o que permite utilizar estes resultados para a avaliação do grau de cristalinidade das amostras.

Tabela 5: Parâmetro cristalino obtido por DRX das membranas produzidas a partir da poliamida 6 e de seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Amostra	X_c(%)
PA6	32,9
PA 6 + MMT 3%	49,1
PA 6 + OMMT 3%	47,8
PA 6 + MMT 5%	47,5
PA 6 + OMMT 5%	27,7

X_c – grau de cristalinidade

O Apêndice B apresenta os gráficos das curvas de difração deconvoluídas das amostras estudadas.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

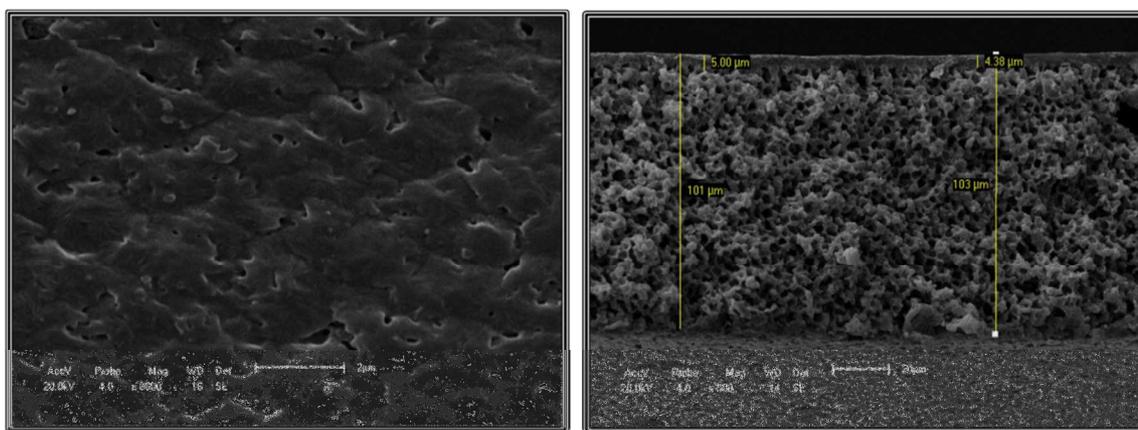
Na preparação das membranas algumas condições experimentais foram investigadas, tais como: tempo de exposição antes da precipitação (0s, 60s e 120s), teor de polímero (20 e 22%) e secagem por troca de solventes.

5.3.3.1. Variação do Tempo de Exposição

Nas Figuras 23 a 25 estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície e da seção transversal das membranas com três tempos de exposição. Para as membranas obtidas a partir da poliamida, verifica-se uma superfície com uma pele contínua e com a presença de pequenos poros distribuídos de maneira não uniforme. É possível ainda observar que com o aumento do tempo de exposição, houve uma diminuição dos poros da

superfície, em especial para a membrana obtida com tempo de exposição 120s, onde a pele apresentou um aspecto contínuo formada por placas poligonais e limites aproximadamente lineares.

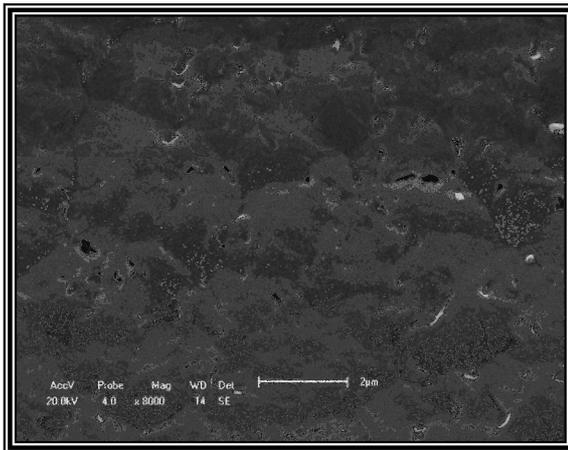
Já nas seções transversais analisadas é possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura. Para todas as membranas, visualiza-se uma camada denominada de pele filtrante e, logo abaixo dessa, a camada porosa, com poros distribuídos de modo uniforme e de forma esférica. Porém, o tempo de exposição influenciou na espessura da pele filtrante, ou seja, com o aumento do tempo de exposição ocorreu um aumento na espessura da pele em relação ao tempo de exposição nulo, com valores variando de aproximadamente: 4,38 μm (com tempo nulo), 8,85 μm (com tempo de 60s) e de 12,1 μm (com tempo de 120s). Isso ocorre devido à evaporação do solvente antes da precipitação no banho de não solvente, fazendo com que ocorra uma concentração do polímero nas camadas superficiais.



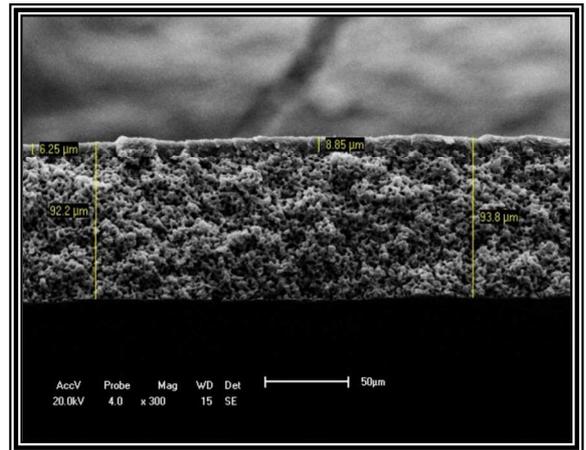
(a)

(b)

Figura 23: Fotomicrografia da superfície de topo (a) e da seção transversal (b) da membrana de PA 6 com tempo de exposição nulo.

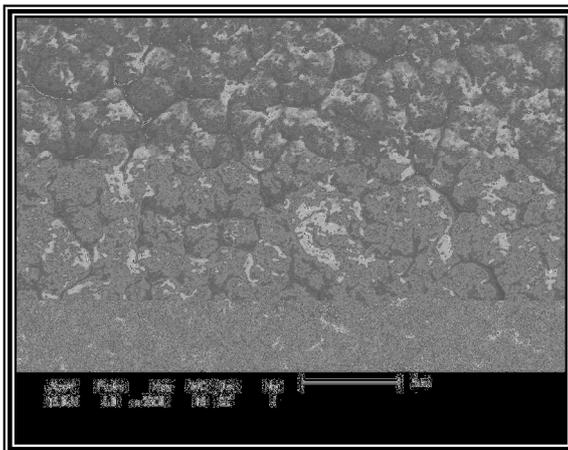


(a)

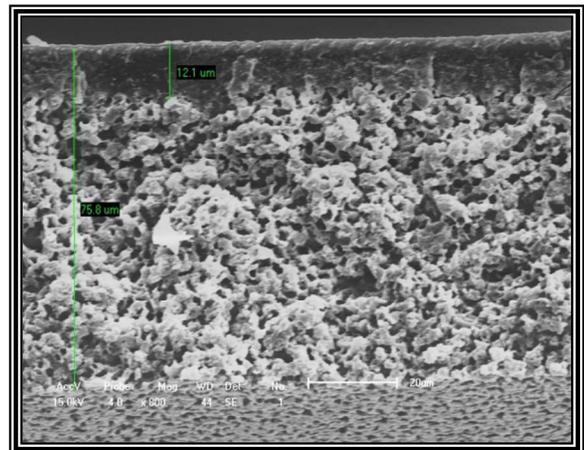


(b)

Figura 24: Fotomicrografia da superfície de topo (a) e da seção transversal (b) da membrana de PA 6 com tempo de 60s.



(a)



(b)

Figura 25: Fotomicrografia da superfície de topo (a) e da seção transversal (b) da membrana de PA 6 com tempo de 120s.

5.3.3.2. Teor de Polímero

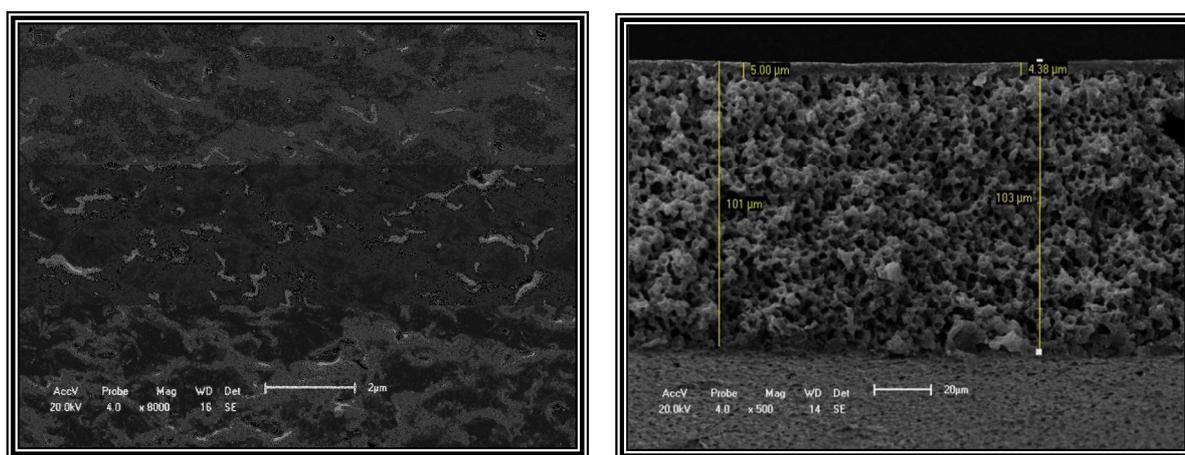
As fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 pura e das membranas produzidas a partir de seus nanocompósitos com diferentes teores de polímero (20 e 22%) estão ilustradas nas Figuras 26 a 30. O tempo de exposição selecionado para estas membranas foi o tempo nulo, devido à menor espessura da pele filtrante e uma maior densidade de poros.

Analisando as imagens da Figura 26, é possível observar que a membrana de PA 6 com menor teor de polímero apresenta pequenos poros, na faixa de 0,2 a 0,6 μm , por toda sua superfície e, esses por sua vez não estão distribuídos de maneira uniforme, como também não apresentam uma forma definida, ou seja, apresentam-se irregulares. Na obtenção da membrana, o teor de polímero é um fator importante na formação dos poros, sendo assim verifica-se que a membrana obtida com um maior teor apresenta uma diminuição na quantidade de poros e uma tendência a formar uma pele contínua composta de placas com aspecto poligonal e com intersecções dos limites aproximadamente lineares. De acordo com Cheng et al. (2006), esse aspecto em geral é devido a uma camada em consistência de gel que apresenta uma alta concentração de polímero durante a fase inicial do processo de imersão-precipitação.

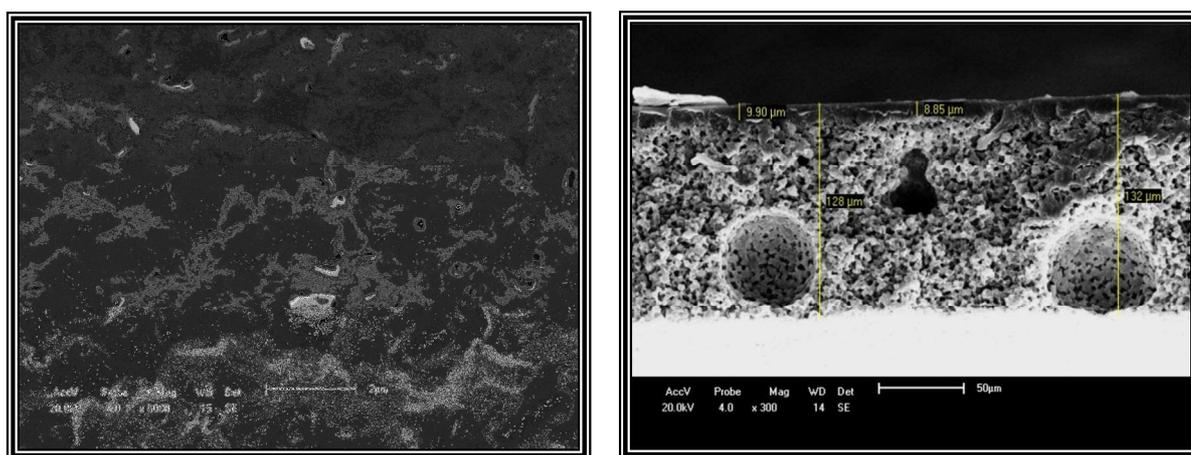
É possível visualizar a presença de partículas na superfície das membranas (Figura 26b), podendo essas serem atribuídas a uma incompleta dissolução do polímero durante a preparação da solução polimérica.

Ao analisar a seção transversal das membranas obtidas para os dois diferentes teores de polímero na solução, verifica-se que o comportamento é semelhante em relação às outras já apresentadas, ou seja, uma estrutura assimétrica consistindo de camada com pequenos poros na superfície e subcamadas altamente porosas de morfologia celular. A seção porosa das membranas foi caracterizada por distribuição uniforme de poros esféricos de ordem micrométrica. Para a membrana de PA 6 com 22% verificou-se a formação de macroporos ou mesmo grandes vazios ao longo da seção

transversal, porém esses poros permanecem internamente interconectados, podendo ser atribuído à presença de um maior volume de gases aprisionados na solução polimérica em virtude da maior concentração de polímero. Sendo assim com o aumento da concentração de PA 6 na solução, observou-se um aumento na espessura da camada seletiva de aproximadamente 4,7 μm para 9,4 μm em média, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 26: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 pura com diferentes teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.

As membranas obtidas a partir do nanocompósito com argila sem tratamento (MMT) e tratada (OMMT) com dois diferentes teores de argila e de teor de polímero na solução estão apresentadas nas Figuras 27 a 30.

