

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

**MEMBRANAS MICROPOROSAS HÍBRIDAS DE POLIAMIDA APLICADAS NO
TRATAMENTO DE EMULSÕES OLEOSAS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA**

Keila Machado de Medeiros

Campina Grande - PB

2014

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

**MEMBRANAS MICROPOROSAS HÍBRIDAS DE POLIAMIDA APLICADAS NO
TRATAMENTO DE EMULSÕES OLEOSAS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA**

Keila Machado de Medeiros

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

Orientadores: Dra. Edcleide Maria Araújo

Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: ANP/PRH-25/UFCG

Campina Grande - PB

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M488m Medeiros, Keila Machado de.
Membranas microporosas híbridas de poliamida aplicadas no tratamento de emulsões oleosas da indústria petrolífera / Keila Machado de Medeiros. – Campina Grande, 2014.
185 f. : il. Color.

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

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

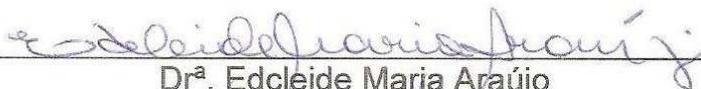
1. Membranas. 2. Híbridos. 3. Inversão de Fases. 4. Emulsões Oleosas.
I. Araújo, Edcleide Maria. II. Lira, Hélio de Lucena. III. Título.

CDU 666.322(043)

**MEMBRANAS MICROPOROSAS HÍBRIDAS DE POLIAMIDA APLICADAS NO
TRATAMENTO DE EMULSÕES OLEOSAS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA.**

Keila Machado de Medeiros

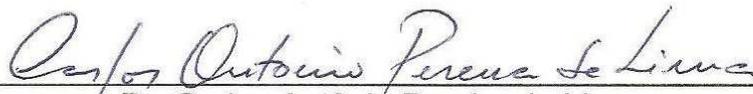
Tese Aprovada em 27/02/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



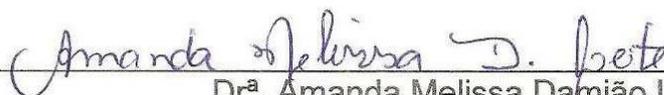
Dr^a. Edcleide Maria Araújo
(Orientadora)
UAEMa/UFCG



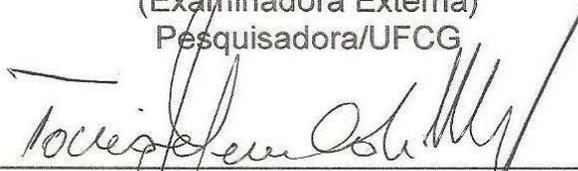
Dr. Hélio de Lucena Lira
(Orientador)
UAEMa/UFCG



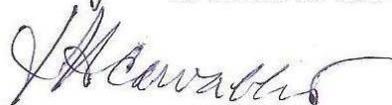
Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima
(Examinador Externo)
DESA/UEPB



Dr^a. Amanda Melissa Damião Leite
(Examinadora Externa)
Pesquisadora/UFCG



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



Dr^a. Laura Hecker de Carvalho
(Examinadora Interna)
UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

A Deus, em primeiro lugar, por ter me dado força e sabedoria para conseguir chegar ao fim dessa batalha. Aos meus pais, pelo amor, carinho e estímulo que me ofereceram. Dedico lhes essa conquista como gratidão.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2008).

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB (2007).

Licenciada em Química pela UEPB (2011).

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais com ênfase no setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis pela UFCG (2010).

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sei que sem a sua vontade, nada nessa vida é possível.

Aos meus pais, porque de maneira inenarrável representam tudo em minha vida.

Aos professores do PPG-CEMat pelos valiosos ensinamentos transmitidos ao longo da minha trajetória acadêmica, em especial aos meus orientadores: profa. Edcleide Maria Araújo e o prof. Hélio de Lucena Lira que me ajudaram com muita paciência no desenvolvimento e finalização com êxito deste trabalho.

Ao meu namorado, Diego, pelo amor, dedicação e companheirismo.

Aos professores Tomás Jéferson Alves de Mélo, Laura Hecker de Carvalho, Amanda Melissa Damiano Leite e Carlos Antônio Pereira de Lima, por terem aceitado o convite para participação na banca examinadora.

Aos meus colegas do grupo de Nanocompósitos e de Membranas que colaboraram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos: Dayanne, Taciana, Luana, Sara, Daniella, Patrícia, Carlos, Karine, Paula, Elieber, Addhyel, Romulo, Bartira, Danúbia, Débora, Gardênia, Jakeline, Vanessa, Larissa, Amanda e Renê pela amizade que cultivamos ao longo de nossos trabalhos, onde compartilhamos todas as dificuldades, alegrias e vitórias.

Aos funcionários da UAEMa/UFCG, em especial, a Emanuel do laboratório de Caracterização dos Materiais pela cooperação na realização deste trabalho.

Aos Laboratórios de Desenvolvimento de Nanocompósitos e de Membranas Poliméricas do Departamento de Engenharia de Materiais da UAEMa/UFCG, em especial, à profa. Edcleide pela disponibilização de uma estrutura laboratorial completa para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos Laboratórios de Caracterização dos Materiais e de Biomateriais da UAEMa/UFCG, em especial, ao prof. Marcus Vinícius por ceder os equipamentos para caracterização dos materiais deste trabalho.

Ao Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Engenharia Química da UAEQ/UFCG, em especial, ao prof. Eudésio por autorizar o uso daquele ambiente para caracterização das emulsões desta pesquisa.

Ao prof. Carlos do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA da UEPB pelo fornecimento dos aditivos e disponibilidade dos equipamentos do Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais - LAPECA para caracterização físico-química da solução e do efluente obtido neste trabalho.

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

À coordenação do PPG-CEMat, em especial à secretária Márcia pela atenção e gentileza aos alunos.

À coordenação da ANP/PRH-25, em especial aos professores Francisco e Jorge pelo incentivo na realização da pesquisa.

À ANP/PRH-25, FINEP, CTBRASIL, MCT e CTPETRO pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

Ao CNPq, PETROBRAS, CAPES/PROCAD/NF e a UFCG pela parceria na realização deste trabalho.

À Rhodia e a Bentonit União Nordeste pelo fornecimento do polímero e da argila utilizados neste trabalho.

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

MEMBRANAS MICROPOROSAS HÍBRIDAS DE POLIAMIDA APLICADAS NO TRATAMENTO DE EMULSÕES OLEOSAS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

RESUMO

Membranas microporosas foram obtidas a partir de híbridos de poliamida6 (PA6) com argila bentonítica, por meio da técnica de inversão de fases, na presença de cloreto de cálcio (CaCl_2). As membranas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), ângulo de contato e medidas de fluxo. No banho usado para precipitação das membranas de PA6 pura foram medidas algumas propriedades físico-químicas. As emulsões oleosas foram caracterizadas por microscopia óptica (MO). Os resultados de DSC e DRX para as membranas evidenciaram a estabilidade térmica e uma estrutura morfológica com lamelas da argila intercalada e/ou parcialmente esfoliada na PA6. Por FTIR das membranas foi detectada a presença da argila e do CaCl_2 . Por MEV e PIM das membranas, foi possível perceber uma pele filtrante e uma camada porosa, bem como variações nos diâmetros médios dos poros com a presença da argila e do CaCl_2 . Por meio do ângulo de contato, todas as membranas apresentaram maiores ângulos para a água quando comparadas aos ângulos obtidos com o óleo. Nas propriedades físico-químicas da solução usado como banho de precipitação das membranas de PA6 pura com CaCl_2 e do seu efluente gerado, foi confirmada a formação do cloreto de ácido na solução e do ácido clorídrico no banho de precipitação. Por MO das emulsões, foi constatada que a variação na concentração de óleo e no tempo de agitação, não provocou alterações significativas no diâmetro médio das gotículas de óleo, nas condições estudadas neste trabalho. Nas medidas de fluxo das emulsões oleosas, verificou-se que a relação J/J_0 tende a ser maior quando se utilizam emulsões de menor concentração. Os testes de separação água-óleo mostraram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que estas membranas apresentam potencial para esta aplicação.

Palavras-chave: membranas, híbridos, inversão de fases, emulsões oleosas.

HYBRIDS MICROPOROUS MEMBRANES OF POLYAMIDE APPLIED IN THE TREATMENT OF OILY EMULSION OIL INDUSTRY

ABSTRACT

Microporous membranes were obtained from hybrids of polyamide6 (PA6) with bentonite clay by inversion phase, in the presence of calcium chloride (CaCl_2). The membranes were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion porosimetry (MIP) and flow measurements. In precipitation bath used to prepare membranes of pure PA6 were measured some physic-chemical properties. The oily emulsions were characterized by optical microscopy (OM). The results from DSC and XRD for the membranes, confirmed the thermal stability and morphological structure with intercalated and/or partially exfoliated lamella of clay in PA6. From the FTIR results of the membranes it was detected the presence of clay and CaCl_2 . By SEM and MIP, it was possible to realize an asymmetric membrane morphology comprising of a skin and a porous layer, as well as variations in the average pore diameters with the presence of clay and CaCl_2 . By means of the contact angle, it was found that all membranes exhibited higher angles for water compared to the angles obtained with oil. In the physic-chemical properties of the solution used as precipitation bath for pure PA6 membrane with CaCl_2 and its generate effluent it generated was confirmed the formation of the acid chloride in solution and hydrochloric acid in the precipitation bath. By OM of the emulsions, it was found that the variation in oil concentration and stirring time, did not cause significant changes in the mean diameter of the oil droplets in the conditions studied in this work. In the flow measurements of oil emulsions, it was found that the J/J_0 ratio tends to be higher when emulsions of lower concentration are used. The water-oil separation tests, for all membranes, showed a significant reduction in oil concentration in the permeated, thus showing that these membranes have potential for this application.

Keywords: membranes, hybrids, phase inversion, oily emulsions.

PUBLICAÇÕES

- MEDEIROS, K. M.; SILVA, T. R. G.; MORAIS, D. D. S.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Study of Morphology Membrane of Polymeric Nanocomposites Obtained by Phases Inversion. Materials Science Forum (Online), v. 775-776, p. 498-503, 2014.

- MEDEIROS, K. M.; MEDEIROS, V. N.; MORAIS, D. D. S.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Analysis of the Efficiency of Surface Treatment of Bentonite Clay for Application in Polymeric Membranes. Materials Science Forum (Online), v. 775-776, p. 493-497, 2014.

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

- MEDEIROS, K. M.; PEREIRA, C. H. O.; KOJUCH, L. R.; MEDEIROS, P. S. S.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Wastewater Treatment by Polyamide/Clay Nanocomposites Membranes. II Simpósio de Processos de Separação com Membranas, Rio de Janeiro, 2013.

- MEDEIROS, K. M.; MEDEIROS, V. N.; LEITE, A. M. D.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Membranes Obtained from Polyamide/Clay Nanocomposites for Oily Wastewater Treatment. 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Torino, 2013.

- MEDEIROS, K. M.; KOJUCH, L. R.; MEDEIROS, P. S. S.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Preparação de Nanocompósitos Poliméricos para a Obtenção de Membranas Planas de Microfiltração. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013.

- MEDEIROS, K. M.; MEDEIROS, V. N.; MORAIS, D. D. S.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Tratamento de Efluentes Oleosos por Membranas de Nanocompósitos de Poliamida/Argila. 7º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Aracajú, 2013.

- MEDEIROS, K. M.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Obtenção de Membranas de Nanocompósitos de Poliamida6/Argila/Aditivo para o Tratamento de Efluentes Oleosos da Indústria Petrolífera. Reunião Anual de Avaliação dos PRH's – RAA no 7º PDPETRO, Aracajú, 2013.

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

- MEDEIROS, K. M.; KOJUCH, L. R.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Membranas Obtidas de Nanocompósitos pelos Métodos de Intercalação por Fusão e Solução. Nanocompósitos Poliméricos: Pesquisas na UFCG com Argilas Bentoníticas. 1ª ed. Campina Grande - PB: Editora da UFCG - EDUFCG, v. 01, p. 151-168, 2012.

- MEDEIROS, K. M.; SILVA, T. R. G.; MORAIS, D. D. S.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Estudo da Morfologia de Membranas de Nanocompósitos Poliméricos Obtidas por Inversão de Fases. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville - SC, 2012.

- MEDEIROS, K. M.; MEDEIROS, V. N.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Análise da Eficiência no Tratamento Superficial da Argila Bentonítica para Aplicação em Membranas Poliméricas. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville, 2012.

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

- MEDEIROS, K. M.; GOUVEIA, T. R.; KOJUCH, L. R.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Preparation of Organoclay for Polymeric Nanocomposites Membranes. Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology PTECH, Florianópolis, 2011.

- MEDEIROS, K. M.; KOJUCH, L. R.; SOUZA, D. D.; ARAUJO, E. M.; LIRA, H. L. Analysis by SEM of Polymer Membranes Obtained from Nanocomposites. 18º International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Gijón, v. 1, p. 159-159, 2011.

- MEDEIROS, K. M.; SOUZA, D. D.; OLIVEIRA, S. V.; CAVALCANTI, S. N.; ARAUJO, E. M. Influência do Ácido Fórmico nas Argilas Bentonítica e Organofílica para Obtenção de Nanocompósitos em Solução. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, 2010.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.2 Objetivos	21
1.2.1 Objetivo Geral	21
1.2.2 Objetivos Específicos	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Argilas	22
2.1.1 Argila Bentonítica	25
2.2 Sais Quaternários de Amônio como Agentes Surfactantes	27
2.3 Poliamidas	29
2.3.1 Poliamida6	31
2.4 Nanocompósitos Poliméricos	35
2.4.1 Métodos de Preparação de Nanocompósitos	37
2.5 Processos de Separação por Membranas (PSM)	40
2.5.1 Morfologia da Membrana	42
2.5.2 Membranas Poliméricas	44
2.5.3 Inversão de Fase	45
2.5.4 Características das Membranas	49
2.6 Revisão Específica sobre Obtenção e Aplicação de Membranas de Poliamidas e de Nanocompósitos de Poliamidas	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.1 Materiais	78
3.1.1 Argila Bentonítica	78
3.1.2 Sal Quaternário de Amônio	78
3.1.3 Matriz Polimérica	78
3.1.4 Solvente	78
3.1.5 Sal Inorgânico	78
3.2 Metodologia	79
3.2.1 Preparação da Argila Organofílica	79
3.2.2 Preparação dos Nanocompósitos	80
3.2.3 Preparação das Membranas	81
3.3 Caracterização	83

3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	83
3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)	83
3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	83
3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	83
3.3.5 Termogravimetria (TG)	84
3.3.6 Análise Microscópica.....	84
3.3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	84
3.3.7 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	85
3.3.8 Ângulo de Contato.....	85
3.3.9 Medidas de Fluxo	85
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
4.1 Caracterização das Argilas.....	88
4.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	88
4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)	89
4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	90
4.1.5 Termogravimetria (TG)	91
4.2 Caracterização dos Nanocompósitos	92
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	92
4.2.2 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	93
4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	96
4.3 Caracterização das Membranas.....	98
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)	98
4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	100
4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	101
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	103
4.3.5 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	121
4.3.6 Ângulo de Contato.....	124
4.4 Caracterização das Membranas com Aditivo	126
4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)	126

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	128
4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	129
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	131
4.4.5 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	140
4.4.6 Ângulo de Contato.....	143
4.4.7 Medidas de Fluxo	144
4.4.8 Caracterização das Emulsões Oleosas por Microscopia Óptica (MO)	146
4.4.9 Testes de Separação das Emulsões Oleosas em Escala de Bancada	151
5. CONCLUSÕES	159
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	162
REFERÊNCIAS.....	163
APÊNDICE A.....	178
APÊNDICE B.....	181
APÊNDICE C	183

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias.....	23
Figura 2: Sais quaternários de amônio utilizados como surfactantes em nanocompósitos: a) octadecil trimetil amônio, b) dioctadecil dimetil amônio, c) dodecil vinilbenzil dimetil amônio.....	28
Figura 3: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio: Cetremide®.....	28
Figura 4: Estrutura molecular da poliamida6. Em azul, estão os átomos de nitrogênio; em vermelho, os oxigênios; em cinza, os carbonos e, em branco, os hidrogênios.....	31
Figura 5: Representação da polimerização poliamida6 pela abertura do anel.....	32
Figura 6: Principais ângulos conformacionais que definem a cadeia molecular da poliamida6.....	32
Figura 7: Representação da disposição geométrica da forma α da poliamida6.....	33
Figura 8: Representação da disposição geométrica na forma γ da poliamida6.....	34
Figura 9: Representação da disposição geométrica na forma β da poliamida6.....	34
Figura 10: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização in situ.....	37
Figura 11: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.....	38
Figura 12: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.....	38
Figura 13: Representação esquemática dos tipos de híbridos formados a partir de polímero e argila.....	39
Figura 14: Representação esquemática do fluxo no processo de separação por membranas.....	40
Figura 15: Classificação dos Processos de Separação por Membranas.....	41
Figura 16: Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas. A região mais escura representa a matriz sólida da membrana e as partes mais claras representam os poros.....	43
Figura 17: Esquema da obtenção de uma membrana plana pela técnica de imersão-precipitação.....	47
Figura 18: Esquema simplificado da formação de membranas planas pela técnica de inversão de fases, onde J_s é o fluxo de solvente, J_{NS} o fluxo de não-solvente e FP a frente de precipitação.....	48
Figura 19: Fluxograma de Organofilização.....	79
Figura 20: Fotos do homogeneizador: (a) equipamento com a câmara fechada e (b) com a câmara aberta.....	80
Figura 21: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos.....	80

Figura 22: Fluxograma da preparação das membranas planas.	82
Figura 23: Célula de agitação acoplada a um sistema de filtração para coleta do permeado.	86
Figura 24: Difrátogramas de raios-X das AST e ACT.	89
Figura 25: Espectros de FTIR das AST e ACT.	90
Figura 26: Curvas de (a) TG e (b) DTG das AST e ACT.	91
Figura 27: Difrátogramas de DRX de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% de: (a) AST e (b) ACT.	92
Figura 28: Espectros de FTIR da PA6 pura.	94
Figura 29: Espectros de FTIR da PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.	95
Figura 30: Curvas DSC dos nanocompósitos de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.	96
Figura 31: Difrátogramas de DRX das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.	98
Figura 32: Espectros de FTIR das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.	100
Figura 33: Curvas DSC das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.	102
Figura 34: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6 pura.	104
Figura 35: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/1% AST.	104
Figura 36: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/1% ACT.	104
Figura 37: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/3% AST.	105
Figura 38: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/3% ACT.	105
Figura 39: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/5% AST.	105
Figura 40: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/5% ACT.	106
Figura 41: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 1% de CaCl ₂ nos tempos de (a) T = 0 s, (b) T= 60 s, (c) 120 s e (d) 300 s.	112
Figura 42: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 5% de CaCl ₂ nos tempos de (a) T = 0 s, (b) T= 60 s, (c) 120 s e (d) 300 s.	112
Figura 43: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 10% de CaCl ₂ nos tempos de (a) T = 0 s, (b) T= 60 s, (c) 120 s e (d) 300 s.	113

Figura 44: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 15% de CaCl ₂ nos tempos de (a) T = 0 s, (b) T= 60 s, (c) 120 s e (d) 300 s.	114
Figura 45: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 20% de CaCl ₂ nos tempos de (a) T = 0 s, (b) T= 60 s, (c) 120 s e (d) 300 s.	114
Figura 46: Mecanismo de reação que ocorre com a introdução do CaCl ₂ na solução polimérica para posterior obtenção da membrana de PA6.....	117
Figura 47: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6 pura.....	121
Figura 48: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/1% AST.	121
Figura 49: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/1% ACT.	122
Figura 50: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/3% AST.	122
Figura 51: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/3% ACT.	122
Figura 52: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/5% AST.	123
Figura 53: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/5% ACT.	123
Figura 54: Difractogramas de DRX das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT, adicionando 10% de CaCl ₂	126
Figura 55: Espectros de FTIR das membranas nas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT, adicionando 10% de CaCl ₂	128
Figura 56: Curvas DSC das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT, adicionando 10% de CaCl ₂	129
Figura 57: Fotomicrografias de MEV da MPA6 pura/CaCl ₂ : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.	132
Figura 58: Fotomicrografias de MEV da MPA6/1% AST/CaCl ₂ : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.	132
Figura 59: Fotomicrografias de MEV da MPA6/1% ACT/CaCl ₂ : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.	132
Figura 60: Fotomicrografias de MEV da MPA6/3% AST/CaCl ₂ : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.	133
Figura 61: Fotomicrografias de MEV da MPA6/3% ACT/CaCl ₂ : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.	133
Figura 62: Fotomicrografias de MEV da MPA6/5% AST/CaCl ₂ : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.	133
Figura 63: Fotomicrografias de MEV da MPA6/5% ACT/CaCl ₂ : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.	134

Figura 64: Distribuição dos valores dos diâmetros médio dos poros das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.	137
Figura 65: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6 pura/ CaCl_2	140
Figura 66: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/1% AST/ CaCl_2	140
Figura 67: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/1% ACT/ CaCl_2	141
Figura 68: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/3% AST/ CaCl_2	141
Figura 69: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/3% ACT/ CaCl_2	141
Figura 70: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/5% AST/ CaCl_2	142
Figura 71: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/5% ACT/ CaCl_2	142
Figura 72: Curvas de fluxo de água para a membrana com CaCl_2 de PA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST, nas pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.	144
Figura 73: Curvas de fluxo de água para a membrana com CaCl_2 de PA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% em peso de ACT, nas pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.	145
Figura 74: MO com a distribuição dos diâmetros médios das emulsões oleosas na concentração de 50 ppm, velocidade de 15.000 rpm de agitação e nos tempos de: (a) 30 minutos e (b) 1 hora.	147
Figura 75: MO com a distribuição dos diâmetros médios das emulsões oleosas na concentração de 100 ppm, velocidade de 15.000 rpm de agitação e nos tempos de: (a) 30 minutos e (b) 1 hora.	148
Figura 76: MO com a distribuição dos diâmetros das emulsões oleosas na concentração de 200 ppm, velocidade de 15.000 rpm de agitação e nos tempos de: (a) 30 minutos e (b) 1 hora.	148
Figura 77: Diâmetro das gotículas de óleo nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm presentes nas emulsões, com velocidade de agitação de 15.000 rpm e tempos de agitação de 30 minutos e 1 hora.	149
Figura 78: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6 pura/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.	152
Figura 79: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/1% AST/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.	152
Figura 80: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/1% ACT/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.	153

Figura 81: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/3% AST/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.....	153
Figura 82: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/3% ACT/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.....	154
Figura 83: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/5% AST/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.....	154
Figura 84: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/5% ACT/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.....	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise química por fluorescência de raios-x das AST e ACT com o sal Cetremide®.	88
Tabela 2: Descrição das bandas encontradas nas PA6.	94
Tabela 3: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_F e X_c para as composições de PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.	97
Tabela 4: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_F e X_c para as composições das MPA6 e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.	103
Tabela 5: Medidas de espessura da camada seletiva, da camada porosa e camada seletiva + porosa das membranas de PA6 pura e com 1, 3 e 5% de AST e ACT. ...	110
Tabela 6: Propriedades físico-químicas (pH, condutividade elétrica, teor de ácido e cloreto) do banho de precipitação das membranas de PA6 pura com em sem CaCl_2	118
Tabela 7: Médias dos diâmetros dos poros inerentes à camada seletiva da MPA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.	124
Tabela 8: Ângulo de contato para água destilada e óleo sintético da MPA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.	125
Tabela 9: Valores de T_m , ΔH_F e X_c para as composições das membranas de PA6 e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT, adicionando 10% de CaCl_2	131
Tabela 10: Medidas de espessura da camada seletiva, da camada porosa e camada seletiva + porosa das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.	136
Tabela 11: Distribuição dos valores obtidos a partir das medidas realizadas de diâmetro dos poros das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.	137
Tabela 12: Análise de Variância (ANOVA) para os diâmetros dos poros das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% de em peso de AST e ACT.	138
Tabela 13: Similaridade dos diâmetros médio dos poros das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.	139
Tabela 14: Médias dos diâmetros dos poros inerentes à camada seletiva da membrana com CaCl_2 de PA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% de em peso de AST e ACT.	143
Tabela 15: Ângulo de contato para água destilada e óleo sintético da membrana com CaCl_2 de PA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% de em peso de AST e ACT.	144

Tabela 16: Diâmetro das gotículas de óleo nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm presentes nas emulsões, com velocidade de agitação de 15.000 rpm e tempos de agitação de 30 minutos e 1 hora.	149
Tabela 17: Análise de Variância para os diâmetros das emulsões nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm, com velocidade de agitação de 15.000 rpm e tempos de agitação de 30 minutos e 1 hora.	150
Tabela 18: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 1,0 bar, usando emulsão sintética (C_0) de 50, 100 e 200 ppm.	156
Tabela 19: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 2,0 bar, usando emulsão sintética (C_0) de 50, 100 e 200 ppm.	157

SÍMBOLOS E ABREVIações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACT	Argila com Tratamento
ANP	Agência Nacional de Petróleo e Gás
AST	Argila sem Tratamento
BUN	Bentonit União Nordeste
CFC	Cloro-Flúor-Carbono
Cetremide®	Sal Brometo de Hexadeciltrimetil de Amônio
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DRX	Difração de Raios -X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier
LAPECA	Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
MF	Microfiltração
MMT	Montmorilonita
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
PA6	Poliamida6
PA66	Poliamida66
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PG	Permeação de Gases
PIM	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
PSM	Processo de Separação por Membranas
PV	Permeação de Vapor
TG	Termogravimetria
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UF	Ultrafiltração
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas das indústrias, em geral, é o tratamento dos seus efluentes antes da sua deposição no meio ambiente ou em um sistema de esgotamento público. Uma boa parcela destes efluentes é constituída de emulsões de óleo em água (SCHULZ, 2005).

Independente do tipo de emulsão que se obtenha, o descarte da solução oleosa só é permitido depois que o óleo e os sólidos em suspensão são removidos. A concentração máxima autorizada de óleo e sólidos nos efluentes depende da legislação de cada país. No Brasil, as condições e padrões de lançamento de efluentes são regulamentados pela Resolução nº 430, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina que óleos e graxas de origem mineral, proveniente do petróleo, só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentar uma concentração máxima de até 20 mg/L (CONAMA, 2011).

A implementação de tecnologias mais limpas e pesquisas em tratamento de efluentes são os caminhos para minimizar os impactos causados ao meio ambiente. Uma tendência mundial é o desenvolvimento de processos que utilizem com grande eficiência os insumos, maximizem o reciclo de água de processo, minimizando o gasto energético e a emissão de efluentes (COSTA, 2011).

Os processos comuns de separação incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos, entre outros. Cada um desses processos tem sérias limitações, sejam de ordem energética, de tratamentos térmicos e mecânicos, ou seja, de ordem química, pois tratamentos como a demulsificação necessitam de uma posterior remoção dos aditivos. Processos que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética, o fato de ser uma tecnologia limpa, a simplicidade de operação, a vasta aplicabilidade, a possibilidade de combinação com outros processos, entre outras vantagens, são os que utilizam membranas como princípio de seu funcionamento, (SILVA, 2003).

Os processos de separação por membranas (PSM) são relativamente simples e fáceis de serem operados, são energeticamente econômicos, práticos e produzem um efluente com boa qualidade, facilitando seu reuso no processo industrial. Esses processos se apresentam como uma alternativa para o tratamento de efluentes oleosos, inclusive na forma de emulsões estáveis (HABERT et al., 2006).

Hong et al. (2003) relatam a existência de vários estudos usando os PSM para o tratamento de efluentes oleosos, inclusive na forma de emulsões estáveis, a maioria focando o uso de membranas de ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) na rejeição das gotas de óleo. Em qualquer modo de operação, as gotas de óleo são completamente retidas e a fase contínua é permeada.

Os materiais e os métodos empregados nas etapas de preparo das membranas desempenham um papel determinante nas suas propriedades desejáveis (permeabilidade, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e resistência à formação de incrustações). As membranas sintéticas são preparadas a partir de duas classes distintas de materiais: os orgânicos e os inorgânicos (MULDER, 1997; BAKER, 2004). As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil do que as membranas orgânicas. Entretanto, em virtude da maior versatilidade em se obter diferentes morfologias e de apresentarem menor custo, as membranas poliméricas são as mais utilizadas, apresentando perspectivas significativas de crescimento em termos mercadológicos (CARVALHO, 2005).

A inversão de fases é o método mais utilizado para obtenção de membranas poliméricas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca, e posterior precipitação em um banho de não-solvente. A membrana é formada pela desestabilização da solução e precipitação do polímero (CARVALHO, 2005). Esta técnica nos permite ampla modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas.

Os polímeros sintéticos mais utilizados na preparação de membranas são a poliamida, polissulfona, poliacrilonitrila, policarbonato, polieterimida, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros. As membranas preparadas com estes polímeros apresentam não só melhor resistência química como também resistência térmica e mecânica quando comparados com os polímeros tradicionais. Além disso, apresentam boa resistência a compostos clorados (apesar da baixa resistência à compactação mecânica), podendo ser utilizadas com solventes não-aquosos (ANADÃO, 2010).

As poliamidas são materiais de alta resistência à tração, resistência à abrasão, excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade.

Este polímero vem sendo utilizado em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado boas propriedades, tais como: melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga, quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais (ESPESO et al., 2006).

O desenvolvimento crescente em nanocompósitos de matrizes poliméricas com argilas bentoníticas provenientes das jazidas brasileiras, tem sido uma alternativa viável por se tratar de um insumo naturalmente abundante e de baixo custo. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM (2012), 11,6% das reservas conhecidas de argilas bentoníticas do Brasil estão na Paraíba. Dessa forma, o uso de uma argila regional é de extrema importância não só para o desenvolvimento regional como também para obter novos materiais. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e elevado nível de desempenho, que pode resultar na sinergia entre as propriedades dos componentes individuais. Este fato demonstra a importância do estudo da inserção de membranas obtida a partir de nanocompósitos poliméricos para a melhoria das propriedades e conseqüentemente, obter uma maior eficiência nos processos de separação por membranas para tratamento de efluentes.

Estudos recentes realizados por pesquisadores da UAEMA/UFCG mostraram resultados promissores na obtenção de membranas de poliamidas e de seus nanocompósitos com argila bentonítica, através do método por inversão de fases. Entre eles estão os trabalhos desenvolvidos por Leite (2008), Maia (2008), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Medeiros (2010), Silva (2010), Cunha (2011), Leite (2011), Bezerra (2012), Maia (2012), Medeiros (2012), Nóbrega (2012) e Kojuch (2013).

Nesta pesquisa, pretende-se obter membranas híbridas de poliamida6, através do método de inversão de fase, com características adequadas para uso em microfiltração. Elas serão aplicadas no tratamento de efluentes na forma de emulsões oleosas da indústria petrolífera, com a possibilidade de obter uma água tratada para reinjeção de poço ou para o descarte, levando em consideração os padrões e exigências definidos pela legislação ambiental.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Obter membranas planas microporosas híbridas de poliamida6, através do método por inversão de fases, visando sua aplicação no tratamento de efluentes na forma de emulsões oleosas da indústria petrolífera.

1.2.2 Objetivos Específicos

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

- Tratar a argila organicamente com um sal quaternário de amônio para torná-la organofílica;
- Produzir nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão, a partir de poliamida6 com argila bentonítica tratada e não tratada;
- Obter membranas planas de poliamida6 e de seus respectivos nanocompósitos por meio da técnica de inversão de fases;
- Avaliar o efeito causado na morfologia da membrana de poliamida6 pela adição de diferentes percentuais do cloreto de cálcio (CaCl_2) e diferentes tempos de exposição do filme antes da precipitação, na etapa de preparação das soluções e obtenção das membranas;
- Selecionar os parâmetros (percentual do CaCl_2 e o tempo de exposição) mais adequados para a obtenção das membranas de nanocompósitos para aplicação no tratamento de emulsões oleosas da indústria petrolífera;
- Selecionar os parâmetros (tempo e velocidade de agitação) mais adequados para obtenção do diâmetro das gotículas para uso em microfiltração;
- Avaliar a eficiência das membranas obtidas em escala de bancada, através da permeabilidade de água destilada e de emulsões de óleo em água.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulações finas (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2 μm) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais; uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. Além deles, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

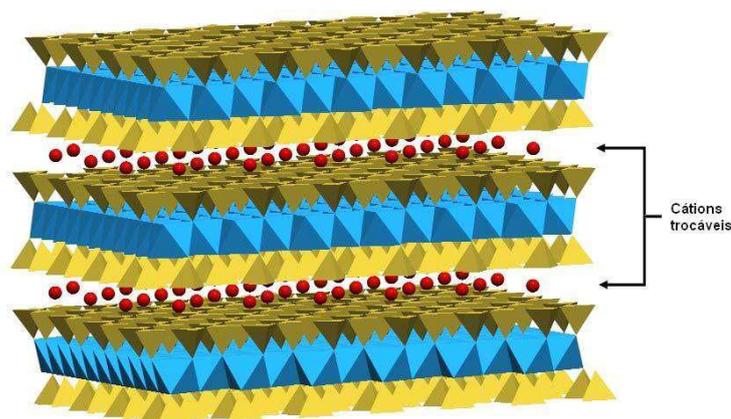
Os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são as composições mineralógicas do argilomineral e não-argilomineral e respectivas distribuições granulométricas das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila (SOUZA SANTOS, 1989).

Os argilominerais podem possuir um reticulado de estrutura fibrosa ou em camadas (lamelar). A maior parte se enquadra no segundo caso e são, por isso, chamados de filossilicatos. Os argilominerais utilizados na obtenção de nanocompósitos pertencem à família dos filossilicatos 2:1, ainda chamados trifórmicos. A estrutura cristalina desses argilominerais é constituída por dois planos (folhas) de tetraedros de sílica, com uma folha central de octaedro de hidróxido de alumínio unida entre si por oxigênios comuns às folhas. Estas três folhas compõem uma camada, que tem cerca de 1 nm e as suas dimensões laterais variam de 30 nm até alguns micrometros, dependendo do tipo de argilomineral (DORNELAS et al., 2008; CARASTAN, 2007).

Na ausência de átomos de substituição ou íons adsorvidos, as faces destas camadas são eletricamente neutras e se empilham por forças de van der Waals, deixando entre si um espaço conhecido como espaço interlamelar ou galeria. Este é o caso de argilominerais do grupo do talco e pirofillita, que são os mais simples da família 2:1. Quando átomos de substituição com cargas diferentes das do alumínio e/ou do silício substituem alguns destes átomos na estrutura, surge um

desbalanceamento elétrico na superfície das camadas, gerando carga negativa. As galerias passam então a ser ocupadas por cátions inorgânicos que contrabalanceiam estas cargas negativas. Estes cátions, uma vez hidratados, podem ser trocados por sais orgânicos, como, por exemplo, sal quaternário de amônio, que tornam organofílica a superfície das galerias, permitindo a intercalação de moléculas de monômeros ou polímeros. É necessário entender e governar as interações físico-químicas entre o íon intercalado nas camadas dos silicatos e o polímero a ser intercalado para que se possa obter nanocompósitos (VOSSSEN, 2009; CARASTAN, 2007). O empilhamento de camadas de uma argila 2:1, mostrando as duas folhas tetraédricas e uma folha central octaédrica enfatizando os cátions trocáveis inorgânicos presentes nas galerias podem ser vistos na Figura 1.

Figura 1: Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias.



Fonte: CARASTAN, 2007.

Os argilominerais mais frequentemente utilizados em nanocompósitos pertencem ao grupo das esmectitas, como, por exemplo, as montmorilonitas (MMT), hectoritas e saponitas, sendo a MMT a mais importante delas. As esmectitas têm essencialmente a mesma estrutura, mas diferem principalmente na composição química dos átomos de impurezas substitucionais (SOUZA SANTOS, 1989).

As argilas esmectíticas são constituídas por argilominerais trifórmicos di ou trioctaédricos constituídos predominantemente por argilominerais do grupo da montmorilonita ou esmectita, que compreende os seguintes argilominerais: montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita salconita e

volconsoita. Nas posições tetraédricas, pode haver substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} , e nas posições octaédricas o cátion pode ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou outros. Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente, com, uma deficiência de aproximadamente 0,66 de carga positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions. De acordo com os cátions fixados nas camadas, as moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente (distância interplanar acima de 4,0 nm). Contribui para isso a ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica (SOUZA SANTOS, 1989).

Em dispersão aquosa, as esmectitas (assim como os demais argilominerais) possuem a capacidade de trocar os cátions (geralmente sódio) fixados na superfície (devido ao desbalanceamento de carga nas arestas das partículas) e entre as camadas (devido às substituições isomórficas nas folhas dos tetraedros e octaedros) sem sofrer modificação na estrutura cristalina. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150 meq/100g, sendo superior à dos demais argilominerais que não ultrapassa 40 meq/100g. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação, além de outros fatores (SOUZA SANTOS, 1989).

Além de adsorverem cátions inorgânicos e água, as esmectitas podem captar moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas podem ser derivadas de aminas, proteínas, ácidos e outros; elas substituem os cátions trocáveis formando camadas mono ou dimoleculares. Os cátions orgânicos também podem ser fixados rigidamente à superfície externa e reagir com outros compostos orgânicos. De acordo com o grau de substituição catiônica, o argilomineral pode adquirir um caráter parcial ou totalmente hidrofóbico, permitindo a síntese de materiais com propriedades bastante específicas. Essas argilas recobertas por substâncias orgânicas são denominadas de argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1992).

2.1.1 Argila Bentonítica

O nome “Bentonita” foi dado em função do depósito ter sido descoberto no *Fort Benton*. Bentonita é o nome genérico das argilas constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. A bentonita é composta principalmente de montmorilonita, que é um aluminossilicato do tipo trifórmico, ou seja, sua estrutura cristalina apresenta uma camada de octaedros de alumina entre duas camadas de tetraedros de sílica com margens adjacentes, vista anteriormente na Figura 1. Apresentam fórmula teórica $4\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e composição química variável pela facilidade de substituições isomórficas (podendo conter FeO, CaO, Na₂O e K₂O) que provoca uma densidade de carga negativa na superfície dos argilominerais esmectíticos, requerendo cátions para compensar estas cargas, os cátions trocáveis (SOUZA SANTOS, 1989).

As argilas esmectíticas naturais possuem com maior frequência cátions trocáveis como o Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺. A ocorrência mais comum é de esmectitas policatiônicas com predominância de um cátion como o Na⁺ nas bentonitas (argilas esmectíticas cujo argilomineral predominante é a montmorilonita propriamente dita) encontrada na região de *Rock Creed*, estado de Wyoming – EUA no ano de 1988, ou Ca⁺ nas bentonitas do Mississippi (EUA) (SOUZA SANTOS, 1989).

As bentonitas brasileiras são normalmente policatiônicas, não possuem nenhum tipo de cátion interlamelar preponderante, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única bentonita brasileira contendo parte aceitável de sódio como cátion trocável está localizada a 60 km do município de Campina Grande no Estado da Paraíba nos sítios de Bravo, no município de Boa Vista (SOUZA SANTOS, 1992).

A fórmula estrutural das esmectíticas pode variar entre $M_{x+y} (\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y) (\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$ e $M_{x-y} (\text{Mg}_{3-y}\text{Al}_y) (\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$ onde M é cátion interlamelar e (x-y) e (x+y) variam entre 0,3 e 0,5. O cátion pode ser mono, di ou trivalente, sua abundância e facilidade de troca por outros cátions diminuem nessa ordem e não há alteração na fórmula estrutural devido à presença dos diferentes cátions (SOUZA SANTOS, 1989).

As bentonitas sódicas quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água, apenas até a quantidade correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Porém em meio aquoso, essas argilas adsorvem continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume. Essa adsorção contínua promove o desfolhamento das partículas proporcionando às argilas esmectíticas, que expandem em água, os seus usos tecnológicos exclusivos típicos (SOUZA SANTOS, 1989).

As argilas podem ser modificadas por meio de tratamentos específicos, como por exemplo, com os sais quaternários de amônio e serem transformadas em argilas organofílicas. O solvente específico associado à capacidade de expandir da argila organofílica dependerá do tipo de bentonita sódica utilizada como matéria-prima, do tipo surfactante (tipo de sal quaternário de amônio) e do processo de obtenção da argila organofílica (FERREIRA, 2002). As argilas organofílicas além da propriedade de expandir até vinte vezes o volume da argila seca mediante a presença de solventes orgânicos específicos, ainda apresentam a propriedade de formar dispersões tixotrópicas a baixas concentrações de argila, nesses solventes específicos.

No Brasil, as principais aplicações da argila bentonítica são como aglomerantes em areia de fundição, com 45% de consumo total; na pelotização de minério de ferro com 30% do consumo; na perfuração de poços de petróleo, captações de água, indústria química e como clarificante, representam os 25% restante. As bentonitas do tipo sódica têm sido amplamente utilizadas na fabricação de nanocompósitos. A bentonita tem sido ainda empregada em catálise, na remoção de poluentes de água e em cosméticos (PORTO e ARANHA, 2002).

As reservas mundiais de bentonita são abundantes e por isso suas estimativas não vem sendo publicada pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS). As reservas lavráveis nacionais são de 32.095×10^3 toneladas. Em termos de participação nas reservas, o estado do Paraná concentra 49,7% do total, o estado da Paraíba 11,6%, São Paulo 27,7%, Bahia 9,3% e o Rio Grande do Sul 2,2% (DNPM, 2012).

A produção de bentonita bruta no Brasil em 2011 teve um aumento de 6,5% em relação a 2010, alcançando um patamar de 566.267 toneladas. Logo, percebe-se claramente a recuperação dos produtores de bentonita, além de indicativo do

aumento de dinamismo dos compradores, que são essencialmente nacionais. A produção bruta teve a seguinte distribuição geográfica: a Paraíba produziu 80,21%, a Bahia 15,37%, São Paulo 4,17% e Paraná 0,25%. (DNPM, 2012).

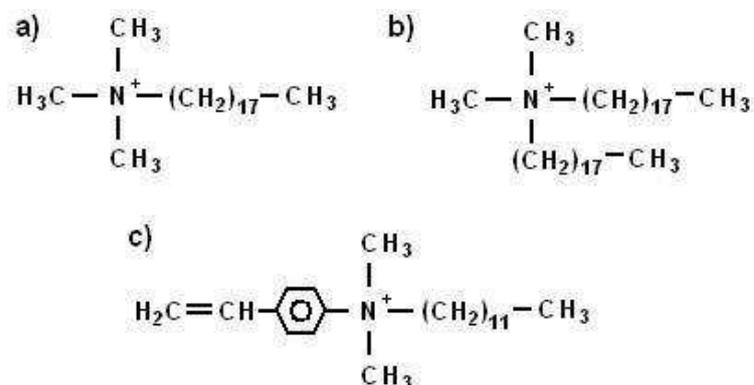
2.2 Sais Quaternários de Amônio como Agentes Surfactantes

Os sais quaternários de amônio possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa que estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio e constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujo uso inclui a fabricação de “colóides organofílicos” ou argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1992).

Os primeiros agentes surfactantes usados na produção de nanocompósitos (poliamida6 e argila) foram os aminoácidos. Desde então, outros tipos de agentes de compatibilização foram usados na produção de nanocompósitos. Os íons alquil amônio são os mais populares porque eles podem ser trocados facilmente com os íons situados entre as camadas das argilas. Silanos foram usados por causa da habilidade de reagir com os grupos hidroxila situados à superfície e às extremidades das camadas da argila. Além de poderem ser trocados facilmente, os íons de alquil amônio podem ser intercalados facilmente entre as camadas de argila e podem oferecer uma boa alternativa para substituir os aminoácidos durante a produção de nanocompósitos. Os íons de alquil amônio mais amplamente usados são baseados em alquil aminas primárias com carbonos na sua cadeia. Estes permitem reduzir a energia superficial da argila de forma que a espécie orgânica com polaridade diferente possa ser intercalada entre as camadas da argila (CARASTAN, 2007).

Os cátions orgânicos que substituem os inorgânicos nas galerias dos filossilicatos, através de troca catiônica, agem como surfactantes, modificando as características superficiais das lamelas de argila para facilitar a difusão de cadeias poliméricas. Eles apresentam uma extremidade positiva, que é atraída pela superfície da argila, e uma ou duas caudas de hidrocarboneto, em geral contendo de 12 a 20 átomos de carbono, além de poderem ter outros grupos orgânicos ligados, que facilitem a interação com polímeros e solventes orgânicos (CARASTAN, 2007). Estes surfactantes são, geralmente, cátions de sais de amônio quaternário, como os exemplificados na Figura 2.

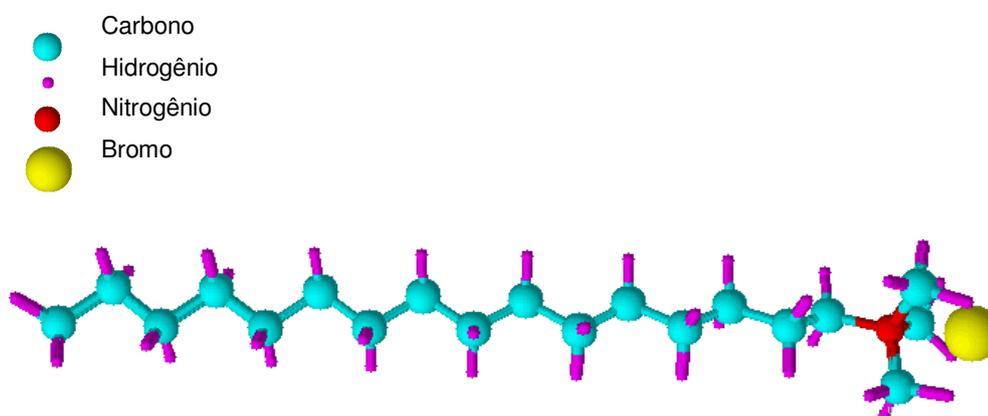
Figura 2: Sais quaternários de amônio utilizados como surfactantes em nanocompósitos: a) octadecil trimetil amônio, b) dioctadecil dimetil amônio, c) dodecil vinilbenzil dimetil amônio.



Fonte: CARASTAN, 2007.

O sal quaternário de amônio, brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetremide®), contendo cadeias de 16 carbonos, cuja estrutura pode ser apresentada na Figura 3.

Figura 3: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio: Cetremide®.



Fonte: MAIA, 2008.

A série homóloga de alquilaminas (RNH_2) pode ser facilmente sintetizada e por outro lado, o $\text{CH}_3\text{.NH}_2$ reage com HCl formando o cátion quaternário de amônio $[\text{CH}_3\text{.NH}_3]^+$ que pode trocar o Na^+ da esmectita sódica. O interesse em se estudar uma série homóloga de compostos é o de que se pode esperar uma variação de propriedades, à medida que o número de átomos de carbono aumenta nos membros

da série. Os compostos com argilas organofílicas obtidas a partir de sais quaternários de amônio não são tóxicos; são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes. São utilizados também em cosméticos, graxas lubrificantes e tintas (SOUZA SANTOS, 1992).

2.3 Poliamidas

Polímeros com unidades repetitivas de grupos amida (-NHCO-) são chamados de poliamidas – PA's (SILVA, 2006).

Os grupos amidas são muito polares e podem gerar ligações de hidrogênio. Por causa disto e por conta da cadeia da poliamida ser tão regular e simétrica é que as poliamidas são geralmente polímeros semicristalinos (KOHAN, 1995).

A ligação amida -NH-CO- define esta classe, subdividindo-se em produtos naturais (ex.: proteínas, seda e lã) e sintéticos. Exemplos destes últimos são as poliamidas (6, 66, 10, 11 e 12), considerados como termoplásticos de engenharia, mas também muito utilizados na forma de fibras. A alta resistência mecânica que a poliamida possui se deve à ligação do tipo pontes de hidrogênio, formada entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio. Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas. Em função do número variável de pontes de hidrogênio por grupos CH₂, têm-se diferentes níveis nominais de absorção de água (CANEVAROLO, 2006).

Dentre os plásticos de engenharia, as poliamidas se destacam, pois são materiais que se caracterizam por suas ótimas propriedades mecânicas, bem como: alta resistência à tração e uma acentuada resistência à abrasão. Apresentam também excelente resistência a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito, boa tenacidade e resistem quimicamente a um grande número de solventes químicos. Apesar de todas essas excelentes características, as poliamidas são extremamente sensíveis ao entalhe, exibindo uma baixa resistência à propagação de 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 (ARAÚJO,

2001). Por causa de sua alta cristalinidade, eles apresentam ponto de fusão definidos, que são apreciavelmente elevados quando comparados aos outros termoplásticos (MAIA, 2008).

As poliamidas podem ser empregadas onde altas temperaturas são exigidas devido à quantidade de anéis aromáticos na sua cadeia principal, que aumenta a estabilidade térmica para uso ininterrupto a temperaturas acima de 150 °C (CANEVAROLO, 2006). A área de aplicação dos diversos tipos de poliamidas não modificadas ou reforçadas é bastante ampla, substituindo muitas das vezes o metal em componentes e conexões que necessitam de excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas. Também é usado como material de engenharia na indústria automobilística, elétrica e eletrônica, indústria de construção, móveis, engenharia mecânica leve e de precisão (WIEBECK e HARADA, 2005).

As poliamidas apresentam polaridade na carbonila ($-C=O$), produzindo pontes de hidrogênio entre ela e o hidrogênio do grupo amida ($-NH$) da cadeia vizinha, gerando fortes ligações secundárias, aumentando as forças intermoleculares, gerando cristalinidade e, por conseguinte aumentando a temperatura de fusão cristalina (T_m) (CANEVAROLO, 2006).

Na solubilização deste termoplástico semicristalino polar, podem ocorrer interações específicas entre o solvente e o polímero, facilitando a solubilização. Apesar da alta cristalinidade, as poliamidas são solúveis em ácido fórmico à temperatura ambiente. Deve existir semelhança química e estrutural entre o polímero e o solvente, ou seja, semelhante dissolve semelhante. Para um dado par polímero/solvente, a solubilidade é aumentada com o aumento da temperatura e/ou redução da massa molecular da cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2006).

A presença da água em poliamidas reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) de 75 °C, característico da poliamida seca, para até 0 °C quando encharcado com 6,4% em peso de água. A absorção de água pela poliamida é natural e acontece quando esta é exposta ao meio ambiente. As moléculas de água vão se alojar entre as cadeias, se posicionando nas pontes de hidrogênio. Quanto maior o número dessas pontes, i.e., menor o número de metilenos no mero, maior a umidade relativa, maior o tempo e a área de exposição, e conseqüentemente, maior será o nível de absorção de água. Se o material nessa condição for aquecido, a molécula de água próxima da ligação amida levará à reação de hidrólise, com a

cisão da cadeia e conseqüente redução da massa molecular. Este fato pode ser evitado via secagem criteriosa da poliamida úmida antes de seu processamento (WIEBECK e HARADA, 2005; CANEVAROLO, 2006).

As poliamidas alifáticas apresentam estruturas diferentes dependendo do número de metilenos existentes e do número de paridades que contém a sua estrutura. As poliamidas apresentam três estruturas cristalinas α , γ e β . Na poliamida6 é predominante a forma α e menos do que 3% das formas cristalinas estão no arranjo γ . A forma cristalina β é normalmente formada em amostras resfriadas rapidamente, é uma fase metaestável com graus variáveis de desordem ou defeitos como o empilhamento de cadeias antiparalelas e paralelas e as falhas na formação das ligações das pontes de hidrogênio (GONELLA, 2007).

2.3.1 Poliamida6

A poliamida6 (PA6) é um tipo de polímero que contém conexões do tipo amida, apresentando um tipo de cadeia carbônica com seis átomos dispostos ao longo dela, cuja estrutura molecular pode ser vista na Figura 4.

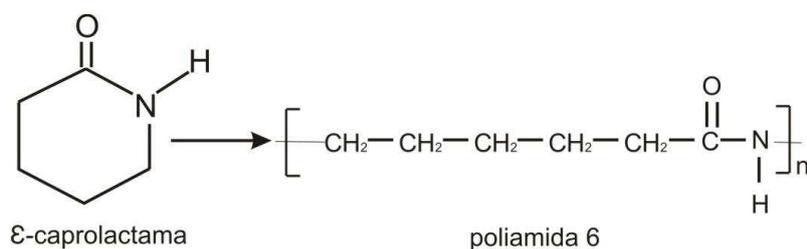
Figura 4: Estrutura molecular da poliamida6. Em azul, estão os átomos de nitrogênio; em vermelho, os oxigênios; em cinza, os carbonos e, em branco, os hidrogênios.



Fonte: SILVA, 2006.

O método de preparação da poliamida6 é feito pela abertura de anel a partir do monômero ϵ -caprolactama, produzido por ciclohexano, fenol ou tolueno, e apresenta uma estrutura polar. Este monômero é aquecido sob condições em que o anel se abre e forma uma cadeia linear. A polimerização da poliamida6 pode ser apresentada na Figura 5.

Figura 5: Representação da polimerização poliamida6 pela abertura do anel.

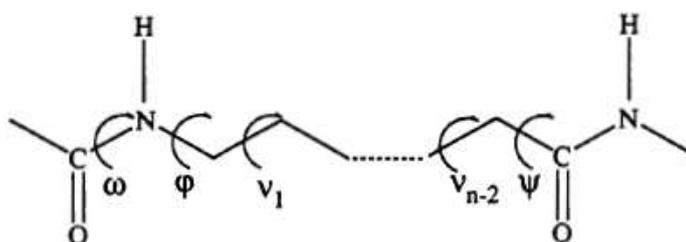


Fonte: LEITE, 2011.

Os solventes mais comuns para poliamida6 são: ácido fórmico, ácido acético, fenóis e cresóis. Devido à flexibilidade de sua cadeia, apresenta transição dúctil-frágil na realização de testes de impacto. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna a PA6 um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos (ARAÚJO, 2001).

A poliamida6, apresenta um número de paridade igual a 6, indicando 6 átomos de carbono ao longo de sua estrutura. A conformação das ligações e as formas de vibração molecular para o metileno (-CH₂-) ao longo da cadeia da poliamida6 estão definidas pela distância das conexões, ângulos de conexão e ângulos de torção fora e dentro do plano, (GARCÍA, 1994), podendo ser visualizadas na Figura 6.

Figura 6: Principais ângulos conformacionais que definem a cadeia molecular da poliamida6.



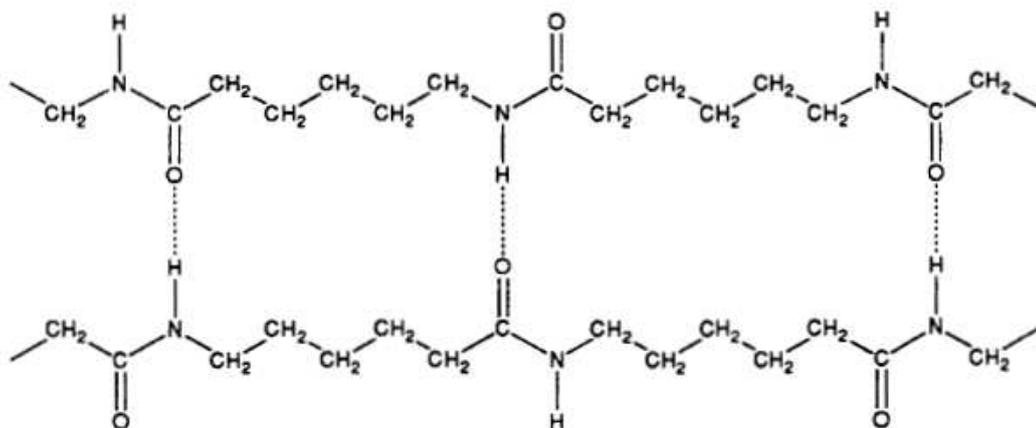
Fonte: Adaptado de GARCÍA, 1994.

As formas cristalinas principais encontradas na poliamida6 são: a fase 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° (KOHAN, 1995). A estrutura cristalina da poliamida6 depende das condições térmicas, da presença de cargas,

das condições de processamento e de cristalização. A temperatura e o tempo de cristalização influenciam a formação dos arranjos cristalinos α e γ . Ambas as formas cristalinas podem coexistir na poliamida6, porém a forma cristalina α é mais estável e é predominante em resfriamentos lentos e a altas temperaturas, já a γ é menos estável e é favorecida em resfriamentos rápidos e em temperaturas mais baixas. Aumentando a temperatura de cristalização, a forma cristalina γ na poliamida6 se converte gradualmente na fase cristalina α (GONELLA, 2007).

Mediantes estudos realizados com a poliamida6, pela técnica de espectroscopia do Infravermelho, fica evidente a formação completa de pontes de hidrogênio na sua estrutura geométrica. A disposição de geometria das cadeias entre as pontes de hidrogênio da forma α da poliamida6 (GARCÍA, 1994), podendo ser visualizadas na Figura 7.

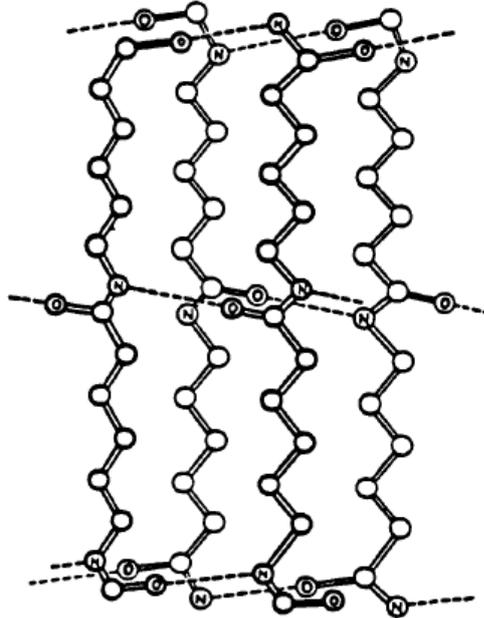
Figura 7: Representação da disposição geométrica da forma α da poliamida6.



Fonte: Adaptado de GARCÍA, 1994.

A estrutura cristalina γ da poliamida6 se modifica na direção em que se estabelecem as pontes de hidrogênio e desta forma, se obtém um empacotamento pseudo-hexagonal, na forma γ da poliamida6 (GARCÍA, 1994), podendo ser observada na Figura 8.

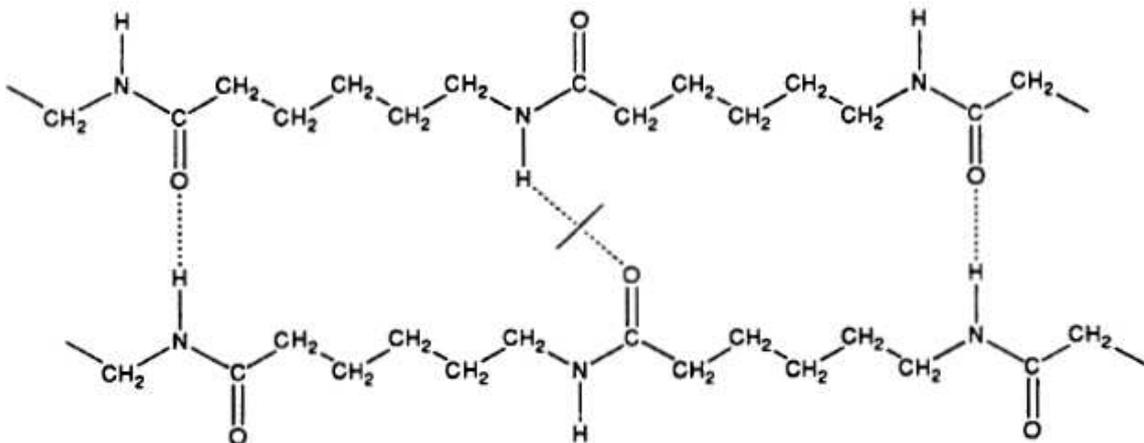
Figura 8: Representação da disposição geométrica na forma γ da poliamida6.



Fonte: Adaptado de GARCÍA, 1994.

A forma cristalina β da poliamida6 é uma fase metaestável com graus variáveis de desordem ou defeitos como o empilhamento de cadeias antiparalelas e paralelas e as falhas na formação das ligações, formando apenas a metade das pontes de hidrogênio (GONELLA, 2007 e GARCÍA, 1994). A fase cristalina β pode ser visualizada na Figura 9.

Figura 9: Representação da disposição geométrica na forma β da poliamida6.



Fonte: Adaptado de GARCÍA, 1994.

2.4 Nanocompósitos Poliméricos

A nanotecnologia é um campo multidisciplinar do conhecimento que pode reunir diferentes áreas tais como, a química e a engenharia de materiais. Nano é um prefixo que vem do grego antigo e significa dimensão reduzida. O “nanocompósito” pode ter inúmeros direcionamentos, podendo ultrapassar os limites tradicionais da imaginação e da criatividade humana, especialmente no campo industrial, podendo, por exemplo, tornar possível a criação de materiais mais leves e mais resistentes, entre outras aplicações (SILVA, 2004; SHRIVER E ATKINS, 2008).

A nanotecnologia vem recebendo atenção especial nos meios acadêmicos e industriais do Brasil e do mundo, sendo apontada como um dos setores mais promissores para novas conquistas e descobertas que certamente provocarão transformações no desenvolvimento e entendimento do conhecimento científico, bem como no mercado e na indústria em geral (BARBOSA, 2009).

A combinação entre cerâmicas e polímeros vem sendo usada nos últimos 20 anos para produzir compósitos poliméricos. O grande objetivo tem sido fazer uso de propriedades inerentes dos componentes envolvidos, propriedades estas que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico). Assim, a associação entre o alto módulo elástico, resistência mecânica, alta tenacidade, baixa densidade e facilidade de processamento de vários polímeros propiciou a fabricação de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem. As propriedades dos nanocompósitos dependem de muitos fatores incluindo razão de aspecto das cargas, seu grau de dispersão, orientação da carga na matriz e a adesão na interface carga-matriz (CHO e PAUL, 2001).

A adição de cargas sólidas em materiais poliméricos é uma prática muito utilizada na indústria para melhorar suas propriedades tais como: resistência mecânica, inflamabilidade, condutividades térmica e elétrica, ou simplesmente, para reduzir seu custo, pela adição de cargas mais baratas na matriz polimérica. Em geral, estas partículas têm dimensões da ordem de alguns micrômetros, como, por exemplo, partículas de talco adicionadas ao polipropileno em aplicações automotivas. Estes materiais híbridos pertencem à categoria dos microcompósitos, e formam a maior parte dos materiais compósitos convencionais. Entretanto, desde

meados da década de 80, a atenção começou a se voltar para uma nova categoria de materiais compósitos: os nanocompósitos (CARASTAN, 2007).

A simples mistura de polímeros e silicatos em camadas nem sempre resulta na geração de um nanocompósito, uma vez que geralmente leva à dispersão de folhas empilhadas. Isto é devido às interações fracas entre o polímero e o componente inorgânico. Se estas interações se tornam mais fortes, então a fase inorgânica pode ser dispersa na matriz orgânica em escala nanométrica. Até o momento, os resultados de maior sucesso têm sido conseguidos com o emprego de silicatos em camadas (argilas) como nanocargas para fabricação de nanocompósitos poliméricos (CHOUDALAKIS e GOTSIS, 2009). A dispersão uniforme da nanocarga de argila na matriz polimérica produz uma forte interação interfacial, representando uma característica peculiar do nanocompósito polimérico (KAEMPFER et al., 2002).

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma classe de materiais híbridos, compostos por uma matriz polimérica nas quais as partículas inorgânicas, com dimensões nanométricas estão dispersas (ANDRADE, 2003). Neste caso, as cargas (fase dispersa) apresentam dimensões nanométricas e interagem com a matriz polimérica em escala nanométrica. Esta nova variedade de cargas favorece o melhoramento de propriedades empregando quantidades muito baixas (de 1 à 5% em peso) (SAUJANYA e RADHAKRISHNAN, 2001; PEETERBROECK et al., 2004).

Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas (polímero/argila) são similares aos compósitos poliméricos normais, pois eles usam cargas para obter propriedades diferenciadas dos polímeros não carregados. Em geral, materiais inorgânicos não têm boa interação com os polímeros orgânicos, então, tratamentos prévios de superfícies das argilas com sais quaternários de amônio são comumente usados para sanar ou minimizar esta deficiência. Estes sais permitem reduzir a energia superficial da argila, contribuindo para o aumento da adesão entre a fase inorgânica e a matriz, além de facilitar a penetração das moléculas orgânicas entre as camadas da argila (SOUZA, 2006).

Conforme descrito por Cho e Paul (2001), desde 1950, estudos sobre a incorporação de argilas organofílicas em matrizes poliméricas têm sido desenvolvidos. Entretanto, só a partir de 1986, com as pesquisas realizadas pelo grupo Toyota, nanocompósitos polímero/argila com estrutura intercalada/esfoliada

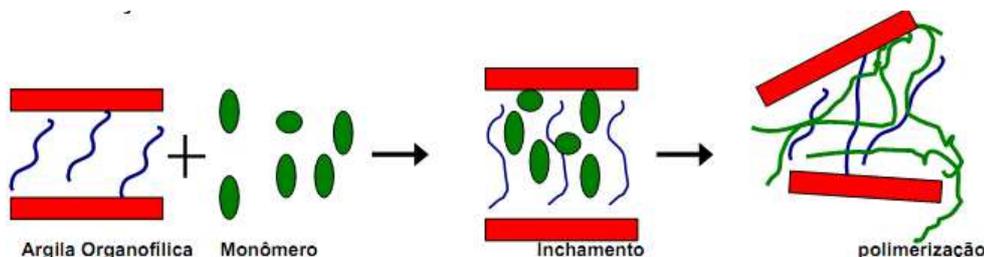
foram obtidos. Em todos os estudos do grupo Toyota, os nanocompósitos foram preparados através da intercalação por polimerização *“in situ”* ou por solução.

2.4.1 Métodos de Preparação de Nanocompósitos

Os três métodos de obtenção de nanocompósitos são: intercalação por polimerização *“in situ”*, intercalação por solução e intercalação por fusão. Cada um desses métodos é descrito a seguir:

A intercalação por polimerização *“in situ”*, consiste na expansão do silicato em camadas no monômero líquido ou em uma solução monomérica. A polimerização é iniciada, na presença do silicato, por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador apropriado ou catalisador inserido entre as camadas da argila por troca de cátions, antes do seu inchamento. Desta forma, a cadeia polimérica é sintetizada entre as camadas da carga nanométrica, dispersando-as e formando o nanocompósito. Este método é atualmente utilizado em nanocompósitos com matriz de polímero termofixo (KORNMANN, 1999; RODRIGUES, 2009). O esquema da síntese de nanocompósitos pela polimerização pode ser apresentado na Figura 10.

Figura 10: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização *in situ*.

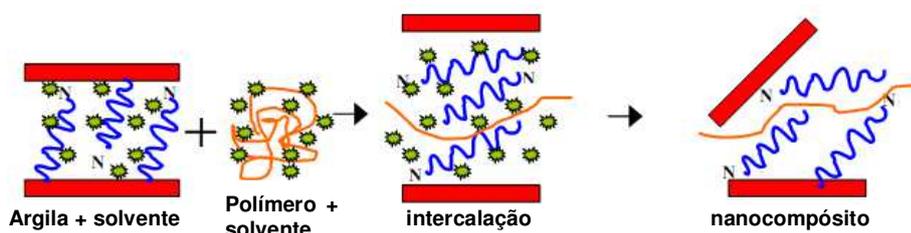


Fonte: RODRIGUES, 2009.

O método de intercalação por solução se baseia na preparação de uma solução de polímero ou pré-polímero e outra de silicato, que utiliza um solvente compatível com a matriz polimérica, possibilitando o afastamento das camadas do silicato. As argilas organofílicas podem ser esfoliadas ou parcialmente esfoliadas quando imersas em um solvente adequado. Se este solvente dissolver o polímero desejado, é possível misturar o polímero e a argila juntos no solvente. As moléculas de polímero tendem a se adsorver na superfície das lamelas que estejam dispersas

e, depois da retirada do solvente por evaporação, estas se reagrupam formando tactóides, porém agora contendo o polímero intercalado. Entretanto, deve ser feita uma escolha adequada do solvente e do surfactante em função do polímero estudado, pois, em alguns casos, o solvente se adsorve na argila preferencialmente ao polímero, de modo que não há intercalação. Este método permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (KORNMANN, 1999; RODRIGUES, 2009). O esquema da síntese de nanocompósitos obtidos por intercalação por solução pode ser visto na Figura 11.

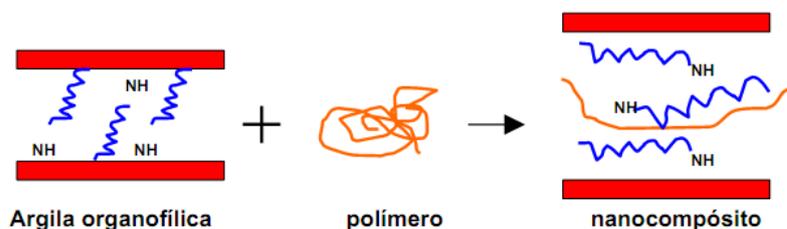
Figura 11: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.



Fonte: RODRIGUES, 2009.

Na intercalação por fusão o polímero é fundido e misturado sob cisalhamento, com a argila. Essa técnica possui grandes vantagens em relação aos outros métodos apresentados. Isso se deve ao fato de não utilizar solventes orgânicos e ser compatível com as técnicas industriais de mistura e processamento, como extrusão e injeção, possibilitando a preparação de nanocompósitos com polímeros que anteriormente não eram adequados à intercalação “*in situ*” e em solução (GUIMARÃES, 2008; RODRIGUES, 2009). O esquema da síntese de nanocompósitos obtidos por intercalação por fusão pode ser visto na Figura 12.

Figura 12: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.

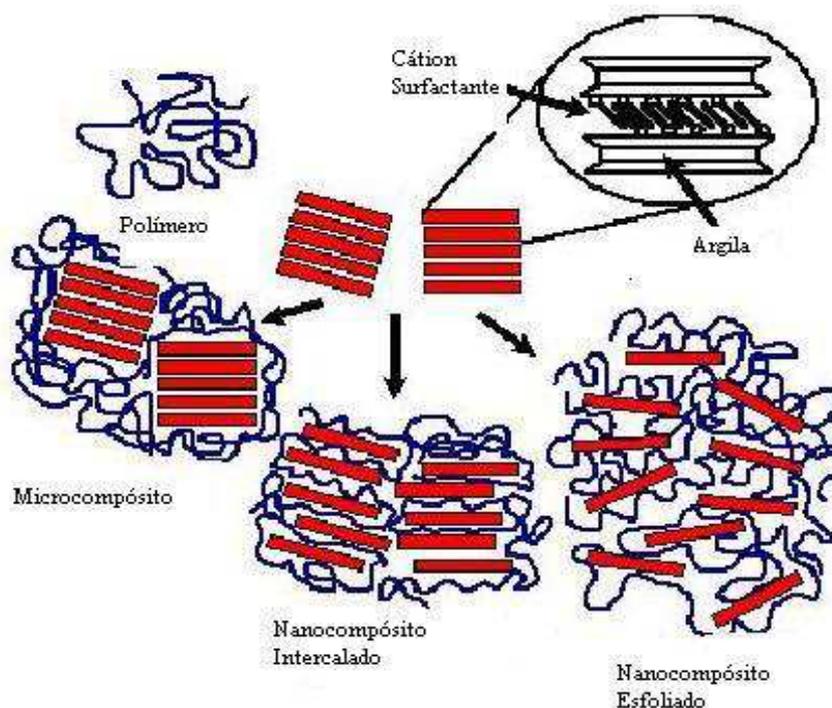


Fonte: RODRIGUES, 2009.

Dependendo da natureza dos componentes usados (argila e polímero), do método de preparação, e da intensidade da interação interfacial entre o polímero e as partículas da argila, três estruturas diferentes podem ser formadas a partir de híbridos polímero/argila (ALEXANDRE et al., 2000; RAY e OKAMOTO, 2003).

Na forma de microcompósito, as moléculas do polímero não são capazes de intercalar nas camadas da argila, fazendo com que esta tenha um comportamento de uma carga convencional, não proporcionando melhora nas propriedades, ou seja, não ocorrendo à formação de um nanocompósito. No nanocompósito intercalado ocorre a inserção de moléculas de polímero nas camadas da argila, ocasionando um aumento da distância interplanar basal sem a destruição do empilhamento natural da argila. No nanocompósito esfoliado, quantidades de cadeias intercaladas no espaço interlamelar são suficientes para ocorrer o aumento da distância basal, anulando o efeito das forças atrativas entre as lamelas e, fazendo com que estas camadas comportem-se como entidades isoladas umas das outras. Elas podem ficar dispersas de maneira uniforme na matriz polimérica, não apresentando ordem. Na Figura 13 a seguir, observam-se os três tipos de híbridos formados a partir de polímero e argila.

Figura 13: Representação esquemática dos tipos de híbridos formados a partir de polímero e argila.



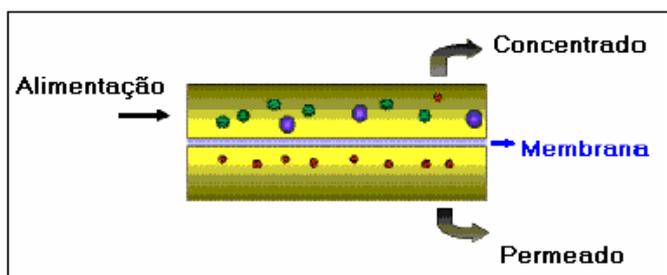
Fonte: www.azom.com, acesso em 27/12/2010.

2.5 Processos de Separação por Membranas (PSM)

A partir do início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação por membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT et al., 2006).

Membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT et al., 2006). A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, já a fração que não atravessa é chamada de concentrado ou não-permeado, podendo ser visualizado na Figura 14.

Figura 14: Representação esquemática do fluxo no processo de separação por membranas.



Fonte: Adaptado de JUNIOR, 2011.

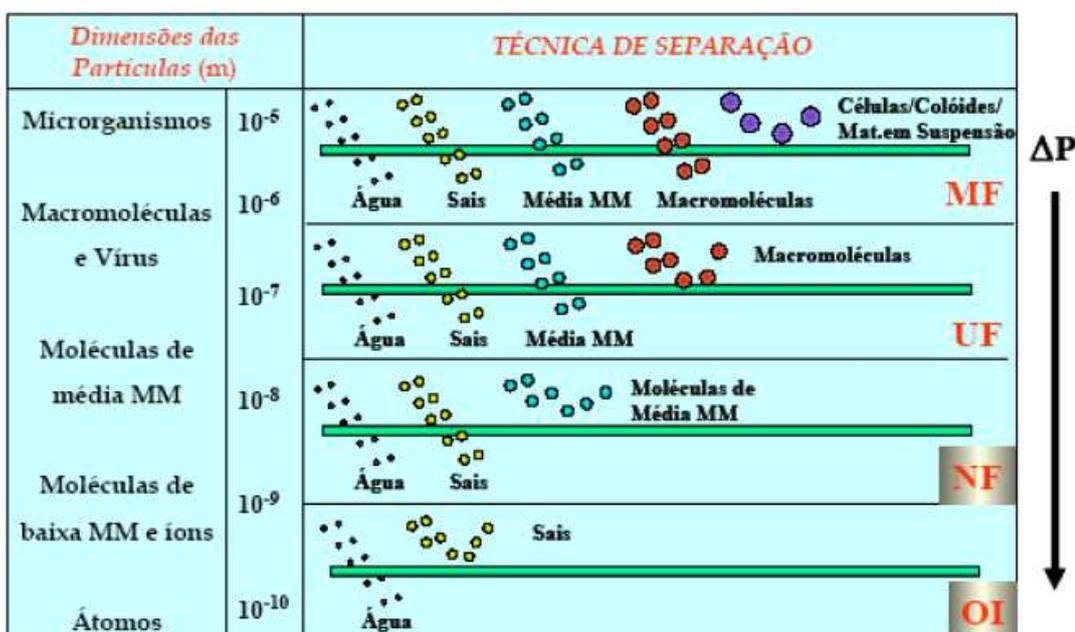
As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se obter características semelhantes às membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas no preparo de membranas sintéticas (HABERT et al., 2006).

Os PSM com diferentes seletividades sob condições operacionais distintas são amplamente usado para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, particularmente soluções aquosas (MULDER, 1997). Estes processos resultam em um método de separação em níveis moleculares e de partículas em baixa concentração. O conjunto de processos que utilizam pressão como força motriz, Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF), Osmose inversa (OI),

Permeação de gases (PG), e Permeação de vapor (PV), podem ser usadas para separar espécies micrométricas e sub-micrométricas em fluxos de processos industriais e de efluentes (RIBEIRO, 2002).

Na Figura 15, os PSM que utilizam gradiente de pressão como força motriz são classificados de acordo com o tamanho das partículas ou moléculas a serem separadas. Quanto menor o tamanho destas espécies, menor o tamanho de poro da membrana e, conseqüentemente, maior deve ser a diferença de pressão aplicada (HABERT et al., 1997).

Figura 15: Classificação dos Processos de Separação por Membranas.



Fonte: Costa, 2009.

Os PSM têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferente. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação, estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da estrutura de membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura para uma dada separação (HABERT et al., 1997).

2.5.1 Morfologia da Membrana

Em função das aplicações e a eficiência de separação a que se destinam, as membranas podem apresentar diferentes morfologias (SERGINA, 2005). A porosidade, a espessura, o diâmetro de poros e a permeabilidade são importantes para a escolha da membrana utilizada (JULIANO, 2000).

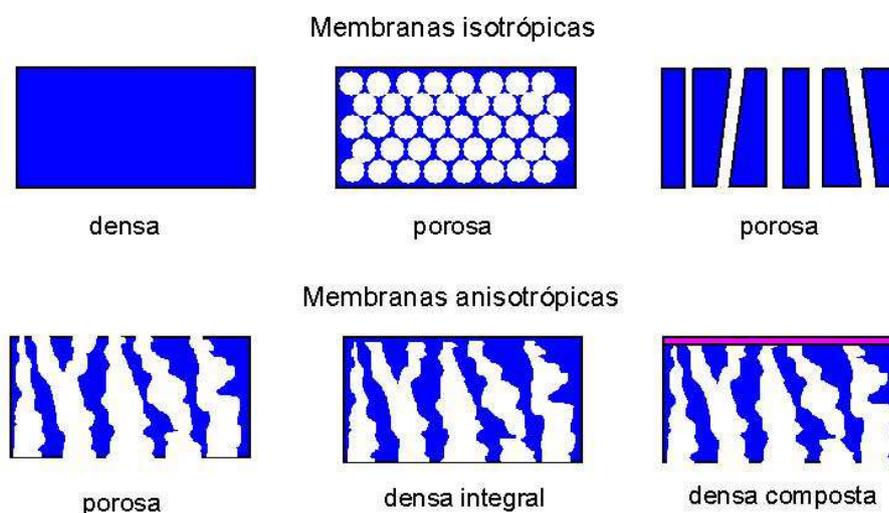
Os poros formados ao longo de toda estrutura das membranas são responsáveis por todas as propriedades que as conferem, tornando úteis em diversas aplicações. Desta forma, a aplicação de determinada membrana depende basicamente de sua morfologia, do material que a constitui e também da técnica de fabricação da membrana (DIAS, 2006).