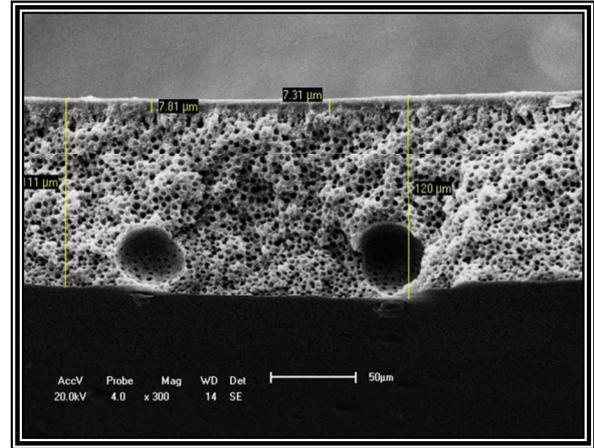
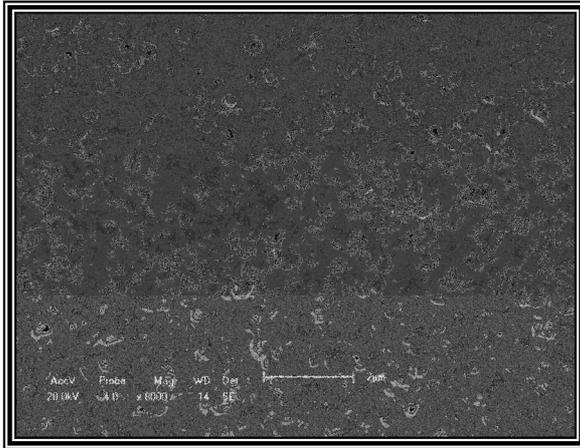
É possível observar que a presença da argila proporcionou o aumento da densidade de poros na superfície da membrana e, uma diminuição aparente no tamanho deles sendo distribuídos de maneira mais uniforme quando comparados aos poros das membranas de PA 6 pura. Isso ocorre a medida que o teor de argila aumenta. Além disso, observa-se que a presença da argila tratada diminui ainda mais o tamanho dos poros e altera a distribuição dos mesmos em relação às outras membranas. Podendo assim indicar que a presença da argila modificou o aspecto e o “diâmetro” médio dos poros na matriz. É possível também observar a presença de partículas dispersas na matriz nestas membranas com argila tratada. Com o aumento do teor de polímero nas membranas obtidas a partir dos nanocompósitos, verificou-se que a densidade dos poros e seu aspecto geral não tiveram muita alteração, podendo assim indicar que nesse caso o que mais influenciou na morfologia dos poros foi a presença da argila como dito anteriormente e, não o aumento da concentração de polímero.

Analisando a seção transversal dessas membranas, verificou-se a presença do mesmo comportamento assimétrico, porém sendo possível avaliar que tanto a presença da argila quanto o teor de polímero empregado alterou a morfologia dos poros. A argila aparentemente impede o crescimento dos poros e a tendência de formação irregular desses, pois os mesmos apresentam-se de forma esférica e bem distribuídos, quando comparados aos poros obtidos na membrana de PA 6. A maior concentração de polímero na solução de obtenção da membrana, além de ter ocasionado de maneira geral um aumento da camada seletiva, também proporcionou uma diminuição no tamanho dos poros ao longo da seção transversal como a redução da espessura total da membrana. Essa redução foi de 30% em média, com exceção para a membrana PA 6 + OMMT 5%, onde a redução foi em torno de 36%. De acordo com Pucca (2010), a diminuição de espessura pode ter sido ocasionada em decorrência do processo difusivo do solvente e de água quando a solução é

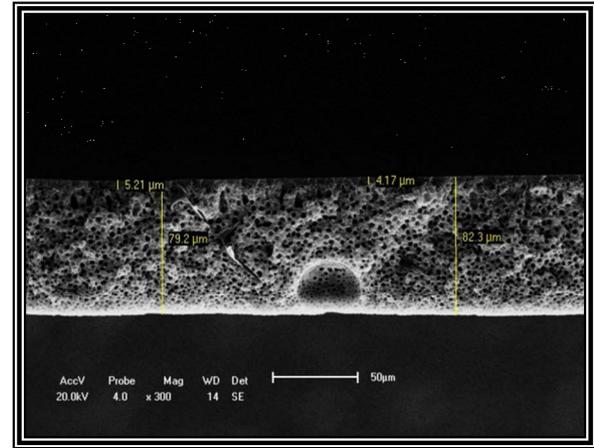
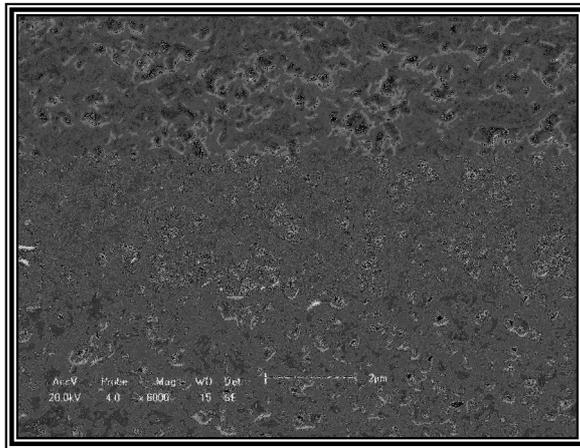
inserida dentro do banho de precipitação, verificando-se uma maior perda de espessura no caso das soluções poliméricas de maior concentração.

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

No Apêndice C, encontra-se as fotomicrografias da superfície de topo das membranas referentes às Figuras 28 e 30b, bem como o gráfico referente a análise de EDS feita na partícula, indicando elementos característicos da matriz polimérica e também da argila. A presença destas partículas pode ser atribuída a uma precipitação diferenciada na superfície da membrana ou a uma dissolução incompleta do polímero durante o preparo da solução para obtenção das membranas. A presença dos picos característicos de argila, como Na, Al, Si e Ca, pode ter ocorrido devido a uma não homogeneização total da argila com o polímero durante a preparação da solução. As partículas são provavelmente provenientes de aglomeração das lamelas de argila, em virtude de possíveis interações das moléculas do sal presentes na argila com o ácido fórmico.

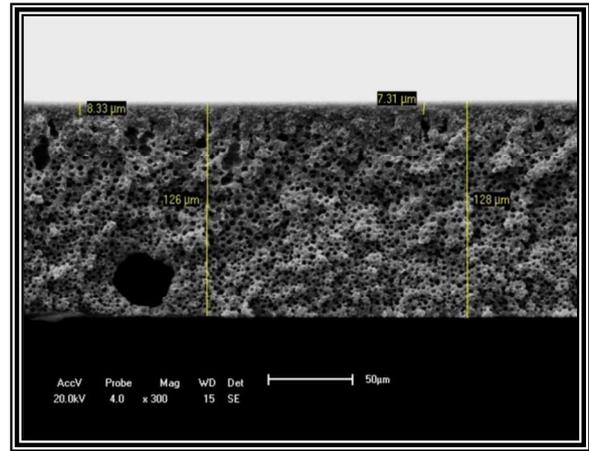
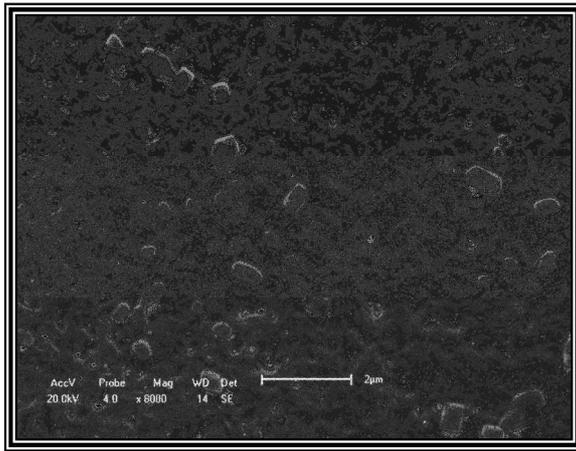


(a)

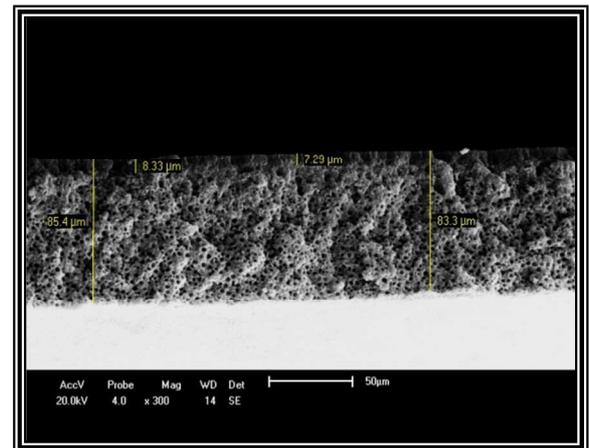
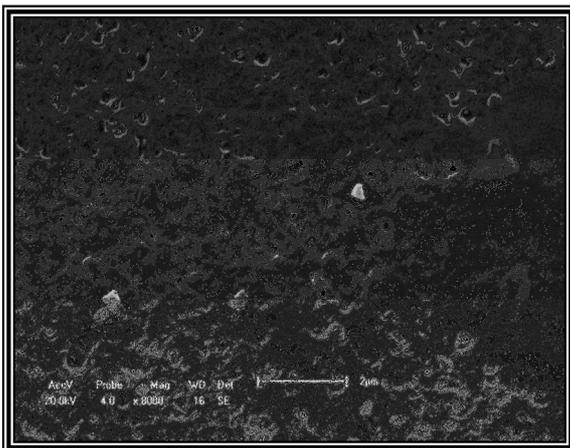


(b)

Figura 27: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 + MMT 3% com teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.

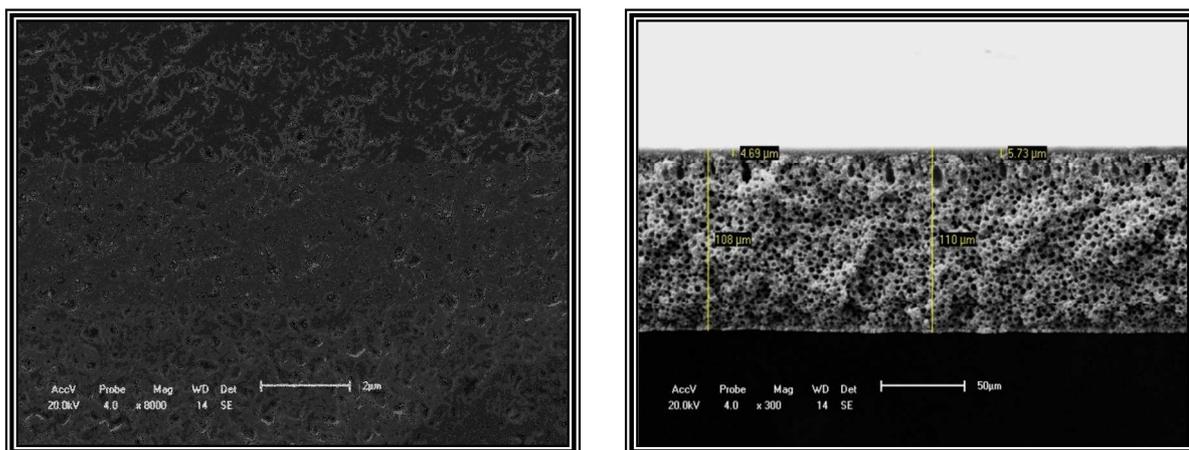


(a)

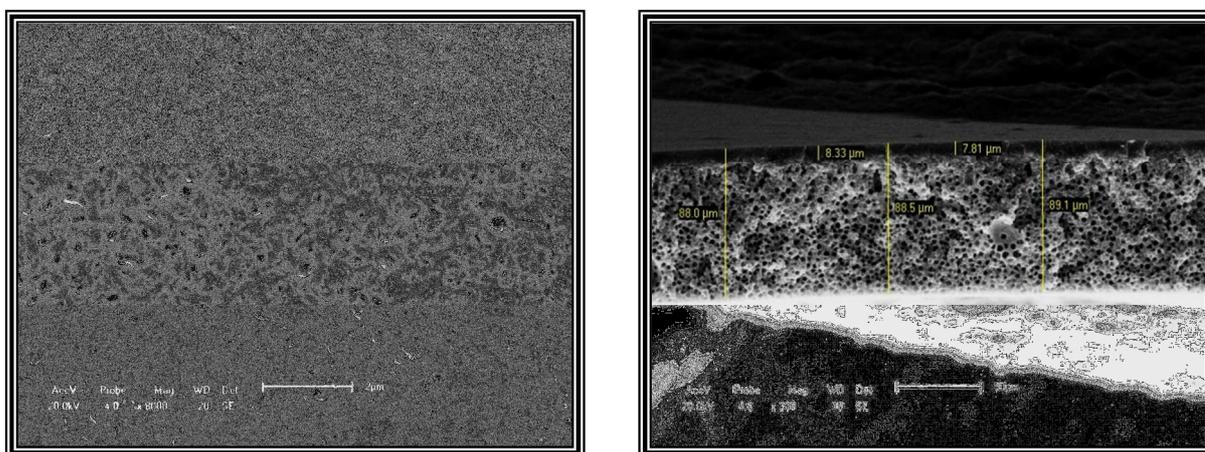


(b)

Figura 28: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 + OMMT 3% com teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.