O material que forma a membrana é determinante quando a afinidade penetrante/membrana é o principal fator envolvido na separação, bem como na seleção das condições de operação. Por outro lado, o preparo da membrana determina a morfologia de membranas anisotrópicas ou isotrópicas e é fundamental para a otimização das propriedades de transporte (HABERT et al., 1997).

As membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas ou porosas, de acordo com as características da superfície da membrana que está em contato com a solução de alimentação. Em relação à morfologia elas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT et al., 2006).

As membranas isotrópicas são conhecidas por possuir estrutura unicamente densa ou porosa com poros de diâmetros regulares ao longo da membrana. As membranas anisotrópicas se caracterizam por apresentarem uma região superior muito fina, chamada de camada seletiva (“pele”), mais fechada com poros muito pequenas ou densa (sem poros), responsável pela seletividade, e por uma estrutura porosa de suporte que proporciona resistência mecânica à “pele” e oferece pouca resistência ao transporte. 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 (CARVALHO, 2001). A Figura 16 apresenta um esquema dos diferentes tipos de morfologias das membranas.

Figura 16: Representação dos diferentes tipos de morfologia das membranas. A região mais escura representa a matriz sólida da membrana e as partes mais claras representam os poros.



Fonte: Adaptado de SÁ, 2007.

A separação utilizando membranas pode ocorrer por diferença na interação dos permeantes com o material que forma a membrana (mecanismo de sorção-difusão) ou por exclusão devido à diferença de tamanho entre as partículas ou moléculas. Na primeira situação as membranas são consideradas densas, ou seja, o transporte dos permeantes ocorre por processos difusivos através dos espaços intersticiais (volume livre) do material que forma a membrana. Na segunda situação as membranas são consideradas porosas, o tamanho dos seus poros e sua distribuição de tamanhos irá determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar através de seus poros, e o transporte ocorre preferencialmente através dos poros, predominando o mecanismo de transporte convectivo (HABERT et al., 2006).

O gradiente de potencial químico e/ou elétrico é realizado a partir da existência de uma força motriz agindo sobre a membrana. Como os processos de separação com membranas são, em sua grande maioria atérmicos, os gradientes de potencial químico podem ser expresso em termos do gradiente de pressão e de concentração. O transporte das espécies pode ocorrer tanto por convecção como pelo mecanismo de difusão, fator esse que está intrinsecamente ligado à morfologia da membrana e à força motriz empregada (HABERT et al., 2006).

2.5.2 Membranas Poliméricas

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

Membranas poliméricas têm sido desenvolvidas para uma grande variedade de processos industriais, como MF, UF, OI, PG. Sua aplicação depende do material ao qual é produzida e de sua estrutura morfológica. Para a MF e UF, a porosidade e as dimensões dos poros da membrana determinam a eficiência de filtração. Já para a PG, a interação dos gases com o material que compõe a membrana é que determina a seletividade e a permeabilidade da membrana (MAIA, 2008).

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

As membranas de poliamidas oferecem a vantagem de ser um material hidrofílico, e por este motivo não necessitam de agentes de molhamento. Uma desvantagem é a impossibilidade de ser esterilizada a vapor devido a 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 (CHENG et al., 2006 e LIN et al., 2006).

A preparação de membranas de poliamidas por inversão de fases pode originar membranas com duas camadas, uma seletiva (pele filtrante) densa na parte superior e uma camada porosa na parte inferior, com uma variação significativa no tamanho de poros ao longo de sua espessura (DUARTE et al., 2008).

A preparação de filmes poliméricos porosos pode ser feita de vários métodos: sinterização, estiramento, gravação ("track-etching"), extrusão de polímero fundido, técnicas de recobrimento e inversão de fase. Dependendo da técnica utilizada pode-se obter membranas de diferentes morfologias (CARVALHO, 2005).

2.5.3 Inversão de Fase

A técnica de inversão de fase é a mais utilizada para produção de membranas microporosas. Esta técnica caracteriza-se pela desestabilização de uma solução polimérica obtida através da indução do estado de supersaturação na mesma, promovida por alterações, em sua natureza química, composição, temperatura ou pressão. Desta forma, a solução torna-se intrinsecamente instável ou metaestável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas de composições distintas, uma rica (sólida) e outra pobre (líquida) em polímero. No processo de formação de membranas, a fase rica formará a estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros (MULDER, 1997; CARVALHO, 2005; PEREIRA e CARVALHO, 2007).

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

A inversão de fase pode ser obtida de várias maneiras: precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente, precipitação na presença de vapores ou através de precipitação por imersão (HABERT et al., 2006).

A precipitação térmica caracteriza-se por induzir instabilidade a uma solução polimérica através da aplicação de elevada temperatura seguida de resfriamento, onde ocorre a diminuição da solubilidade do polímero no solvente. O solvente é removido ao final por extração, evaporação ou secagem. Já na precipitação por evaporação de solvente o polímero é dissolvido em uma mistura de um solvente volátil e um não-solvente menos volátil que induz a queda da solubilidade do polímero, acarretando na separação de fase. Na precipitação em presença de vapores a separação de fase é motivada pela exposição da solução polimérica numa

atmosfera que contém vapores do próprio solvente e de um não-solvente (PEREIRA e CARVALHO, 2007).

A técnica precipitação por imersão, caracteriza-se por precipitar uma solução polimérica, na forma de filme espalhado ou de uma película extrusada, num banho de não-solvente (HABERT et al., 2006).

2.5.3.1 Precipitação por Imersão

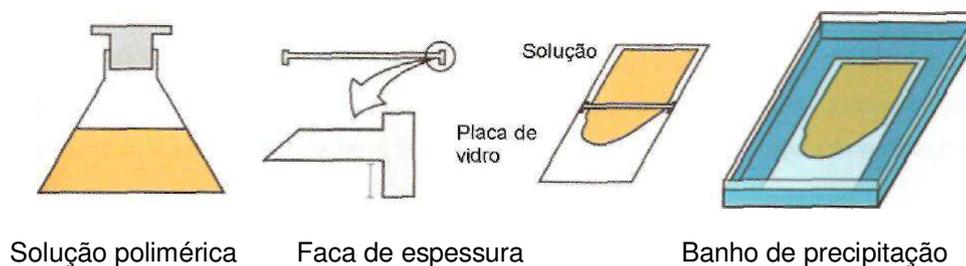
O processo de preparação de membranas porosas por imersão precipitação pode ser realizado de duas formas: espalhamento simples ou extrusão seca e úmida (PEREIRA e CARVALHO, 2007), tratando-se assim do processo mais utilizado para a manufatura de membranas. Uma solução polimérica é espalhada como um filme fino ou extrudada e, subseqüentemente, imersa em um banho de não-solvente. A precipitação ocorre porque o solvente é trocado por um não-solvente na solução polimérica (ANADÃO, 2010).

2.5.3.1.1 Precipitação por Imersão para Obtenção de Membranas Planas

A técnica de imersão e precipitação por espalhamento simples consiste na imersão de um filme polimérico plano, em um banho de não-solvente. O transporte de componentes é realizado entre as duas fases em contato, solvente para o banho e não-solvente para o filme, provocando a separação da fase líquido-líquido e posterior precipitação da solução polimérica. Este método permite uma grande flexibilidade na variação da morfologia, a depender do solvente e do não-solvente utilizado (MULDER, 1997, CARVALHO, 2005).

O espalhamento simples produz membranas planas e pode ser dividido em até seis etapas: preparação de uma solução polimérica, espalhamento de um filme fino de solução sobre um suporte adequado, exposição do filme formado ao ambiente (etapa opcional), imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada e secagem da membrana obtida (PEREIRA e CARVALHO, 2007). O esquema da obtenção de uma membrana plana pela técnica de imersão-precipitação pode ser vista na Figura 17.

Figura 17: Esquema da obtenção de uma membrana plana pela técnica de imersão-precipitação.



Fonte: HABERT *et al.*, 2006.

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

Posteriormente, o filme polimérico é imerso em um banho de precipitação constituído de um não-solvente para o polímero ou de uma mistura solvente/não-solvente. Devido à diferença de potencial químico do solvente e do não-solvente entre as duas fases colocadas em contato, será estabelecido um fluxo de solvente para o banho e um fluxo de não-solvente para dentro da solução polimérica (PEREIRA e CARVALHO, 2007). Finalmente a membrana é formada e lavada com não-solvente para remoção do solvente residual, para em seguida ser seca. A água, devido ao seu baixo custo, é o não-solvente mais empregado em síntese de membranas comerciais. Entretanto, em função da sua elevada tensão superficial, durante a secagem pode ocorrer colapso dos poros e conseqüente alteração da morfologia da membrana. Desta forma, recomenda-se, antes da secagem ao ambiente, uma etapa de troca sucessiva de não-solventes com tensões superficiais decrescentes (CARVALHO, 2005).

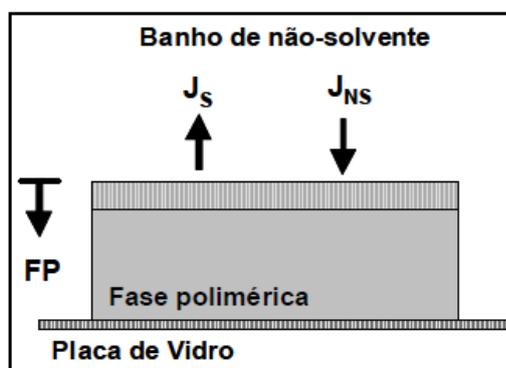
Durante a formação de membranas pela técnica de precipitação por imersão ocorre normalmente o aparecimento de macroestruturas com diferentes formatos, as quais são denominadas de macrovazios. A presença pode afetar a resistência

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).

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

O processo de separação de fases apresenta diferentes tipos de comportamento dependendo da composição inicial da solução e dos fluxos de saída de solvente e entrada de não-solvente. Estes fatores determinam a composição da solução no momento da separação de fases, resultando em um tipo específico de morfologia (JUNIOR, 2011). Na Figura 18 pode ser visualizado um esquema simplificado dos fluxos de solvente (J_S) e não-solvente (J_{NS}) entre o filme polimérico e o banho de não-solvente. A saída de solvente e a entrada de não-solvente levam a formação de uma frente de precipitação (FP) que caminha no sentido da placa de vidro. A densificação da região da solução próxima à interface com o banho de não-solvente altera os fluxos de solvente e não-solvente, reduzindo-os.

Figura 18: Esquema simplificado da formação de membranas planas pela técnica de inversão de fases, onde J_S é o fluxo de solvente, J_{NS} o fluxo de não-solvente e FP a frente de precipitação.



Fonte: Adaptado de JUNIOR, 2011.

O banho de não-solvente induz uma perturbação do sistema, provocando uma transferência de massa entre a saída do solvente e a entrada de não-solvente, aumentando a concentração de não-solvente, favorecendo a separação de fases, e contribuindo desta forma para a formação de poros na membrana (MULDER, 1997; CARVALHO, 2005; PEREIRA e CARVALHO, 2007).

A relação entre os fluxos contrários de solvente e de não-solvente influencia diretamente os perfis transientes de composição dos diferentes componentes presentes na solução polimérica e no banho de precipitação. Deste modo, essa relação afeta a velocidade e os mecanismos de precipitação da solução, sendo, portanto, determinante na morfologia e nas propriedades de transporte das membranas resultantes (CARVALHO, 2005).

Dependendo das características do sistema, como natureza do polímero, do solvente e não-solvente, presença ou não de aditivos e das condições em que é realizada a precipitação, pode-se controlar o processo, obtendo-se diferentes tipos de morfologia. Desta forma, podem-se obter membranas com morfologias adequadas a diferentes aplicações, desde a microfiltração até a separação de gases (HABERT et al., 2006).

Qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana é necessária a sua caracterização, tendo em vista o tipo de aplicação a que se destina. Cabe salientar que pequenas variações nas condições de síntese de uma membrana, em particular quando se usa a técnica da inversão de fase (membranas poliméricas), podem acarretar variações significativas em sua estrutura, alterando completamente o seu desempenho. O que se busca com as técnicas de caracterização é relacionar propriedades estruturais das membranas com porosidade, distribuição de tamanho de poros, espessura (no caso de membranas porosas), cristalinidade e volume livre (no caso de membranas poliméricas densas), com suas características de separação (HABERT et al., 1997).

2.5.4 Características das Membranas

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

As membranas normalmente utilizadas industrialmente apresentam a espessura basicamente subdividida em três regiões, que são: pele filtrante, subcamada e o suporte poroso. A pele filtrante é a camada superficial da membrana onde ocorre a maior resistência ao fluxo de massa. A resistência da subcamada vai depender de sua estrutura (diâmetro de poros) e de sua espessura. Normalmente para membranas com características semelhantes, quanto maior a espessura da subcamada, maior será a resistência ao fluxo permeado. Já o suporte promove uma maior resistência mecânica à membrana, 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 do permeado (LEITE, 2011).

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).

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).

As propriedades de transporte dos PSM são de grande importância para sua competitividade em uma determinada aplicação. Essas propriedades compreendem o fluxo de permeado e a seletividade da membrana a um determinado componente presente na solução de alimentação. Usualmente, durante o processo de separação, como na OI, observa-se uma queda da permeabilidade com o tempo, que pode ocorrer devido a mudanças na morfologia da membrana pela pressão aplicada, à polarização de concentração ou à formação de incrustações (HABERT et al., 2005).

O fluxo de 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 entre 30 a 60°C (HABERT et al., 2006).

Como a redução do fluxo permeado por deposição de matéria orgânica é um dos efeitos mais nocivos para o desempenho dos sistemas de osmose inversa, o desenvolvimento de novas membranas, apresentando propriedades superficiais que as tornem capazes de reduzir a evolução da camada de deposição é de grande relevância para a tecnologia dos processos com membranas e, conseqüentemente, para o reuso de água (COSTA, 2009).

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

Uma das principais características das membranas, sempre fornecidas pelos fabricantes, para qualquer processo de separação por membranas, é a hidrofiliabilidade. As membranas hidrofílicas apresentam fluxos permeados maiores do que as membranas hidrofóbicas, uma vez que a incrustação ocorre mais seriamente nestas, porém há pouca informação disponível sobre a relação entre retenção de solutos e hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade das membranas (VIERO, 2006).

O desenvolvimento de novos materiais para as diversas aplicações em que as membranas podem estar incluídas envolve um grande esforço e custo ainda elevado, porém, muitas pesquisas têm sido impulsionadas pelo fato de reações de modificação de polímeros conseguirem promover boas características de transporte às membranas, além de reduzirem a formação das incrustações (COSTA, 2009).

A formação de incrustações aumenta os custos operacionais, pois gera uma maior demanda de energia (pelo aumento da pressão de operação), diminui os intervalos entre as limpezas químicas e reduz significativamente o tempo de vida útil das membranas. A ocorrência de incrustações é, praticamente, inevitável, mas pode ser minimizado pela escolha dos pré-tratamentos adequados, pelo correto dimensionamento da planta e pela melhor seleção das condições de operação do sistema (SEIDEL e ELIMELECH, 2002).

Nos últimos 30 anos, alguns polímeros foram utilizados com sucesso na fabricação de membranas. As membranas comerciais de celulose regenerada podem ser consideradas como as primeiras a entrarem no mercado como membranas *low fouling*, ou seja, com baixa tendência à formação de incrustações (ULBRICHT, 2006).

Atualmente, as membranas mais utilizadas nas unidades de OI, dentro e fora do país, são membranas poliméricas compostas, formadas por uma pele densa de poliamida. O uso das poliamidas aromáticas tem vantagens em relação aos outros polímeros devido às suas excelentes características de fluxo de permeado e rejeição salina, além de oferecer a vantagem de ser um material hidrofílico e não necessitam de agentes de molhamento (RAMOS, 2008). Apesar disso, essas membranas apresentam baixa tolerância a agentes oxidantes, como o cloro, o que inviabiliza o pré-tratamento, podendo trazer, conseqüentemente, uma maior proliferação de microrganismos e o aumento da formação de biofilmes em suas superfícies (COSTA, 2009).

2.6 Revisão Específica sobre Obtenção e Aplicação de Membranas de Poliamidas e de Nanocompósitos de Poliamidas

De acordo com Bulte (1994) que realizou um estudo morfológico sobre membranas de PA 4,6 com diferentes aditivos (sais inorgânicos) em diferentes percentuais, preparadas a partir da técnica de imersão-precipitação, dissolvendo este polímero em ácido fórmico e utilizou os sais inorgânicos: cloreto de lítio (LiCl), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de magnésio (MgCl₂), cloreto de cálcio (CaCl₂) e cloreto de ferro (FeCl₃). A adição do LiCl e do NaCl promoveu uma ampla variação no tamanho de poros e no fluxo do permeado das membranas. Nos demais casos, especialmente com a adição do CaCl₂ e FeCl₃ promoveu a obtenção de uma superfície de topo e camada porosa com uma provável variação na cristalinidade da poliamida. A adição destes sais em diferentes percentuais proporcionou uma ampla variação morfológica na camada seletiva, na parte superior, e também na camada porosa, na parte inferior, de todas as membranas de poliamida 4,6. Além disso, tais variações da quantidade de sal contribuíram para o aumento do fluxo nas membranas analisadas. O autor chegou à conclusão que estas membranas podem ser aplicadas em pervaporação e na separação de gases.

Lin et al. (2002) estudaram o efeito da nucleação na morfologia de membranas porosas de poliamida6. Este trabalho baseou-se no mecanismo de formação de membranas de poliamida6 e de misturas compatíveis de poliamida6/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 poliamida6 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 infravermelho com transformada de Fourier (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 poliamida6 pura. Quando a solução apresentava-se mais concentrada em PPO tornava-se mais difícil o início da precipitação. Os autores concluíram que 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 a poliamida6 na interface.

Thomas et al. (2002) prepararam membranas de poliamida6 por imersão-precipitação em um banho de não-solvente. Para analisar este processo de precipitação foi utilizado um microscópio com elétrons retroespalhados. Foram preparados duas soluções de poliamida6, ácido fórmico e água separadamente. As soluções foram imersas rapidamente em 2 banhos de não-solvente, uma com água e outra com uma mistura de água e ácido fórmico. Através dos elétrons retroespalhados do microscópio foi observada detalhadamente a precipitação das soluções. Notou-se que a precipitação ocorreu em um curto espaço de tempo entre 5 e 10 s. Observou-se também que o ponto inicial da precipitação não ocorreu nas superfícies das membranas, mas sim em torno de 60 μm de profundidade dos filmes formados. Os autores relataram que esta nova aplicação utilizando o microscópio como recurso, permitiu a análise de medidas instantâneas e dinâmicas da precipitação e formação dos filmes poliméricos, com resolução de profundidade para permitir quantitativamente modelos relacionados ao processo de precipitação.

Wang et al. (2004) prepararam membranas a partir de nanocompósitos de poliamida6/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 difração de raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (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 O_2 e N_2 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 poliamida6 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 poliamida6 sem a pele filtrante. Foi observado que o sistema ácido fórmico/água/poliamida6 é instável em relação à separação líquido-líquido e a cristalização, onde esses processos podem ocorrer rapidamente. Foi observada 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 macrovazios, a presença deste tipo de poro não é favorável na estrutura da membrana, pois diminui a resistência mecânica, especialmente em altas pressões. Os autores relataram que a membrana com uma estrutura de poros tipo esponja, favoreceu a rejeição salina o que não ocorreu nas membranas com a presença de macrovazios.

Cheng et al. (2006), sintetizaram uma membrana microporosa a partir de um nanocompósito polimérico, de poliamida6 com mica intercalada pela técnica de imersão precipitação isotérmica em um banho de água pura. A membrana de poliamida6 exibiu uma morfologia assimétrica com uma pele rígida chamada de subcamada celular, entretanto, esta morfologia não favoreceu a passagem de água, tornando-a inadequada para aplicação em microfiltração. Em contraste, a membrana com mica presente, formou uma membrana com “pele”, caracterizando uma estrutura microporosa aberta. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dessas membranas indicou uma alta cristalinidade. Os autores chegaram a conclusão que o aumento na porosidade da membrana com a variação da quantidade de água utilizada ficou evidenciada pelas medidas de fluxo realizadas com água.

Espeso et al. (2006) avaliaram o efeito dos substituintes laterais da poliamida nas propriedades de permeação de membranas deste polímero. Foi utilizada uma poliamida aromática para avaliação da separação de gás por estas membranas. Elas foram obtidas 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 convencionais 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 trietilenotetramina (TETA) e cloreto de trimesoyl (TMC) sobre uma superfície assimétrica de membranas de poliacrilonitrila (PAN), para ser utilizado em pervaporação de misturas aquosas de álcool. A partir das análises de microscopia eletrônica de varredura (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) produziram membranas por inversão de fase, por meio da técnica de imersão-precipitação em um sistema ternário de água, ácido fórmico e poliamida66. As membranas produzidas de poliamida mostraram a vantagem de serem hidrofílicas, facilitando a passagem de água através da membrana. 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. A difração de raios-X mostrou a estrutura cristalina da fase α do poliamida66. Os resultados indicaram que a membrana obtida pelo sistema ternário, apresentou uma boa dispersão da matriz polimérica no solvente e um alto grau de cristalinidade. Esta observação foi também confirmada por 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 à 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%. Os autores chegaram à conclusão que estas membranas produzidas têm um grande potencial para serem aplicadas em sistemas que utilizam microfiltração.

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 difração de raios-X (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 caminho tortuoso para a difusão do penetrante. Os autores observaram que embora a formação de um caminho tortuoso seja o principal efeito da argila para a melhoria da propriedade de barreira, outros fatos podem afetar também o transporte, como uma maior solubilidade, devido a uma maior interação entre o penetrante com a argila, gerando preferencialmente a difusão. Os autores puderam relatar que 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 poliamida6 e montmorilonita e estudaram uma ampla faixa de teores de argila (de 0 a 18%). As propriedades de barreira desses sistemas foram determinadas por variação de difusividade molecular, por diâmetro cinético e capacidade de interação, que são modelos propostos pela literatura. A propriedade de barreira foi testada para os gases hélio, hidrogênio e vapor de água. De acordo com os dados obtidos, foi verificado que houve uma boa dispersão da argila para todos os filmes obtidos a partir dos

nanocompósitos, ou seja, todos os filmes apresentaram orientação ideal para que houvesse aumento na propriedade de barreira. As análises de DRX e DSC permitiram verificar que a presença da argila não modificou muito a cristalinidade dos filmes. Os filmes obtidos a partir dos nanocompósitos exibiram propriedades superiores de barreira para hélio, hidrogênio e água em comparação ao filme de poliamida pura. Os autores relataram que os resultados sugeriram que a argila monodispersa apresentou boa esfoliação nos nanocompósitos. Já os resultados baseado em cargas polidispersas tornou-se mais adequado para relatar a diminuição da permeabilidade.

Leite (2008) produziu membranas poliméricas a partir de nanocompósitos de poliamida6 e uma argila constituída de silicatos em camadas proveniente do interior da Paraíba, por meio da técnica de imersão-precipitação. A argila foi modificada organicamente utilizando-se três diferentes sais quaternários de amônio, Dodigen, Genamin e Cetremide, e essa modificação foi avaliada através de DRX, que comprovou a inserção dos sais nas camadas da argila. Os nanocompósitos foram obtidos a partir da poliamida6 (PA6) com argila sem tratamento (MMT) e com argilas tratadas com os sais (OMMT). Inicialmente, foi obtido um concentrado numa proporção de 1:1 (PA6/argila), e este foi incorporado na matriz polimérica em um teor aproximado de 3% em peso de argila, usando-se uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional. Os nanocompósitos obtidos foram estudados por meio de DRX, MET, TG e DSC. Foi verificado que estes apresentaram estabilidade térmica e uma estrutura morfológica com lamelas de argila 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 poliamida6/argila regional. 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. O autor concluiu que a permeabilidade a água apresentou um baixo fluxo e que posteriormente, foi reduzido de maneira significativa, devido a um provável inchamento ocorrido na

matriz polimérica da membrana por esta apresentar elevada higroscopicidade, característica da poliamida.

Maia (2008) preparou membranas de nanocompósitos de poliamida6 com argila regional para separação de água/óleo através do método de inversão de fases. A argila bentonítica utilizada foi modificada organicamente e por meio da análise de DRX a eficácia da troca catiônica foi comprovada. Na produção dos nanocompósitos de poliamida6, utilizou-se a argila modificada e a argila sem modificação e a estrutura morfológica obtida com a argila modificada foi parcialmente esfoliada, visto por DRX e MET. Ao prepararem-se as membranas a partir dos nanocompósitos foi possível observar por DRX que as mesmas permaneceram com estrutura esfoliada e que houve variação na morfologia, que apresentou distribuição e tamanho de poros adequados. Estas membranas foram submetidas a ensaios de permeabilidade e foi observado um provável inchamento, ocasionando uma redução intensa no fluxo do permeado, dificultando, desta forma, a realização do ensaio para separação de água/óleo. O autor relatou que membranas microporosas foram obtidas com sucesso, porém sua utilização para separação água/óleo não foi possível.

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. Os autores puderam relatar que estas 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 poliamida6 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 poliamida6. O estado de dispersão da argila foi um parâmetro chave para o controle das propriedades de transporte de água. Os agregados de argila foram capazes de inchar quando a própria matriz foi inchada, com isso diminuiu a captação de água, isso para uma das variações de peso. Mas de modo geral, a maioria das camadas inorgânicas ficou bem dispersa no polímero. Os autores concluíram que 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.

Tsai et al. (2008) avaliaram as propriedades de permeabilidade de membranas obtidas a partir de nanocompósitos de poliamida6 com diferentes argilominerais. Os nanocompósitos de poliamida6 foram obtidos através de polimerização *"in situ"* apresentando uma estrutura intercalada e esfoliada para os diferentes tipos de argilominerais utilizados. Os filmes de poliamida6 pura e de seus respectivos nanocompósitos foram preparados com espessuras entre 80-100 μm e avaliados quanto a sua permeabilidade com o gás CO_2 . Foi observado que as propriedades de barreira a gás da membrana de poliamida6 pura foi superior quando comparado com as membranas de nanocompósitos. Foi verificado que após 1 hora de permeação, o volume do permeado foi muito reduzido para os nanocompósitos estudados. Eles atribuíram ao fato de que a morfologia esfoliada dos nanocompósitos formou uma camada protetora de argila, ou seja, uma barreira, dificultando o percurso da difusão do CO_2 . Para os nanocompósitos com morfologia intercalada, onde as camadas da argila foram agregados, ocorre uma maior difusão do CO_2 através do filme. Os autores chegaram ao consenso que quanto maior a dispersão da argila, maior é a barreira de gás.

Zeni et al. (2008) produziram membranas por inversão de fase, através da técnica de imersão-precipitação em um sistema ternário de água, ácido clorídrico e poliamida66. A variação das condições de precipitação, morfologia e propriedade hidráulica refletem diretamente no comportamento obtido pelas membranas. As membranas foram caracterizadas por FTIR, termogravimetria (TG) e calorimetria

exploratória diferencial (DSC). A formação da camada densa das membranas foi observada por MEV. As análises de DSC e TG dos filmes preparados por inversão de fase confirmaram graus de cristalinidade diferenciados em função do sistema ternário de inversão de fase utilizado na preparação das membranas de poliamida6,6. Foi observado no sistema de mesoporos que aproximadamente 60% da distribuição de poros permaneceram entre 6 e 7 nm. Os autores chegaram à conclusão que estas membranas produzidas podem ser aplicadas em sistemas que utilizam nanofiltração e no processo de osmose inversa.

Costa (2009) promoveu a modificação da superfície de uma membrana comercial de poliamida através do seu recobrimento com poli(álcool vinílico) (PVA). A poliamida foi escolhida por ser um material hidrofílico e com baixo potencial a incrustações. Além disso, foi estudada a introdução da própolis verde brasileira na solução de PVA, de modo a tornar as membranas mais resistentes à formação de biofilmes. Após o recobrimento, a membrana foi analisada quanto às propriedades de transporte (rejeição e permeabilidade hidráulica) e quanto à resistência a formação da bioincrustação. As membranas recobertas com soluções de PVA e própolis apresentaram permeabilidade hidráulica relativamente baixa, em torno de 0,6 L/h.m².bar, mas bom resultado de rejeição salina, 98%. Quanto à resistência à formação de biofilme, a própolis inserida na solução de cobertura trouxe resultados promissores, indicando que quanto maior a sua concentração na camada de recobrimento, melhor a resistência da membrana às bioincrustações.

Medeiros (2009) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida6.6 com argila bentonítica regional, por meio do processo de imersão-precipitação. A argila bentonítica foi tratada com sais quaternários de amônio (Cetremide® e Genamin®) para torná-la organofílica e assim ter uma maior interação com a matriz polimérica. Essa organofilização foi estudada por meio das técnicas de DRX e FRX, as quais comprovaram a inserção dos sais nas lamelas da argila. Os nanocompósitos foram obtidos a partir da poliamida6.6 e das argilas sem tratamento e das tratadas pelo método de intercalação por fusão e apresentaram estrutura esfoliada e parcialmente esfoliada, como comprovada por MET e DRX. Por DSC foi observado que não houve degradação do material. As membranas foram produzidas a partir de uma solução (20% polímero e 80% ácido), espalhamento desta em uma placa de vidro e imersão

da placa em um banho de um não-solvente. Visando-se reduzir a espessura da camada densa, aumentar o tamanho médio dos poros e, por consequência, aumentar o fluxo do permeado das membranas, foram acrescentados dois teores de água na solução (10 e 15%) e com isso diminuindo o teor de ácido para 70 e 65%, respectivamente, isto para que a precipitação ocorresse mais rapidamente. A diminuição da espessura e o aumento de fluxo foram mostrados nos resultados de MEV e de medidas de fluxo, respectivamente. As membranas não apresentaram mudanças no seu comportamento térmico. Como as membranas com teor de ácido (70%) obtiveram um maior fluxo com a água, estas foram testadas na permeação de óleo e de uma solução água-óleo, mas não apresentaram fluxo. O autor conclui que membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida6.6 foram obtidas com sucesso. Contudo, maiores estudos são necessários para que as mesmas possam ser aplicadas na separação água-óleo.

Kojuch (2010) preparou membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida6.6 com argila bentonítica regional, por meio do processo de imersão-precipitação. A argila bentonítica foi tratada com o sal quaternário de amônio Cetremide® para torná-la organofílica e assim ter uma maior interação com a matriz polimérica. As argilas organofilizadas e as que não passaram por esse tratamento foram estudadas por meio das técnicas de DRX, fluorescência de raios-X (FRX) e TG, as quais comprovaram a inserção dos sais nas lamelas da argila, no caso da argila tratada. Os nanocompósitos foram obtidos a partir da mistura dispersiva e distributiva da poliamida6.6 com as argilas sem tratamento (AST) e com as tratadas (ACT) pelo método de intercalação por fusão e apresentaram estrutura esfoliada e parcialmente esfoliada, como indicado por DRX. Por DSC e TG foi observado que a argila tratada aumenta a temperatura de decomposição do nanocompósito. As membranas obtidas foram caracterizadas por MEV, DSC, TG, DTG e Medidas de fluxo. De modo geral, as membranas apresentaram duas fases, detectadas por MEVs: uma pele filtrante, que apresenta poros muito pequenos ou inexistentes, e uma camada porosa, que apresenta variações na sua microestrutura. De modo geral, o fluxo com água destilada nas membranas com 3 e 5% de argila ACT iniciou intenso e, ao longo dos 60 min, tendeu a estabilidade, possivelmente devido a um colapso ocorrido nos poros das membranas. Nos testes de separação água-óleo, verificou-se que a relação J/J_0 tende a ser maior quando se utilizam emulsões com

menor concentração de óleo e que as membranas com 3% de argila ACT apresentaram as maiores relações J/J_0 nas pressões de 1,5 bar. O autor relatou que membranas microporosas de nanocompósitos foram obtidas com sucesso e estas apresentam grande potencial para utilização na separação água-óleo em pequenas concentrações de óleo.

Medeiros (2010) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida66 com argila bentonítica regional, por meio da técnica de imersão-precipitação. Os nanocompósitos foram obtidos por solução com um tempo de reação pré-determinado. A argila foi tratada com o sal quaternário de amônio Cetremide® com o intuito de torná-la organofílica. As argilas sem tratamento e tratada foram caracterizadas por FRX, FTIR, DRX e TG, que comprovaram a inserção do sal Cetremide® nas camadas da argila e sua estabilidade térmica. Enquanto que as membranas foram caracterizadas por DRX, TG, DSC, MEV e medidas de fluxo. Os resultados de DRX, TG e DSC comprovaram a estabilidade térmica e uma estrutura morfológica com lamelas da argila intercaladas/parcialmente esfoliadas na matriz polimérica. Por MEV, foi possível perceber uma morfologia assimétrica constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa, sendo que quanto maior o teor de argila na membrana menor a espessura da película formada, influenciando diretamente as medidas de fluxo das membranas produzidas a partir dos nanocompósitos. De maneira geral, o fluxo com água destilada nas membranas apresentou inicialmente uma diminuição e, em seguida, ao longo de 60 min ocorreu uma estabilidade deste, devido a uma compactação ou a um inchamento ocorrido nas membranas. Nos testes de separação água-óleo, verificou-se que a relação J/J_0 tende a ser maior quando se utilizam emulsões de menor concentração. O autor concluiu que os testes de separação água-óleo nas concentrações de 300 e 500 ppm, para todas as membranas, mostraram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que estas membranas apresentam potencial para esta aplicação.

Pacheco et al. (2010) estudaram por MET a nanoestrutura de membranas anisotrópicas compostas de poliamidas 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 polisulfona, (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.

Polleto (2010) obteve membranas de poliamida66 (PA66) pelo método de inversão de fases (IF) e caracterizadas com o objetivo de verificar sua possível aplicação em processos de separação. As membranas de PA66 foram preparadas utilizando dois solventes diferentes, ácido fórmico (AF) e ácido clorídrico (HCl) e água como não-solvente. As membranas preparadas na forma de filmes (não suportadas) foram caracterizadas por FTIR e DSC, onde os resultados mostraram que a estrutura química e o comportamento térmico da PA66 não foram alterados com o uso de ácidos como solventes. Os filmes apresentaram estrutura assimétrica, com formação de camada densa na parte superior seguida de subestrutura de poros esféricos observada por MEV. A espessura de camada densa variou de 1 a 25 μm , para os filmes preparados em AF e HCl, respectivamente. O fluxo de vapor de água foi menor para os filmes de maior espessura de camada densa, devido ao aumento de resistência ao transporte de massa. Com o objetivo de aumentar a resistência mecânica dos filmes de poliamida, foram preparadas membranas suportadas em tecido de poliéster para posterior aplicação em processos de separação que utilizam altas pressões. As membranas suportadas foram caracterizadas por BET para

determinação de tamanho médio de poros, ensaios de osmose inversa (OI) e ultrafiltração (UF). Ambas as membranas preparadas em AF e ácido clorídrico HCl apresentaram valores de tamanhos de poros muito próximos quando analisados por BET. O ensaio de compactação com água pura realizado a 40 bar de pressão revelou que as membranas preparadas em AF sofrem maior compactação na sua estrutura apresentando fluxo de permeado em torno de $22 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ enquanto a membrana preparada em HCl apresentou fluxo de $312 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. No ensaio de OI, a rejeição máxima de cloreto de sódio foi de 7% e 4% para a membrana de AF e HCl, respectivamente. Nos ensaios de UF, realizados a 15 bar, ambas as membranas apresentaram valores de rejeições próximos a 70% para a albumina de ovo e 80% para a albumina bovina. O autor pode concluir com esses resultados que ambas as membranas apresentaram características de tamanho de poros e rejeição para aplicações em processos de UF.

Poletto et al. (2010) estudaram membranas assimétricas de poliamida pelo método de inversão de fases a partir do sistema ternário água/ácido clorídrico/poliamida66. O efeito da viscosidade (fator reológico) e da curva do ponto de nuvem (fator termodinâmico) da solução polimérica foi estudado para descrever a morfologia das membranas. A viscosidade da solução polimérica foi medida em viscosímetro de *Höppler* e a curva de ponto de nuvem foi determinada por titulação. Com o aumento da concentração polimérica de 10, 15 e 20% m/m, a viscosidade da solução também aumentou, o que resultou em maior quantidade de água para atingir o ponto de nuvem. A seção transversal das membranas preparadas nas diferentes concentrações de poliamida66 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e apresentaram aumento na espessura de camada densa com o aumento da concentração polimérica e formação de microporos nas subcamadas. A espessura de camada densa na seção transversal das membranas influenciou diretamente os valores de fluxo permeado. Foi observada a relação entre a espessura de camada densa e a concentração da solução polimérica de PA66 na formação de membranas de estrutura assimétrica. O aumento da concentração de PA66 resultou no aumento da viscosidade dinâmica da solução e na quantidade de água necessária para ocorrer à separação de fases no sistema. O autor pode concluir com esses resultados que os fatores explicados anteriormente influenciaram

diretamente na morfologia da membrana, resultando no aumento da espessura da camada densa, a qual reduziu drasticamente o fluxo de permeado de água.

Cunha (2011) avaliou membranas microporosas a partir de blendas de PA6/PEAD/Compatibilizantes pelo método de inversão de fases. Foi avaliado o emprego do PEGAA, PEGMA e do EMA-GMA como agentes compatibilizantes das blendas. As blendas foram obtidas em extrusora dupla-rosca contra-rotacional e o material foi submetido à dissolução em ácido fórmico. Para obtenção do filme foi empregada à técnica de espalhamento simples e imersão-precipitação. Foram utilizadas duas condições de temperatura para o espalhamento, a 60°C denominada “a quente” e à temperatura ambiente denominada “a frio”. Foram realizados ensaios de reometria de torque, para avaliar a reatividade dos constituintes da blenda. As membranas foram caracterizadas por FTIR, DRX, MEV e fluxo permeado. Os resultados por reometria de torque apontaram para uma reatividade entre os três compatibilizantes e a blenda PA6/PEAD. Através do MEV, verificou-se que as membranas obtidas a quente, em geral, apresentaram uma superfície com menor quantidade e tamanho de poros comparados às obtidas a frio. Quanto à estrutura porosa, cada uma das membranas apresentou particularidades entre si. As membranas obtidas das blendas tenderam a possuir maior fluxo permeado quando comparadas à de PA6 pura, exceção para o sistema com PEGAA, o qual provavelmente não possuía poros interconectados. Foi verificado que o fluxo permeado é proporcional à pressão aplicada, até 2Kgf/cm², pressão esta característica de processos de microfiltração. As membranas que apresentaram maior fluxo foram a com EMA-GMA, dentre as obtidas a frio, e a com PEGMA, dentre as obtidas a quente. O autor pôde concluir que para todas as composições tanto a presença de PEAD como de PEAD/compatibilizantes alteraram significativamente a morfologia, a distribuição, uniformidade dos poros e fluxo permeado. Essas características também foram influenciadas pelas condições de temperatura utilizadas no espalhamento.

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 alcóxidos 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.

Leite (2011) estudou membranas microporosas assimétricas por meio da técnica de imersão precipitação, a partir de nanocompósitos de poliamida6 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 realizadas análises de DRX e FRX. Em seguida, foram obtidos concentrados de PA6/argila na proporção de 1:1, em um 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. 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 PA6, por TG estes apresentaram estabilidade térmica e que de maneira geral a presença da argila não provocou alteração significativa na cristalinidade da poliamida6. As membranas foram então

obtidas por meio da técnica de inversão de fases, variando-se as condições de síntese sendo estas foram caracterizadas por DRX, DSC e MEV. As curvas de DRX das membranas indicaram uma estrutura que corroborou 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 PA6 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, provocou 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. O autor concluiu que as variações realizadas nos parâmetros utilizados no processo de preparação das membranas provocaram modificações consideráveis na morfologia e na formação dos poros ao longo de todas as seções transversais.

Singh et al. (2011) prepararam filmes finos para uso em osmose inversa com uma camada de poliamida revestindo uma membrana porosa de polisulfona. A camada de poliamida superior foi à camada ativa seletiva que foi responsável pela permeabilidade e seletividade. As membranas obtidas foram caracterizadas por MEV, microscopia de força atômica, FTIR e permeabilidade a água e sal. Os resultados de MEV revelaram a natureza assimétrica da polisulfona com poucos e pequenos poros próximos à superfície e grandes poros (macrovazios) na parte inferior da membrana. Ficou evidente por MEV que os grânulos de polisulfona próximos à superfície foram revestidos de poliamida durante a polimerização interfacial e que o filme de poliamida preenche os vazios da estrutura de polisulfona. 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 2000 ppm de NaCl e uma pressão de 250 psi. Os autores concluíram que 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 superficial 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 1,0 mg/L. A membrana de PA/CS assim formado apresentou um fluxo de permeação de 57,7 L/m².h e uma rejeição de sal de 95,4% para uma concentração de NaCl na alimentação de 1500 mg/L e 0,8 Mpa de pressão. 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. Os autores puderam relatar que 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.

Bezerra (2012) obteve membranas microporosas a partir de blendas poliméricas PA6/PP/compatibilizantes, por meio da técnica de espalhamento simples e imersão-precipitação. Foi avaliada a influência dos componentes da blenda nas propriedades finais da membrana, avaliando-se também as membranas em fluxos de água. As blendas foram produzidas em extrusora de rosca dupla corrotacional e o material foi submetido à dissolução em ácido fórmico. Foram utilizadas duas condições de temperatura para o espalhamento: a 60°C, denominada “a quente” e, a temperatura ambiente, denominada “a frio”. As membranas foram caracterizadas por DSC, DRX, MEV e fluxo permeado. Os resultados das análises de DRX apontaram a presença dos picos característicos de reflexão da PA6, PP e dos compatibilizantes,

indicando que os sistemas binários e ternários são imiscíveis. Por DSC, foi visto que a presença do compatibilizante alterou a cristalinidade da PA6. Por meio das fotomicrografias de MEV, foi observado que a presença da segunda fase modificou a morfologia das membranas. O autor concluiu que estas membranas obtidas a frio apresentaram um fluxo permeado maior que as obtidas a quente.

Don et al. (2012) realizaram um estudo morfológico sobre membranas preparadas a partir de copolímeros de poliamidas (6, 66 e 610) e ácido fórmico pelo método de inversão de fases. As membranas foram submersas em um banho de água mantido a uma temperatura de 10 °C. Além disso, foram utilizados diferentes percentuais de quitosana (10, 12, 13 e 15%) para avaliar o tamanho e a quantidade de poros formados nas membranas. O maior percentual de quitosana (15%) resultou em uma estrutura morfológica com alta porosidade, apresentando um grande diâmetro médio de poros. Quanto menor o percentual de quitosana adicionado para a formação da membrana, menor foi o tamanho dos poros e da porosidade total formada e, maior a resistência à tração. A quantidade de quitosana adicionada à membrana afetou de forma significativa o tamanho de poros e a sua porosidade, como foi revelado pelas fotomicrografias obtidas por MEV. A quitosana foi utilizada para auxiliar na formação dos poros e, posteriormente, foi completamente removida pelo processo de imersão-precipitação. Testes microbiológicos foram realizados nos poros das membranas por meio de cultura das células L929. Os autores concluíram que as células foram capazes de aderir e crescer nos canais da camada porosa, vistos por meio da seção transversal das membranas. No entanto, ocorreu uma menor proliferação nas células cultivadas sobre a superfície das membranas.

Kwon et al. (2012) prepararam uma membrana porosa de poliamida revestida com um filme polimérico hidrofílico de éter poliglicídico de sorbitol (EPS), por meio do método de polimerização *in-situ*. Esta modificação foi realizada para proteger os poros da membrana contra o ataque do cloro contido na solução de hipoclorito de sódio (NaOCl). As membranas obtidas foram caracterizadas por várias ferramentas analíticas, tais como: FTIR, potencial zeta, ângulo de contato, microscopia com fotoelétrons de raios-X, MEV, microscopia de força atômica. O aumento da concentração de EPS na superfície da membrana proporcionou a obtenção de uma camada superficial mais densa, o que fez diminuir o seu fluxo, mas em contrapartida, ocorreu um aumento na rejeição salina, melhorando assim o seu

rendimento. Além disso, este aumento conduziu a uma melhora na capacidade hidrofílica destas membranas. Segundo os autores, testes de separação com soluções salinas indicaram que o uso de EPS proporcionou uma redução significativa do ataque do cloro na superfície das membranas modificadas.

Ma et al. (2012) prepararam membranas de polisulfona com uma película fina de nanocompósitos de poliamida com zeólita para uso em osmose inversa. As membranas deveriam apresentar tais características: espessura fina, alta porosidade e, poros com formato do tipo agulha. As membranas com uma película fina de nanocompósitos foram caracterizadas e avaliadas em comparação com a membrana de compósito de polisulfona com poliamida. A membrana de nanocompósitos de poliamida com zeólita exibiu uma maior permeabilidade à água devido à natureza porosa da zeólita. No entanto, alto teor de zeólita conduziu a uma redução na permeabilidade à água, possivelmente como um resultado da formação de uma camada mais espessa de poliamida. A membrana de nanocompósito mais permeável tinha uma permeabilidade à água de aproximadamente 80% superior em comparação com a membrana de compósito de polisulfona com poliamida. A membrana de nanocompósito de poliamida com zeólita exibiu o fluxo de água mais elevado até 50% superior ao da membrana de compósito de polisulfona com poliamida. Diante destas características, os autores concluíram que as membranas de nanocompósito de poliamida com zeólita servem para serem aplicadas no tratamento de soluções que apresentem alta salinidade.

Maia (2012) preparou membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida com argila regional por meio do método de inversão de fases e sua microestrutura e morfologia foram estudadas. A argila bentonítica utilizada foi modificada organicamente em meio aquoso e por meio das análises de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi comprovado o aumento da distância interplanar basal e a presença de cadeias carbônicas na argila, respectivamente. Os nanocompósitos foram produzidos por intercalação por fusão. Utilizou-se a argila modificada (ACT) e sem modificação (AST) nos teores nominais de 3 e 5%, e a estrutura morfológica obtida com a argila modificada foi predominantemente esfoliada, como observado por meio de DRX e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A análise por DRX e FTIR permitiu também verificar o favorecimento da formação da fase cristalina γ

nos nanocompósitos. As membranas, obtidas a partir dos nanocompósitos pela técnica de imersão precipitação, foram submetidas à análise de DRX, FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), MET e porosimetria por intrusão de mercúrio. A partir dos gráficos de DRX e FTIR, observou-se que houve predominância da formação da fase cristalina α para a maioria das composições. Já pela porosimetria e imagens obtidas por MEV, percebeu-se que houve variação na morfologia. Esta se apresentou com maior densidade e menor tamanho de poros para os nanocompósitos, quando comparada à membrana de PA6 pura. As imagens de MET das membranas indicaram uma estrutura com predominância de esfoliação. Os resultados de MEV sugeriram pelo autor uma densidade de poros crescente com maior teor de carga e a presença da argila organofílica.

Medeiros (2012) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida6 (PA6) com argila bentonítica regional, por meio da técnica de inversão de fase. A argila organofílica foi obtida com o sal quaternário de amônio (Cetremide®). As argilas sem tratamento (AST) e com tratamento (ACT) foram caracterizadas por fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG), que comprovaram a inserção do sal nas camadas da argila e sua estabilidade térmica. Os nanocompósitos foram preparados por fusão. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, FTIR e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Já as membranas foram caracterizadas também por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de fluxo. A partir dos resultados de DRX, verificou-se uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada para os nanocompósitos para as membranas. Por FTIR foi observada a presença da molécula do sal na argila presente nos nanocompósitos e para as membranas, além da presença do sal, houve a inserção das bandas referentes ao solvente utilizado no processo de obtenção delas. Por DSC, foi possível visualizar que, de maneira geral, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da PA6, provocando um aumento da cristalinidade dos nanocompósitos e das membranas. Por MEV, foi visualizado que a presença das argilas (ACT e AST) na matriz polimérica provocou modificações na morfologia da membrana e na formação dos poros. De forma geral, o fluxo com água destilada nas membranas apresentou inicialmente uma diminuição e, em seguida, ocorreu uma estabilidade deste, devido a uma compactação ou a um

inchamento ocorrido nas membranas. Nos testes de separação água-óleo, o autor concluiu que todas as membranas apresentaram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando-se assim, que estas apresentam um grande potencial para tal aplicação.

Nóbrega (2012) preparou membranas microporosas assimétricas por meio da técnica de precipitação por imersão a partir de nanocompósitos de poliamida6 com argila bentonítica, sem tratamento (MMT) e modificada organicamente (OMMT). A argila bentonítica foi tratada com o sal quaternário de amônio Cetremide. Em seguida, foram obtidos concentrados de PA6/argila, e estes foram incorporados na matriz de poliamida6, em teores de 3 e 5% em massa de argila. As argilas foram caracterizadas por fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX) que confirmaram a presença das moléculas do sal orgânico na argila tratada e, por Termogravimetria (TG) foram observadas as perdas de massas características das argilas. Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e TG. Os resultados de DRX indicaram que o sistema PA6/MMT gera possivelmente uma estrutura intercalada e o sistema PA6/OMMT resulta em uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Por DSC e TG foi observado que a argila não foi capaz de provocar alteração significativa na cristalinidade e que não houve grandes mudanças do comportamento térmico da poliamida6. As membranas foram obtidas e caracterizadas por DRX, DSC, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de fluxo. Os difratogramas de raios-X das membranas indicaram estruturas semelhantes aos nanocompósitos. Por DSC, foi visto que a presença da argila alterou o comportamento cristalino da PA6. Por MEV, foi possível visualizar uma estrutura assimétrica microporosa com uma camada seletiva de 7,5 µm em média. Por meio dos testes de permeabilidade, foi observado que as membranas de PA6 pura e com 3% de argila MMT apresentaram um alto fluxo de água para as duas pressões aplicadas, o que não ocorreu para as membranas com 3% de argila OMMT. Desta forma, membranas microporosas foram obtidas com sucesso, porém não foram consideradas adequadas na utilização para separação de água-óleo.

Poletto et al. (2012) prepararam membranas de poliamida66 (PA66) pelo método de inversão de fases e caracterizadas para aplicação em processos de ultrafiltração. Membranas de poliamidas alifáticas são muito utilizadas como

barreiras seletivas em processos de microfiltração e ultrafiltração. As membranas de PA66 foram preparadas utilizando dois solventes diferentes, ácido fórmico (AF) e ácido clorídrico (HCl) e água como não-solvente. Foram utilizadas nos ensaios de seletividade das membranas as proteínas de albumina de ovo e albumina serum bovina com massa molar de 45 e 69 kDa, respectivamente. A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) mostrou que a estrutura química da PA66 não foi alterada com o uso de diferentes solventes na preparação das membranas. As morfologias das membranas observadas por MEV apresentaram diferenças na formação de poros, o que resultou em diferentes valores de fluxo e rejeição. O ensaio de compactação com água pura realizado a 1500 kPa de pressão revelou que as membranas preparadas em AF sofreram maior compactação na sua estrutura morfologia. Nos ensaios de ultrafiltração (UF), os autores concluíram que ambas as membranas apresentaram valores de retenção próximos a 70% para albumina de ovo (45 kDa) e 80% para albumina sérica bovina (69 kDa), indicando que a aplicação mais adequada dessas membranas é em processos de separação com solutos de massa molar maior que 69 kDa.

Alsvik et al. (2013) modificaram membranas de acetato de celulose obtidas por meio da técnica de polimerização interfacial. Estas membranas foram revestidas com um suporte de uma fina película de poliamida que possui caráter hidrofílico, apresentando grupos funcionais reativos na superfície da membrana. A síntese destas membranas obtidas é essencial para o desenvolvimento de novas tecnologias, além disso, houve um aumento considerável na obtenção de membranas para osmose inversa. Anteriormente, as membranas desenvolvidas continham um material apresentando uma camada de suporte relativamente hidrofóbico, como por exemplo, a polissulfona. No entanto, uma camada fina de suporte hidrofílica era desejável em processos de osmose para alcançar características tais como: melhores fluxos de água, baixa polarização de concentração interna e menos incrustação. Foi utilizado como efluente água com cloreto de sódio (NaCl) para realização das medidas de fluxo e obtenção da eficiência das membranas. O revestimento da membrana com suporte hidrofílico, apresentando grupos funcionais reativos em sua superfície, foi realizado reagindo o suporte com cloretos de ácidos funcionais, através de uma reação prévia de polimerização interfacial. Deste modo, as ligações covalentes entre o suporte e a

camada ativa são formadas pelo compósito que apresentou melhor estabilidade. O autor pôde concluir que estas membranas exibiram uma rejeição de até 97% do sal de cloreto de sódio utilizado.

Huang et al. (2013) desenvolveram membranas de microfiltração compostas por filmes finos de poliamida66, que consistiu de uma camada seletiva de poliamida formada por polimerização interfacial em cima de um suporte de nylon 66. Este suporte intrinsecamente hidrofílico foi usado para aumentar a porosidade e atenuar a polarização de concentração existente no interior da membrana. Investigações anteriores realizadas com membranas de osmose, concluíram que uma fina camada hidrofóbica presente na membrana, provoca uma alta concentração de polarização e baixa absorção de água, reduzindo a porosidade efetiva, o transporte de massa e, assim, inibindo o fluxo de água. Foi utilizado como efluente água deionizada e os sais: cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de magnésio ($MgSO_4$) e para realização das medidas de fluxo e obtenção da eficiência das membranas. Portanto, testes de osmose reversa demonstraram que a seletividade de membranas de poliamida composta por um filme fino de nylon 66, se aproximou das estruturas apresentadas por membranas de nanofiltração e de osmose inversa comercial. O desempenho do fluxo osmótico da membrana de poliamida composta por uma fina camada de nylon ilustrou fluxo de água combinado, 10 vezes menor para a retenção dos sais utilizados. O desempenho satisfatório nos testes de fluxo osmótico de membranas compostas de filmes finos está diretamente relacionado à alta eficiência da camada seletiva juntamente com a hidroflicidade do suporte de nylon 66, permitem aplicações em osmose inversa ou pressão de osmose retardada.

Kojuch (2013) avaliou membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida66 com 1 e 3% de argila bentonítica nacional, por meio do processo de inversão de fases. Foram utilizados dois tipos de banho de precipitação: banho em água destilada e banho numa solução de água destilada com ácido fórmico. Os nanocompósitos foram obtidos a partir da técnica de intercalação por fusão e apresentaram estrutura intercalada e/ou parcialmente esfoliada, como indicado por DRX. Por calorimetria exploratória diferencial (DSC), observou-se que a presença da argila não alterou significativamente as temperaturas de fusão dos nanocompósitos, se comparados com a da poliamida pura. As membranas obtidas foram caracterizadas por MEV, DRX, Medidas de fluxo e Permeação ao vapor d'água. De

modo geral, as membranas apresentaram uma morfologia assimétrica, detectadas por MEV's: uma camada seletiva e uma camada porosa, com variações na sua microestrutura. O banho de precipitação numa solução de água + ácido propiciou a diminuição da camada seletiva das membranas, se comparadas com as membranas obtidas num banho de precipitação em água. De modo geral, as membranas com 1% de argila e banho de precipitação em água apresentaram fluxos relativamente bons para todas as pressões utilizadas (1, 2 e 3 bar). Para as membranas obtidas a partir de um banho de precipitação uma solução de água + ácido, obteve-se um crescimento gradual da permeação de vapor d'água, à medida que se aumentou o teor de 1 para 3% de argila. Para as membranas obtidas a partir de um banho de precipitação em água, houve uma redução expressiva na permeabilidade em relação à PA6.6 pura, na faixa de 66 e 48%, para as membranas com 1 e 3% de argila, respectivamente. Portanto, membranas microporosas obtidas a partir de nanocompósitos foram obtidas, sendo que o tipo de banho de precipitação e a quantidade de argila influenciaram nas características morfológicas e de permeabilidade das mesmas.

Wu et al. (2013) prepararam membranas de nanocompósitos na forma de filmes finos de poliamida (PA)/nanopartículas de sílica mesoporosa por meio da técnica de polimerização interfacial de cloreto trimesol e piperazina. Nanopartículas de sílica mesoporosa foram funcionalizadas com o grupo amino e introduzidas na fase aquosa da piperazina. Portanto, a reação entre as nanopartículas de sílica mesoporosa e o cloreto trimesol poderia ocorrer durante a polimerização interfacial, dando origem a uma ligação covalente entre as nanopartículas de sílica e a camada ativa da membrana de nanocompósito na forma de filmes finos. Foi utilizado como efluente água com sulfato de sódio (Na_2SO_4) para realização das medidas de fluxo e obtenção da eficiência das membranas. Pela adição de uma concentração adequada de nanopartículas de sílica em fase aquosa (0,03% em peso), o fluxo da água pura da membrana de nanocompósito de poliamida/ nanopartículas de sílica apresentou um valor máximo de 32,4 L/m².h, o que foi cerca de 1,5 vezes mais elevado do que a membrana de poliamida, enquanto que a rejeição de Na_2SO_4 da membrana de nanocompósito manteve um rendimento alto (>80%). Duas propriedades únicas apresentadas pelas nanopartículas de sílica mesoporosa foram favoráveis para o desempenho da membrana: estrutura mesoporosa para o

transporte de água e de grupos funcionais para promover uma melhor interação com a matriz polimérica. A membrana obtida apresentou a capacidade de anti-incrustantes, bem como uma boa estabilidade térmica a longo prazo. Os autores relataram que o efeito da estrutura mesoporosa de nanopartículas de sílica no desempenho da membrana, promoveu um tamanho de poros adequados, apresentando alta eficiência na rejeição do sulfato de sódio utilizado.

Diante do exposto, o método de imersão-precipitação por meio da técnica de inversão de fases é amplamente utilizado na formação e obtenção de membranas planas. Segundo os autores, a adição de nanopartículas de argila, sais inorgânicos, bem como, a utilização de outra matriz polimérica no polímero base, propiciam mudanças significativas na estrutura morfológica das membranas. Pode-se verificar por meio dos trabalhos expostos que a utilização de um maior percentual de aditivos favorece a obtenção de membranas com um maior fluxo de permeado, devido a um aumento na porosidade e no diâmetro médio dos poros obtidos. Além disso, a utilização destes aditivos proporciona uma vasta aplicabilidade que varia desde a microfiltração até a separação de gases. Neste trabalho, será estudada a adição de diferentes percentuais de aditivos (sais inorgânicos) em diferentes tempos de exposição das membranas antes da precipitação, com o intuito de promover uma modificação morfológica, variando de forma significativa a formação, o tamanho e a quantidade de poros obtidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Argila Bentonítica

A argila utilizada para a preparação dos híbridos foi a bentonítica sódica de nome comercial BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada em Campina Grande/PB. A argila foi passada em peneira ABNT nº 200 com abertura de 74 µm e tem capacidade de troca de cátions (CTC) de 90 meq/100g.

3.1.2 Sal Quaternário de Amônio

Para modificar a argila, foi utilizado o sal quaternário de amônio, brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetremide®) fabricado pela Vetec.

3.1.3 Matriz Polimérica

A matriz polimérica utilizada foi a poliamida6 (PA6), sob o código de Technyl® C 216, com massa molar média de 10.500 g/mol, IV = 134 mL/g (Technyl C216) fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca.

3.1.4 Solvente

O ácido fórmico com 98-100% de pureza P.A, fabricado pela Vetec, foi utilizado como solvente.

3.1.5 Sal Inorgânico

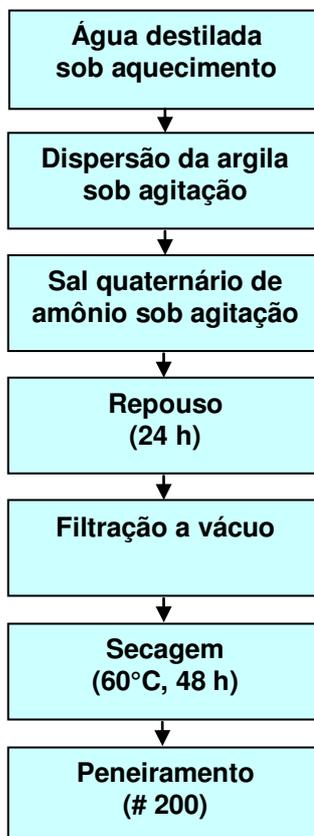
O sal utilizado como aditivo foi o cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) P.A, com massa molar média de 147,01 g/mol, fabricado pela Vetec. O CaCl_2 foi incorporado nas membranas com 1, 5, 10, 15 e 20% de CaCl_2 , nos tempos de 0, 60, 120 e 300 s de exposição das membranas antes da precipitação.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação da Argila Organofílica

A argila bentonítica sódica foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o sal quaternário de amônio Cetremide®. Foi utilizado 1600 mL de água destilada aquecida a 80 ± 5 °C. Quando a temperatura desejada foi atingida, iniciou-se a agitação e adicionou-se 32 g de argila. Em seguida, uma solução contendo 10,50 g de sal com 31,50 g de água destilada foi adicionada, permanecendo todo o sistema sob aquecimento e agitação contínua (2.000 rpm) durante 30 minutos. Após este tempo, a mistura foi filtrada a vácuo utilizando 2000 mL de água destilada, para eliminação do excesso de sal. O filtrado foi seco em estufa a 60 ± 5 °C por 48 h e, logo após, desagregado em almofariz e passado em peneira malha 200 com abertura de 74 μm . O fluxograma para a modificação orgânica da argila é apresentado na Figura 19. Esta metodologia foi adaptada do método adotado por Valenzuela Díaz (1999).

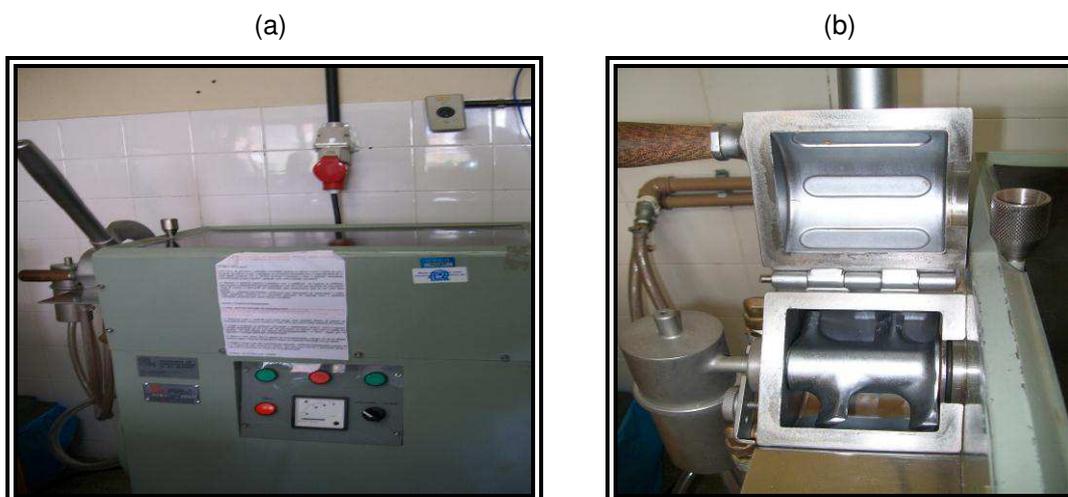
Figura 19: Fluxograma de Organofilização.



3.2.2 Preparação dos Nanocompósitos

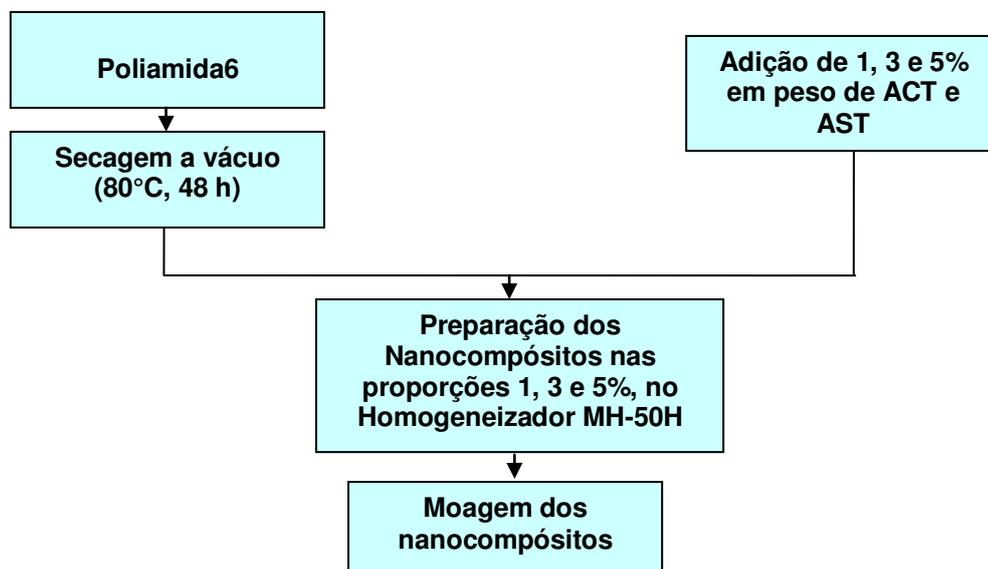
Depois de realizada a modificação orgânica da argila, partiu-se para a preparação dos nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão no homogeneizador de alta rotação, modelo MH-50H da marca MH Equipamentos, conforme pode ser visto na Figura 20.

Figura 20: Fotos do homogeneizador: (a) equipamento com a câmara fechada e (b) com a câmara aberta.



O fluxograma referente à preparação dos nanocompósitos é apresentado na Figura 21.

Figura 21: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos.



Antes de iniciar a preparação, a poliamida6 foi seca em estufa de ar circulante durante duas horas, a 80 °C e, posteriormente permaneceu em estufa a vácuo, a 80 °C por 48 h.

Para efeito de comparação, foi utilizada argila com tratamento (ACT), e argilas sem tratamento (AST). Em seguida, foram preparados nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% em peso de ACT e AST. O procedimento para a mistura dos nanocompósitos foi o seguinte: aproximadamente 40g de poliamida pura foi colocada dentro da câmara do homogeneizador MH-50H. Em seguida, o equipamento foi ligado por aproximadamente 1 minuto, ou então quando a corrente elétrica (observada no visor do equipamento) atingisse um valor de 10 A, sob estas condições ocorre a fusão da poliamida pura por atrito. O equipamento foi então desligado. Em seguida, foi colocada a argila e, o equipamento foi ligado novamente, por um tempo de 5 s. Após esse tempo, o equipamento foi desligado. As poliamidas puras e os nanocompósitos foram retirados e, posteriormente triturados em moinho de facas. Este método de preparação dos nanocompósitos também foi utilizado por Finkler (2005), Silva (2010), Menezes (2011), Medeiros (2012), Souza (2012) e Kojuch (2013).

3.2.3 Preparação das Membranas

Antes de iniciar a preparação das membranas, a poliamida6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3, 5% em peso de argila foram dissolvidas em ácido fórmico. As soluções preparadas foram espalhadas, através de bastões de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,2 mm, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de não-solvente, no caso água destilada, na temperatura ambiente, de forma que as placas ficassem completamente submersas.

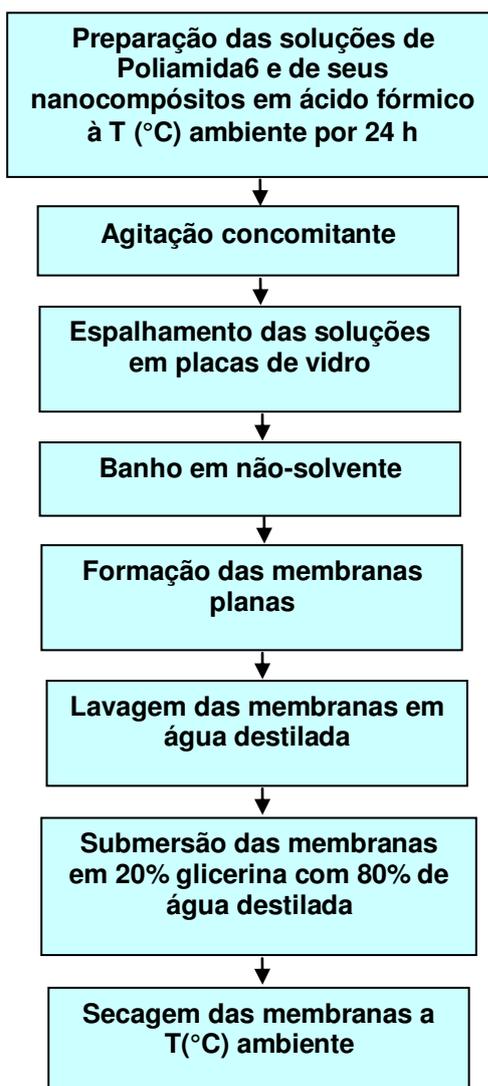
A membrana permaneceu no banho até que sua precipitação fosse concluída. Logo após, a mesma foi removida das placas, lavada com água destilada e posteriormente, foi submersa em uma mistura de 20% de glicerina com 80% de água destilada. As membranas utilizadas para realizar o ensaio de medidas de fluxo permaneceram submersas na mistura de água destilada com glicerina até que efetivamente fosse realizado o ensaio. Enquanto que, as membranas utilizadas para as demais caracterizações permaneceram por um tempo de 3 horas na solução com

glicerina, e por fim, foram secas à temperatura de 26 °C e umidade relativa de 51%. O objetivo da troca do banho com água por glicerina foi para evitar o colapso dos poros, devido às forças capilares existentes para a secagem em água (maior tensão superficial) (CARVALHO, 2005).

O sal inorgânico CaCl_2 foi utilizado como aditivo em diferentes percentuais (1, 5, 10, 15 e 20%) e diferentes tempos de exposição (0, 30, 60, 120 e 300 s) antes da precipitação, com o intuito de promover uma ampla variação morfológica na estrutura de todas as membranas obtidas.

Na Figura 22, pode ser visualizado o fluxograma referente à preparação das membranas planas.

Figura 22: Fluxograma da preparação das membranas planas.



3.3 Caracterização

3.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas por fluorescência de raios-X das argilas sem tratamento (AST) e com tratamento (ACT) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG, em amostras na forma de pastilhas, em um equipamento EDX 720 da Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras AST e ACT, foram caracterizadas qualitativamente por DRX, utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) operando a 40 kV e 30 mA, pertencente ao laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG. As amostras foram submetidas a ângulos do feixe de raios-x, no intervalo de $1,5-30^\circ$, utilizando a lei de Bragg para obter o cálculo da distância interplanar basal (SOUZA SANTOS, 1989). Os nanocompósitos e suas respectivas membranas também foram caracterizados por este método.

3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR foi realizada em um espectrômetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 400, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG. As amostras AST e ACT foram caracterizadas na forma de pó, já os nanocompósitos e as membranas na forma de filmes finos.

3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os nanocompósitos e suas respectivas membranas foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial, em um equipamento DSC-50 da Shimadzu do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG, com varreduras que

se iniciou na temperatura ambiente até a temperatura de 300 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.5 Termogravimetria (TG)

As amostras AST e ACT foram analisadas em aparelho TGA 51 da Shimadzu do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG, empregando-se em torno de 5 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até a 900 °C, sob atmosfera de ar.

3.3.6 Análise Microscópica

3.3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal de todas as membranas obtidas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica. As membranas foram recobertas com ouro (“sputtering” – Metalizador Shimadzu –IC-50), utilizando-se uma tensão de 15 kV e corrente de 4 mA por um período de 3 minutos. Para algumas membranas, foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a identificação dos componentes presentes nas amostras dentro de uma região, sendo esta uma técnica não destrutível, que pode determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes nessas amostras (MALISKA, 2010).

3.3.6.2 Microscopia Óptica (MO)

A análise de microscopia óptica foi realizada no equipamento LEICA M750 com câmara CCD e lentes da LEICA embutidos, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG. O MO foi utilizado para obter imagens reais com luz polarizada das emulsões oleosas com 50, 100 e 200 ppm.

3.3.7 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

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

3.3.8 Ângulo de Contato

Para quantificar o ângulo de contato (θ) das membranas obtidas foi utilizado o método da gota cativa. Neste método, uma gota de água e de óleo de aproximadamente 5 μL de volume foi colocada suavemente sobre a superfície das membranas que tiveram seus ângulos medidos 10 segundos após sua deposição (tempo de estabilização). Foi registrada a imagem de 3 gotas dispostas sob as superfícies das membranas para obtenção da média dos ângulos obtidos. O ângulo de contato entre a gota e a superfície das membranas foi medido por análise de imagem através do programa Angle Calculator. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG.

3.3.9 Medidas de Fluxo

Para os ensaios de medidas de fluxo contínuo da água destilada e da emulsão de óleo em água, foi utilizada uma célula de filtração perpendicular com uma área efetiva de aproximadamente 13,0 cm^2 , como mostra na Figura 23 acoplada a um sistema de filtração, que foi utilizado para medir o permeado. As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade nas pressões (1,0 e 2,0 bar) para evitar a deformação das membranas. As coletas do permeado foram realizadas num intervalo de 1 em 1 minuto, por um período total de 60 min para cada membrana totalizando 60 coletas. As análises de medidas de fluxo foram realizadas no Laboratório de Membranas da UAEMA/UFCG.

Figura 23: Célula de agitação acoplada a um sistema de filtração para coleta do permeado.



A permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca da membrana. A partir dos resultados obtidos foi possível traçar perfis reais das medidas de fluxo das membranas e, posteriormente, escolher os melhores resultados para testar a eficiência destas membranas na separação água-óleo.

O desempenho da membrana pode ser avaliado através do fluxo do permeado e da seletividade de um determinado soluto presente na solução de alimentação. O fluxo mássico (J) para as membranas com CaCl_2 de PA6 pura e PA6 com 1, 3 e 5% das argilas AST e ACT foi determinado através da Equação 1:

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

Os testes de separação foram realizados usando um efluente sintético com 50, 100 e 200 ppm de um óleo comercial para motores automotivos de Modelo F1 SUPER PLUS (SJ), Ipiranga, tratando-se de um óleo lubrificante multiviscoso, de viscosidade SAE 25W50 e desempenho API SF. Foram preparadas emulsões de óleo em água em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com um velocidade de agitação constante de 15.000 rpm, durante um período de 30 minutos.

Para medir as concentrações iniciais e as dos permeados foi utilizado o equipamento HORIBA 350. Este equipamento opera segundo a técnica de absorção de energia no espectro infravermelho, na faixa de comprimento de onda entre 3,4 e 3,5 μm . Segundo o princípio do equipamento, a quantidade de energia absorvida é diretamente proporcional à concentração de hidrocarbonetos presentes na amostra. Como a água também absorve a energia na faixa de 3,4 a 3,5 μm faz-se necessária à extração dos hidrocarbonetos presentes na amostra a partir do emprego de um solvente insolúvel em água, que não absorva energia nessa faixa de comprimento de onda. Uma vez concluída a etapa de extração, a concentração de hidrocarbonetos presentes na amostra pode ser calculada, tomando-se por base o valor indicado no visor do equipamento e os fatores de diluição utilizados durante a etapa de extração. O solvente usado foi à base de cloro-fluor-carbono (CFC), S-316, por ser menos volátil.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Eletroquímica do Departamento de Engenharia Química da UFCG. A seletividade pode ser estimada pelo coeficiente de rejeição ($R\%$) ou rendimento, calculado com base no quociente das concentrações de óleo no permeado (C_P) e na alimentação (C_0), expresso através da Equação 2:

$$R (\%) = \left[\frac{(C_0 - C_P)}{C_0} \right] \times 100 \quad (2)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Argilas

4.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Por meio da fluorescência de raios-x foi possível obter dados semiquantitativos da composição elementar da argila sem tratamento (AST) e tratada organicamente (ACT) com o sal quaternário de amônio. A Tabela 1 mostra a composição química em % em peso, em óxidos normalizados a 100%.

Tabela 1: Análise química por fluorescência de raios-x das AST e ACT com o sal Cetremide®.

Componentes encontradas	Teores nas amostras de argilas (%)	
	AST	ACT
SiO ₂	62,69	61,72
Al ₂ O ₃	19,59	21,19
Fe ₂ O ₃	9,31	9,88
MgO	3,18	2,91
Na ₂ O	1,80	-
CaO	1,62	1,00
TiO ₂	0,91	1,00
Br	-	1,07
K ₂ O	0,52	0,58
Outros	0,759	0,992

Pôde-se comprovar a presença de elementos específicos da argila esmectítica, como sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃). Foi possível perceber também a presença de traços de minerais acessórios, pois se trata de uma técnica semi-quantitativa, além de elementos característicos da argila do grupo da esmectita, representados, por óxidos de ferro (Fe₂O₃), cálcio (CaO), titânio (TiO₂), potássio (K₂O) (SOUZA SANTOS, 1989).

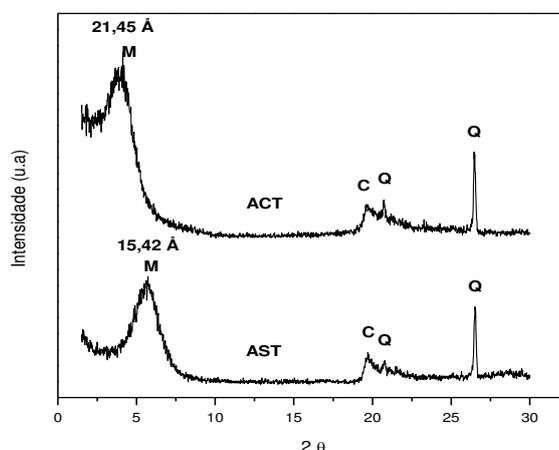
A redução no teor de sódio (Na₂O) na bentonita após organofilização com o sal quaternário de amônio, pode indicar uma troca catiônica dos íons sódio pelos cátions orgânicos do sal utilizado. Este resultado também foi reportado por Paz (2008), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Medeiros (2010) e Paz (2011). A presença

do bromo para argila tratada com Cetremide® indica uma não eficiência do processo de lavagem.

4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 24 mostra os resultados da análise de difração de raios-X das AST e ACT.

Figura 24: Difratomogramas de raios-X das AST e ACT.



O difratograma da AST apresenta picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios, como caulinita (C) e quartzo (Q), no intervalo de 18,5-30°, que ocorrem para as duas amostras, e também um pico em 5,74° indicando a distância interplanar basal d_{001} de 15,42 Å, que é característico da montmorilonita (M) contendo íons Na^+ na estrutura com uma pequena hidratação, segundo Santos (1989).