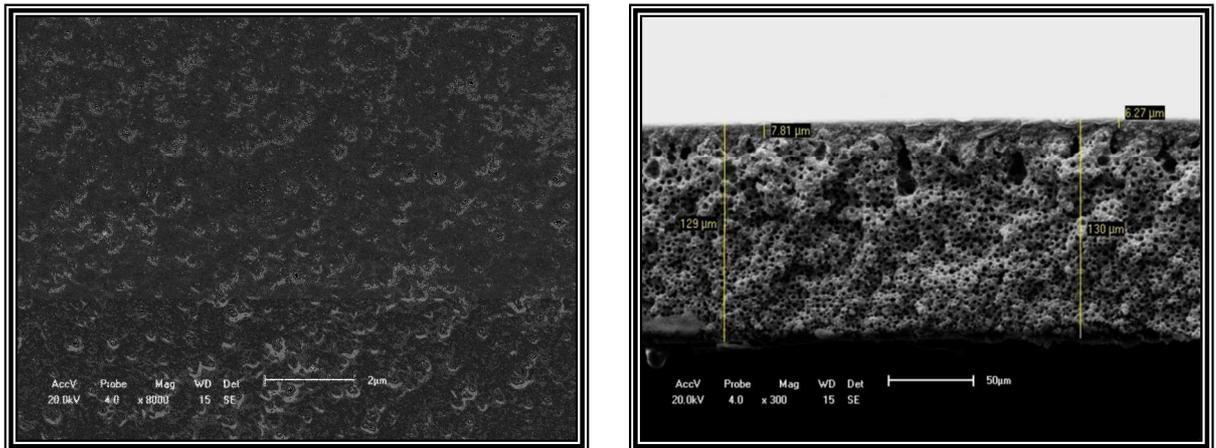


(a)

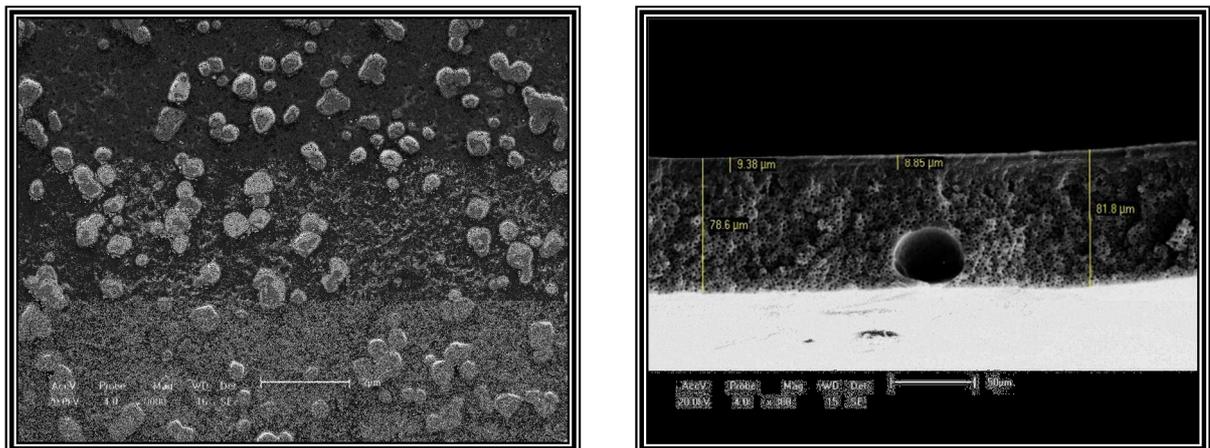


(b)

Figura 29: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 + MMT 5% com teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.



(a)



(b)

Figura 30: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 + OMMT 5% com teores de polímero, (a) 20% e (b) 22%.

5.3.3.3. Secagem pela Troca Sucessiva de Não- Solvente

As fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA 6 pura e das membranas produzidas pela troca sucessiva de não-solvente com um teor de 20% de polímero estão

apresentadas nas Figuras 31 a 35. O teor de 20% de polímero foi selecionado devido a uma melhor distribuição dos poros e pela obtenção de uma camada seletiva menos espessa e, a troca sucessiva de não-solvente foi para evitar o colapso dos poros, em função da alta tensão superficial da água.

Para a membrana obtida a partir da poliamida pura foi possível observar que a troca sucessiva de não-solvente favoreceu o aumento do tamanho dos poros, uma maior densidade e, uma melhor distribuição destes. Também, é possível verificar que os poros obtidos na superfície apresentam-se com aspecto irregular. Para a seção transversal, verificou-se ainda que o comportamento foi semelhante àquelas anteriormente apresentadas, ou seja, formação de uma estrutura assimétrica constituída de uma pele porosa e fina, de aproximadamente 3,5 μm , seguida de uma camada porosa. Estes poros apresentam-se esféricos, regulares, bem distribuídos e interconectados.

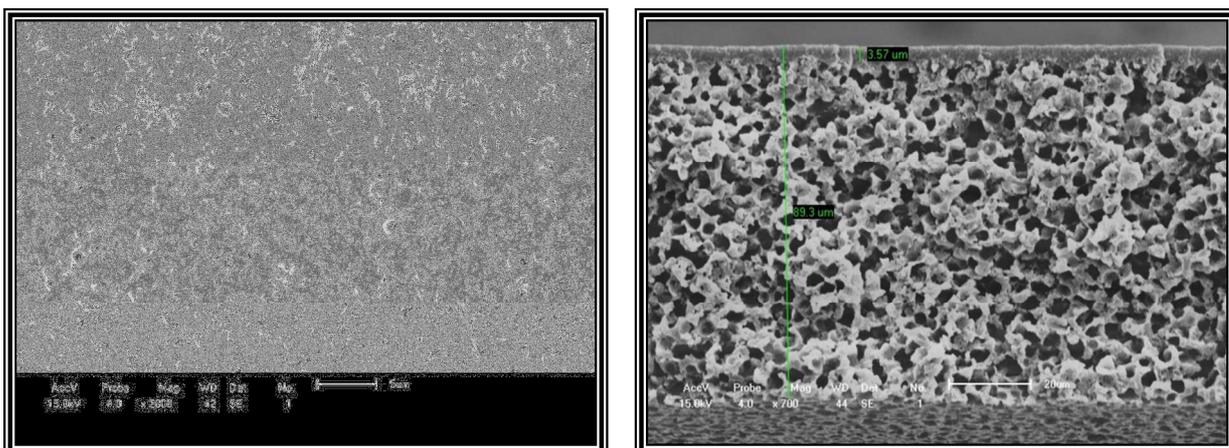


Figura 31: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.

Nas membranas obtidas a partir dos nanocompósitos foi possível observar a presença de uma superfície com uma maior quantidade de poros, e de maneira semelhante à membrana de PA6, os poros apresentam-se com formato irregular. Para as membranas obtidas a partir do nanocompósito com a

argila modificada organicamente foi possível observar uma diminuição no tamanho dos poros da superfície.

Já a seção transversal da membrana PA6 + MMT 3% apresentou um comportamento semelhante ao da membrana de PA6. Para as outras membranas foi visto um comportamento onde houve a formação de macroporos no formato de “fingers” próximo à camada seletiva. Verificou-se também a formação de grandes vazios, porém, no interior desses, foi visto que a interconectividade dos poros permanece, a presença desses vazios pode ser atribuída à presença de gases no interior da solução polimérica utilizada para a obtenção da membrana ou mesmo pela presença da argila modificada organicamente. Foi visto através da seção transversal da membrana PA 6 + OMMT 5% que apresentou uma maior espessura da camada seletiva, cerca de três vezes mais espessa em relação à membrana de poliamida 6.

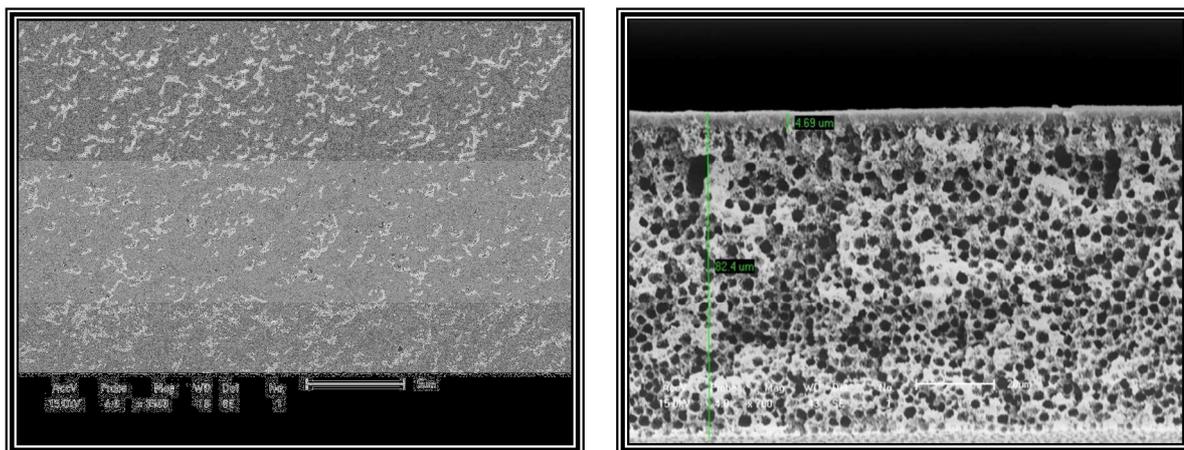


Figura 32: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 + MMT 3% obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.

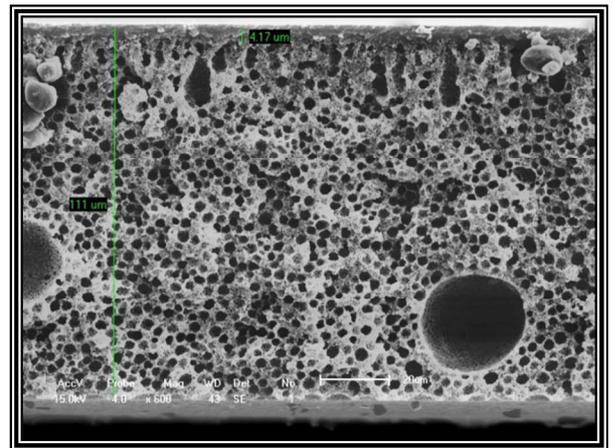
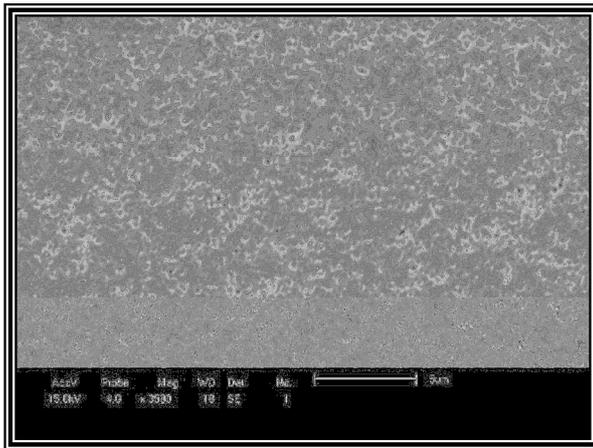


Figura 33: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 + OMMT 3% obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.

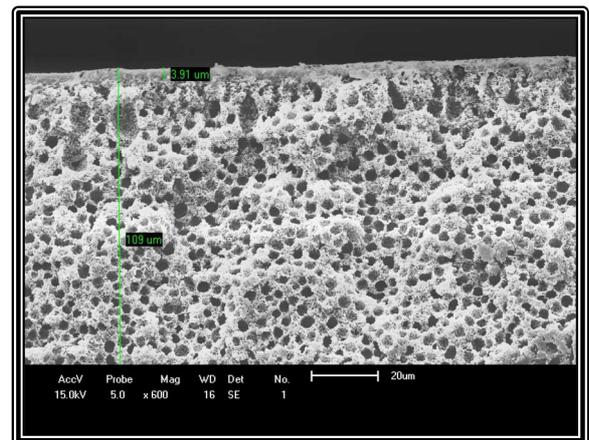
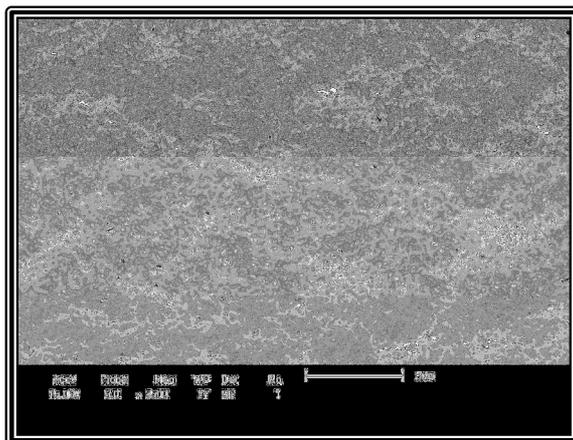


Figura 34: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 + MMT 5% obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.

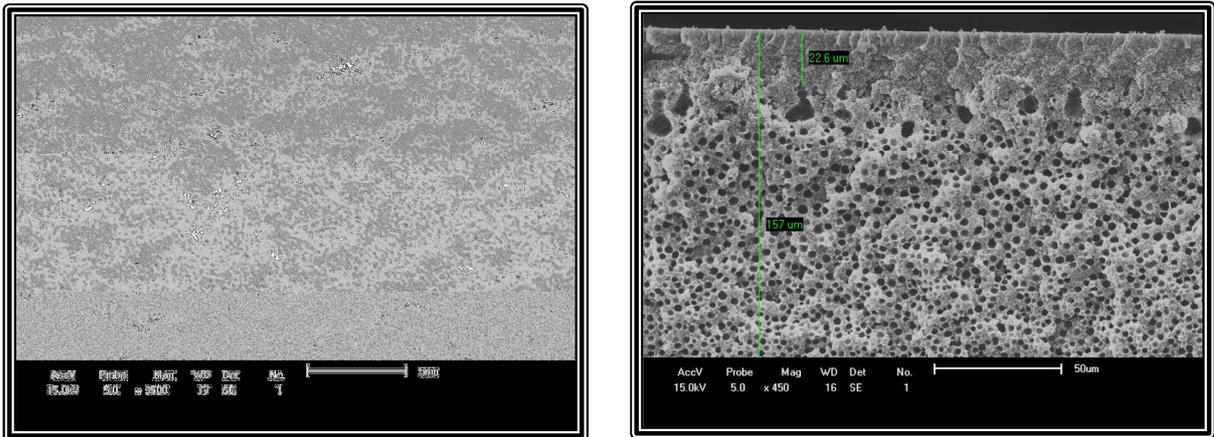


Figura 35: Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal da membrana de PA 6 + OMMT 5% obtida a partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.

Nas Tabelas de 6 a 8 encontram-se os valores das espessura total e da pele filtrante para as membranas obtidas com diferentes tempos de exposição, dois teores de polímeros e as que passaram pelo processo de secagem por troca sucessiva de não solvente.