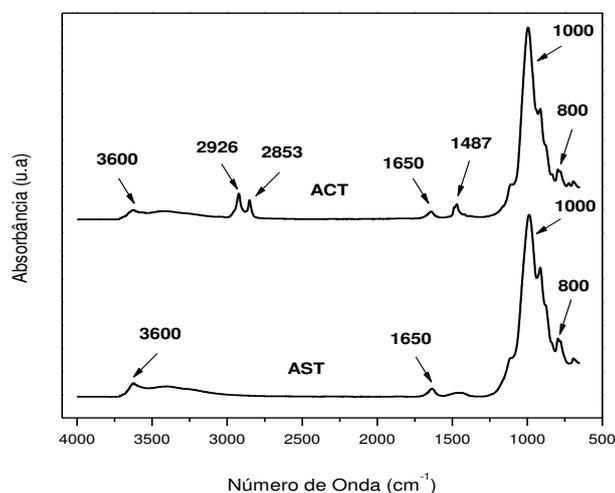
Para a ACT, verificou-se o espaçamento interplanar basal (d_{001}) de aproximadamente 21,45 Å. Pode-se verificar o deslocamento do ângulo 2θ para ângulos menores, mostrando a eficiência do processo de organofilização da bentonita utilizada, através do aumento da distância interplanar basal (d_{001}) da ACT em relação à AST, devido à penetração das cadeias carbônicas associadas aos sais quaternários de amônio, o que favorece a interação eletrostática com a matriz, bem como facilita a incorporação do polímero, conforme foi reportado também por Barbosa (2005), Araújo et al. (2006), Barbosa et al. (2006), Souza (2006), Leite

(2008), Maia (2008), Paz (2008), Barbosa (2009), Medeiros (2009), Barbosa et al. (2010), Kojuch (2010), Medeiros (2010), Leite (2011) e Paz et al. (2013).

4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 25 apresenta o espectro na região do infravermelho das AST e ACT.

Figura 25: Espectros de FTIR das AST e ACT.

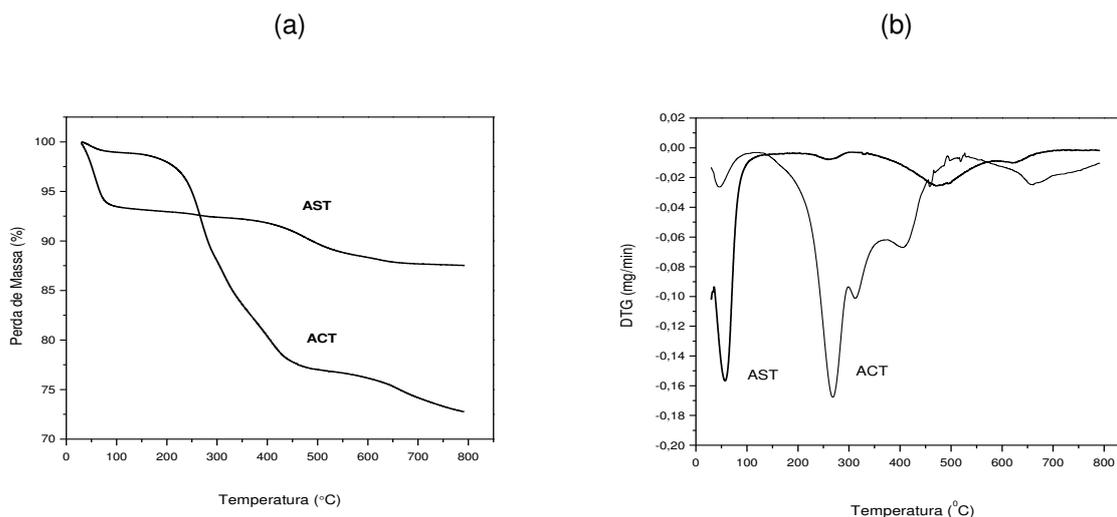


Na Figura 25, observa-se a presença da hidroxila em 3.600 cm^{-1} . Em 1.650 cm^{-1} , banda característica da água adsorvida; em 1000 cm^{-1} , banda característica de ligações Si-O-Si e em 800 cm^{-1} , banda característica da camada octaédrica para as AST e ACT. Podem ser observadas novas bandas características do sal utilizado quando se comparam as AST e ACT. Para a ACT, pode-se observar uma nova banda característica do sal na faixa de aproximadamente 2926 cm^{-1} que corresponde à vibração do estiramento assimétrico do grupo (-CH₂-); em 2853 cm^{-1} , correspondente à vibração do estiramento simétrico do grupo (-CH₂-) e, em 1487 cm^{-1} indica a vibração de flexão do grupo (-CH₃). Por meio dessa análise fica evidenciada a presença do sal na argila modificada, conforme foi reportado também por Barbosa (2005), Araújo et al. (2006), Paz (2008), Medeiros (2010), Paz et al. (2010), Silva (2010) e Paz et al. (2013).

4.1.5 Termogravimetria (TG)

Por meio da técnica de termogravimetria foi possível obter as curvas das AST e ACT, como pode ser visto na Figura 26.

Figura 26: Curvas de (a) TG e (b) DTG das AST e ACT.



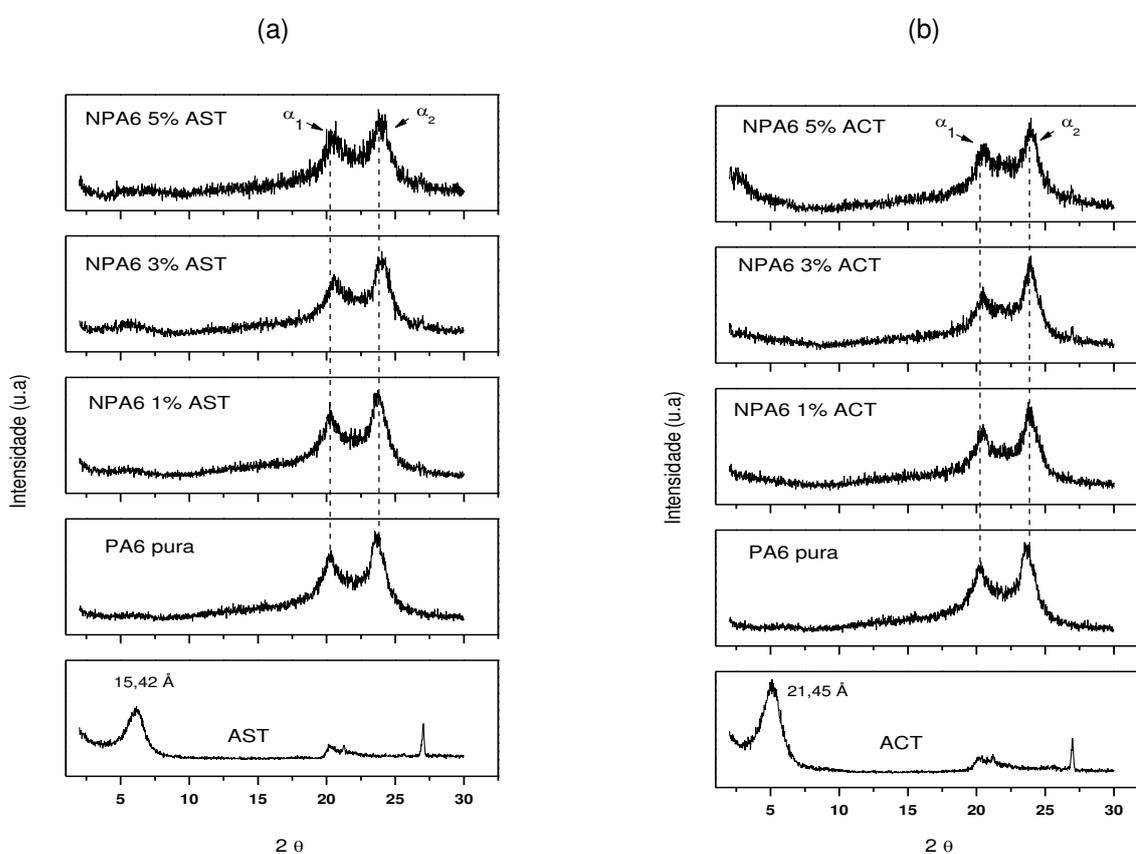
Na Figura 26, verifica-se que o teor de água para a argila sem tratamento foi superior ao teor presente na argila após organofilização. Estes resultados mostram que o caráter hidrofílico da argila foi reduzido. As curvas de termogravimetria evidenciam também perdas totais de massa de 12,5% para AST e 27,5% para ACT. Para AST, observa-se a ocorrência de duas etapas de decomposição: uma referente à perda de água adsorvida entre 30 °C e 100 °C e a outra entre 360 °C a 580 °C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Este resultado está de acordo com Souza (2006), Menezes et al. (2008) e Batista et al. (2009). Para ACT, ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 30 °C a 100 °C que pode estar relacionada à perda de água adsorvida. Uma nova perda de massa ocorre na faixa de 144 a aproximadamente 400 °C, correspondente à decomposição das cadeias do sal quaternário de amônio, respectivamente, e, acima dessa temperatura ocorre a desidroxilação do argilomineral. Com base nos resultados obtidos é possível confirmar a organofilização da argila pela diminuição da perda de massa de água adsorvida e seu caráter hidrofóbico em relação à AST. Este resultado também foi reportado por Barbosa et al. (2006), Paz (2008), Barbosa et al. (2010) e Leite (2011).

4.2 Caracterização dos Nanocompósitos

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados da análise de difração de raios-X da poliamida6 (PA6) pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT podem ser vistos na Figura 27.

Figura 27: Difratogramas de DRX de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% de: (a) AST e (b) ACT.



De acordo com os difratogramas ilustrados nas Figuras 27 (a) e (b), pode-se perceber a presença de dois picos, cujos valores são de aproximadamente 20° e 24°, para todas as composições dos nanocompósitos preparados com a poliamida6. O aparecimento de ambos os picos deve-se à formação de uma fase cristalina característica das poliamidas, denominada de fase α_1 e α_2 (alfa). Os planos

cristalinos de difração (100) e (002)/(202), são referentes as fases α_1 e α_2 da poliamida6, respectivamente (KOHAN, 1995).

As poliamidas 6 são polímeros semicristalinos e o alargamento dos picos indica a existência de regiões amorfas. Como pode ser observada, a introdução da argila, independente do percentual, altera um pouco o formato e a intensidade dos picos característicos da cristalinidade das poliamidas 6 na faixa de aproximadamente 20° e 24°. Resultados semelhantes a estes foram observados por (Loo et al., 2004; Araújo et al., 2006; Barbosa et al., 2006; Lin et al., 2006; Gonella, 2007; Leite, 2008; Li et al., 2009; Yeh et al., 2009; Silva, 2010; Paz et al., 2010; Leite, 2011; Oliveira et al., 2011; Paz, 2011, Sabard et al., 2012 e Paz et al., 2013).

Foi possível observar para todos os nanocompósitos obtidos, a partir das poliamidas 6, o desaparecimento do pico característico do espaçamento basal na reflexão d_{001} das argilas AST em $2\theta = 5,74^\circ$ e, ACT em $2\theta = 4^\circ$, conforme discutido anteriormente no item 4.1.3 e o aparecimento de um ombro nesta faixa. Isso pode indicar a possível formação de uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Resultados semelhantes a estes foram também observados em outros estudos (Loo et al., 2004; Araújo et al., 2006; Barbosa et al., 2006; Leite, 2008; Maia, 2008; Paz, 2008, yeh et al., 2009; Silva, 2010; Paz et al., 2010; Leite, 2011; Leite et al., 2012; Paz, 2011). Além disso, foi constatado a presença de um pico discreto em aproximadamente 26° nos nanocompósitos com 3 e 5% de AST e ACT, referente ao elemento quartzo da argila.

4.2.2 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O resultado da análise de FTIR da PA6 pura pode ser visto na Figura 28, ilustrando as bandas típicas características da poliamida6, observadas no infravermelho que são as seguintes: cerca de 3300 cm^{-1} , estiramento da ligação de hidrogênio N-H; por volta de 1640 cm^{-1} , estiramento da ligação C=O e por volta de 1545 cm^{-1} , estiramento do grupo C-N e deformação N-H que são características da conformação planar trans do grupo amida. Fortes absorções relacionadas à banda C-H aparecem em 2940, 2860 e 1460 cm^{-1} . A fase α das poliamidas apresenta picos nas regiões de 929 cm^{-1} , 959 cm^{-1} (CONH da fase cristalina α) e 1200 cm^{-1} , e por volta de 690 cm^{-1} , aparece uma banda referente ao estiramento C-N e deformação

N-H do grupo amida. Estes resultados também foram reportados por García (1994), Kohan (1995), Gonzáles (2001), Elzein et al. (2002), Elzein et al. (2003), Loo et al. (2004), Lin et al. (2006), Santos (2006), Paz (2008), Zeni (2008), Li et al. (2009), Irineu (2010), Junior (2010), Polleto (2010), Cunha (2011) e Maia (2012). As demais bandas existentes nos espectros de FTIR da PA6 podem ser vistas de forma detalhada na Tabela 2.

Figura 28: Espectros de FTIR da PA6 pura.

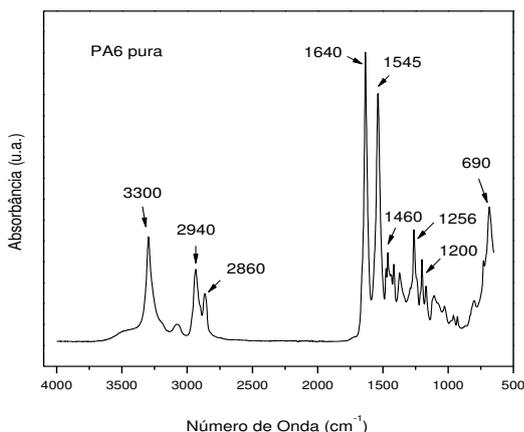


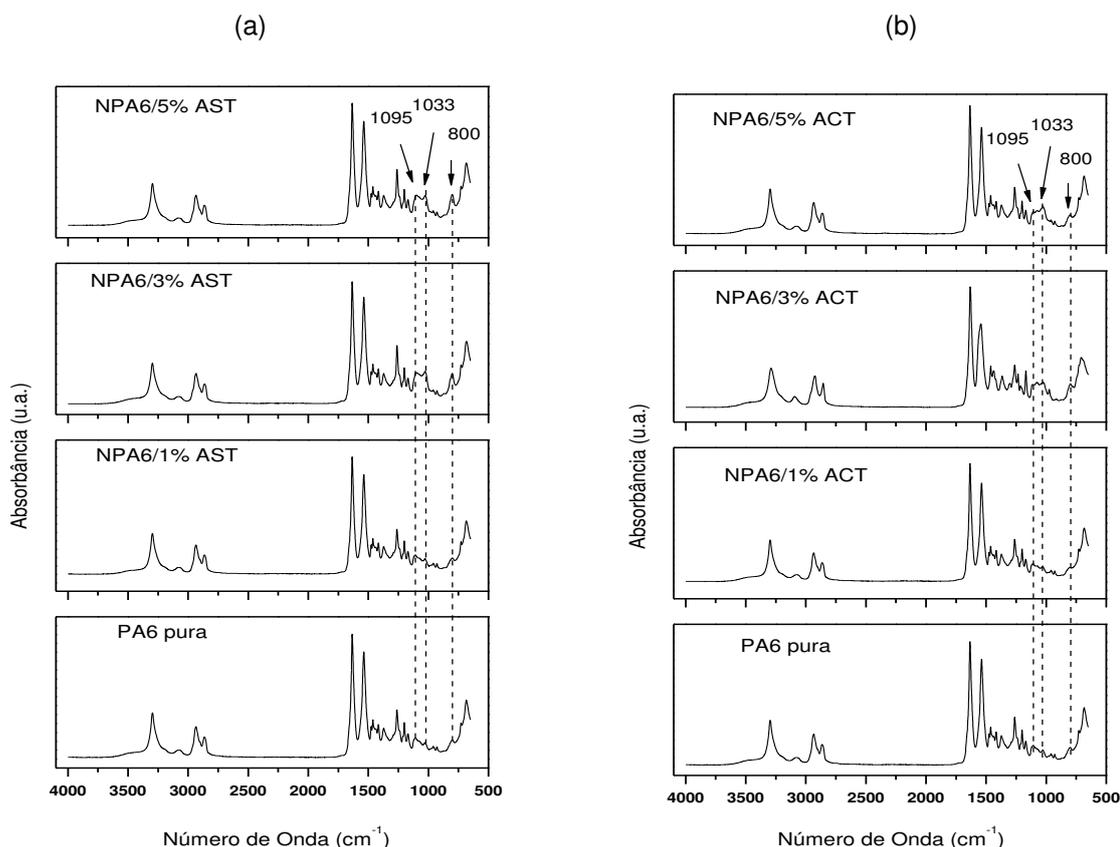
Tabela 2: Descrição das bandas encontradas nas PA6.

Posição (cm ⁻¹)	Origem das bandas
3300	Estiramento axial assimétrico N-H livre (Amida I)
3060	Estiramento axial simétrico N-H (harmônico da amida II)
2940	Estiramento assimétrico C-H no CH ₂ da poliamida
2860	Estiramento simétrico C-H em CH ₂ da poliamida
1640	Estiramento do grupo C=O ou C-N (amida I)
1545	Estiramento C-N e deformação N-H (amida II)
1460	Deformação assimétrica C-H em CH ₃
1420	Deformação C-H
1361	Estiramento grupo COOH e esqueleto carbônico (amida III)
1256	Deformação do grupo N-H
1200	Deformação do grupo N-H ou esqueleto carbônico (amida III)
1170	Vibração do grupo C-N
959	Vibração do grupo CONH da fase cristalina α
951	Vibração dos grupos CH ₂
929	Estiramento C-C=O em amida ou CONH da fase cristalina α
834	Vibração dos grupos CH ₂
690	Estiramento C-N e deformação N-H (amida IV)

Fonte: Adaptado por Leng, 2008 e Silverstein, 2005.

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho da PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT podem ser vistos na Figura 29.

Figura 29: Espectros de FTIR da PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.

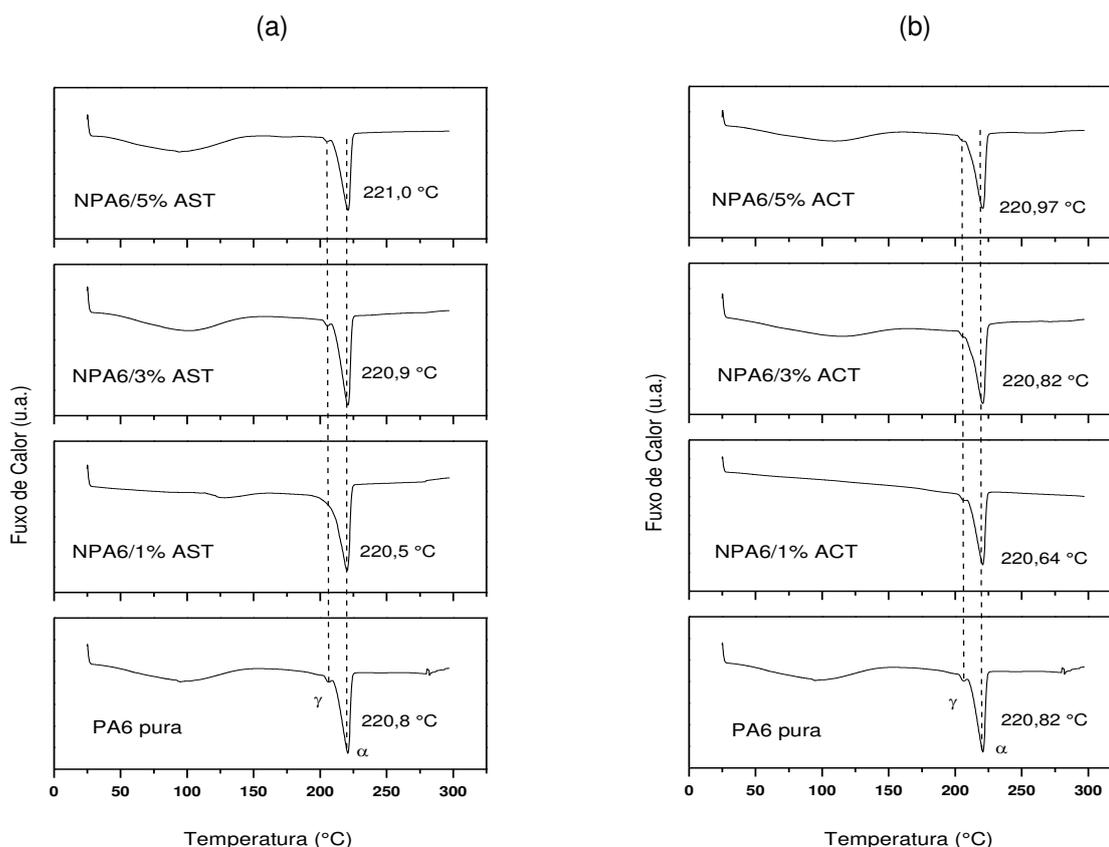


Analisando a Figura 29 (a) e (b), nota-se que o perfil geral dos espectros de infravermelho da PA6 permaneceu praticamente inalterado, exceto pelo pequeno aumento na intensidade dos picos com comprimentos de ondas em 800, 1033 e 1095 cm^{-1} . Estes picos provavelmente podem estar relacionados com a camada octaédrica e a vibração do estiramento do grupo Si-O-Si das argilas AST e ACT, pois as contribuições da poliamida6 nesta região específica são muito pequenas. Além disso, pode-se notar um aumento discreto na intensidade destes picos, que podem estar relacionado com o aumento nos teores de argila AST e ACT, utilizadas na preparação dos nanocompósitos. Resultado semelhante a este foi também observado por Junior (2010), Maia (2012) e Maia et al. (2014).

4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados obtidos por DSC da PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT podem ser vistos na Figura 30.

Figura 30: Curvas DSC dos nanocompósitos de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.



De acordo com a Figura 30 (a) e (b), tanto a PA6 como os nanocompósitos obtidos com 1, 3 e 5% de AST e ACT apresentaram temperaturas de fusão dentro de uma mesma faixa, entre 220 e 221 °C, com valores de pico muito próximos. Este resultado também foi verificado por Gonzáles (2001), Souza (2006), Leite (2008), Maia (2008), Paz (2008), Junior (2010), Paz et al., 2010, Silva (2010), Leite (2011), Oliveira et al. (2011), Paz (2011) e Sabard et al. (2012). Além disso, verificou-se um pico endotérmico em aproximadamente 75 °C, referente à temperatura de transição

vítrea (T_g) característico da poliamida seca, conforme também reportado por Canevarolo (2006).

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 PA6 se converte gradualmente na fase cristalina α . Dessa forma, observa-se então a partir da Figura 31, que tanto a PA6 como os nanocompósitos obtidos com 1, 3 e 5% de AST e ACT apresentaram a predominância da forma cristalina α . Este resultado também foi corroborado com os relatados por Gonella (2007), Junior (2010) e Leite (2011).

A Tabela 3 apresenta os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), calor de fusão (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c) para a PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT, obtidos a partir das curvas de análises térmicas anteriormente apresentadas.

Tabela 3: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_F e X_c para as composições de PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.

Amostras	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_F (J/g)	X_c (%)
PA6 pura	220,8	56,2	29,9
NPA6/1% AST	220,5	70,0	37,6
NPA6/1% ACT	220,6	64,9	34,9
NPA6/3% AST	220,9	63,8	35,0
NPA6/3% ACT	220,8	55,5	30,4
NPA6/5% AST	220,9	59,8	33,5
NPA6/5% ACT	221,0	55,8	31,2

T_m = Temperatura do pico de fusão

ΔH_F = Entalpia de fusão

X_c = Grau de cristalinidade, $\Delta H_F / \Delta H_{F100} \times 100\%$

ΔH_{F100} = Entalpia de fusão da PA6 com 100% de cristalinidade, 188 J/g (KOHAN, 1995).

Para os nanocompósitos, as determinações do grau de cristalinidade, X_c , foram normalizadas em relação apenas à PA6.

Analisando a Tabela 3, foi possível verificar pequenas variações no grau de cristalinidade dos nanocompósitos quando comparados com a PA6. Provavelmente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da PA6. Quando pequenas percentagens de argila são adicionadas em matrizes poliméricas, o grau de

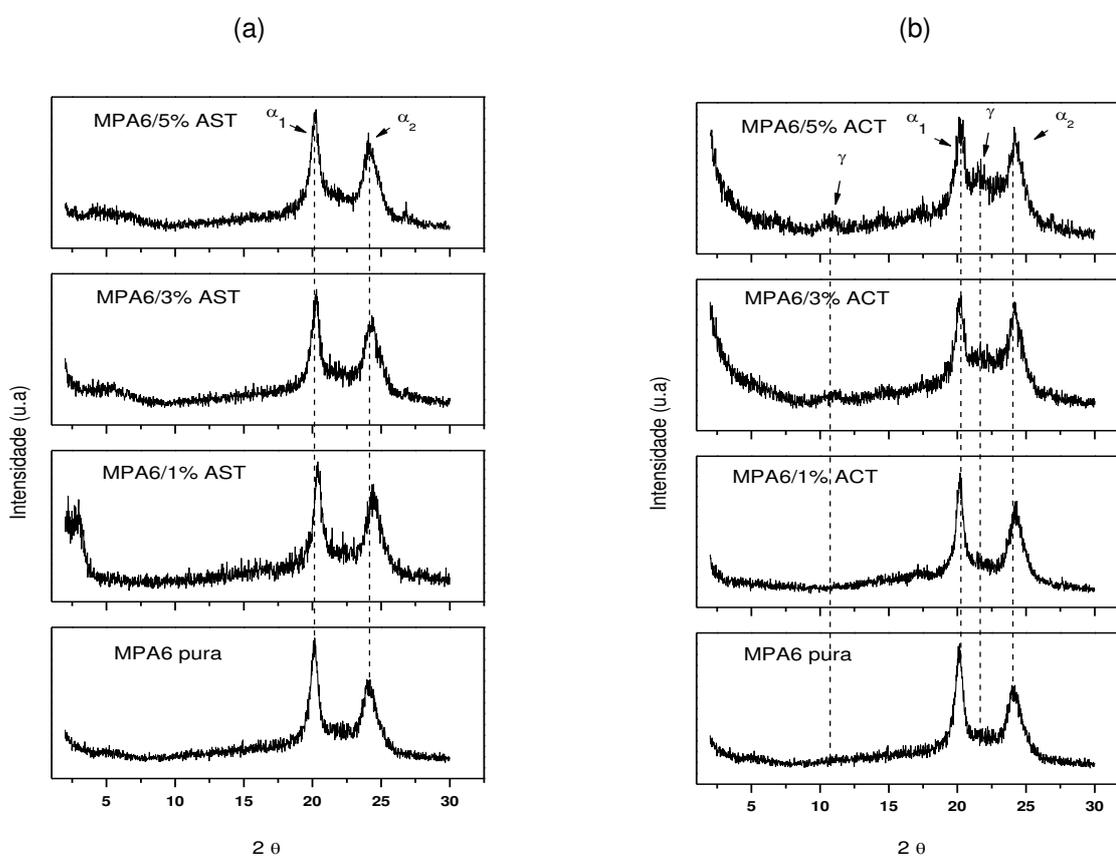
crystalinity, X_c , do nanocompósito tem a tendência de aumentar, o que pode evidenciar um efeito nucleante da argila, conforme também reportado por Souza (2006), Gonella (2007), Leite (2008), Maia (2008), Paz (2008), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Medeiros (2010), Paz et al., 2010, Silva (2010), Leite (2011), Paz (2011) e Sabard et al. (2012).

4.3 Caracterização das Membranas

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 31 ilustra os resultados das análises de difração de raios-X das membranas de PA6 pura e das membranas de nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.

Figura 31: Difratogramas de DRX das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.



A estrutura cristalina e o grau de cristalinidade da poliamida6 depende das condições térmicas, da presença de cargas, das condições de processamento e da cristalização. A temperatura e o tempo de cristalização influenciam a formação dos arranjos cristalinos α e γ . A forma cristalina pseudo-hexagonal γ , possui picos na faixa de $2\theta=22^\circ$ a 23° que se modificam na medida em que se estabelecem as pontes de hidrogênio e desta forma, se obtém um empacotamento pseudo-hexagonal, na forma γ da poliamida6 (GARCÍA, 1994).

De acordo com os difratogramas ilustrados na Figura 31 (a) e (b), pode-se perceber que os dois picos característicos da fase α (α_1 e α_2), mantiveram-se para todas as membranas analisadas. Este resultado está coerente com o que foi mencionado anteriormente na preparação dos filmes de PA6 e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% de AST e ACT. Este efeito também pôde ser notado por Leite (2008), Maia (2008), Leite et al. (2009), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Medeiros (2010), Cunha (2011), Leite (2011), Leite et al. (2011), Sabard et al. (2012) e Bezerra et al. (2014).

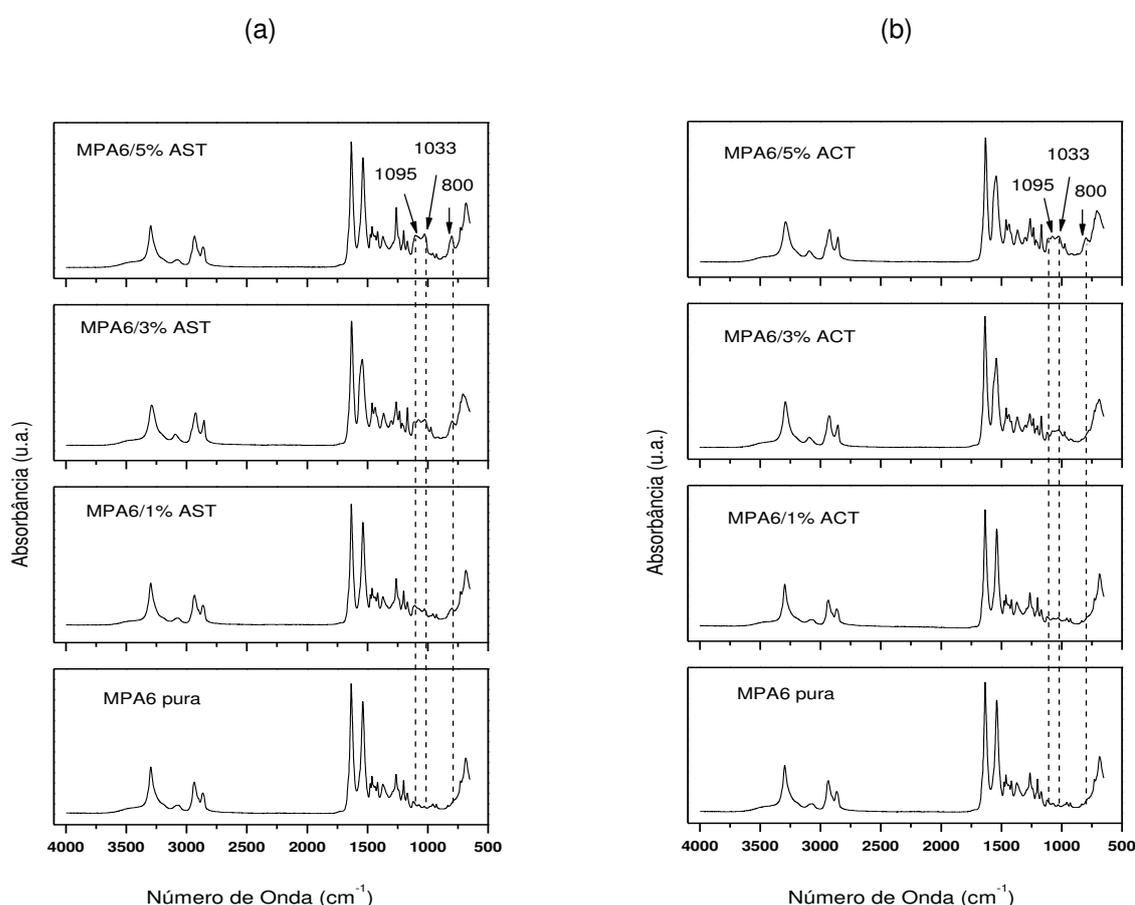
É possível observar ainda nas membranas obtidas, a ausência dos picos característicos das AST e ACT, indicando a possível esfoliação e/ou esfoliação parcial, corroborando com os resultados obtidos para os nanocompósitos. Entretanto, para a membrana de PA6 com 1% de AST, Figura 31 (a), aparece um ombro no intervalo entre $2,5$ a $4,0^\circ$, o que se deve a uma provável intercalação parcial das lamelas da argila. Este efeito também pôde ser notado por Leite (2008), Maia (2008), Leite et al. (2009), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Medeiros (2010), Cunha (2011), Leite (2011) e Leite et al. (2013).

Verificou-se que com a adição de 3 e 5% em peso de ACT na PA6, Figura 32 (b), ocorreu o aparecimento da reflexão de $2\theta = 10,8^\circ$ e $2\theta = 21,4^\circ$ do plano cristalino (100), que pode ser atribuído à fase γ (gama) da PA6, respectivamente. Analisando a PA6 pura e seus nanocompósitos, foi possível observar que a fase cristalina predominante é a α . Este resultado também foi reportado por Gonella, (2007), Leite (2011) e Maia (2012). Além disso, foi constatada a presença discreta do elemento quartzo da argila nos nanocompósitos com 3 e 5% de AST e ACT.

4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho das membranas de PA6 pura e das membranas de nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT podem ser vistos na Figura 32.

Figura 32: Espectros de FTIR das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.



A partir da Figura 32 pode-se constatar as mesmas bandas referentes à PA6 e de seus respectivos nanocompósitos visualizados anteriormente nas Figuras (28 e 29) e na Tabela 2. As bandas características típicas do ácido fórmico, observadas no infravermelho são as seguintes: banda larga em 3300 cm⁻¹, referente à deformação axial O-H; por volta de 2940 e 2860 cm⁻¹, são bandas relacionadas à deformação

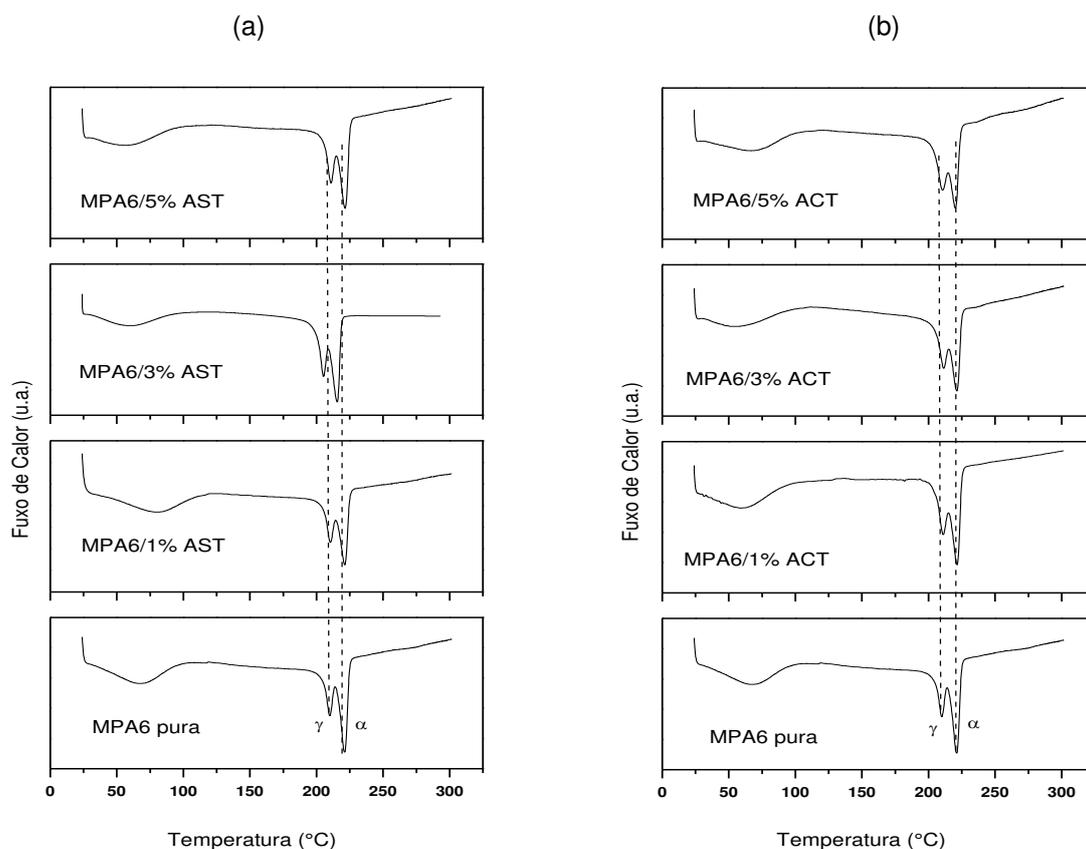
axial C-H, que já se encontra superposta à banda O-H; e por volta de 1640 cm^{-1} , posição normal da deformação axial do C=O; a região de 1420 cm^{-1} está de acordo com a deformação angular no plano C-O-H; banda em 1256 cm^{-1} , referente à deformação axial C-O e também envolve interações com o grupo C-O-H. Entretanto, estas bandas não estão relacionadas somente com o ácido fórmico, mas também, estão superpostas às bandas inerentes a poliamida6, citadas anteriormente. As bandas relacionadas com a adição da AST e ACT, permaneceram praticamente inalteradas, preservando o aumento discreto na intensidade destes picos com o aumento nos teores de argila. Este resultado também foi reportado por Cunha (2011), Maia (2012), Kwon et al. (2012) e Maia et al. (2014).

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados obtidos por DSC das membranas de PA6 pura e das membranas de nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT podem ser vistos na Figura 33. A poliamida6 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 PA6 (LEITE, 2011).

De acordo com as curvas de análises térmicas ilustradas na Figura 33, pode-se perceber um comportamento semelhante no que diz respeito ao formato dos picos e suas posições. Verifica-se um pico endotérmico em aproximadamente $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g) característico da poliamida seca, à volatilização do ácido fórmico e da água que foram utilizados para a preparação das membranas. Além disso, este pico pode ser referente à temperatura de transição vítrea (T_g) característico da poliamida seca. Este resultado também foi verificado por Leite (2008), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Medeiros (2010) e Leite (2011).

Figura 33: Curvas DSC das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT.



Para todas as membranas analisadas, verifica-se 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. Este efeito também pôde ser notado por Leite (2008), Maia (2008), Leite et al. (2009), Leite (2011), Leite et al. (2011) e Sabard et al. (2012).

A Tabela 4 apresenta os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (X_c) para a membrana de PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT, obtidos a partir das curvas de análises térmicas anteriormente apresentadas.

Tabela 4: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_F e X_c para as composições das MPA6 e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.

Membranas	T_m (°C) $T_{m\gamma} / T_{m\alpha}$	ΔH_F (J/g)	X_c (%)
MPA6 pura	209,9/220,8	36,5	19,4
MPA6/1% AST	210,7/220,7	48,2	25,9
MPA6/1% ACT	211,4/221,5	39,2	21,1
MPA6/3% AST	210,8/221,6	45,6	25,0
MPA6/3% ACT	211,2/220,6	45,9	25,2
MPA6/5% AST	210,9/221,2	41,3	23,1
MPA6/5% ACT	211,5/220,5	45,9	25,7

T_m = Temperatura do pico de fusão

ΔH_F = Entalpia de fusão

X_c = Grau de cristalinidade, $\Delta H_F / \Delta H_{F100} \times 100\%$

ΔH_{F100} = Entalpia de fusão da PA6 com 100% de cristalinidade, 188 J/g (KOHAN, 1995).

*As determinações do grau de cristalinidade, X_c , foram normalizadas em relação à PA6.

Analisando a Tabela 4, verificam-se variações no grau de cristalinidade dos nanocompósitos quando comparados com a PA6. Provavelmente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da PA6, como também visto nas curvas de análises térmicas na Figura 30 e na Tabela 3. Percebe-se ainda que as entalpias de fusão para as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram uma tendência de aumento nos seus valores em relação à membrana de PA6, aumentando assim o grau de cristalinidade.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA6 pura e das membranas PA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT estão apresentadas nas Figuras de 34 a 40.

Figura 34: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6 pura.