Da Tabela 6, verificou-se que com o aumento do tempo de exposição obteve-se uma maior espessura da pele, variando de 4,7 a 12,1 μm . Verificou-se também que a espessura total diminuiu de 102 a 75,8 μm com o aumento do tempo de exposição. Partindo-se do princípio que se usou a mesma abertura do espaçador para o espalhamento da membrana e a mesma concentração da solução, pode-se inferir que com o aumento do tempo de exposição houve a formação de uma maior camada de pele, “relativamente menos porosa”, o que concentrou uma maior quantidade de polímero nessa região fazendo com que a espessura total fosse diminuída em detrimento de uma menor espessura da camada mais porosa.

Tabela 6: Espessuras total e da pele filtrante para as membranas de PA 6 com os diferentes tempo de exposição.

MEMBRANA	ESPESSURA TOTAL (μm)	ESPESSURA PELE (μm)
PA 6 - 0s	102,0	4,7
PA 6 - 60s	93,0	7,5
PA 6 - 120s	75,8	12,1

Da Tabela 7, verificou-se que com o aumento do teor de polímero na solução, para as membranas obtidas com argila sem tratamento e tratada e também com maior teor de argila, houve uma diminuição na espessura total da membrana, mesmo com uma menor espessura da camada de pele, o que pode indicar que a camada porosa formada apresenta poros menores como visto por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 7: Espessura total e da pele filtrante para as membranas obtidas com os dois teores de polímero, 20 e 22%.

MEMBRANA	ESPESSURA TOTAL (μm)	ESPESSURA PELE (μm)
PA 6 – 20%	102,0	4,7
PA 6 – 22%	130,0	9,4
PA 6 + MMT 3% - 20%	115,5	7,6
PA 6 + MMT 3% - 22%	80,7	4,7
PA 6 + OMMT 3% - 20%	127,0	7,8
PA 6 + OMMT 3% - 22%	84,3	7,8
PA 6 + MMT 5% - 20%	109	8,4
PA 6 + MMT 5% - 22%	88,8	8,1
PA 6 + OMMT 5% - 20%	129,5	7,0
PA 6 + OMMT 5% - 22%	80,2	9,1

Por meio da Tabela 8, verificou-se de maneira geral que ocorreu uma diminuição da espessura da pele quando da secagem por troca sucessiva de não solventes, com exceção da membrana PA 6 + OMMT 5% - CT. Este comportamento de diminuição de espessura da pele era esperado uma vez que a troca de não solventes impede uma taxa elevada de evaporação do solvente na superfície, diminuindo a espessura da pele formada.

Tabela 8: Espessura total e da pele filtrante para as membranas obtidas partir da secagem pela troca sucessiva de não solvente.

MEMBRANA	ESPESSURA TOTAL (µm)	ESPESSURA PELE (µm)
PA 6 – ST	102,0	4,7
PA 6 – CT	89,3	3,6
PA 6 + MMT 3% - ST	115,5	7,6
PA 6 + MMT 3% - CT	82,4	4,7
PA 6 + OMMT 3% - ST	127,0	7,8
PA 6 + OMMT 3% - CT	111,0	4,2
PA 6 + MMT 5% - ST	109,0	8,4
PA 6 + MMT 5% - CT	109,0	3,9
PA 6 + OMMT 5% - ST	129,5	7,0
PA 6 + OMMT 5% - CT	157,0	22,6

5.3.4. Molhabilidade

O comportamento de uma gota sobre a superfície indica diferentes situações de molhabilidade: para $\theta=0^\circ$, pode-se dizer que a superfície apresenta uma alta molhabilidade, para $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície apresenta uma boa molhabilidade, para $90^\circ < \theta < 180^\circ$ uma baixa molhabilidade, e para $\theta=180^\circ$ a superfície é não molhável (Macedo, 2009).

As membranas obtidas foram avaliadas com uma gota séssil de água destilada e também com óleo, e os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 9 e 10. Da Tabela 9, verificou-se que as membranas obtidas com PA 6

e a partir dos nanocompósitos apresentaram maiores ângulos de molhabilidade para a água destilada quando comparadas aos ângulos obtidos com óleo, mesmo as que passaram pela secagem de troca sucessiva de não solvente como apresentadas na Tabela 10. Este comportamento pode estar associado à característica da matriz polimérica que contém predominantemente grupos C-H, em detrimento dos grupos polares (CONH) o que pode conferir uma maior afinidade do óleo pela membrana.

Observou-se também nas Tabelas 9 e 10 que com a presença de argila sem tratamento na membrana houve uma diminuição no ângulo de molhabilidade para água assim como um aumento para o óleo. Este comportamento pode ser explicado também pela presença da argila que apresenta uma maior afinidade por água do que por óleo. Inclusive este comportamento foi acentuado para maiores teores de argila incorporada no nanocompósito que deu origem à membrana.

Já as membranas obtidas a partir do nanocompósito com argila tratada o comportamento foi inverso, ou seja, com o aumento do teor de argila verificou-se um aumento do ângulo de molhabilidade para a água e uma diminuição para o óleo, embora se observasse que houve uma redução do ângulo para a água quando comparado com os da membrana de PA 6 pura. Isto pode estar relacionado à modificação feita na argila com a presença de compostos orgânicos o que aumenta a afinidade com óleo e diminui para a água.

Tabela 9: Molhabilidade para água destilada e óleo das membranas que não passaram pela troca sucessiva de não solvente.

AMOSTRAS	MOLHABILIDADE (°)	
	Água Destilada	Óleo
Membrana de PA 6 – ST	63,45	46,12
Membrana de PA 6 + MMT 3% - ST	52,11	32,61
Membrana de PA 6 + OMMT 3% - ST	48,45	26,00
Membrana de PA 6 + MMT 5% - ST	42,13	33,11
Membrana de PA 6 + OMMT 5% - ST	51,62	25,27

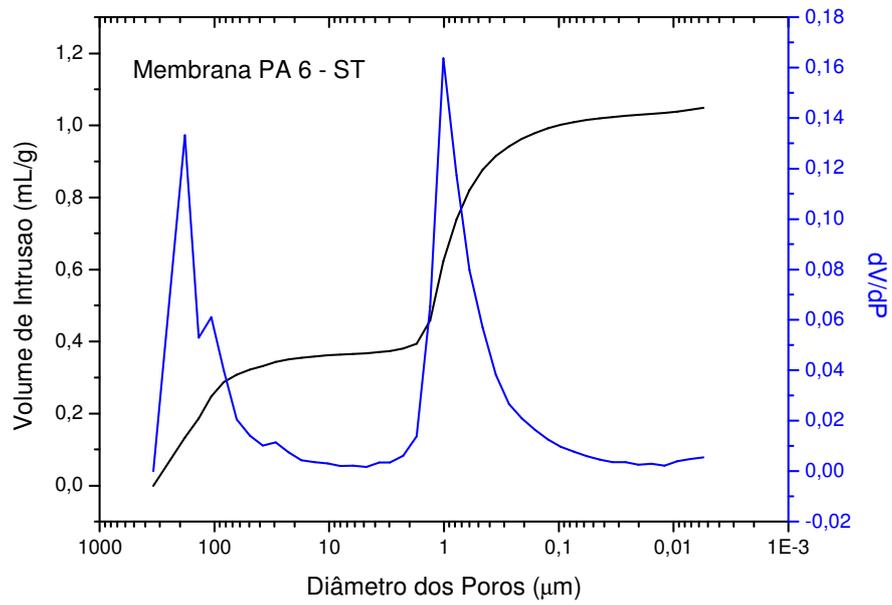
Tabela 10: Molhabilidade para água destilada e óleo das membranas que passaram pela troca sucessiva de não solvente.

AMOSTRAS	MOLHABILIDADE (°)	
	Água Destilada	Óleo
Membrana de PA 6 - CT	60,35	13,73
Membrana de PA 6 + MMT 3% - CT	47,56	16,31
Membrana de PA 6 + OMMT 3% - CT	37,53	24,3
Membrana de PA 6 + MMT 5% - CT	41,30	22,62
Membrana de PA 6 + OMMT 5% - CT	48,57	20,77

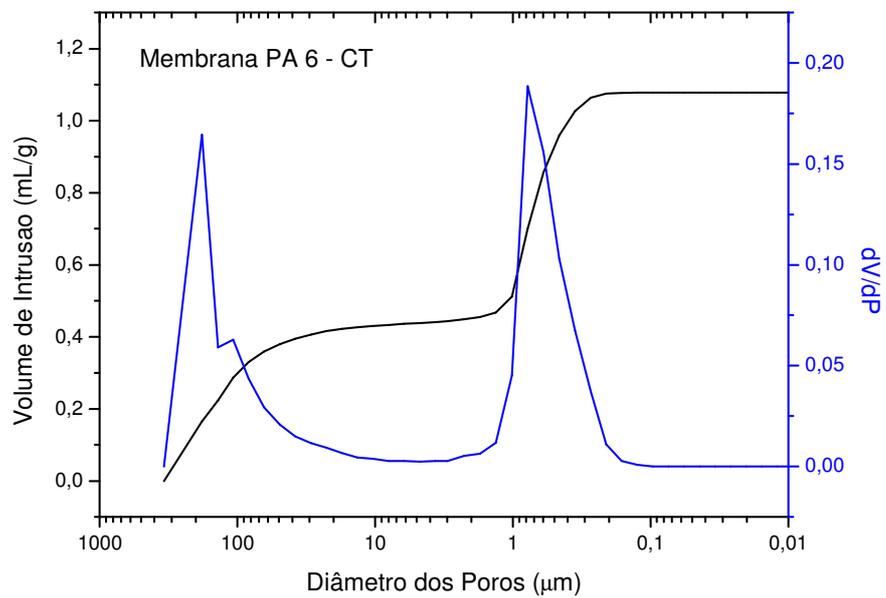
5.3.5. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

Nas Figuras 37 a 41 estão apresentadas as curvas de volume de intrusão e logarítmica diferencial em função dos tamanhos de poros das membranas obtidas. A função dV/dP é muito utilizada para determinação do diâmetro em que ocorre a penetração do volume máximo de mercúrio.

Para todas as membranas, verificou-se comportamento semelhante das curvas. O pico situado a esquerda, abrangendo uma gama de diâmetros com valor médio de aproximadamente $200\ \mu\text{m}$ corresponde, muito provavelmente, ao enchimento dos poros de maior tamanho, os quais, no caso seriam os do suporte poroso obtido nas membranas. As membranas de PA 6 apresentaram poros com diâmetro médio em torno de $1\ \mu\text{m}$. Já na membrana PA 6 + MMT 3%, os poros apresentaram-se na faixa de $0,30\ \mu\text{m}$ e as demais membranas poros menores em torno de $0,20\ \mu\text{m}$. Pequenos poros foram encontrados por meio dessa técnica, podendo estes corresponder à superfície das membranas obtidas. Estes resultados corroboram com aqueles verificados por microscopia eletrônica de varredura. Para todas as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos, pôde-se verificar que a presença da argila teve grande influência na diminuição dos poros como visto também por microscopia eletrônica de varredura. De acordo com Lee et al. (2003), a presença de agentes de nucleação como a argila influencia na fase de inversão (estrutura do polímero), o que proporciona variações na estrutura, incluindo porosidade e, conseqüentemente, permeabilidade.

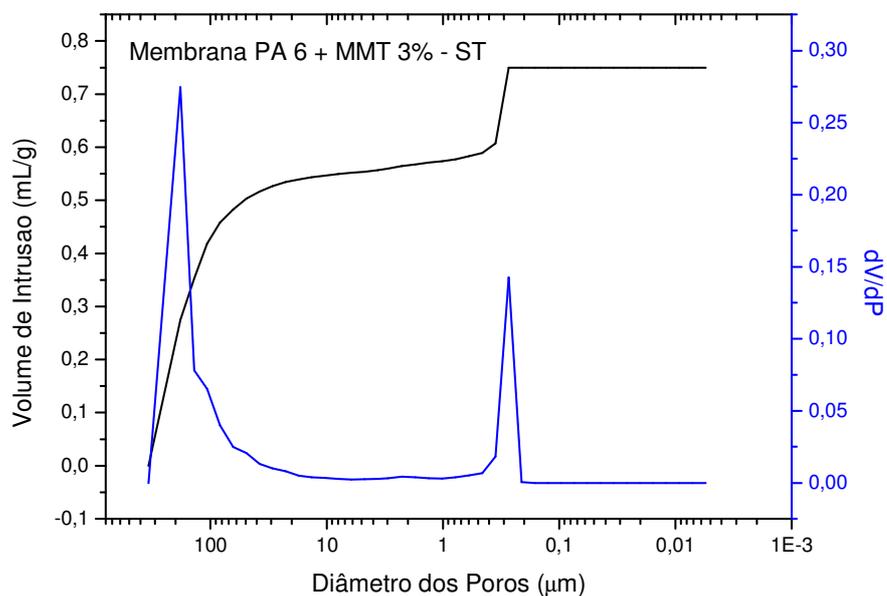


(a)

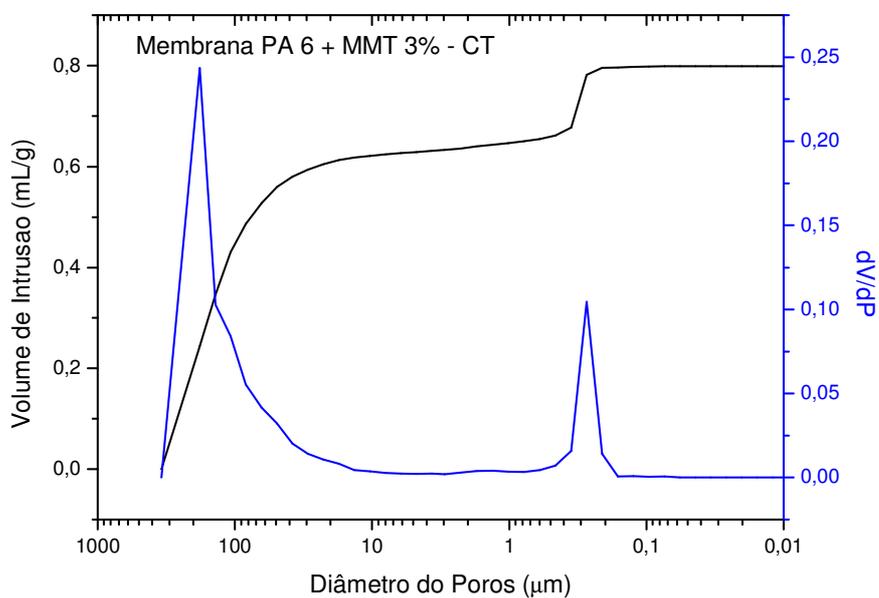


(b)

Figura 36: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6-ST e (b) membrana de PA 6-CT.

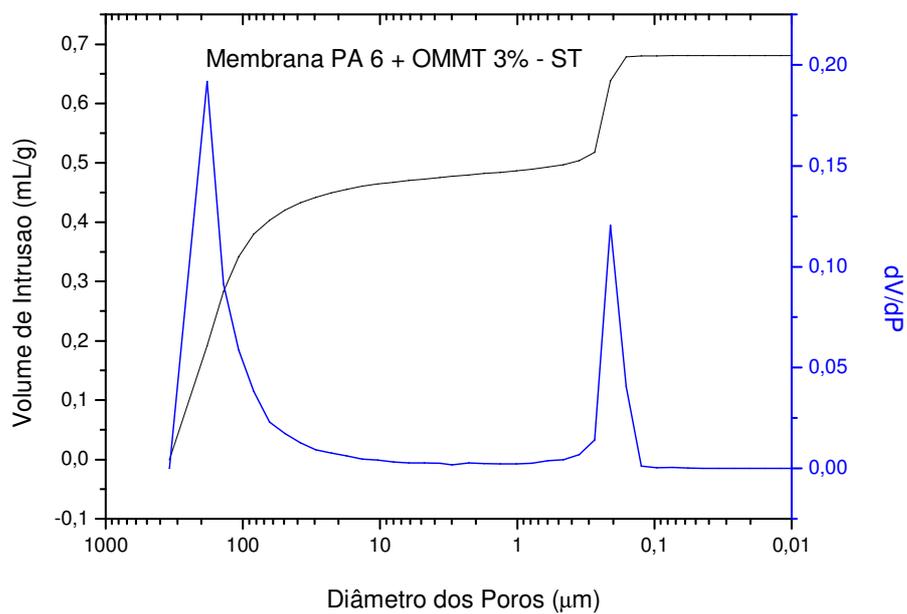


(a)

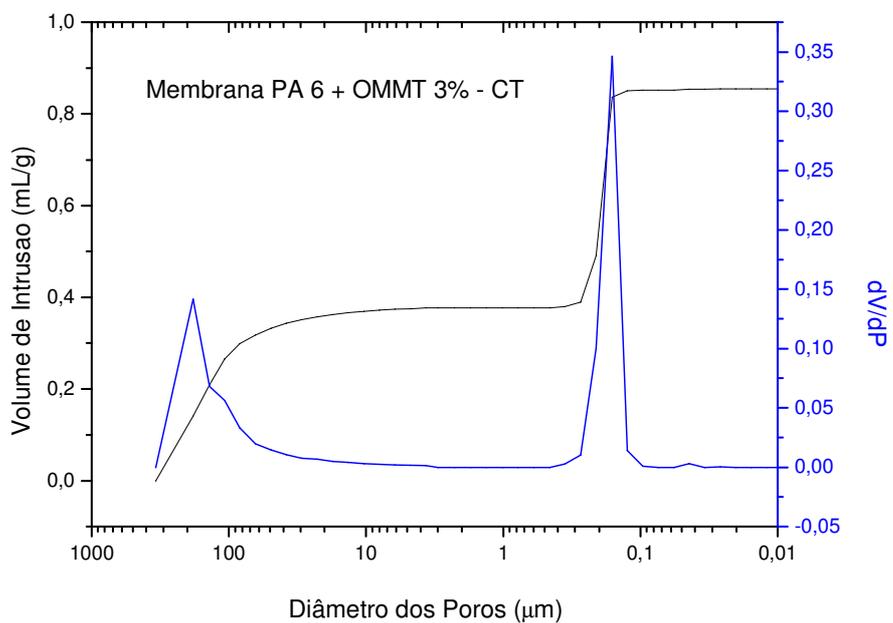


(b)

Figura 37: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6 + MMT 3%-ST e (b) membrana de PA 6 + MMT 3%-CT.

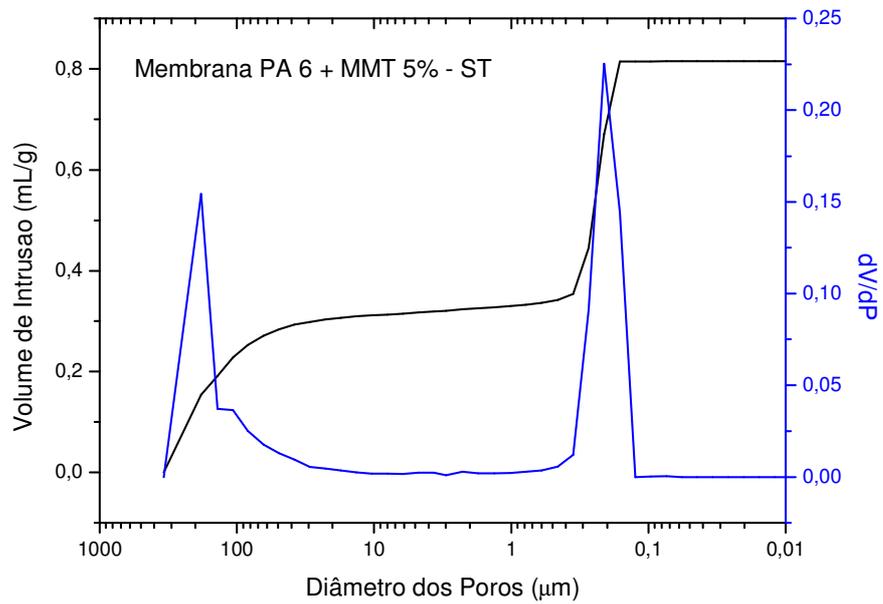


(a)

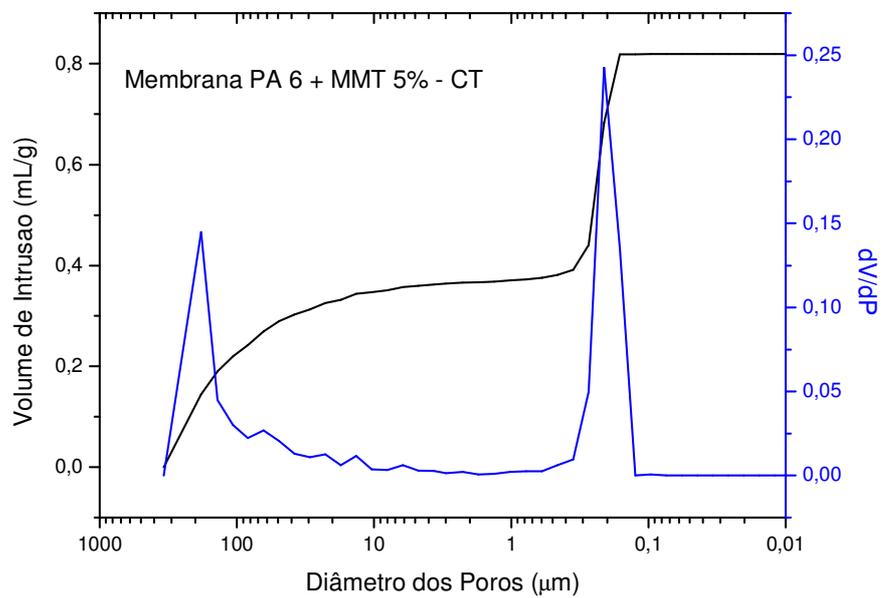


(b)

Figura 38: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6 +OMMT 3%-ST e (b) membrana de PA 6 + OMMT 3%-CT.

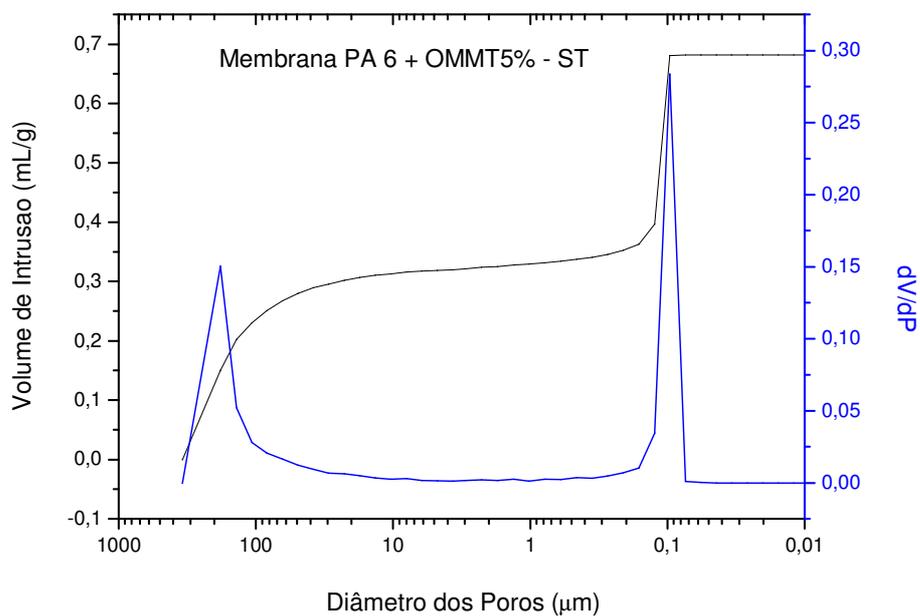


(a)

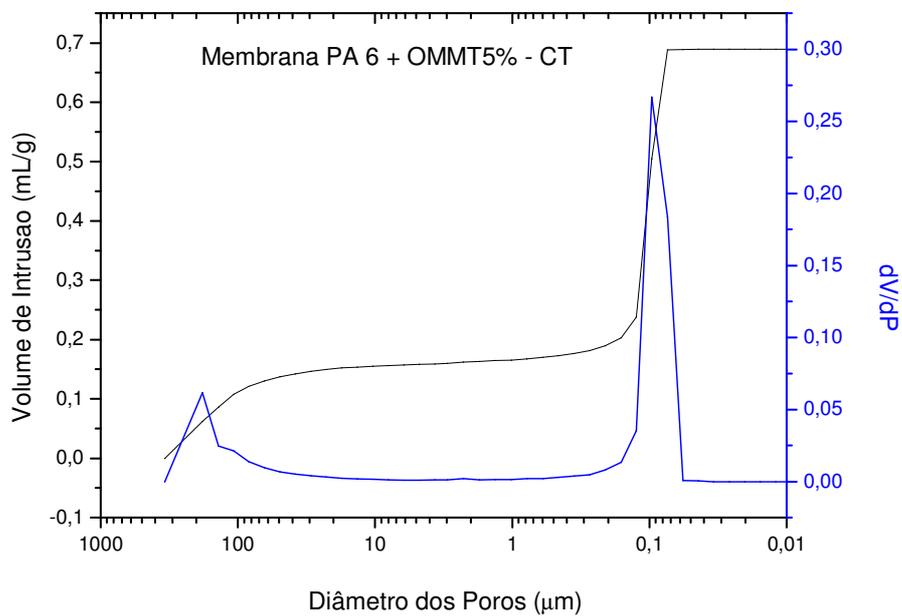


(b)

Figura 39: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6 + MMT 5%-ST e (b) membrana de PA 6 + MMT 5%-CT.



(a)



(b)

Figura 40: Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para (a) membrana de PA 6 + OMMT 5%-ST e (b) membrana de PA 6 + OMMT 5%-CT.

6. CONCLUSÕES

- ✓ As análises de fluorescência de raios-X e difração de raios-X confirmaram a presença das moléculas do sal na argila tratada.
- ✓ A argila MMT apresentou uma etapa de decomposição, correspondente à perda de água adsorvida e outra correspondente à deshidroxilação do argilomineral. Já a argila organofílica (OMMT) mostrou uma pequena perda correspondente à evaporação de água adsorvida e outras duas perdas de massa, correspondentes à decomposição do sal e deshidroxilação do argilomineral.
- ✓ Nas análises de DRX realizados para os nanocompósitos, aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Além disso, foi verificada a presença dos picos característicos das duas fases (α e γ) da poliamida com a predominância da fase α .
- ✓ A análise térmica por TG dos nanocompósitos evidenciou que não houve grandes mudanças do comportamento térmico em relação à poliamida 6.
- ✓ A análise térmica por DSC dos nanocompósitos indicou que de maneira geral a presença da argila não provocou alteração significativa na cristalinidade da poliamida 6. O ensaio também confirmou as fases cristalinas da poliamida, a forma α e γ .
- ✓ Os difratogramas de DRX das membranas obtidas comprovaram a estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada e a presença dos picos característicos da poliamida 6.
- ✓ A análise térmica por DSC das membranas indicou que a presença da argila provocou pequena diminuição na cristalinidade da poliamida 6. O ensaio também confirmou as fases cristalinas da poliamida, a forma α e γ .
- ✓ As fotomicrografias de MEV ilustraram a obtenção de membranas microporosas assimétricas com a formação de uma pele filtrante e um suporte poroso ao longo da seção transversal. As obtidas a partir dos

nanocompósitos apresentaram uma maior quantidade de poros e distribuição mais uniforme destes quando comparadas à membrana de PA 6. Foi visto ainda que 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, verificou-se que as membranas obtidas a partir da PA 6 e dos nanocompósitos apresentaram maiores ângulos de molhabilidade para a água destilada quando comparadas aos ângulos obtidos com óleo. De maneira geral, a presença da argila alterou a molhabilidade das membranas.
- ✓ Por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio, observou-se que a presença da argila na membrana ocasionou uma diminuição significativa no diâmetro dos poros: aproximadamente 1 μm para a PA6; 0,30 μm para a PA6 + MMT 3% e, para as demais membranas, o diâmetro ficou em torno de 0,20 μm .