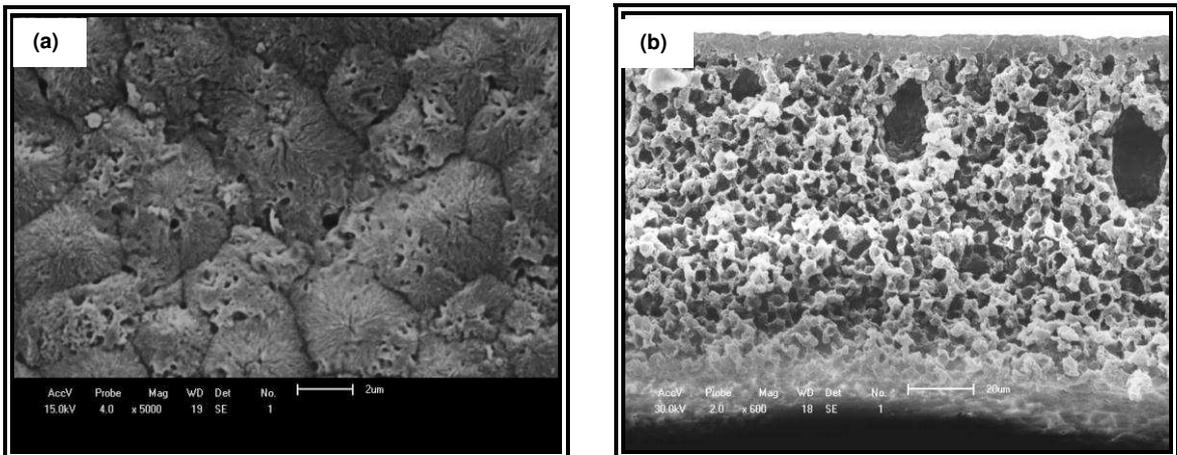


Figura 35: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/1% AST.

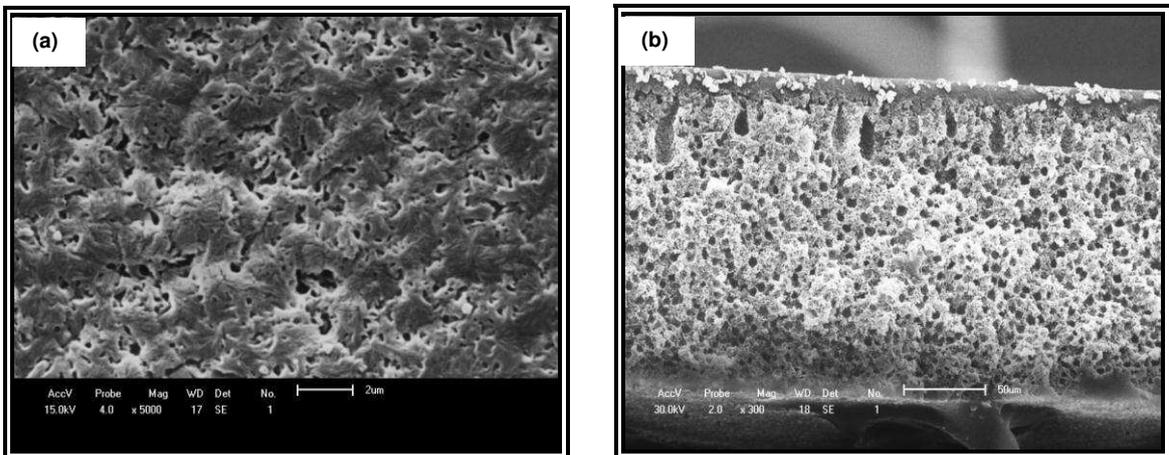


Figura 36: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/1% ACT.

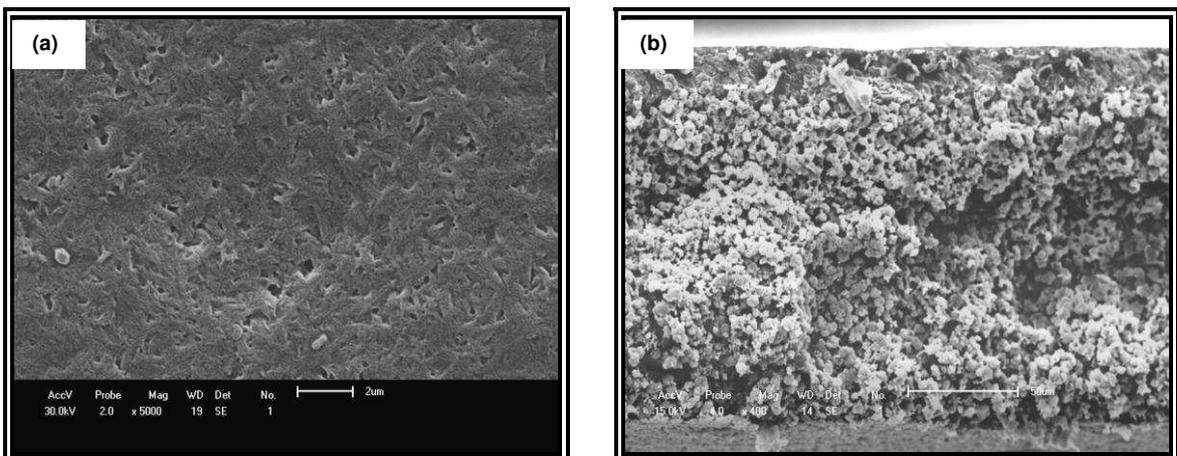


Figura 37: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/3% AST.

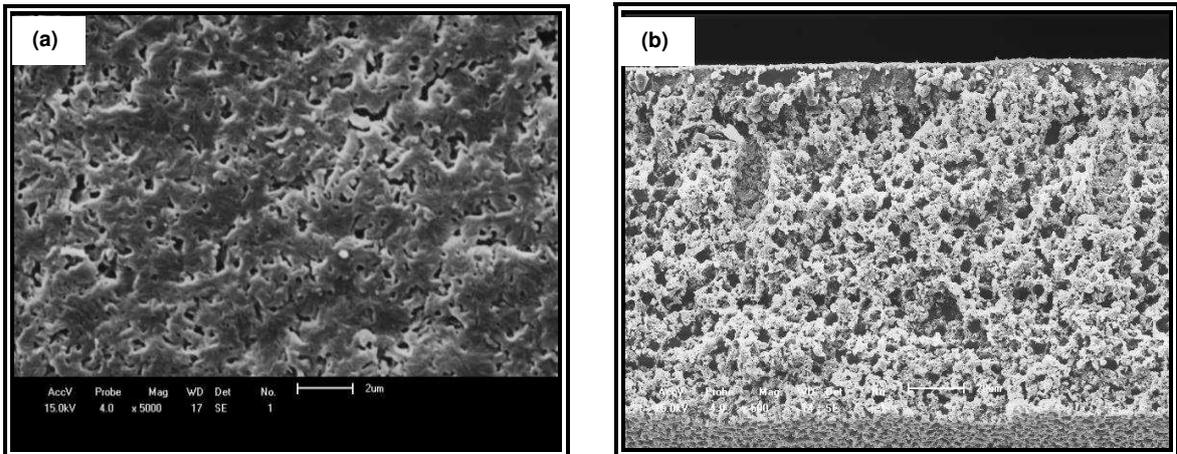


Figura 38: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/3% ACT.

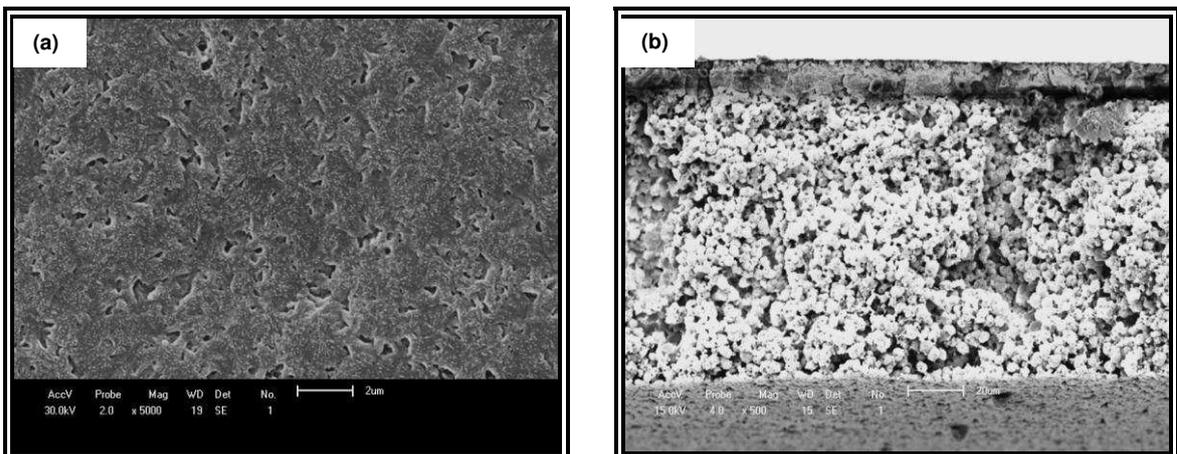


Figura 39: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/5% AST.

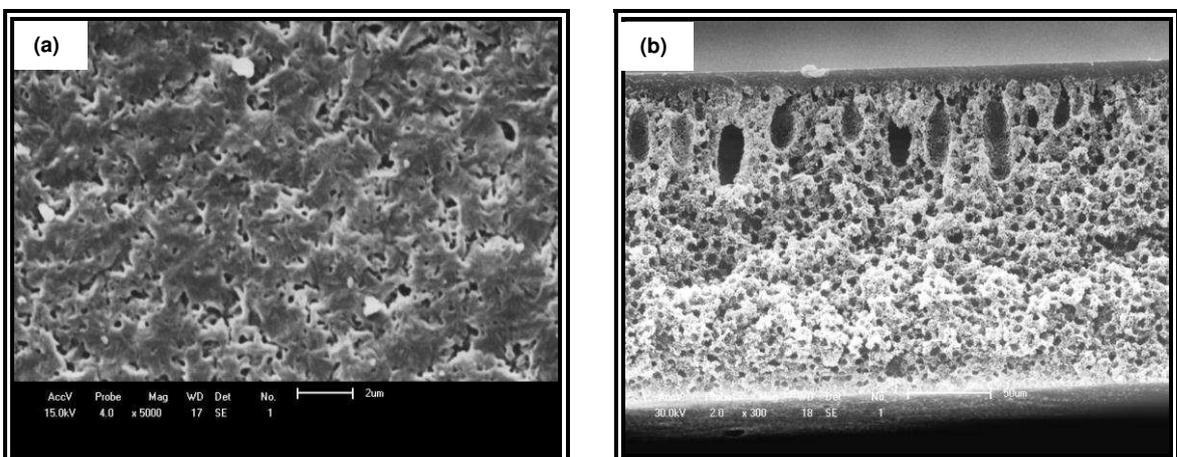
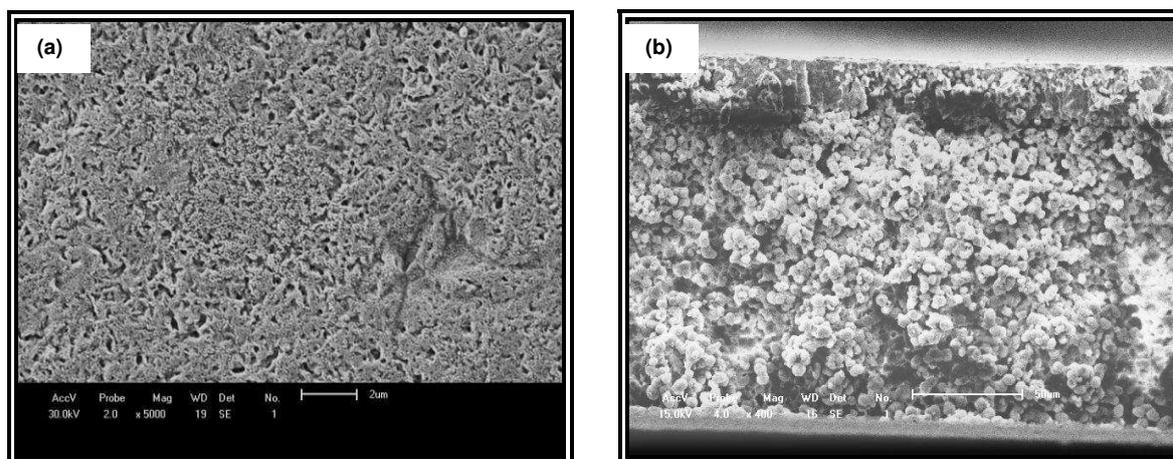


Figura 40: Fotomicrografias de MEV: (a) superfície de topo e (b) seção transversal da MPA6/5% ACT.



As imagens foram obtidas com um aumento fixo na superfície de topo de 5000 vezes, enquanto que na seção transversal foram obtidas variações de aumentos entre 300 e 600 vezes.

Nas fotomicrografias obtidas por MEV foram observadas membranas microporosas assimétricas com uma camada seletiva (pele filtrante) na parte superior e uma camada porosa na parte inferior. Na seção transversal, ainda é possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura, com poros de formatos esféricos e colunares distribuídos de maneira uniforme. Dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge a seletividade da membrana. Este resultado também foi verificado por Leite (2008), Maia (2008), Zeni et al. (2008), Leite et al. (2009), Medeiros (2009), Polleto et al. (2010), Medeiros (2010), Cunha (2011), Leite (2013) e Nikkola et al. (2014).

Pode-se verificar que na etapa de solubilização para a obtenção da membrana de PA6 pura, ocorreram interações específicas entre estes compostos orgânicos polares por apresentarem semelhança química e estrutural, facilitando a dissolução da PA6 no ácido fórmico à temperatura ambiente. Na etapa de exposição da membrana antes da precipitação, iniciou-se a evaporação do solvente volátil, favorecendo o aumento da concentração da PA6 na superfície da membrana. Por outro lado, segundo a literatura ocorre o processo de absorção de vapor de água presente na atmosfera, pela PA6 por possuir caráter polar e hidrofílico, permitindo que as moléculas de água se alojem entre as suas cadeias, se posicionando nas pontes de hidrogênio formadas pela carbonila ($-C=O$) e o hidrogênio do grupo amida

(-NH) da cadeia vizinha presente na sua estrutura molecular. Esta característica também foi verificado por Cheng et al. (2006) e Lin et al. (2006). Além disso, o ácido fórmico também possui um caráter hidrofílico, em decorrência da polaridade existente do grupo carboxila presente em sua estrutura e possíveis formações de ligações de hidrogênio com a água. Dentre os ácidos carboxílicos, podemos destacar o ácido fórmico (CH_2O_2) como o mais simples solvente orgânico de cadeia curta, além disso, é altamente solúvel em água, porque se apresenta na forma iônica, mas os ácidos carboxílicos que apresentam maior extensão de sua cadeia carbônica têm sua solubilidade diminuída, devido às características intrínsecas (apolar e hidrofóbica) presentes na sua cadeia (MCMURRY, 2011). Na etapa da troca do solvente (ácido fórmico) pelo não-solvente (água), é importante destacar que a membrana de PA6 pura, levou em torno de 2 minutos para a sua formação completa. Esta precipitação lenta ou retardada, influenciou diretamente a obtenção de uma estrutura de células mais fechada, com poros muito pequenos ou pouca quantidade destes presentes na superfície de topo. Logo abaixo, foi formada uma camada densa, devido o aumento da viscosidade do sistema e às interações físico-químicas terem favorecido a formação de regiões cristalinas da PA6, acelerando a sua precipitação nesta região (HABERT *et al.*, 2006). A redução dos movimentos segmentais da PA6, provocou formação de uma barreira, impedindo a difusão do solvente e não-solvente por este caminho, permitindo que esta troca e precipitação da membrana ocorresse preferencialmente e de forma mais rápida, pelas laterais e pela parte inferior da membrana. Portanto, este processo resultou na formação de uma estrutura com poros interconectados de formato esférico e bem distribuídos provenientes da camada porosa mostrada ao longo de sua seção transversal. Este efeito também foi reportado por Cunha (2011), Leite (2011), Nóbrega (2012) e Medeiros (2012).

A adição de 1, 3 e 5% em peso de ACT e AST na membrana de PA6 provocou uma modificação morfológica na sua superfície, apresentando uma estrutura com poros mais abertos e uma maior quantidade deles na sua superfície. Este resultado está de acordo com o reportado por Cheng et al. (2000), Shih et al. (2005), Cheng et al. (2006), Lin et al. (2006), Maia (2008), Nóbrega (2012) e Leite et al. (2013).

A possível explicação é que as soluções de nanocompósitos de PA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST para a obtenção das membranas de nanocompósitos, contêm os metais da argila como cátions trocáveis presentes na solução. As AST, não são boas adsorventes para moléculas orgânicas, pois possuem pouca afinidade com a superfície hidrofílica induzida pelo cátion metálico dos argilominerais. Apesar de existir uma troca iônica entre a AST por ser hidrofílica e os compostos orgânicos (PA6 e o ácido fórmico) por possuírem natureza polar e também característica hidrofílica, a dispersão completa acontecerá em polímeros muito polares ou em água. Neste caso, o que possivelmente ocorreu na formação da superfície da membrana é uma adsorção física ou adsorção de Van der Waals da AST presente na membrana de nanocompósito, que é um processo que ocorre através de forças de repulsão e dispersão, e por forças eletrostáticas do tipo dipolo induzida. Na etapa de exposição das membranas de PA6 com AST antes da precipitação, inicia-se o processo de volatilização do solvente pela superfície de topo, bem como a absorção de vapor de água presente na atmosfera pelas partículas dispersas da AST (hidrofílica), aliada ao caráter hidrofílico tanto da PA6 como do ácido fórmico, aumentando, o poder de hidratação envolvida no sistema. Na etapa da troca do solvente pelo não-solvente, as membranas de PA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST, levaram em torno de 1 minuto e 30 segundos para a sua formação completa, tempo esse inferior ao da formação da membrana de PA6 pura. Essa precipitação mais acelerada, pode ter ocorrido em virtude da introdução da AST. Ainda na etapa de difusão do solvente em substituição pelo não-solvente, a água absorvida pela sinergia de hidratação ocorrida entre os componentes (AST, PA6 e ácido fórmico), aliada a transferência de massa entre a saída do solvente e a entrada de não-solvente, favoreceu a separação de fases, e contribuiu desta forma para a formação dos poros nestas regiões em que a AST estava dispersa na superfície da membrana. Portanto, este processo resultou na formação de uma estrutura com uma maior quantidade de poros, apresentando distribuição uniforme ao longo de toda a superfície de topo, e logo abaixo a camada densa, seguida da camada porosa, conforme já explicado anteriormente. Resultados semelhantes também foram reportados por Kong et al. (2011), Leite (2011), Ma et al. (2012), Nóbrega (2012), Kojuch (2013) e Medeiros (2013).

Nas soluções de nanocompósitos de PA6 com 1, 3 e 5% em peso de ACT para a obtenção das membranas de nanocompósitos, os cátions inorgânicos trocáveis da argila, presentes na solução, foram substituídos por cátions orgânicos, reduzindo o seu caráter hidrofílico e seu grau de hidratação, promovendo a compatibilização química entre os componentes por intermédio de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânico-orgânica. Neste caso, o que provavelmente ocorreu é uma adsorção física mais forte da ACT presente na membrana de nanocompósito, que é um processo que envolve maiores interações da ACT pela redução da sua energia livre superficial com a PA6 que possui polaridade. Na etapa de exposição das membranas de PA6 com ACT antes da precipitação, praticamente não há absorção de vapor de água da atmosfera, devido à condição hidrofóbica da ACT. Na etapa da troca do solvente pelo não-solvente, as membranas de PA6 com 1, 3 e 5% em peso de ACT, levaram em torno de 1 minuto e 30 segundos para a sua formação completa, tempo semelhante ao apresentado pelas membranas de PA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST, e menor do que o da membrana de PA6 pura. Apesar desta precipitação mais acelerada, a estrutura morfológica obtida foi semelhante à da membrana de PA6 pura, provavelmente devido à redução da energia superficial da ACT. A etapa da troca do solvente pelo não-solvente é onde ocorre o processo de formação da membrana, dando origem a uma estrutura com poros muito pequenos ou pouca quantidade destes presentes na superfície de topo, e logo abaixo é formada uma camada densa, dando origem a uma estrutura com poros muito pequenos, provavelmente devido à característica hidrofóbica da ACT, distribuídos de maneira aleatória e sem regularidade, provenientes da camada porosa mostrada ao longo da sua seção transversal. Este efeito também pôde ser notado por Medeiros (2010), Leite (2011), Medeiros (2012), e Medeiros (2013).

A presença de algumas partículas na superfície de topo das membranas foi verificada e, por meio de análise qualitativa por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi possível identificá-las. No Apêndice A, encontram-se as fotomicrografias da superfície de topo de todas as membranas, bem como o gráfico referente à análise de EDS feita na partícula. Esta análise indicou em suas composições, basicamente, Si e Al, elementos característicos da argila esmectítica utilizada. Traços de Ca, K, Ti, Mg e Fe também foram encontrados. A presença

destas partículas pode ter surgido devido a uma não homogeneização total da argila com o polímero durante a preparação da solução. O carbono (C) observado refere-se à cadeia da poliamida6 e à cadeia do sal Cetremide®, decorrente do processo de organofilização da argila ACT. Por EDS também foram identificados o elemento ouro, referente à metalização das amostras. Este resultado também foi verificado por Silva et al. (2006), Leite (2008), Maia (2008), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Medeiros (2010) e Leite (2011).

Para todas as seções transversais analisadas observou-se a formação de macrovazios com o formato de *fingers*. Porém, esses poros permaneceram internamente interconectados, podendo ser atribuídos à presença de um maior volume de gases aprisionados na solução polimérica. Este comportamento foi verificado próximo à camada seletiva, e ocorreu provavelmente em virtude de uma precipitação mais lenta na obtenção destas membranas. Este fato também foi retratado por Leite (2008), Maia (2008), Leite (2011) e Leite et al. (2011). Shih et al. (2005), que realizaram um estudo morfológico sobre a PA6, constataram que a diminuição da resistência mecânica da membrana está associada com a presença de estruturas esponjosas e regiões que tenham macrovazios.

A Tabela 5 ilustra as espessuras de 10 medições realizadas para a camada seletiva, a camada porosa e a camada seletiva + porosa das membranas de PA6 pura e com 1, 3 e 5% de argila AST e ACT. Estas medições de espessura foram realizadas a partir das seções transversais das fotomicrografias obtidas por MEV, reportadas nas Figuras 34 a 40.

Tabela 5: Medidas de espessura da camada seletiva, da camada porosa e camada seletiva + porosa das membranas de PA6 pura e com 1, 3 e 5% de AST e ACT.

Membranas	Camada seletiva (μm)	Camada Porosa (μm)	Seletiva+Porosa (μm)
MPA6 pura	6,7	111,2	117,9
MPA6/1% AST	13,0	170,0	183,0
MPA6/1% ACT	7,5	117,5	125,0
MPA6/3% AST	10,7	126,7	137,4
MPA6/3% ACT	10,7	125,3	140,0
MPA6/5% AST	11,4	179,5	190,9
MPA6/5% ACT	10,3	151,8	162,1

Os valores apresentados na Tabela 5 e a partir dos resultados reportados por MEV pela seção transversal, indicam que as membranas apresentaram variação de espessura, o que acredita-se, ser decorrente provavelmente da obtenção manual dos filmes poliméricos. Este fato também pode ter ocorrido devido à influência de alguns fatores, tais como: temperatura, umidade relativa do ar, pressão atmosférica, vapores presentes na atmosfera, volatilização do solvente, viscosidade da solução em função da introdução da AST e ACT, para posterior obtenção das membranas. Resultados semelhantes foram reportados por Leite (2008), Maia (2008), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Medeiros (2010), Silva (2010), Cunha (2011), Leite (2011), Bezerra (2012), Medeiros (2012), Nóbrega (2012) e Kojuch (2013).

Diante do exposto, fica evidente que todas as membranas analisadas apresentaram uma estrutura morfológica assimétrica com uma pele rígida com poros pequenos que podem não contribuir para a permeabilidade das membranas. Esta característica dificulta a passagem de água destilada, implicando desta forma, em uma redução significativa da permeabilidade hidráulica das membranas, tornando-as inadequadas para aplicação em microfiltração. Este comportamento também foi notado por Shih et al. (2005) e Cheng et al. (2006), Leite (2008), Maia (2008), Medeiros (2009), Cunha (2011), Leite (2011) e Bezerra (2012).

Por este motivo, foi realizado um estudo com a incorporação de um sal inorgânico (CaCl_2), a fim de avaliar o efeito causado por este aditivo na morfologia da membrana de poliamida6 pela adição de diferentes percentuais e tempos de exposição do filme antes da precipitação, na fase de preparação das soluções, com o intuito de adequá-las para uso em microfiltração. Após a escolha do percentual mássico do CaCl_2 e do tempo adequado de exposição da membrana antes da precipitação, tais parâmetros foram aplicados nas membranas de PA6 pura e nas membranas de nanocompósitos poliméricos.

As fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PA6 pura com 1, 5, 10, 15 e 20% de CaCl_2 nos tempos de 0, 60, 120 e 300 s de exposição antes da precipitação, estão apresentadas nas Figuras de 41 a 45. As imagens na superfície de topo foram obtidas com um aumento fixo de 3000 vezes.

Figura 41: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 1% de CaCl_2 nos tempos de (a) $T = 0$ s, (b) $T = 60$ s, (c) 120 s e (d) 300 s.

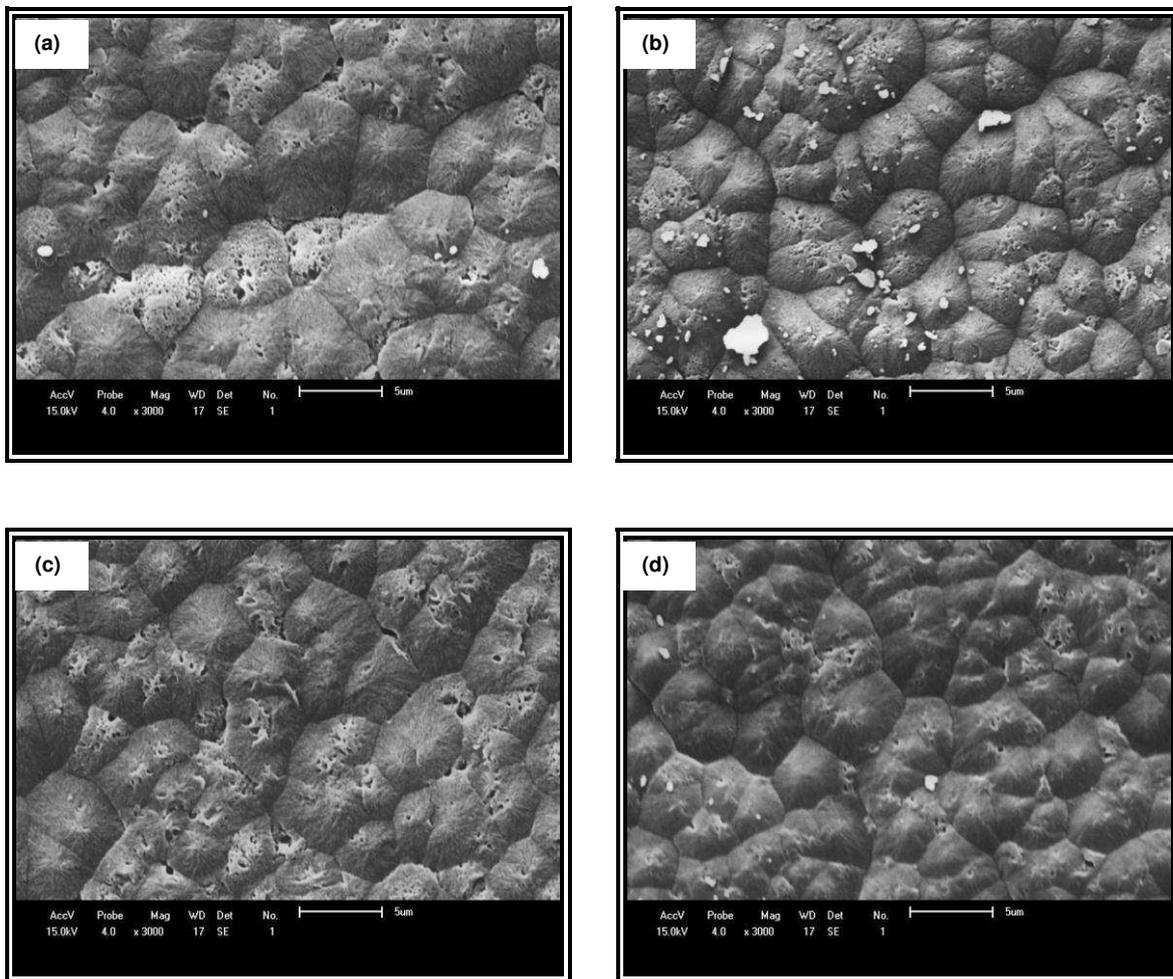
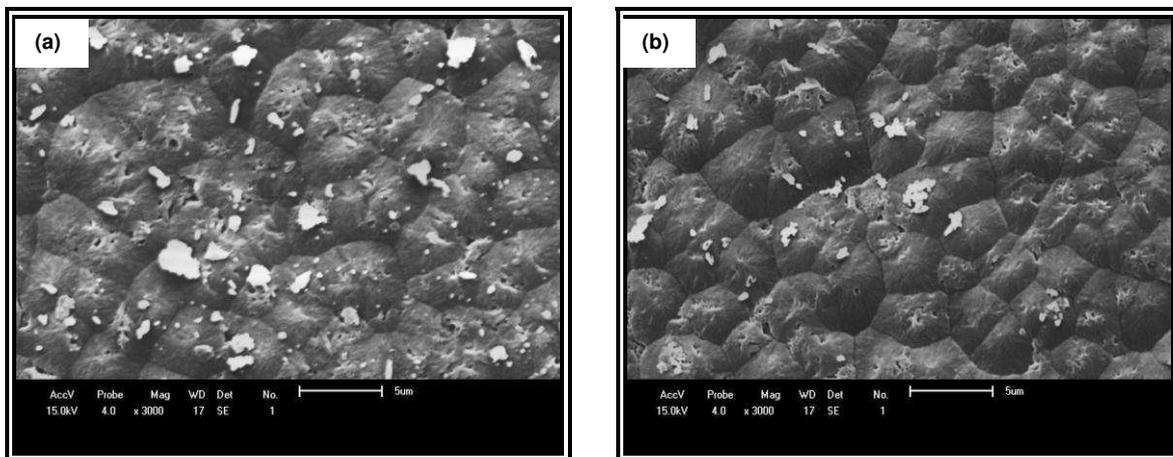


Figura 42: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 5% de CaCl_2 nos tempos de (a) $T = 0$ s, (b) $T = 60$ s, (c) 120 s e (d) 300 s.



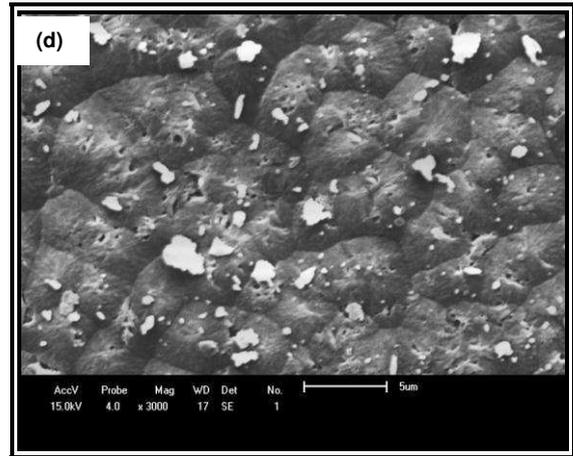
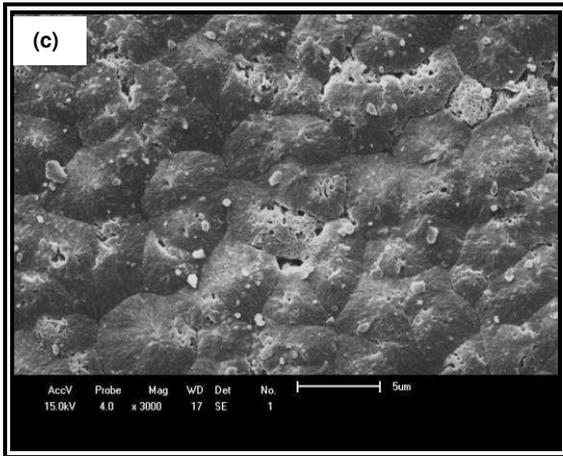


Figura 43: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 10% de CaCl_2 nos tempos de (a) $T = 0$ s, (b) $T = 60$ s, (c) 120 s e (d) 300 s.

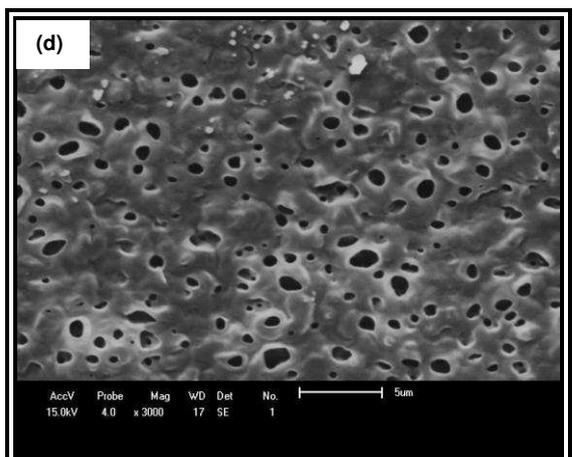
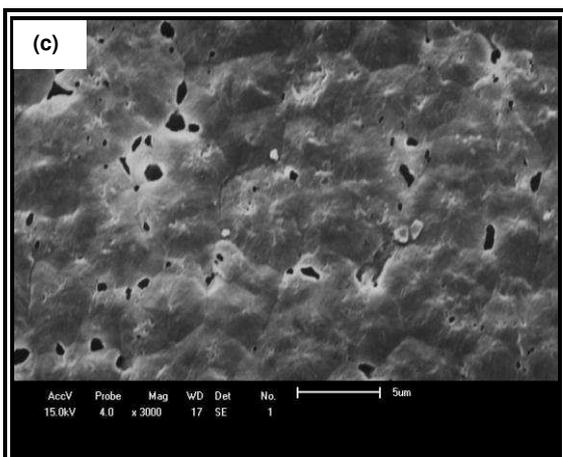
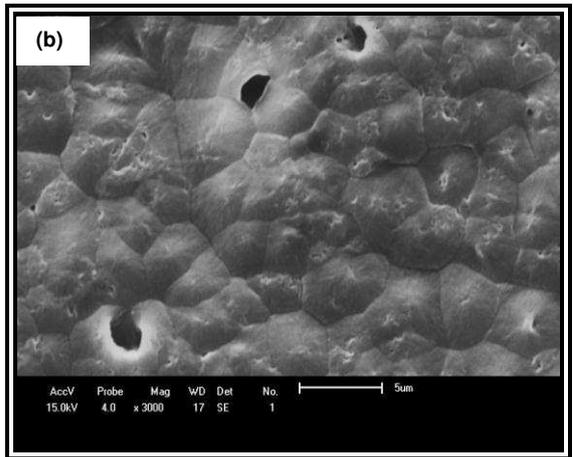
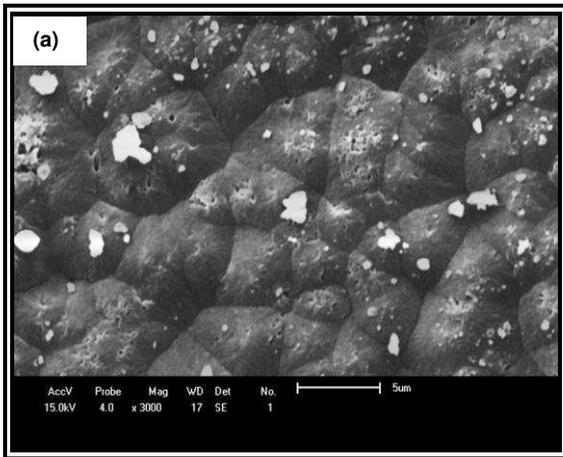


Figura 44: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 15% de CaCl_2 nos tempos de (a) $T = 0$ s, (b) $T = 60$ s, (c) 120 s e (d) 300 s.