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ✓ Investigar os fenômenos e mecanismos durante a formação da membrana pela técnica de precipitação por imersão.
- ✓ Estudar algumas condições de síntese tais como: tipos diferentes de solventes; banho de precipitação; tempo, umidade e temperatura de exposição e secagem das membranas.
- ✓ Investigar a aplicabilidade da membrana obtida em função de sua morfologia e permeabilidade.
- ✓ Estudar diferentes teores de água na solução para a produção das membranas.
- ✓ Utilizar aditivos para acelerar a precipitação das membranas e assim obter morfologias variadas.
- ✓ Avaliar outras poliamidas com massas molares diferentes para a obtenção das membranas.
- ✓ Usar argila importada e realizar um estudo comparativo com a argila nacional.

8. REFERÊNCIAS

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

ALTINKAYA, S. A.; YENAL, H.; OZBAS, B. Membrane formation by dry-cast process Model validation through morphological studies. **Journal of Membrane Science**.v. 249, p. 163-172, 2005.

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

ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. 2003. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande-PB.

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

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; LIRA, H. L.; CARVALHO, L. H.; ÁVILA JR., M. M.; PONTES, M. K. G. & ARAÚJO, I. S. The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites. **Materials Science and Engineering B**, v. 112, p. 175-178, 2004.

BAKER, R. W., **Membrane technology and applications**. England: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 545p.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**.v.16, nº 3, p, 246-251, 2006.

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

BERTOLDO, L. C. **Desenvolvimento de membranas de fibras ocas para ultrafiltração e nanofiltração utilizando imersão em banho duplo de precipitação**. 2005. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BEYER, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. **Plastics Additives & Compound**.v. 4, p, 22-27, 2002.

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

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

CARVALHO, R. B. **Fibras ocas compostas para nanofiltração e osmose inversa preparadas pela técnica de precipitação por imersão de duas soluções poliméricas extrusadas simultaneamente**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

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

CHIN, I. J.; THURN, A. T.; KIM, H. C.; RUSSELL, T. P.; WANG, J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. **Polymer**.v.42, p, 5947-5952, 2001.

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

CHUNG, T. S.; TEOH, S. K.; HU, X. Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes. **Journal of Membrane Science**.v. 133, p. 161-175, 1997.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W and PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, v. 42, p. 9513-9522, 2001.

DÍAZ, V. F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

DUBOIS, A. L. Polymer – layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**. v. 28, p.1-63, 2000.

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

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

FIGUEROA, S. F. M. & MESQUITA, M. J. M. Aula de Filossilicatos e Tectossilicatos. Disponível em <http://www.ige.unicamp.br/> .Acesso em julho de 2011.

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering C**.v.23, p.763-772, 2003.

FORNES, T. D. & PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 3945–3961, 2003.

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

FORNES, T. D.; HUNTER, D. L.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites from alkylammonium modified clay: The role of alkyl tails on exfoliation. **Macromolecules**, v. 37, p. 1793-1798, 2004.

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

GOMES, A. C. O.; SOARES, G. B.; PARANHOS, C. M.; OLIVEIRA, M. G.; OLIVEIRA, M. Estudo da estrutura cristalina de misturas poliamida 6/borracha nitrílica. **Anais** do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu-PR, 2009.

GONELLA, L. B. **Nanocompositos de poliamida 6 com montmorilonitas e xisto**. 2007. 162f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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

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

HU, XIAO.; ZHAO, X. Effects of annealing (solid and melt) on the time evolution of polymorphic structure of PA6/silicate nanocompósitos. **Polymer**. v.45, p.3819-3825, 2004.

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

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

JUNIOR, J. G. **Preparação, caracterização e propriedades de nanocompósitos de poliamida 6 e argilas organofílicas**. 2010, 112f. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo- Instituto de Química, São Paulo.

KHANNA, Y. P.; KHUN, W. P. Measurement of Crystalline Index in Nylons by DSC: Complexities and Recommendations. **Journal of Polymer Science**.v.35, p. 2219-2231, 1997.

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

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, p. 382-388, 2011.

KONISHI, R.; ITO, M. Relation between ductility and segmental mobility of nylon-6. **Polymer**, v. 45, p. 5191-5198, 2004

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.

LEE, K.H.; SEO, B.K.; NAM, S.T.; HAN, M. J. Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membranes. **Desalination**, v. 159, p. 289-296, 2003.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de membranas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com argila**. 2008. 108f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

LI, S. G.; KOOPS, G. H.; MULDER, M. H. V. Wet spinning of integrally skinned hollow fiber membranes by modified dual-bath coagulation method using a triple orifice spinneret. **Journal of Membrane Science**.v. 94, p.329-340, 1994.

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

LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B. S. Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites. **Polymer**. v.42, p.1621-1631, 2001.

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

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.

MACEDO, M. O. C. **Modificação de Membranas de quitosana por plasma para uso biológico**. 2009, 98f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MASAYOSHI, I.; MIZUOCHI, K.; KANAMOTO, T. Effects of crystalline forms on the deformation behaviour of nylon-6. **Polymer**, v. 39, p.4593-4598, 1998.

MATSUYAMA, H.; TERAMOTO, M.; UESAKA, T. Membrane formation and structure development by dry-cast process. **Journal of Membrane Science**.v.135, p, 271-288, 1997.

MCNALLY, T.; MURPHY W. R.; LEW, C. Y.; TURNER, R. J.; BRENNAN, G. P. Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt compounding. **Polymer**.v. 44, p, 2761-2772, 2003.

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

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

NAGARALE, R. K.; SHASHI, V. K.; RANGARAJAN, R. Preparation of polyvinyl alcohol-silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol-gel method and their characterization. **Journal of Membrane Science**.v. 248, p. 37-44, 2005.

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

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

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

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

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

PESETSKII, S. S.; JURKOWSKI, B.; OLKHOV, Y. A.; BOGDANOVICH, S. P., KIVAL, V. N. Influence of a cooling rate on a structure of PA6. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1380-1390, 2005.

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

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

PFAENDNER, R. Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge?. **Polymer Degradation and Stability**. v.95, p, 369-373, 2010.

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

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

PUCCA, P. T. P. **Produção e caracterização de membranas de microfiltração e ultrafiltração pelo método de inversão de fases, utilizando polisulfona como matéria-prima**. 2010. 138f. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAY, S. S.; BOUSIMA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**. v. 50, p, 962-1079, 2005.

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

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2^a Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blucher, 1989, v. 1, 408p.

SHIH, C. H.; GRYTE, C.C.; CHENG, L. P. Morphology of membranes formed by the isothermal precipitation of polyamide solutions from water/formic acid systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 944-960, 2005.

SINGH, P. S.; RAO, A. P.; RAY, P; BHATTACHARYA, A.; SINGH, K.; SAHA, N. K.; REDDY, A. V. R. Techniques for characterization of polyamide thin film composite membranes. **Desalination**. Article in press. doi:10.1016/j.desal.2011.04.039, 2011.

SOLOMON, M. J.; ALMUSALLAM, A. S.; SEEFELDT, K. F.; SOMWANGTHANAROJ, A.; VARADAN, P. Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. **Macromolecules**. v. 34, p, 1864-1872, 2001.

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

SUN, L.; YANG, JIN-TAO; LIN, GEN-YAO; ZHONG, MING-QIANG. Crystallization and thermal properties of polyamide 6 composites filled with different nanofillers. **Materials Letters**, v. 61, p. 3963–3966, 2007.

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

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

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

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

URAGAMI, T.; MATSUGI, H.; MIYATA, T. Pervaporation characteristics of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol-co-acrylic acid) and tetraethoxysilane for water/ethanol separation. **Macromolecules**. v. 38, p. 8440-8446, 2005.

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

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

WANG, Y.; CHEN, F. B.; LI, Y. C and WU, K. C. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. **Composites: Part B**, v. 35, p. 111-124, 2004.

WANG, X. L.; QIAN, H. J.; CHEN, L. J.; LU, Z. Y.; LI, Z. S. Dissipative particle dynamics simulation on the polymer membrane formation by immersion precipitation. **Journal of Membrane Science**. v. 311, p. 251-258, 2008.

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

XIE, S.; ZHANG, S.; LIU, H.; CHEN, G.; FENG, M.; QIN, H.; WANG, F.; YANG, M. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**. v.46, p. 5417–5427, 2005.

XU, J.; FENG, X.; GAO, C. Surface modification of thin-film-composite polyamide membranes for improved reverse osmosis performance. **Journal of Membrane Science**. v.370, p. 116-123, 2011.

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

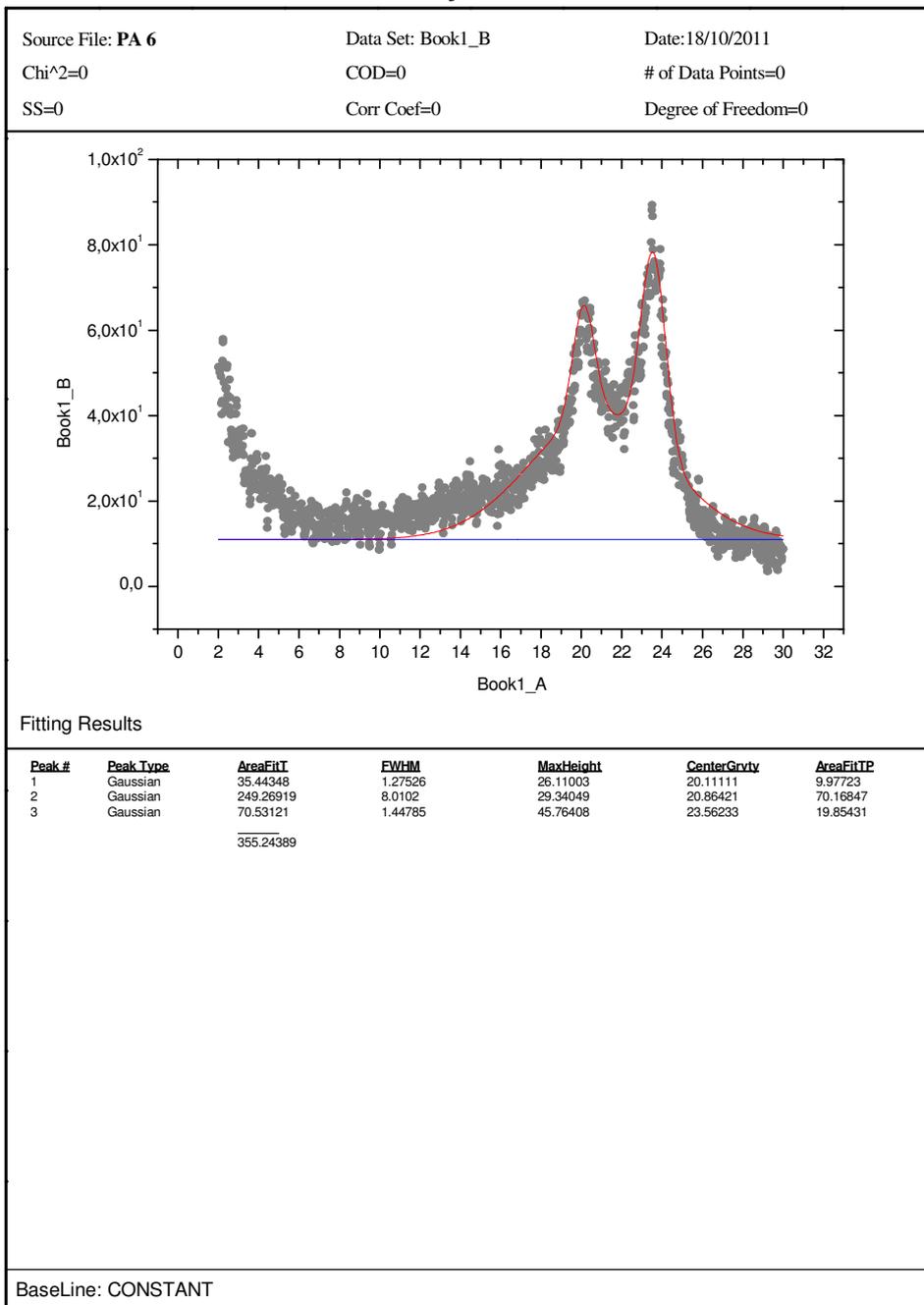
YANG, Y.; ZHANG, H.; WANG, P.; ZHENG, Q.; LI, J. The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membranes. **Journal of Membrane Science**. v.288, p. 231-238, 2007.

ZHAO, Z.; YU, W.; LIU, Y.; ZHANG, J.; SHAO, Z. Isothermal crystallization behaviors of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite nanocomposito. **Materials Letters**, v.58, p.802-806, 2004.

APÊNDICE A

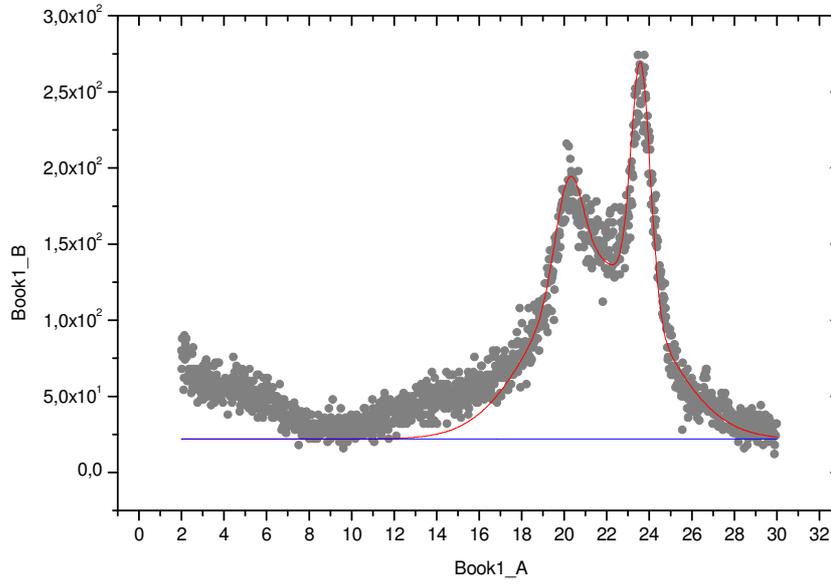
Deconvolução das curvas de DRX da poliamida 6 de seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Peak Analysis Title



Peak Analysis Title

Source File: PA6 + MMT 3%	Data Set: Book1_B	Date: 18/10/2011
Chi ² =0	COD=0	# of Data Points=0
SS=0	Corr Coef=0	Degree of Freedom=0



Fitting Results

<u>Peak #</u>	<u>Peak Type</u>	<u>AreaFitI</u>	<u>FWHM</u>	<u>MaxHeight</u>	<u>CenterGrvty</u>	<u>AreaFitTP</u>
1	Gaussian	110.0263	1.5098	68.46155	20.22439	9.94635
2	Gaussian	818.86686	6.66342	115.6144	21.57041	74.02538
3	Gaussian	177.30421	1.05515	157.85978	23.60139	16.02826
		1106.19738				

BaseLine: CONSTANT

Peak Analysis Title

Source File: PA 6 + OMMT 3%

Data Set: Book1_B

Date: 18/10/2011

Chi²=0

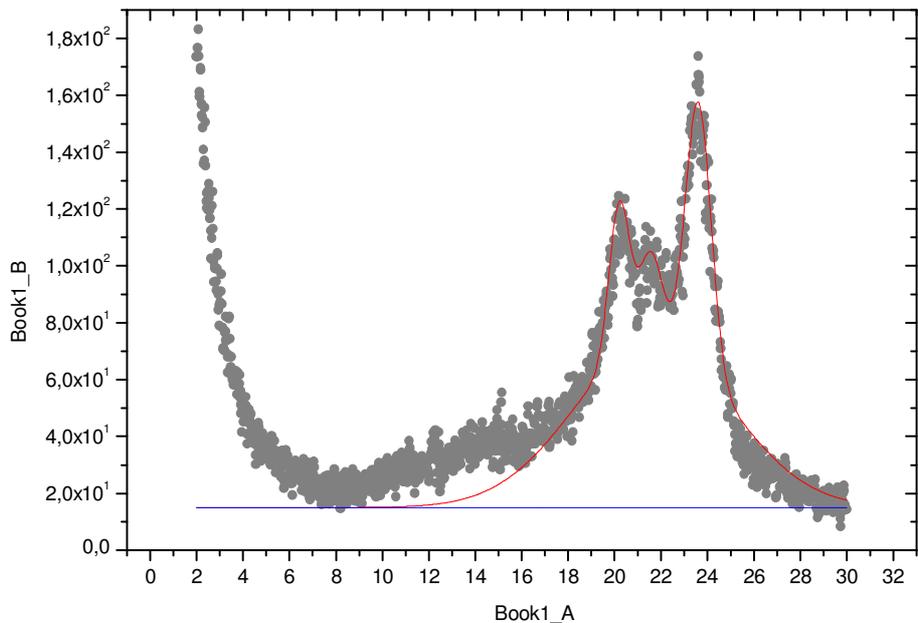
COD=0

of Data Points=0

SS=0

Corr Coef=0

Degree of Freedom=0



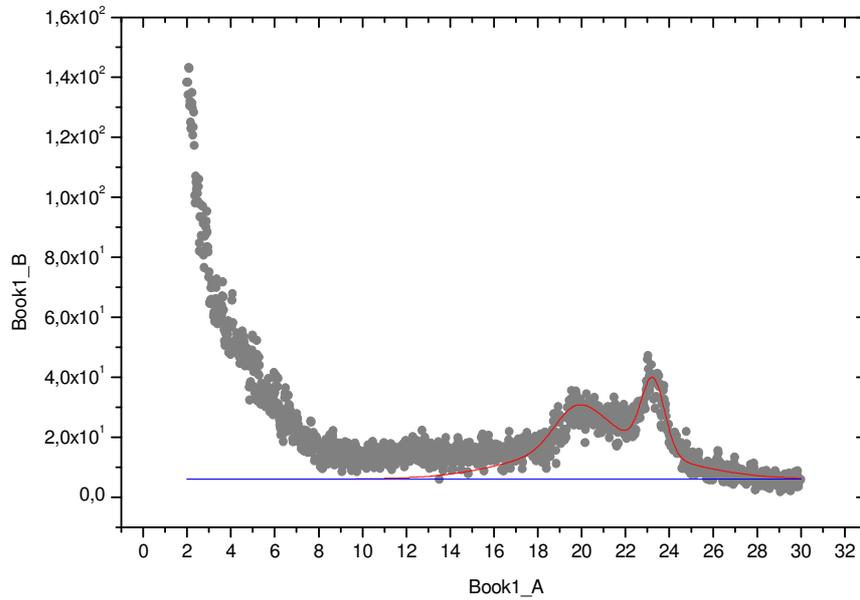
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitI	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	59.90827	1.0452	53.84605	20.20107	8.40054
2	Gaussian	485.67171	7.89118	58.18631	21.64275	68.10257
3	Gaussian	39.33426	1.18052	31.30153	21.55765	5.51559
4	Gaussian	128.23321	1.28784	93.54198	23.60857	17.9813
		713.14745				

BaseLine: CONSTANT

Peak Analysis Title

Source File: PA 6 + MMT 5%	Data Set: Book1_B	Date: 18/10/2011
Chi ² =0	COD=0	# of Data Points=0
SS=0	Corr Coef=0	Degree of Freedom=0



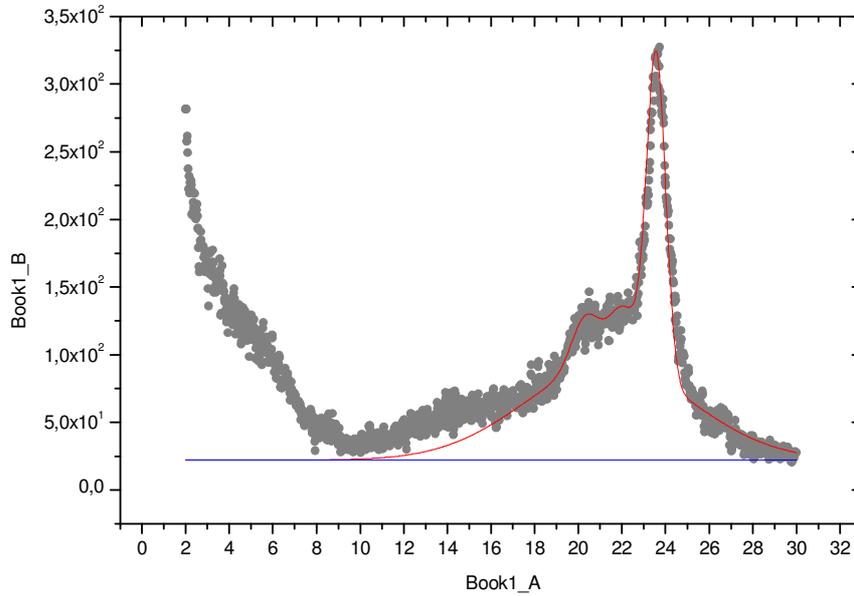
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	32.91503	2.32645	13.29134	19.72598	19.24886
2	Gaussian	93.30966	8.24124	10.67864	20.70072	54.56792
3	Gaussian	10.70487	2.17066	4.63295	21.35845	6.26026
4	Gaussian	34.06772	1.27401	25.12111	23.24673	19.92296
		170.99729				

BaseLine: CONSTANT

Peak Analysis Title

Source File: PA 6 + OMMT 5% Data Set: Book1_B Date: 18/10/2011
 Chi²=0 COD=0 # of Data Points=0
 SS=0 Corr Coef=0 Degree of Freedom=0



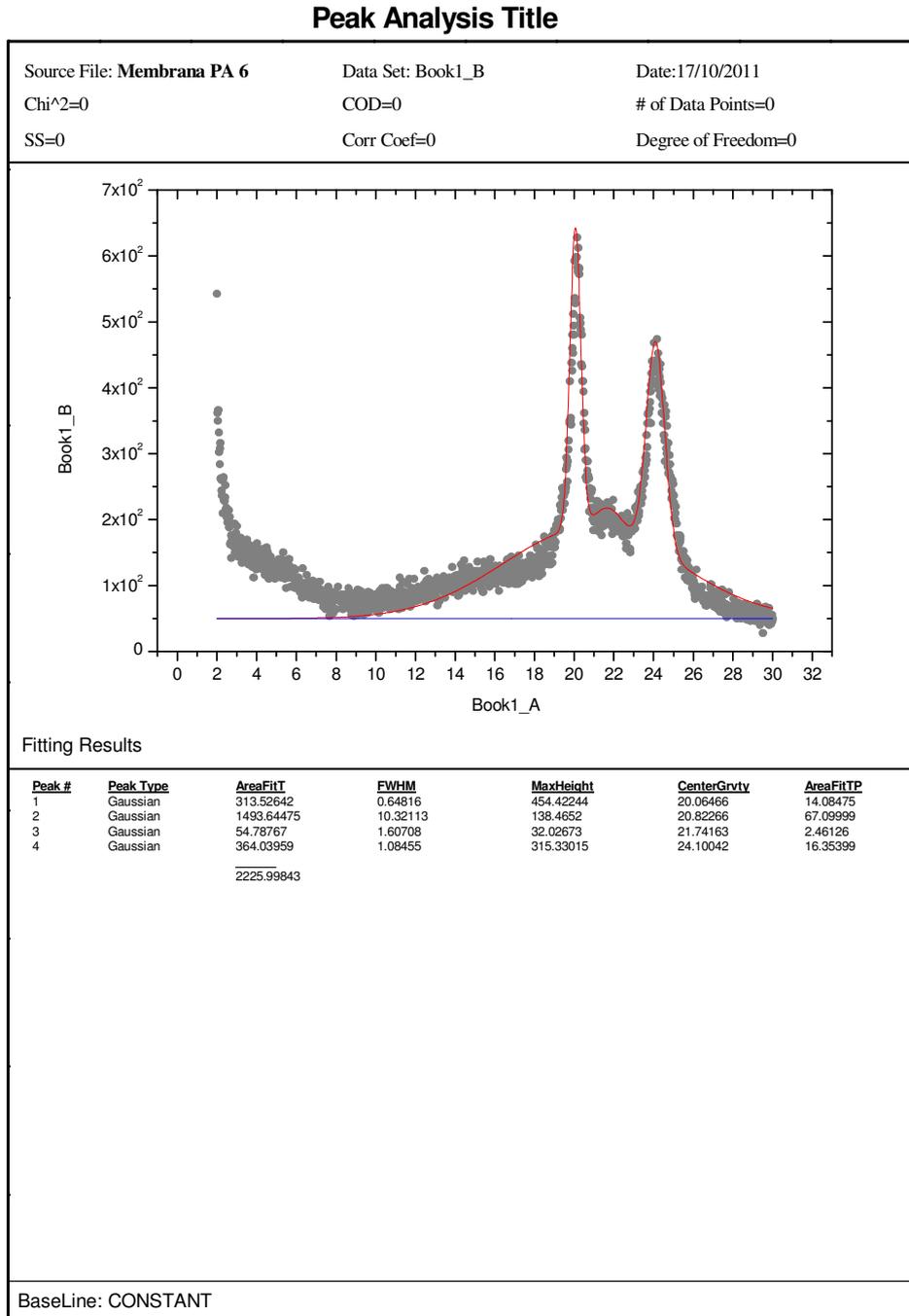
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFIT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFITP
1	Gaussian	60.27114	1.50207	37.6953	20.32982	5.67977
2	Gaussian	665.58401	9.01204	70.23708	21.38283	62.72259
3	Gaussian	75.17977	1.63475	43.2035	22.07169	7.08471
4	Gaussian	260.12031	1.02463	238.49356	23.5668	24.51294
		1061.15523				

BaseLine: CONSTANT

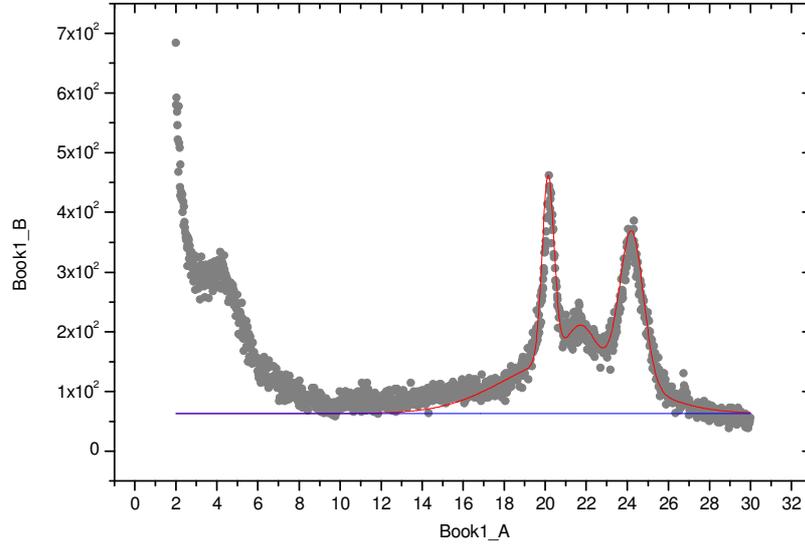
APÊNDICE B

Deconvolução das curvas de DRX das membranas obtidas a partir da poliamida 6 de seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.