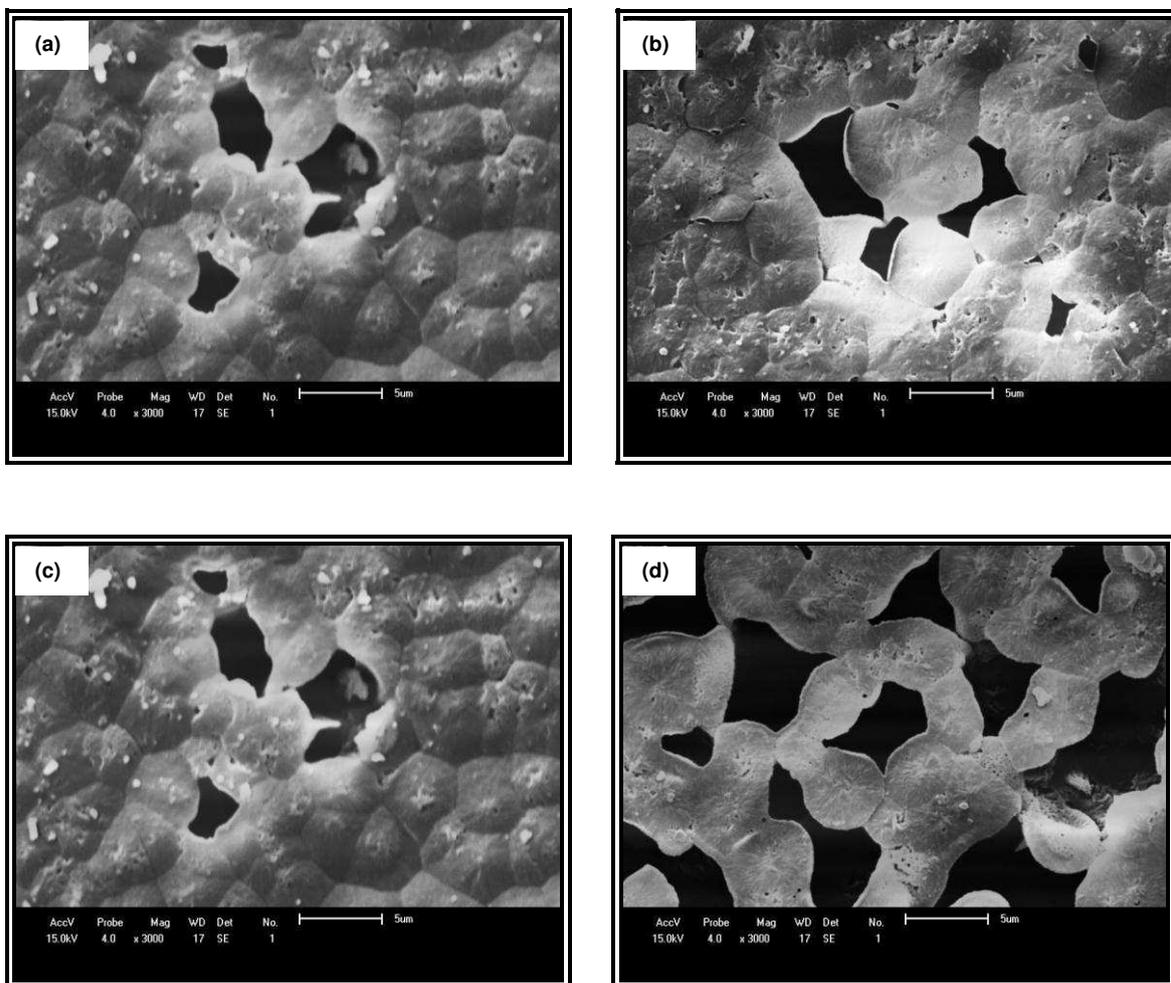
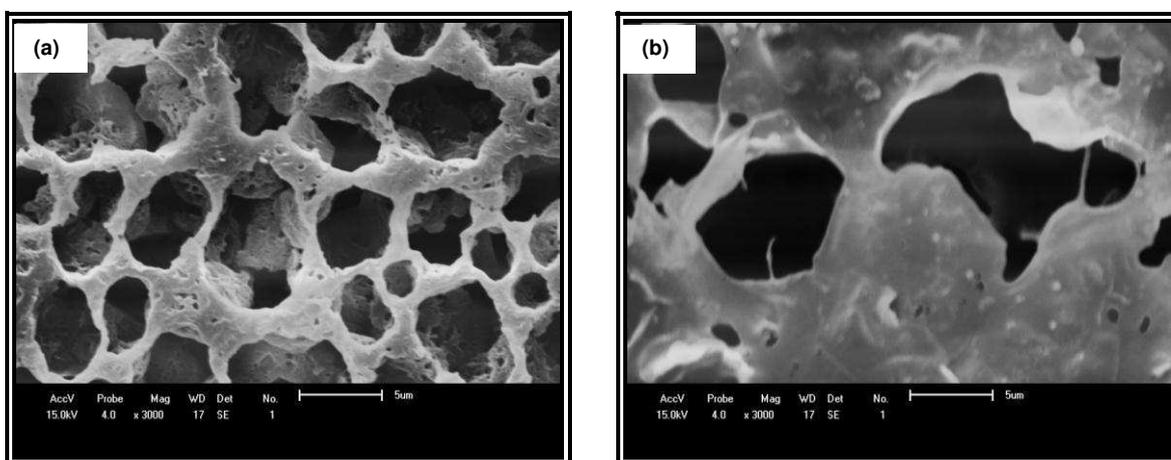
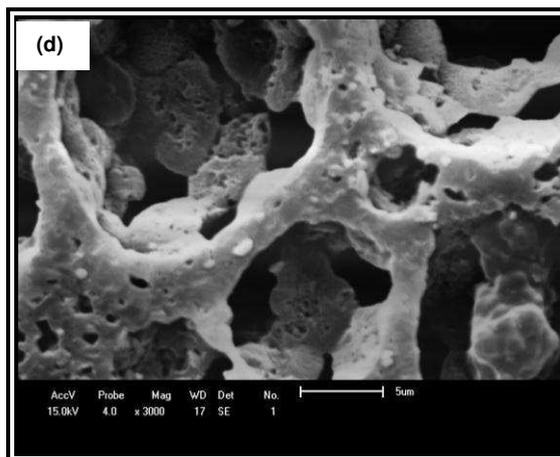
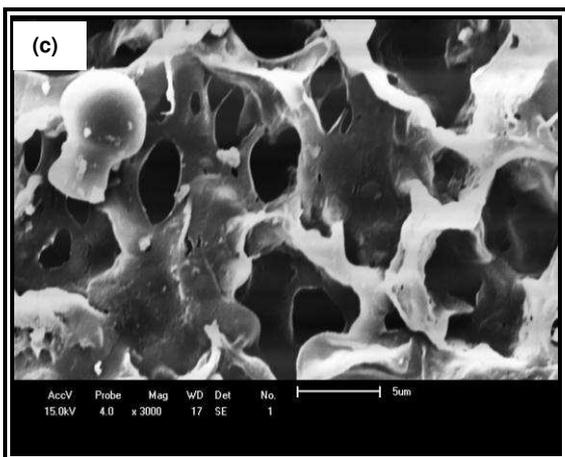


Figura 45: Fotomicrografias de MEV das superfícies de topo da PA6 pura com 20% de CaCl_2 nos tempos de (a) $T = 0$ s, (b) $T = 60$ s, (c) 120 s e (d) 300 s.





Verificaram-se para as superfícies de topo das membranas com 1 e 5% de CaCl_2 (Figuras 42 e 43), independente do tempo de exposição a que foram submetidas, que apresentaram uma estrutura mais densa e a presença de pouca quantidade de poros, ou seja, células fechadas. Provavelmente a introdução de um baixo percentual de CaCl_2 não foi suficiente para influenciar nas interações físico-químicas existentes entre o soluto (CaCl_2), o solvente (ácido fórmico) e o não-solvente (água) envolvidos no processo de precipitação e formação das membranas. Comportamento semelhante também foi notado por Bulte et al. (1994) e Don et al. (2012). Além disso, a presença de algumas partículas na superfície de topo das membranas foi analisada por EDS. No Apêndice A, encontram-se os compostos identificados pela fotomicrografia da superfície de topo da membrana referente à Figura 42 com CaCl_2 , bem como o gráfico referente à análise de EDS feita na partícula, indicando em suas composições os elementos carbono (C) e oxigênio (O) referentes à cadeia da PA6, e o cálcio (Ca) e o cloro (Cl) decorrente da introdução do CaCl_2 .

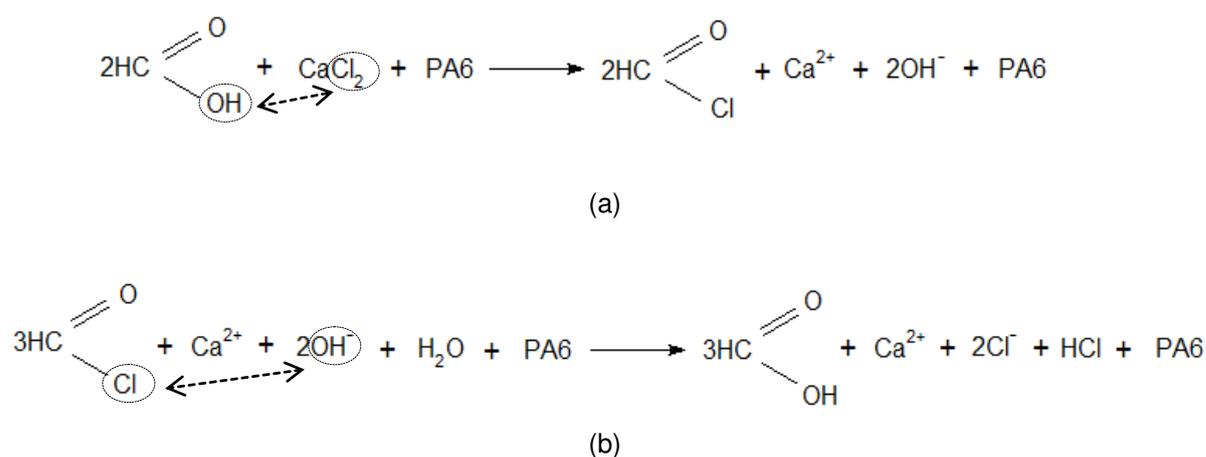
Pode-se verificar que a adição de uma maior quantidade de sal (10% de CaCl_2) e menor quantidade de PA6 (Figura 43), promoveu uma modificação morfológica na superfície da membrana. O processo de dissolução entre o composto iônico (CaCl_2) e o solvente polar (ácido fórmico), promoveu a formação de ligações entre as moléculas do soluto e as do solvente, presentes no processo de dispersão molecular. O aumento (0 para 300 s) no tempo de exposição da membrana, antes da precipitação, provocou um aumento significativo na quantidade e distribuição uniforme de poros existentes na sua superfície. Isto pode ter ocorrido devido o

tempo mais prolongado (300 s), antes da precipitação, promover a formação de uma película com uma distribuição uniforme do CaCl_2 sobre a superfície da membrana. Além das interações físico-químicas existentes entre o CaCl_2 e o ácido fórmico, nesta etapa se inicia o processo de volatilização do ácido fórmico para a atmosfera, bem como a absorção pelo CaCl_2 do vapor de água presente na atmosfera. O processo de obtenção da membrana por inversão de fases, promoveu a troca do solvente (ácido fórmico) pelo não-solvente (água), acelerando o poder de solubilização do CaCl_2 que estava sobre a membrana. Devido à natureza polar da água, o CaCl_2 , que é um composto iônico hidrofílico, pode se dissociar em seus íons, Ca^{+2} e 2Cl^- , o que significa que o lado da molécula da água que contém os átomos de hidrogênio (+) atrairão os íons Cl^- , e os íons Ca^{+2} serão atraídos pelo lado do átomo de oxigênio da água, constituída por dipolos moleculares que estabilizam as cargas elétricas, formando ligações entre o sal e a água, mediante a existência de forças polares e de dispersão. Este processo é chamado de hidratação. Algumas ligações de hidrogênio entre as moléculas de água serão dissociadas neste processo, antes que as novas ligações entre água e os íons possam ser formados. Uma vez que a dissociação e formação de ligações envolvem absorção e liberação de energia, há uma alteração de temperatura que é notada na solução. A dissolução que ocorre entre o CaCl_2 e a água resulta no aquecimento da solução (libera calor, exotérmica), ou seja, o calor exigido para romper as ligações de hidrogênio é menor que o calor requerido para formar novas ligações. Embora a hidratação seja um processo muito comum, o solvente não tem que ser a água. Isto pode ocorrer quando qualquer soluto é dissolvido em um solvente polar e denominado de solvatação. Estas características físico-químicas foram observadas por Lee (1999), Brown et al. (2005), Atkins e Jones (2006), Shriver e Atkins (2008). Os íons de Ca^{+2} presentes nos 10% de CaCl_2 , promoveram uma elevada energia de hidratação, devido a água de constituição presente na sua estrutura cristalina. Desta forma, estes íons são precipitados facilmente na fase aquosa, acelerando o processo de formação e distribuição uniforme dos poros na superfície da membrana, processo também notado por Bulte et al. (1994), Dantas (2012) e Don et al. (2012).

O CaCl_2 é um soluto que se dissocia facilmente no ácido fórmico na etapa de preparação da solução. Ocorre uma reação química por uma rota de substituição nucleofílica de acila, entre o grupo (-OH) do ácido fórmico e o íon Cl^- do CaCl_2 ,

promovendo a formação de cloreto de ácido (H-COCl) na solução polimérica, antes da precipitação. O cloreto de ácido está entre os mais reativos derivados dos ácidos carboxílicos, porque o átomo de cloro do CaCl_2 é bastante eletronegativo e, desta forma, facilita a retirada de elétrons do carbono da carbonila presente na fórmula estrutural do ácido fórmico (H-COOH). Na etapa da troca do solvente pelo não-solvente, o cloreto de ácido formado reage facilmente com a água para formar os ácidos carboxílicos. Essa reação de hidrólise é um típico processo de substituição nucleofílica de acila, e é iniciada pelo ataque da água no grupo carbonila do cloreto de ácido. O intermediário tetraédrico sofre a eliminação de Cl^- e a perda de H^+ para gerar o produto ácido carboxílico mais HCl. A reação que ocorre entre o cloreto de ácido e a água acontece de forma tão rápida, que não pode existir nos organismos vivos (MCMURRY, 2011). O mecanismo proposto da reação que ocorre com a introdução do CaCl_2 na solução polimérica, para posterior obtenção da membrana de PA6, pode ser visualizado na Figura 46. A introdução de CaCl_2 foi um fator preponderante para acelerar o processo de precipitação, a etapa da troca do solvente pelo não-solvente, levou em torno de 30 segundos para a sua formação completa, o que contribuiu com a formação dos poros presentes na membrana de PA6 e diminuiu em 4 vezes o tempo que a membrana de PA6 sem o CaCl_2 necessitou para a sua precipitação completa. Comportamento semelhante também foi notado por Bulte et al. (1994).

Figura 46: Mecanismo de reação que ocorre na obtenção da membrana de Poliamida6 (PA6): (a) preparação da solução polimérica com a introdução do CaCl_2 e (b) formação da membrana de PA6 com precipitação em água.



As informações contidas na Tabela 6 revelam algumas propriedades físico-químicas (pH, condutividade elétrica, teor de ácido e cloreto), inerentes ao banho de precipitação das membranas de PA6 pura com e sem CaCl_2 , corroborando a formação do cloreto de ácido na solução e do HCl no banho. No Apêndice B, encontram-se as metodologias adotadas para a análise destas propriedades físico-químicas que foram retirados do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (RICE et al., 2012). Estas análises foram caracterizadas no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais – LAPECA do DESA/UEPB. É importante destacar que estas análises foram realizadas na temperatura ambiente.

Tabela 6: Propriedades físico-químicas (pH, condutividade elétrica, teor de ácido e cloreto) do banho de precipitação das membranas de PA6 pura com e sem CaCl_2 .

Banho de Precipitação	pH	Condutividade Elétrica (mS/cm)	Teor de Ácido (ppm)*	Teor de Cloreto (ppm)
MPA6 pura	2,16	2,69	11.500	Não contém
MPA6 pura/ CaCl_2	1,89	3,84	13.800	Contém

* ppm expresso em ácido fórmico.

Analisando a Tabela 6, pode-se verificar que os valores do potencial Hidrogeniônico (pH) obtidos possuem características ácidas ($\text{pH} < 7$) e que o banho de precipitação gerado pela MPA6 pura/ CaCl_2 apresentou um $\text{pH} = 1,89$, valor um pouco mais ácido se comparado com o $\text{pH} = 2,16$ obtido pelo efluente gerado pela MPA6 pura. O CaCl_2 é um sal derivado de um ácido inorgânico forte produzido entre a reação do ácido clorídrico (HCl) e o carbonato de cálcio (CaCO_3). Além disso, o cloreto de ácido formado na solução polimérica antes da precipitação reage facilmente com a água do banho de precipitação, gerando ácido carboxílico e ácido clorídrico (HCl). Isso significa que, o H^+ do HCl é facilmente ionizável ficando livre na solução, e gerando um pH mais ácido.

De acordo com a Tabela 6, também foi possível detectar a condutividade elétrica que é a capacidade de uma solução eletrolítica de conduzir corrente elétrica pelo movimento de íons solvatados atraídos por um campo elétrico. Pela teoria da dissociação eletrolítica, para uma substância que se dissolve em água, conduzir eletricidade, a solução deve estar carregada de íons (MCMURRY, 2011). A condutividade elétrica (κ) de 3,84 mS/cm foi obtida no efluente gerado pela MPA6

pura/ CaCl_2 , valor superior se comparado com o $\kappa = 2,69 \text{ mS/cm}$ obtido pelo efluente gerado pela MPA6 pura. Acredita-se que devido à reação entre o sólido iônico (CaCl_2) e o ácido forte (CH_2O_2) que são substâncias que se encontram quase que totalmente ionizadas em solução. Além disso, o cloreto de ácido formado na solução polimérica, reage com a água, gerando ácido carboxílico mais HCl. O cloreto de hidrogênio formado, é dissolvido pela água, ocorrendo o rompimento na ligação covalente entre o átomo de hidrogênio e o átomo de cloro, originando os íons livres H^+ e Cl^- , responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica da água residual gerada pela MPA6 pura/ CaCl_2 .

O teor de ácido foi obtido através de uma análise quantitativa volumétrica pela adição do indicador fenolftaleína (Tabela 6). Por meio da equação que se encontra no Apêndice B, foi obtido um valor de 13.800 ppm, que foi superior se comparado com o efluente obtido pela MPA6 pura que foi de 11.500 ppm. Esta diferença de 2.300 ppm pode ter ocorrido, pois além do haleto de ácido formado na solução pela introdução do CaCl_2 , formar HCl através de uma reação química com a água, deve ser levado em consideração o CH_2O_2 presente no banho de precipitação gerado pela etapa da troca do solvente pelo não-solvente, contribuindo desta forma, para o aumento do teor de ácido no efluente gerado pela MPA6 pura/ CaCl_2 .

Ainda na Tabela 6, foi constatado de forma qualitativa a presença de cloreto, através da adição de nitrato de prata, formando um precipitado branco leitoso no efluente gerado pela MPA6 pura/ CaCl_2 , inerente aos íons livres Cl^- , dissociados pelo HCl presente na água do banho de precipitação desta membrana. Contrariamente, não há indícios do teor de cloreto, pois não houve mudança de coloração, permanecendo incolor o efluente gerado pela MPA6 pura, confirmando que não existe cloreto na estrutura molecular da PA6 e do CH_2O_2 . É importante ressaltar, que não foi possível realizar uma análise quantitativa volumétrica, pois esta técnica não é adequada para verificar efluentes que possuem uma alta concentração de ácido. Portanto, o ácido fórmico contido no efluente, atuou dissolvendo o precipitado de cromato de prata (Ag_2CrO_4) que deveria ser formado, dificultando a visualização da cor vermelho tijolo, que seria o ponto de virada desejado.

Nas fotomicrografias obtidas por MEV das superfícies de topo de todas as membranas, fica evidente que existe uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de sal inorgânico e a precipitação da membrana. Portanto, quanto maior

for o percentual de CaCl_2 , mais rápido ocorrerá o processo de precipitação da membrana. A introdução de 10% de CaCl_2 com um tempo de 300 s, foi suficiente para acelerar o processo de precipitação da membrana na etapa da troca do solvente pelo não-solvente, promovendo o aumento no diâmetro dos que, em média possuem 2 μm . O tamanho de poros obtido está enquadrado na categoria de microfiltração, já que as membranas de microfiltração apresentam poros na ordem de 0,05 a 10 μm e as membranas de ultrafiltração entre 0,001 a 0,1 μm . Este resultado está coerente com os apresentados por Anadão (2010).

Todas as superfícies de topo das membranas com 15 e 20% de CaCl_2 (Figura 45 e 46), independente do tempo de exposição o que foram submetidos, apresentam uma estrutura morfológica irregular e bastante aberta, com a presença de regiões esponjosas e com a predominância de macrovazios, o que aumenta drasticamente a porosidade de toda a camada superficial das membranas analisadas. O diâmetro médio dos poros obtidos variou entre de 5 a 20 μm . Acredita-se que houve à formação de uma película com uma maior quantidade de CaCl_2 sobre a superfície da membrana, facilita e acelera a sua solubilização em água, bem como promove a absorção de uma maior quantidade de água presente na atmosfera, o que contribui com o aumento drástico na porosidade destas membranas. Essas características, indicam que percentuais de CaCl_2 adicionados nas membranas foram inadequadas para aplicação em microfiltração. Este resultado também foi reportado por Dantas (2012) e Don et al. (2012).

A adição de diferentes percentuais de um sal inorgânico (CaCl_2) e diferentes tempos de exposição das membranas durante o processo de imersão-precipitação, proporcionou uma ampla variação morfológica ao longo de toda a camada superficial das membranas, afetando de forma significativa o tamanho e a quantidade de poros, como foi revelado pelas fotomicrografias obtidas por MEV. O CaCl_2 foi adicionado no intuito de atuar como agente porogênico, promovendo a formação e aumento dos poros nas membranas microporosas planas obtidas. Estudos com a introdução de alguns tipos de agentes porogênicos foram realizados por técnicas distintas de obtenção de membranas, com o intuito de aumentar a porosidade de materiais específicos de acordo com a aplicação desejada. Este método de variar a estrutura morfológica de um material com a ação de um agente porogênico também foi adotada por Bulte et al. (1994), Aparecida et al. (2008), Mendonça (2008), Crovace

(2009), Cardoso (2010), Meiga (2010), Siqueira et al. (2011), Solomão (2011), Dantas (2012), Don et al. (2012) e Schardosim (2012).

4.3.5 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

Nas Figuras 47 a 53 estão apresentadas as curvas de volume de intrusão e logarítmica diferencial em função do diâmetro dos 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.

Figura 47: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6 pura.

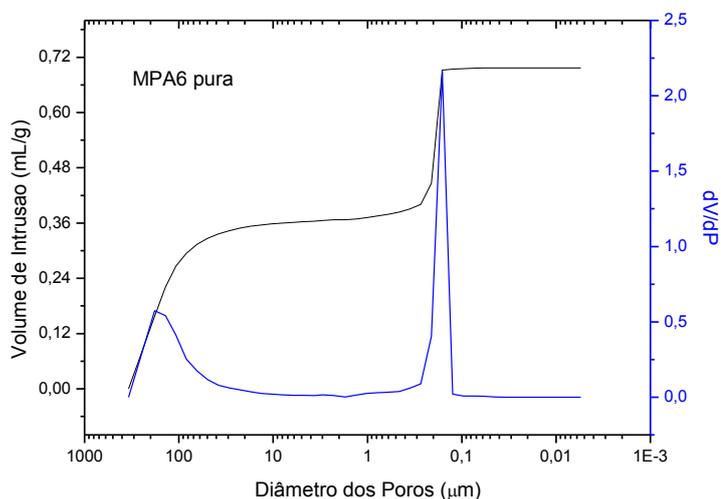


Figura 48: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/1% AST.

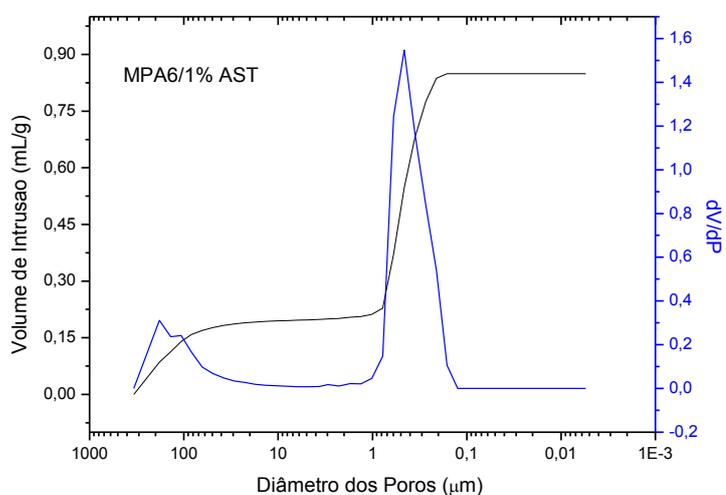


Figura 49: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/1% ACT.

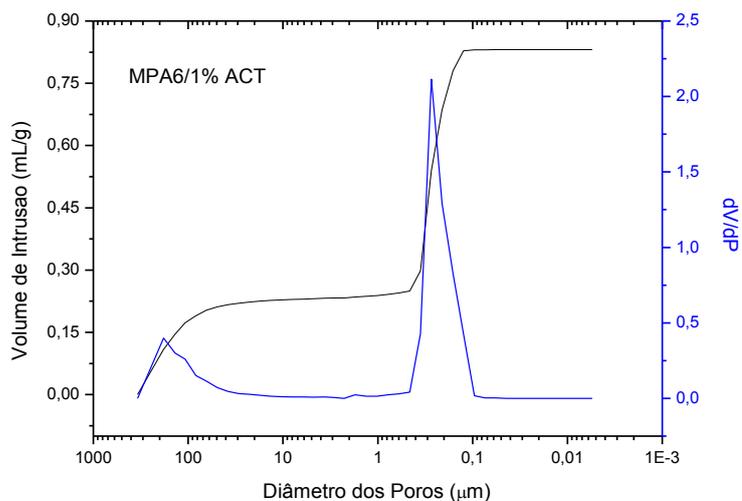


Figura 50: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/3% AST.

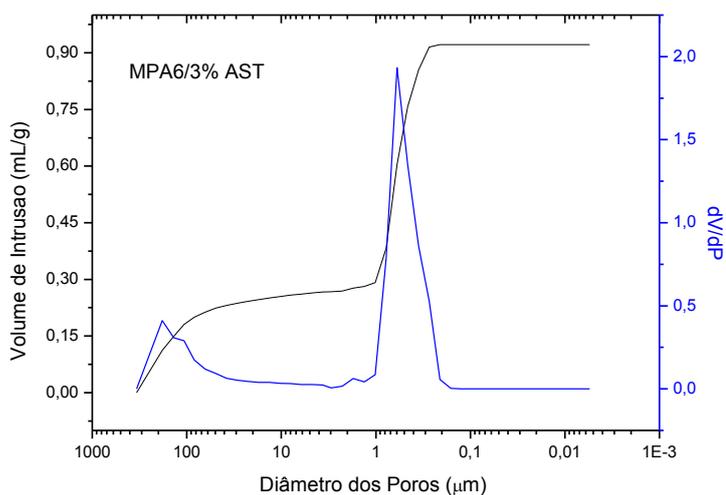


Figura 51: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/3% ACT.

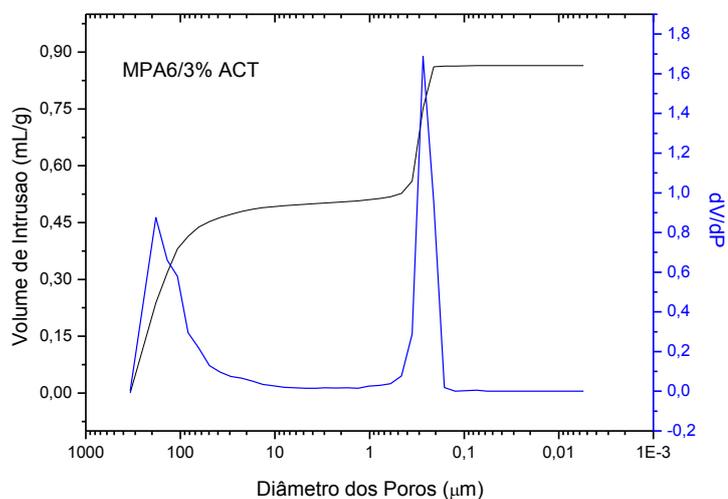


Figura 52: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/5% AST.

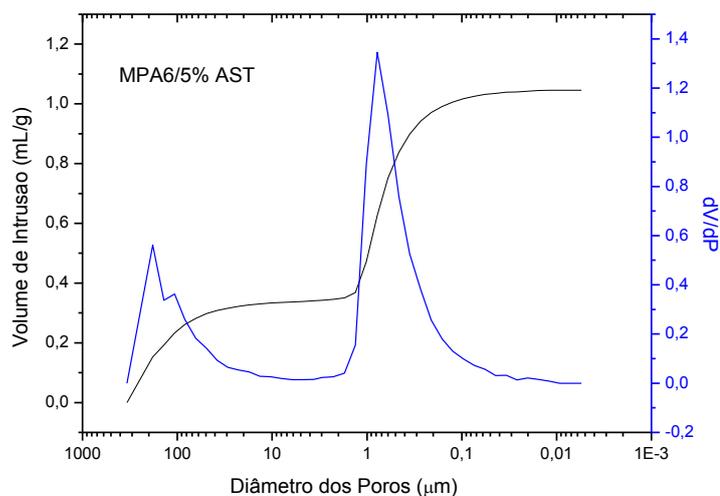
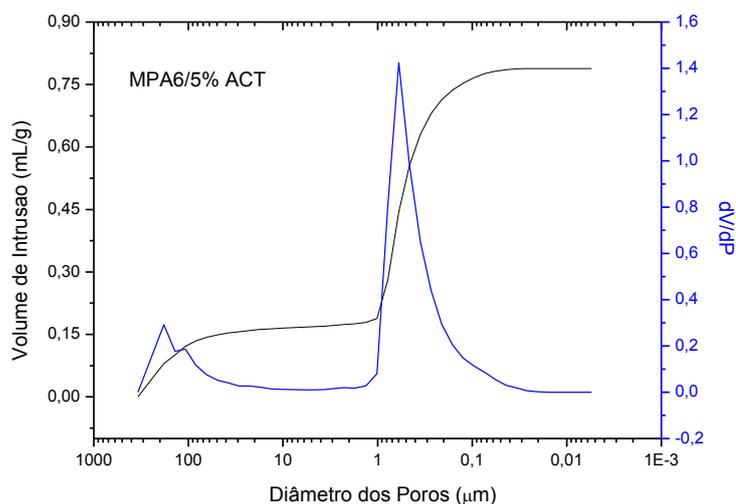


Figura 53: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/5% ACT.



Analisando as Figuras de 47 a 53, observa-se um comportamento semelhante das curvas para todas as membranas. O pico situado à esquerda, abrangendo uma gama de diâmetros com valor médio de aproximadamente 180 μm corresponde, muito provavelmente, ao enchimento dos poros de maior tamanho, os quais seriam os do suporte poroso das membranas, que são responsáveis pela resistência mecânica e se caracterizam por possuírem uma espessura bem maior do que os da pele filtrante. Pode-se observar ainda pelas curvas que não é possível fazer uma análise nesta região dos poros do suporte, uma vez que apresentam poros muito grandes acima da faixa de detecção do Porosímetro de Mercúrio. Este resultado também foi reportado por Leite (2011) e Maia (2012).

A partir das Figuras de 45 a 53 e Tabela 7, também é possível visualizar uma região da curva, onde se encontra um pico mais a direita que é referente à intrusão de mercúrio nos poros da camada seletiva da membrana, que é responsável pela separação de fases. Para todas as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos, pôde-se verificar que a presença da argila, o aumento, o tamanho dos poros, e que este aumento é diretamente proporcional ao aumento no teor de argila utilizado. Os dados mostram que as AST apresentaram diâmetro dos poros um pouco maiores se comparado com as ACT, corroborando os resultados obtidos por MEV, e observado também por Leite (2011) e Maia (2012).

Tabela 7: Médias dos diâmetros dos poros inerentes à camada seletiva da MPA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.

Membranas	Diâmetro médio dos poros da camada seletiva (μm)
MPA6 pura	0,2
MPA6/1% AST	0,5
MPA6/1% ACT	0,3
MPA6/3% AST	0,6
MPA6/3% ACT	0,3
MPA6/5% AST	0,8
MPA6/5% ACT	0,6

4.3.6 Ângulo de Contato

A tensão superficial do líquido permite avaliar características qualitativas e quantitativas da superfície do sólido sobre o qual é depositado. A interação entre o líquido e o sólido faz com que o ângulo de contato seja o método mais utilizado para medir tensão superficial de sólidos. O comportamento do ângulo de contato (θ) pode ocorrer para diferentes situações de molhabilidade de uma superfície: para $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$, a superfície é hidrofílica e para $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$, a superfície é hidrofóbica (BASTOS, 2010). Todas as membranas foram avaliadas com uma gota sessil de água destilada e também com óleo sintético. Os resultados obtidos para os ângulos de contato podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8: Ângulo de contato para água destilada e óleo sintético da MPA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.

Membranas	Ângulo de contato (°)	
	Água destilada	Óleo sintético
MPA6 pura	58,61	44,87
MPA6/1% AST	48,72	35,59
MPA6/1% ACT	53,94	40,82
MPA6/3% AST	44,37	32,47
MPA6/3% ACT	50,81	37,22
MPA6/5% AST	40,32	28,83
MPA6/5% ACT	47,68	33,19

Analisando a Tabela 8, verifica-se que a MPA6 pura apresentou um maior ângulo de contato em comparação com as membranas de nanocompósitos. É possível ainda verificar que a presença da argila influenciou na diminuição do ângulo de contato. E esta diminuição, foi diretamente proporcional ao aumento no percentual de argila. As membranas com AST apresentaram ângulos de contato menores do que as ACT. Provavelmente, este fato ocorreu devido à AST possuir ligações insaturadas das camadas superficiais dos átomos, proveniente da alta energia livre superficial, cuja magnitude determina a natureza, a peculiaridade superficial da argila e a habilidade de o mesmo reagir com água, facilitando a adsorção de íons existentes na interface AST/água. Além disso, uma condição para que a água seja adsorvida pela superfície da argila é que a força de adesão água/argila exceda o trabalho de coesão da água, ocorrendo a molhabilidade da superfície hidrofílica da argila pela água. Já a ACT, possui um ângulo de contato um pouco maior em relação à AST, devido a sua compatibilidade química com a PA6, provocar uma redução na sua energia livre superficial e conseqüentemente, no seu grau de hidratação. Este resultado foi retratado por Meiron et al. (2004), Leite (2011), Maia (2012), Salmoria et al. (2013) e Yu et al. (2014).

A partir da Tabela 8, verifica-se que as membranas de PA 6 pura e a partir dos nanocompósitos apresentaram maiores ângulos de contato para a água quando comparados com os ângulos obtidos com o óleo. Este comportamento pode estar associado à característica da PA6 pura que contém predominantemente grupos CH, em detrimento dos grupos polares (CONH) o que pode conferir uma maior afinidade do óleo pela membrana. Além disso, o óleo possui em sua composição: aditivos,

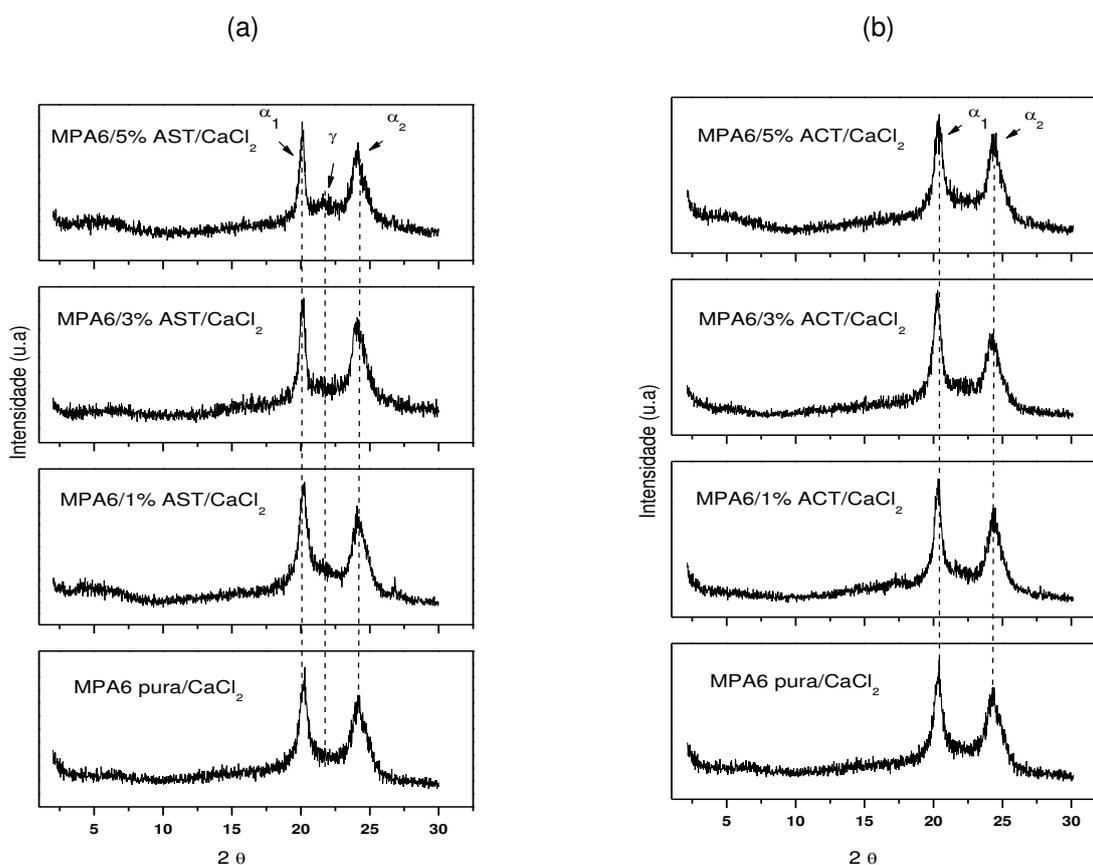
detergentes, dispersante, que aumenta o poder de adsorção da gota de óleo com a superfície das membranas. Além de existir uma interação física do óleo com relação à quantidade e tamanho de poros existentes na superfície das membranas, conforme observado por Meiron et al. (2004), Delcolle (2010), Leite (2011), Maia (2012) e Salmoria et al. (2013).

4.4 Caracterização das Membranas com Aditivo

4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 54 ilustra os resultados das análises de difração de raios-X das membranas de PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT, adicionando 10% de cloreto de cálcio (CaCl_2) como aditivo.

Figura 54: Difratomogramas de DRX das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT, adicionando 10% de CaCl_2 .



De acordo com os difratogramas ilustrados na Figura 54 (a) e (b), pode-se perceber que os dois picos característicos da fase α (α_1 e α_2), mantiveram-se nas membranas de poliamida6. Além disso, foi visto a presença do quartzo nas membranas de nanocompósitos com CaCl_2 . Este resultado está coerente com o que foi mencionado anteriormente na preparação dos filmes e das membranas de poliamida6 e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT. Este efeito da adição da AST e ACT também foi notado por Leite (2008), Maia (2008), Leite et al. (2009), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Cunha (2011), Leite (2011), Medeiros (2013).

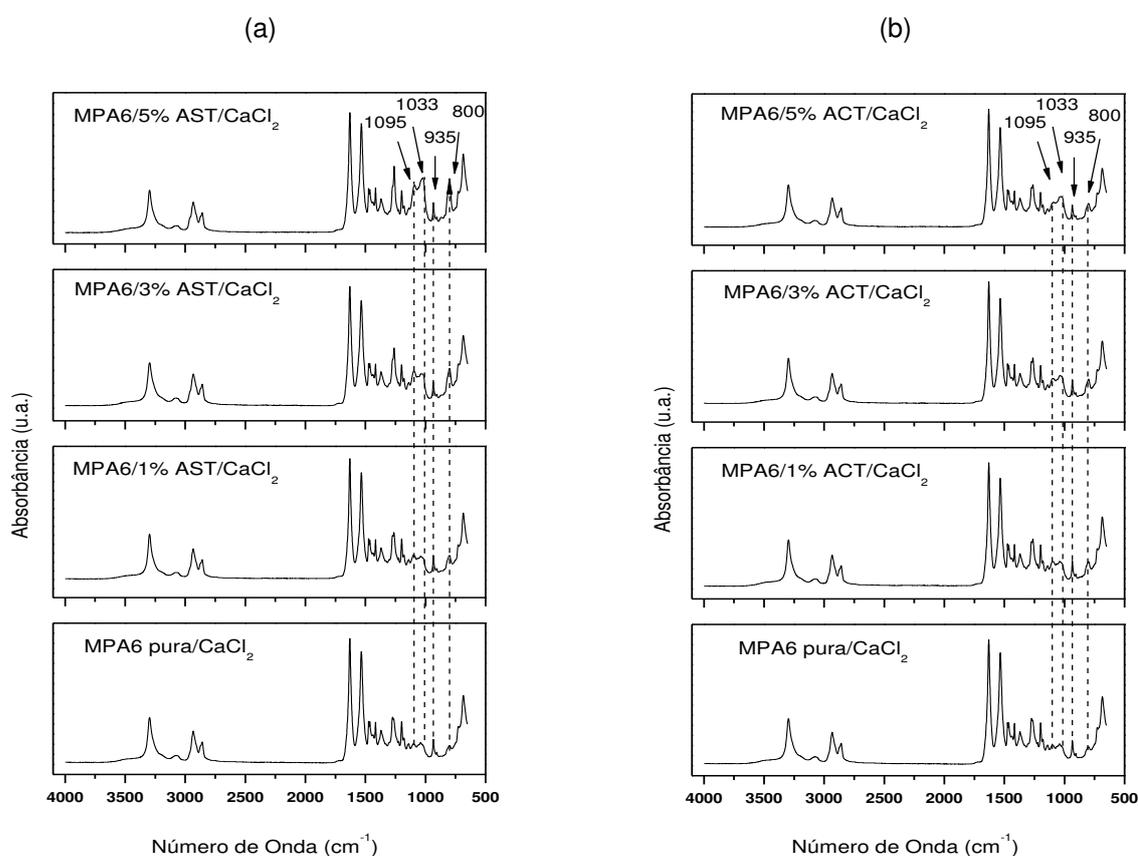
É possível observar ainda nas membranas obtidas, a ausência dos picos característicos das AST e ACT, indicando a possível esfoliação e/ou esfoliação parcial, corroborando os resultados obtidos pelos nanocompósitos e pelas membranas de nanocompósitos sem a adição do CaCl_2 . Este efeito também foi reportado por Leite (2008), Maia (2008), Leite et al. (2009), Medeiros (2009), Kojuch (2010), Medeiros (2010), Cunha (2011), Leite (2011) e Leite et al. (2011).