Peak Analysis Title

Source File: **Membrana PA 6 + MMT 3%** Data Set: Book1_B Date: 17/10/2011
 Chi²=0 COD=0 # of Data Points=0
 SS=0 Corr Coef=0 Degree of Freedom=0



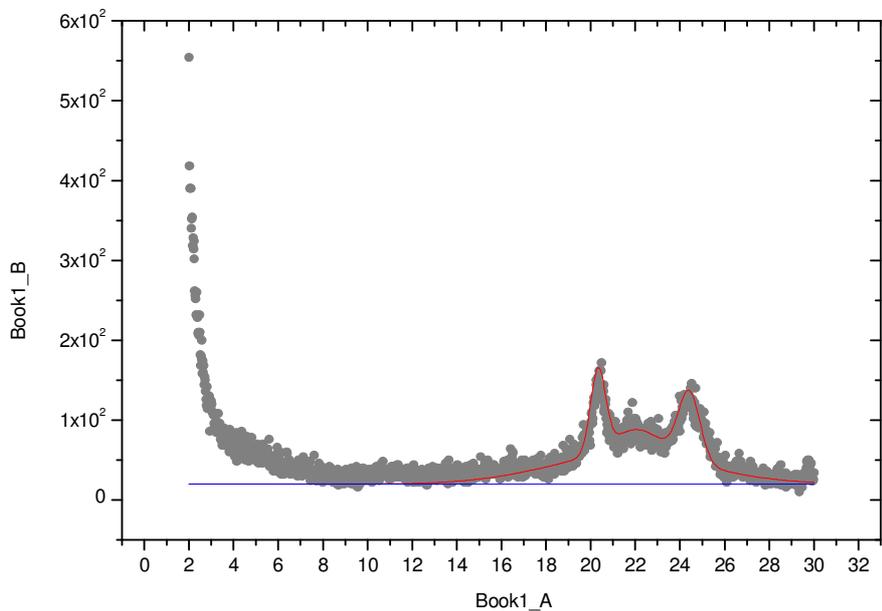
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	221.80109	0.67627	308.11488	20.14109	15.94945
2	Gaussian	708.14862	7.22578	92.24167	21.11166	50.92212
3	Gaussian	99.48796	1.6189	57.73213	21.76061	7.15406
4	Gaussian	361.2126	1.35338	250.73328	24.21438	25.97437
		1390.65026				

BaseLine: CONSTANT

Peak Analysis Title

Source File: **Membrana PA 6 + OMMT 3%** Data Set: Book1_B Date: 17/10/2011
 Chi²=0 COD=0 # of Data Points=0
 SS=0 Corr Coef=0 Degree of Freedom=0



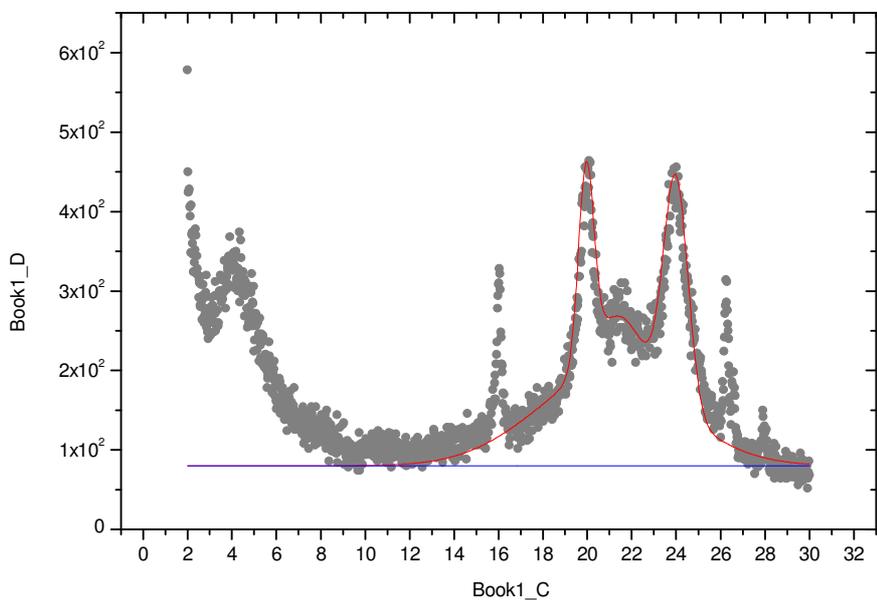
Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitP
1	Gaussian	85.66157	0.79334	101.43719	20.32982	14.28982
2	Gaussian	312.62052	8.27454	35.79071	21.58595	52.15045
3	Gaussian	96.27915	2.77668	32.57434	22.10738	16.06101
4	Gaussian	104.89763	1.14042	86.41099	24.41521	17.49872
		599.45887				

BaseLine: CONSTANT

Peak Analysis Title

Source File: **Membrana PA 6 + MMT 5%** Data Set: Book1_D Date: 17/10/2011
 Chi²=0 COD=0 # of Data Points=0
 SS=0 Corr Coef=0 Degree of Freedom=0

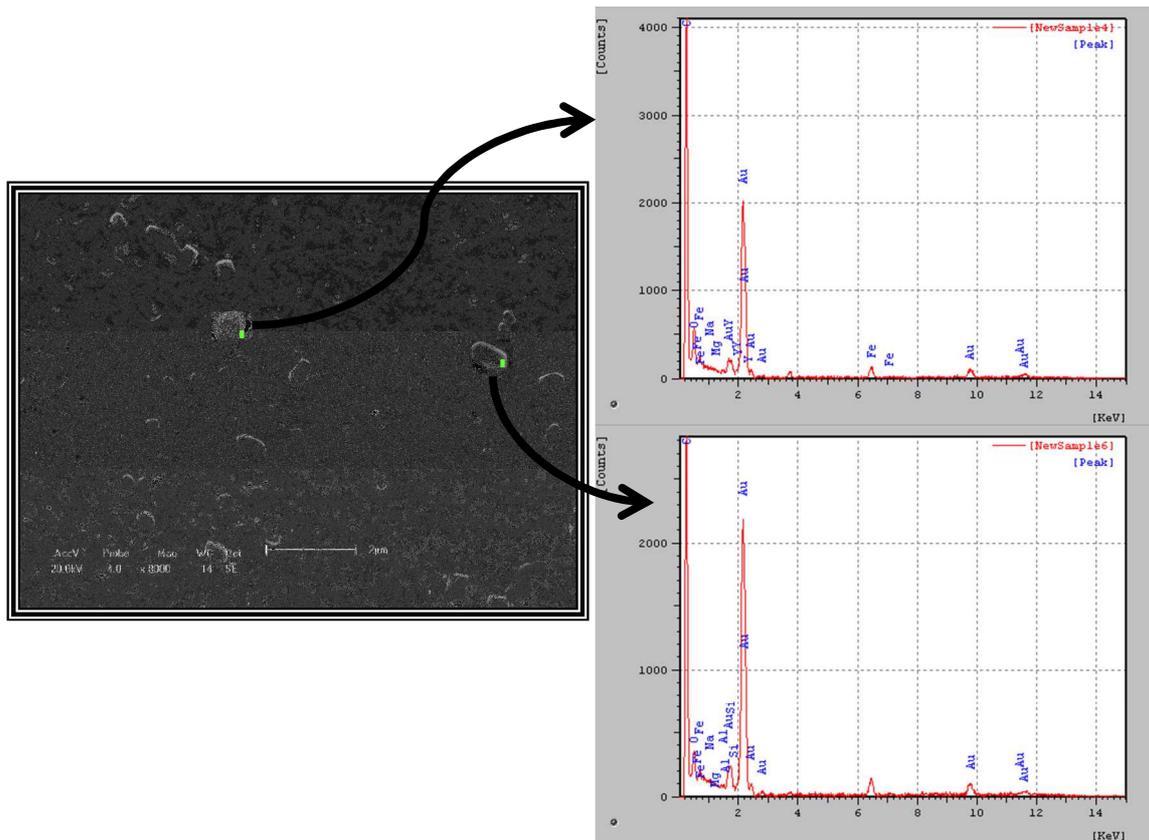


Fitting Results

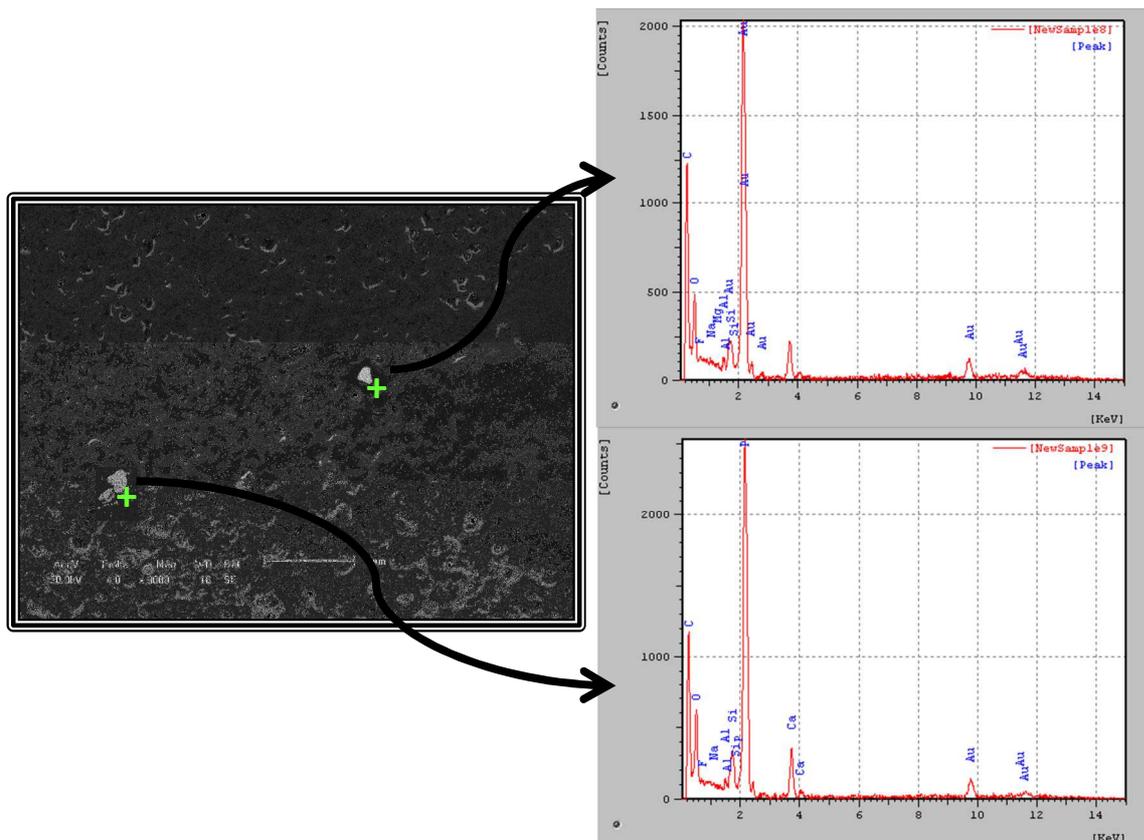
Peak #	Peak Type	AreaFitI	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	210.2385	0.81784	241.49763	19.94711	12.05563
2	Gaussian	916.13832	7.64168	112.89866	20.85356	52.53378
3	Gaussian	219.5208	2.67128	77.20118	21.44738	12.5879
4	Gaussian	398.00554	1.29321	289.12737	23.98198	22.82269
		1743.90316				

BaseLine: CONSTANT

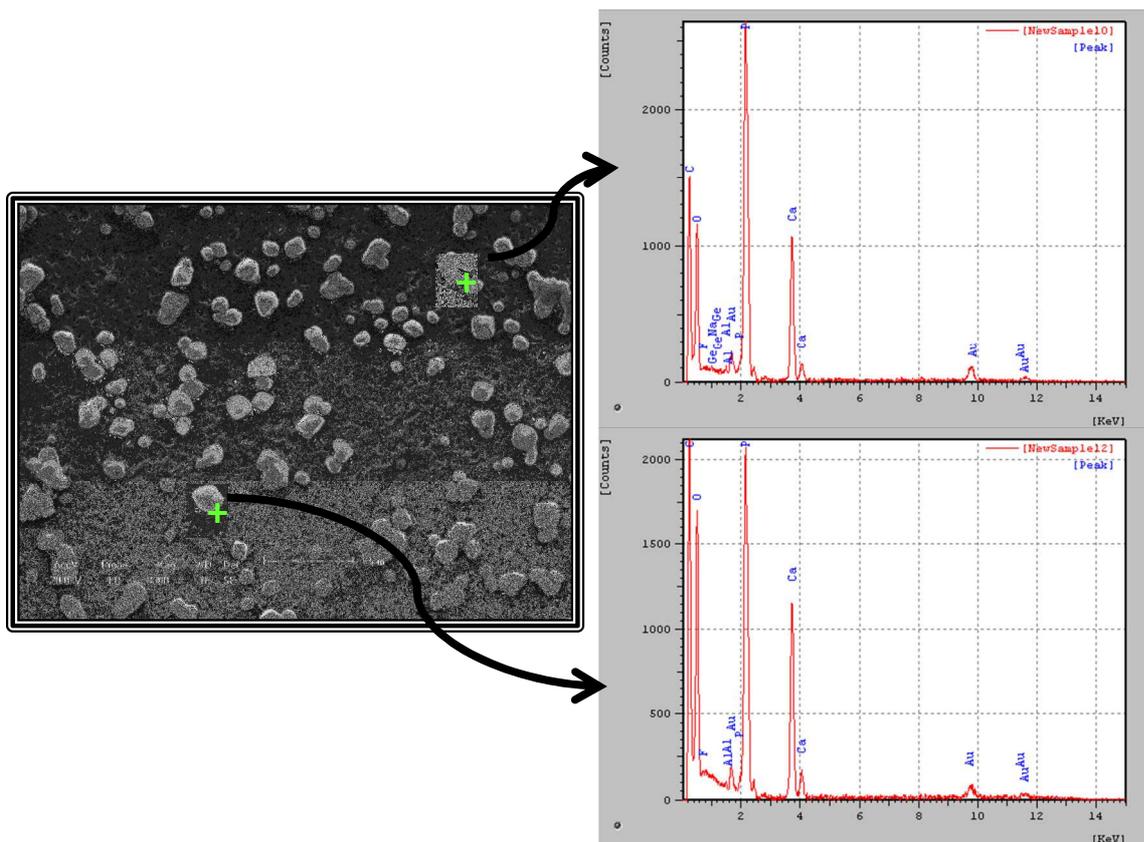
APÊNDICE C



Fotomicrografia obtida por de MEV da membrana de PA 6 + OMMT 3% com 20% de teor de polímero, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.



Fotomicrografia obtida por de MEV da membrana de PA 6 + OMMT 3% com 22% de teor de polímero, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.



Fotomicrografia obtida por de MEV da membrana de PA 6 + OMMT 5% com 22% de teor de polímero, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula em destaque.