A PA6 exibe duas formas cristalinas monoclinicas dominantes de cristal denominadas α e γ . A formação destas duas formas depende principalmente das condições de cristalização ou adição de cargas específicas. A forma da estrutura α é reconhecida como a mais estável termodinamicamente. A característica dos picos por DRX da forma α da PA6 realizada a temperatura ambiente estão localizados em torno de 20 e 24°, indicado como plano de difração (200) e (002)/(202) respectivamente. Por outro lado, a forma da estrutura cristalina γ (gama), apresenta seus picos em torno de 11, 22 e 23° correspondendo aos planos de difração (020), (001) e (200)/(201) respectivamente. Verificou-se que com a adição de 5% de ACT na PA6, Figura 45 (a), ocorreu o aparecimento da reflexão de $2\theta = 21,8^\circ$, atribuído à formação da fase cristalina γ , referentes ao plano cristalino de difração (001). Este resultado também foi reportado por Gonella, (2007), Junior et al. (2010), Leite (2011), Oliveira et al. (2011) e Sabard et al. (2012). A adição de 10% do CaCl_2 na etapa de preparação das soluções das membranas, não promoveu alterações significativas, no que diz respeito ao comportamento cristalino, predominando a fase cristalina α , ilustrada pelos difratogramas da membrana de PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos.

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho das membranas de PA6 pura e seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT, adicionando 10% de CaCl_2 como aditivo, podem ser vistos na Figura 55.

Figura 55: Espectros de FTIR das membranas nas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT, adicionando 10% de CaCl_2 .



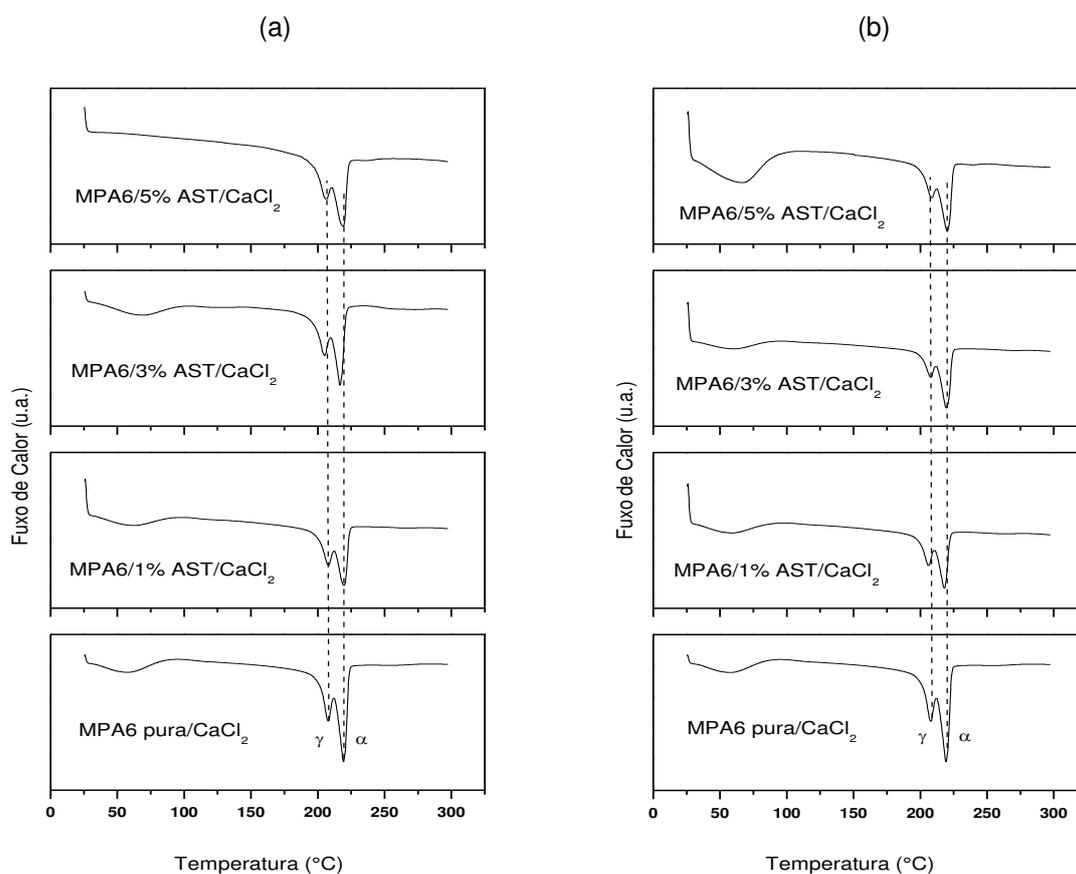
A partir da Figura 55 pode-se constatar as mesmas bandas características referentes à PA6, seus respectivos nanocompósitos e o ácido fórmico visualizados anteriormente nas Figuras 29, 30, 33 e na Tabela 2. As bandas características típicas do ácido fórmico permaneceram superpostas às bandas da poliamida6, e as bandas relacionadas com a adição da argila preservaram o mesmo comportamento. Este resultado também foi reportado por Cunha (2011), Maia (2012), Kwon et al. (2012) e Maia et al. (2014). Na etapa de preparação da solução, ocorre uma reação

química entre o grupo (-OH) do ácido fórmico (H-COOH) e o íon Cl^- do CaCl_2 , promovendo a formação de cloreto de ácido (H-COCl) na solução, conforme explicado anteriormente por MEV (MCMURRY, 2011). Neste sentido, houve o aumento na intensidade de uma banda em 935 cm^{-1} , que pode estar relacionada com a deformação angular fora do plano do grupo O-H do ácido fórmico, gerado na etapa da troca do solvente pelo não-solvente, inerente a reação química entre o cloreto de ácido e a água (SILVERSTEIN, 2005).

4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados de DSC da PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT, adicionando 10% de CaCl_2 como aditivo, podem ser visualizadas na Figura 56.

Figura 56: Curvas DSC das membranas de PA6 pura e de seus nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de: (a) AST e (b) ACT, adicionando 10% de CaCl_2 .



De acordo com as curvas de análises térmicas ilustradas na Figura 56, pode-se perceber um comportamento semelhante no que diz respeito ao formato dos picos e suas posições. Verifica-se um pico endotérmico em aproximadamente 70 °C, atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g) característico da poliamida seca, à volatilização do ácido fórmico e da água que foram utilizados para a preparação das membranas, conforme citado anteriormente. Este resultado da adição da AST e ACT também foi verificado por Leite (2008), Maia (2008), Leite (2011), Maia (2012) e Maia et al. (2014).

Para todas as membranas analisadas, verifica-se 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. A introdução de argila favorece uma melhoria nas propriedades de barreira dos filmes obtidos, porém induz o surgimento da fase γ . Este efeito com a argila também pôde ser notado por Leite (2008), Maia (2008), Leite et al. (2009), Leite (2011), Leite et al. (2011) Maia (2012), Sabard et al. (2012) e Maia et al. (2014).

A Tabela 9 apresenta os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade (X_c) para a membrana de PA6 pura e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT, obtidos a partir das curvas de análises térmicas anteriormente apresentadas.

Analisando a Tabela 9, verificam-se variações no grau de cristalinidade dos nanocompósitos quando comparados com a PA6. Provavelmente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da PA6, como também visto nas curvas de análises térmicas na Figura 31 e 34 e na Tabela 3 e 4. Percebe-se ainda que as entalpias de fusão para as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos apresentaram uma tendência de diminuição nos seus valores em relação à membrana de PA6, diminuindo assim o grau de cristalinidade. Contudo, em geral, quando pequenas percentagens de argila são adicionadas em matrizes poliméricas, o grau de cristalinidade, X_c , do nanocompósito aumenta o que pode evidenciar um efeito nucleante da argila, conforme também reportado por Leite (2011) e Paz (2011). Este fato pode não ter ocorrido neste caso, provavelmente, devido à

presença do CaCl_2 na preparação das membranas. Além disso, é importante destacar que por DRX não foi observada esfoliação para todas as membranas, o que poderia contribuir para o efeito de nucleação da argila.

Tabela 9: Valores de T_m , ΔH_f e X_c para as composições das membranas de PA6 e de seus respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT, adicionando 10% de CaCl_2 .

Membranas	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
	$T_{m\gamma} / T_{m\alpha}$		
MPA6/ CaCl_2	207,6/219,1	41,9	22,3
MPA6/1% AST/ CaCl_2	206,9/219,2	41,8	22,5
MPA6/1% ACT/ CaCl_2	206,2/217,7	31,9	17,1
MPA6/3% AST/ CaCl_2	205,5/216,2	40,9	22,4
MPA6/3% ACT/ CaCl_2	206,9/219,1	32,8	18,0
MPA6/5% AST/ CaCl_2	206,2/218,4	43,1	24,1
MPA6/5% ACT/ CaCl_2	207,6/219,0	36,0	20,2

T_m = Temperatura do pico de fusão

ΔH_f = Entalpia de fusão

X_c = Grau de cristalinidade, $\Delta H_f / \Delta H_{f100} \times 100\%$

ΔH_{f100} = Entalpia de fusão da PA6 com 100% de cristalinidade, 188 J/g (KOHAN, 1995).

*As determinações do grau de cristalinidade, X_c , foram normalizadas em relação à PA6.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA6 pura e PA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT, adicionando 10% de CaCl_2 , estão apresentadas nas Figuras de 57 a 63. As imagens foram obtidas com um aumento na superfície de topo de 2000 vezes, enquanto que na seção transversal foram obtidas com um aumento de 400 vezes.

Figura 57: Fotomicrografias de MEV da MPA6 pura/ CaCl_2 : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.

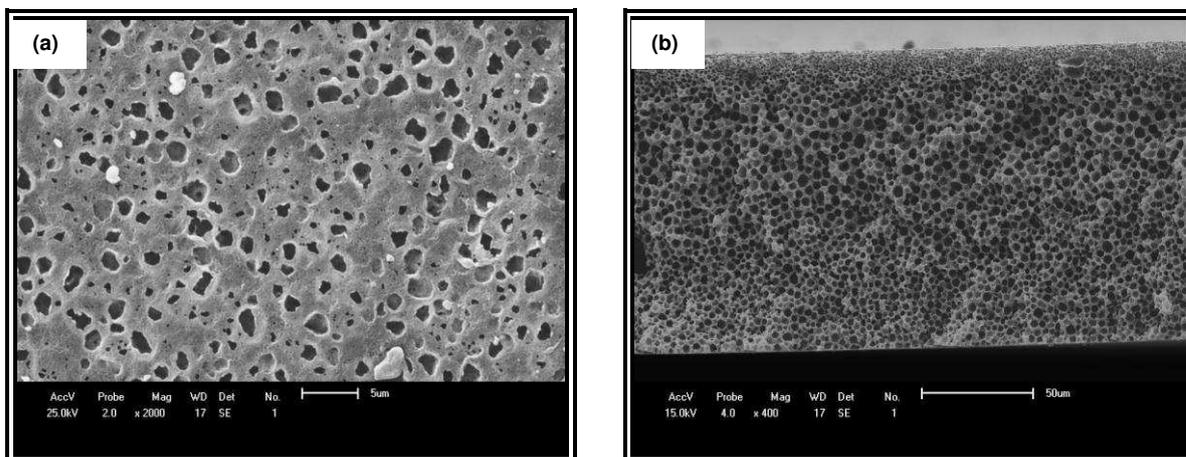


Figura 58: Fotomicrografias de MEV da MPA6/1% AST/ CaCl_2 : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.

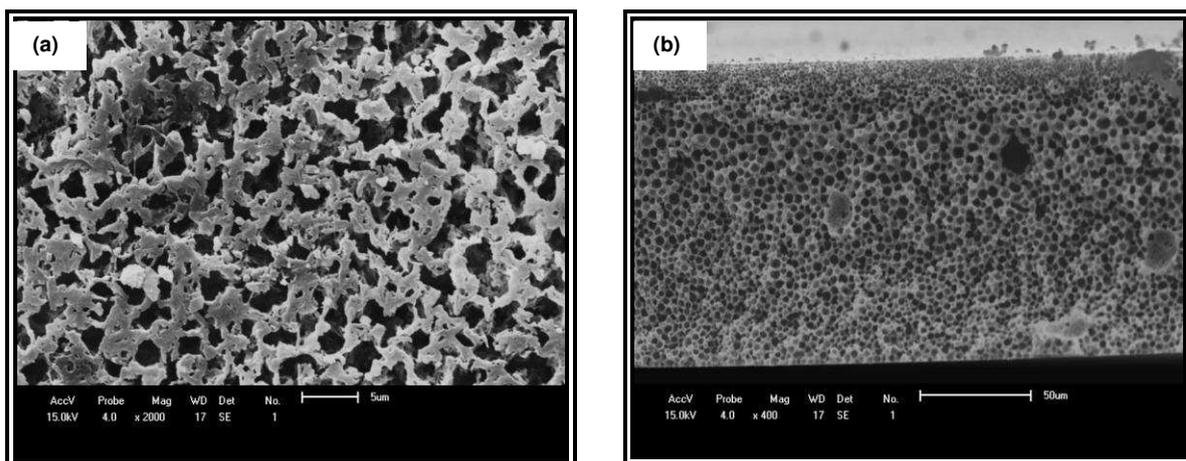


Figura 59: Fotomicrografias de MEV da MPA6/1% ACT/ CaCl_2 : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.

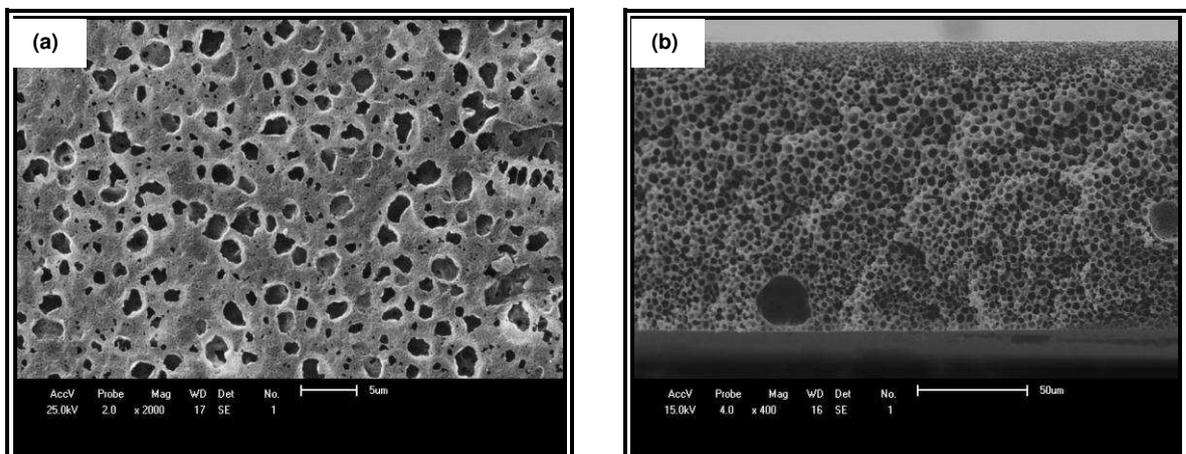


Figura 60: Fotomicrografias de MEV da MPA6/3% AST/CaCl₂: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.

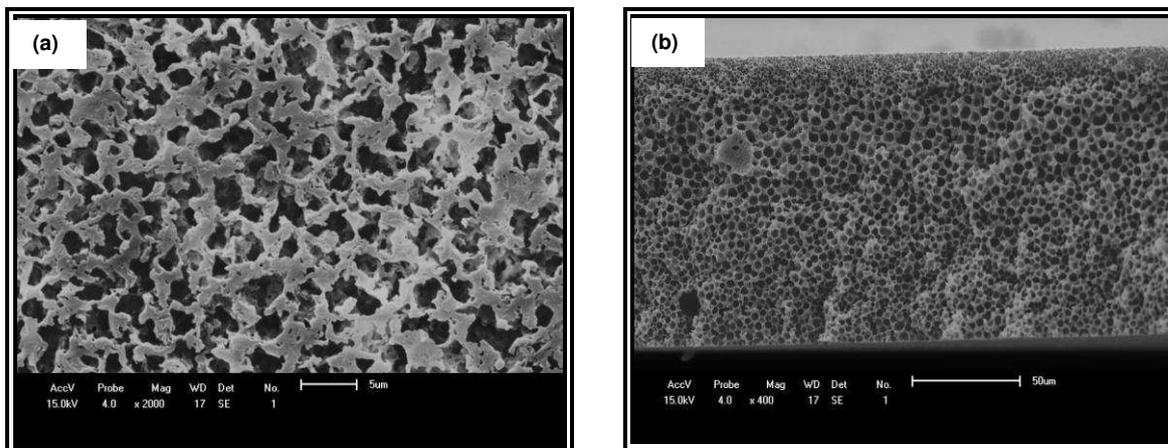


Figura 61: Fotomicrografias de MEV da MPA6/3% ACT/CaCl₂: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.

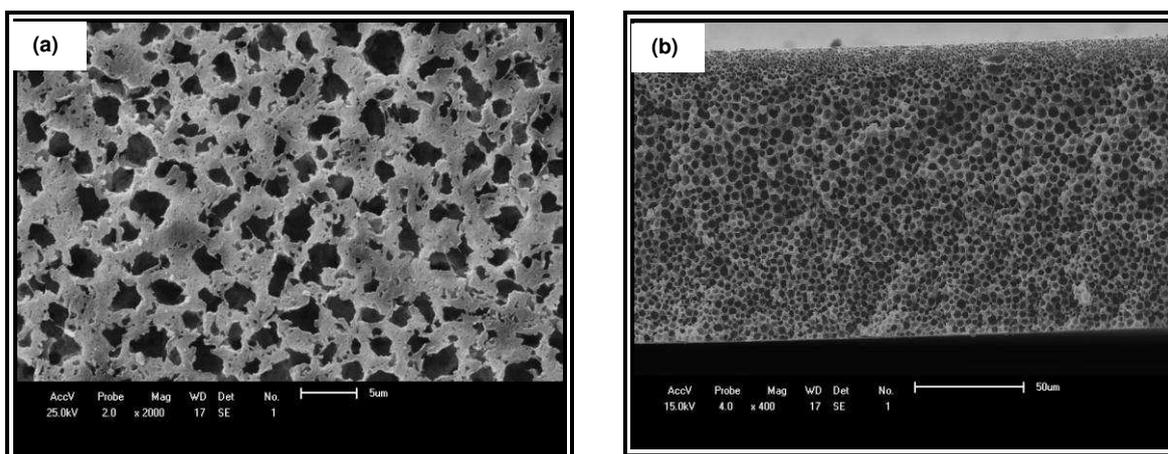


Figura 62: Fotomicrografias de MEV da MPA6/5% AST/CaCl₂: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.

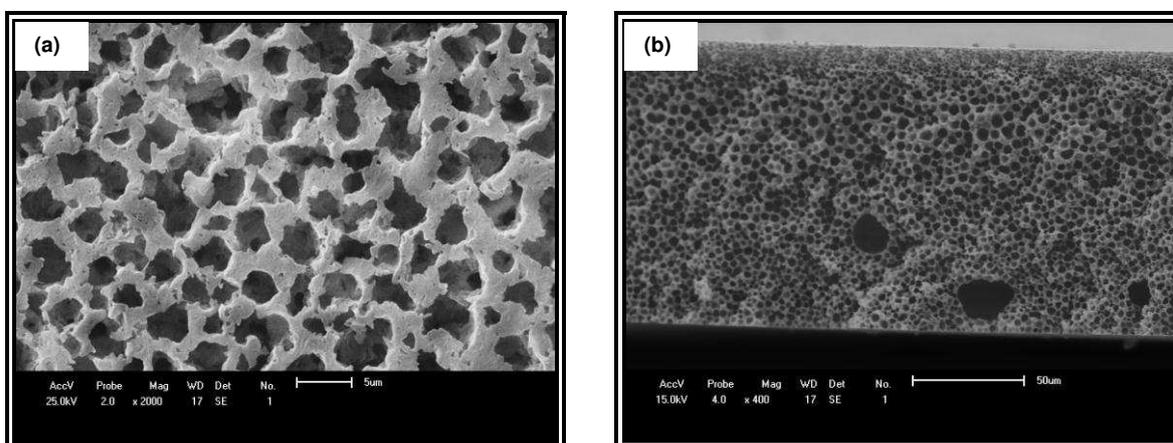
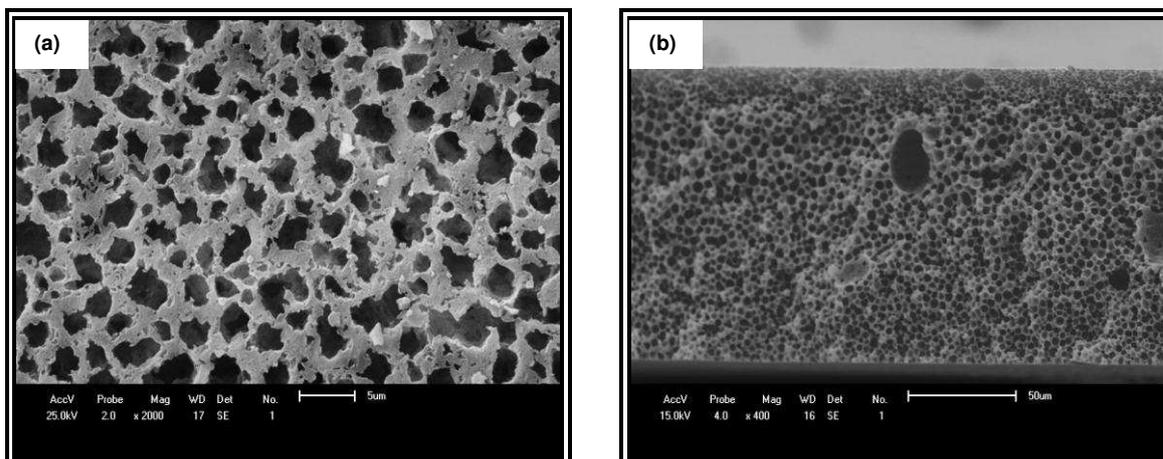


Figura 63: Fotomicrografias de MEV da MPA6/5% ACT/CaCl₂: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



A adição de 10% de CaCl₂ na membrana de PA6 pura, provocou um aumento na quantidade e distribuição uniforme dos poros existentes na superfície e seção transversal destas membranas se comparado com a membrana de PA6 pura sem o CaCl₂. Este comportamento ocorreu antes da precipitação, devido o caráter polar e hidrofílico do CaCl₂. O aumento de 0 s para 300 s no tempo de exposição da membrana, antes da precipitação, promoveu a formação de uma película com uma distribuição uniforme do CaCl₂ sobre a superfície da membrana. Além das interações físico-químicas existentes entre o CaCl₂ e o ácido fórmico. A troca do solvente pelo não-solvente acelera o poder de solubilização do CaCl₂ que estava sobre a membrana, promovendo sua solvatação no ácido fórmico e sua hidratação em água. Desta forma, os íons do CaCl₂ que estão precipitados na fase aquosa, acelera o processo de formação e distribuição uniforme dos poros na superfície da membrana, processo também notado por Bulte et al. (1994), Dantas (2012) e Don et al. (2012). Além disso, na preparação da solução, ocorreu a formação do cloreto de ácido, que na etapa da troca do solvente pelo não-solvente, reage rapidamente com a água. É importante destacar que a adição de CaCl₂ acelera o processo de precipitação da membrana de PA6 pura, levou em torno de 30 segundos para precipitar, ao invés de um tempo de 2 min que ocorreu para a obtenção da membrana sem aditivo.

A adição de 10% de CaCl₂ nas membranas de PA6 com 1, 3 e 5% de AST, uma maior absorção de vapor de água presente na atmosfera, aumentando o poder de hidratação envolvida no sistema. Além disso, na preparação da solução, ocorreu

a formação do cloreto de ácido. Nesta etapa, as membranas de PA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST, levaram em torno de 30 segundos para a sua formação completa, levando um tempo 3 vezes menor, se comparado com a obtenção das mesmas membranas sem o CaCl_2 . E esta precipitação mais acelerada, pode ter ocorrido em virtude da introdução do CaCl_2 . Ainda na etapa de difusão do solvente pelo não-solvente, a água absorvida pela CaCl_2 , favoreceu a formação dos poros nestas regiões em que a AST e o CaCl_2 estavam dispersos sobre a superfície da membrana. Nesta etapa, o cloreto de ácido reage com a água, contribuindo para a formação de uma estrutura com maior quantidade e de poros maiores na superfície de topo. Já as membranas de PA6 com 1, 3 e 5% de ACT com 10% de CaCl_2 , também levou um tempo 3 vezes menor, se comparado com a obtenção das membranas sem o CaCl_2 . Esta precipitação mais acelerada, resultou na formação de uma estrutura morfológica semelhante a da membrana de PA6 pura com CaCl_2 , provavelmente devido a redução da energia superficial da ACT. Este resultado também foi reportado por Kong et al. (2011), Don et al. (2012), Ma et al. (2012).

Para todas as seções transversais analisadas observou-se a formação de macrovazios. Porém, esses poros permaneceram internamente interconectados, o que pode ser atribuído à presença de um maior volume de gases aprisionados próximo à camada seletiva em virtude da concentração da PA6. Este resultado é coerente com o mencionado e explicado anteriormente para as membranas de poliamida6 sem o CaCl_2 . Comportamento semelhante também foi notado por Bulte et al. (1994).

De acordo com as fotomicrografias obtidas por MEV foram observadas a presença de algumas partículas na superfície de topo das membranas ilustradas nas Figuras de 57 a 63. Por meio de EDS, foi possível identificá-las (Apêndice A). Este resultado está coerente com o que foi mencionado anteriormente na preparação das membranas sem e com a presença de CaCl_2 de PA6 pura e das membranas de respectivos nanocompósitos com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.

A Tabela 10 ilustra as medidas de espessura obtidas da camada seletiva, da camada porosa e da camada seletiva + porosa das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT. Estas medições de espessura foram realizadas a partir das seções transversais das fotomicrografias obtidas por MEV, reportadas nas Figuras 57 a 63.

Tabela 10: Medidas de espessura da camada seletiva, da camada porosa e camada seletiva + porosa das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.

Membranas	Camada seletiva (μm)	Camada porosa (μm)	Seletiva+porosa (μm)
MPA6 pura/ CaCl_2	12,6	117,7	130,3
MPA6/1% AST/ CaCl_2	10,5	118,2	128,7
MPA6/1% ACT/ CaCl_2	11,7	114,7	126,4
MPA6/3% AST/ CaCl_2	14,8	113,9	128,7
MPA6/3% ACT/ CaCl_2	15,5	112,4	127,9
MPA6/5% AST/ CaCl_2	13,0	115,5	128,5
MPA6/5% ACT/ CaCl_2	16,6	110,5	127,1

Os valores apresentados na Tabela 10 indicam que praticamente não houve variação significativa na espessura das membranas, diferentemente do que ocorreu na obtenção das membranas sem o CaCl_2 . Este fato pode ter ocorrido devido à influência dos diversos fatores conforme citados anteriormente, aliadas à introdução do CaCl_2 ter contribuído ainda mais, para a diminuição na viscosidade da solução polimérica, para obtenção das membranas com um menor tempo de precipitação.

No Apêndice C, encontram-se as medições realizadas de diâmetros dos poros da superfície de topo de cada membrana separadamente, e estas medições foram analisadas através de Estatística Descritiva. As informações contidas na Tabela 9 podem ser visualizadas na Figura 55 para facilitar o entendimento dos dados obtidos. A Tabela 11 juntamente com a Figura 64, compreende tais valores: a média, desvio padrão, o mínimo, o primeiro quartil (Q1), a mediana, o terceiro quartil (Q3) e o máximo.

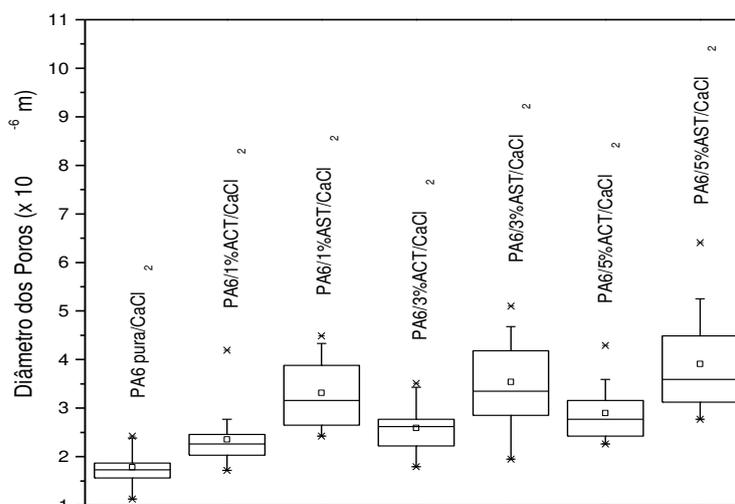
Analisando a Tabela 11 e Figura 64, verifica-se pelos diâmetros médios dos poros, que as membranas de PA6 pura apresentaram valor médio de 1,78 μm , com valor mínimo de 1,13 μm . As membranas de PA6 com 5% de AST se mostraram como sendo as de maior tamanho de poros, com valor máximo de 6,61 μm e valor médio de 3,91 μm . As membranas de PA6 com 5% de AST juntamente com as de PA6 com 3% AST apresentaram maior dispersão dos valores de tamanho dos poros. É importante ressaltar que ao separar os valores de diâmetro dos poros por membranas, podem surgir pontos discrepantes que não eram evidentes nos dados agregados, pois eles são identificados em relação à tendência central e variabilidade da membrana ao qual pertence. De maneira geral, foi possível constatar um

aumento crescente no tamanho do diâmetro dos poros das membranas com o teor de argila, seguindo a ordem de PA6 Pura, PA6 com ACT e PA6 com AST.

Tabela 11: Distribuição dos valores obtidos a partir das medidas realizadas de diâmetro dos poros das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.

Membranas	Média (μm)	Desvio padrão	Mínimo (μm)	Q1 (μm)	Mediana (μm)	Q3 (μm)	Máximo (μm)
MPA6 pura/ CaCl_2	1,78	0,36	1,13	1,57	1,76	1,90	2,42
MPA6/1%ACT/ CaCl_2	2,35	0,50	1,72	2,05	2,26	2,49	4,19
MPA6/3%ACT/ CaCl_2	2,59	0,48	1,79	2,23	2,63	2,80	3,51
MPA6/5%ACT/ CaCl_2	2,89	0,51	2,26	2,44	2,81	3,21	4,29
MPA6/1%AST/ CaCl_2	3,32	0,69	2,42	2,70	3,20	3,89	4,49
MPA6/3%AST/ CaCl_2	3,54	0,90	1,95	2,92	3,43	4,29	5,10
MPA6/5%AST/ CaCl_2	3,91	0,92	2,77	3,18	3,70	4,58	6,41

Figura 64: Distribuição dos valores dos diâmetros médio dos poros das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.



Os dados dos diâmetros dos poros foram tabulados e devidamente analisadas, através de uma técnica estatística de dados experimentais que envolve medidas quantitativas: a Análise de Variância - ANOVA, com um nível de significância de 95% e os resultados estão apresentados na Tabela 12. A análise de variância pode ser usada para testar hipóteses sobre os principais efeitos dos fatores que afetam o comportamento e para testar suas interações. É muito útil na seleção dos fatores, pois permite que fatores não significativos sejam eliminados,

resultando em um experimento mais forte nos fatores ativos ou significativos (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

Tabela 12: Análise de Variância (ANOVA) para os diâmetros dos poros das membranas com CaCl_2 de PA6 pura e com 1, 3 e 5% de em peso de AST e ACT.

Causas de variações	GL	Soma de quadrados	Quadrados médios	F_{calculado}	Valor-P	F_{crítico}
Tratamento	6	64,95	10,83	25,15	0,00*	2,10
Resíduo	133	57,24	0,43			
Total	139	122,12				

*Estatisticamente significativo com $\alpha = 5\%$ de probabilidade.

Para testar a Hipótese de Nulidade (H_0), utiliza-se o teste analisando e comparando as diferenças entre o valor de F ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$) e valor-P (se $\text{valor-P} < \alpha$), apresentados na Tabela da Análise de Variância (ANOVA). Portanto, se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$, a hipótese de nulidade H_0 é rejeitada, ou seja, existem evidências de diferenças significativas entre pelo menos um par de médias de tratamentos, ao nível α de significância escolhido. Caso contrário, não rejeita-se a hipótese de nulidade H_0 , ou seja, não há evidências de diferença significativa entre tratamentos, ao nível α de significância escolhido. Outra maneira de avaliar a significância da estatística F é utilizando o valor-P. Se o $\text{valor-P} < \alpha$, a hipótese de nulidade H_0 é rejeitada. De outro modo, não se rejeitamos a hipótese de nulidade H_0 , ou seja, não há evidências de diferenças significativas entre os tratamentos, ao nível α de significância escolhido (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). A Tabela 10 apresentam os resultados do teste F, tendo sido encontrados evidências de diferenças significativas, ao nível de 5% de probabilidade, entre as membranas, pois o valor de $F_{\text{calculado}} = 25,15 > F_{\text{crítico}} = 2,10$. A hipótese de nulidade H_0 , portanto, foi rejeitada, indicando pelo menos um contraste significativo entre as médias de tratamentos, com relação ao tamanho do diâmetro médio dos poros. O $\text{valor-P} < 0,05$, sendo assim necessário se fazer uma nova análise estatística com algum teste de comparação de médias ou contrastes para identificar os pontos de diferença. Para avaliar a magnitude destas diferenças, foi utilizado o teste de Tukey para comparações múltiplas, podendo ser visualizado na Tabela 13.

Tabela 13: Similaridade dos diâmetros médio dos poros das membranas com CaCl₂ de PA6 pura e com 1, 3 e 5% em peso de AST e ACT.

Membranas	Diâmetro médio dos poros (µm)	Similaridade dos poros
MPA6/5%AST/CaCl ₂	3,91	A
MPA6/3%AST/CaCl ₂	3,54	A
MPA6/1%AST/CaCl ₂	3,32	AB
MPA6/5%ACT/CaCl ₂	2,89	BC
MPA6/3%ACT/CaCl ₂	2,59	C
MPA6/1%ACT/CaCl ₂	2,35	CD
MPA6 pura/CaCl ₂	1,78	D

O teste de Tukey permite analisar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos, ou seja, não permite comparar grupos entre si. Como o teste de Tukey é, de certa forma, independente do teste F, é possível que, mesmo sendo significativo o valor de $F_{\text{calculado}}$, não se encontrem diferenças significativas entre contrastes de médias. O contraste obtido foi alto, devido à diferença dos diâmetros dos poros obtidos, então as médias diferem ao nível α de significância. Foi utilizado o método de letras para exemplificar o uso do teste, mas existem outras maneiras de representação como, por exemplo, o uso de tabelas ou barras. Inicialmente, as médias foram ordenadas de forma decrescente, para facilitar as comparações. Foi colocada uma letra do alfabeto na primeira média e, em seguida, comparada a diferença com a média seguinte. Se a diferença for superior ao nível de 5% significância, a diferença entre duas médias será considerada significativa. Sendo representada pela presença de letras diferentes. Temos que, médias de crescimento seguidas de letras iguais, não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). A partir da Tabela 13, foi possível verificar que as membranas de PA6 pura apenas tem similaridade em relação ao seu tamanho de poros com as membranas de PA6 com 1% de ACT, e que as membranas de PA6 com AST não apresentaram diferenças dos diâmetros de seus poros, entre os percentuais de 1, 3 e 5%. Já as membranas de PA6 com ACT tiveram comportamento semelhante às membranas de PA6 com AST, mantendo a similaridade de seus poros, independente do percentual de argila presente nas membranas de nanocompósitos poliméricos.

4.4.5 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

Nas Figuras 65 a 71 estão apresentadas as curvas de volume de intrusão e logarítmica diferencial em função do diâmetro dos 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.

Figura 65: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6 pura/ CaCl_2 .

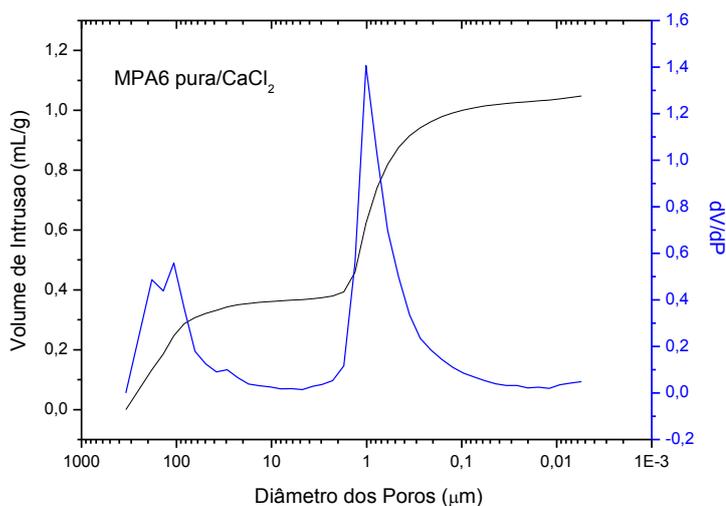


Figura 66: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/1% AST/ CaCl_2 .

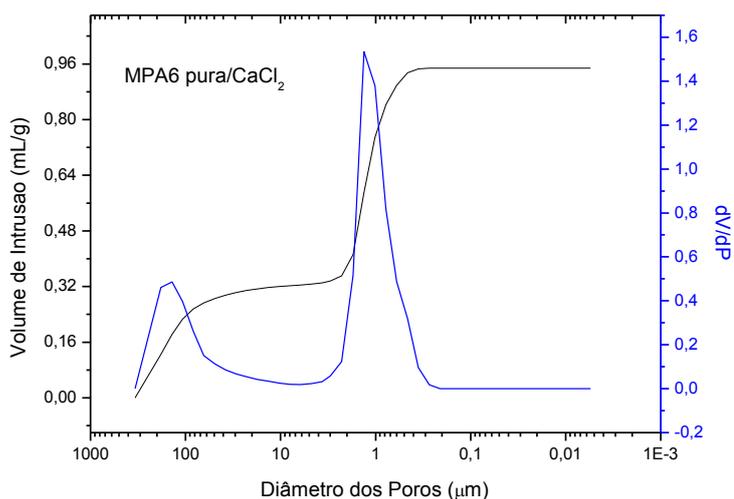


Figura 67: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/1% ACT/CaCl₂.

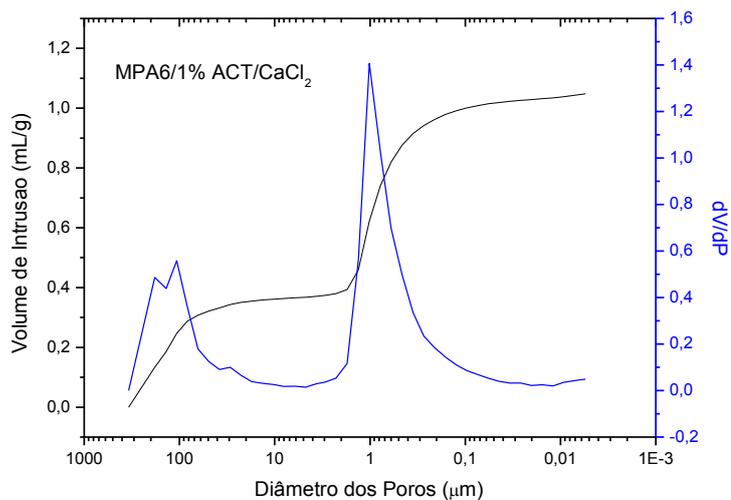


Figura 68: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/3% AST/CaCl₂.

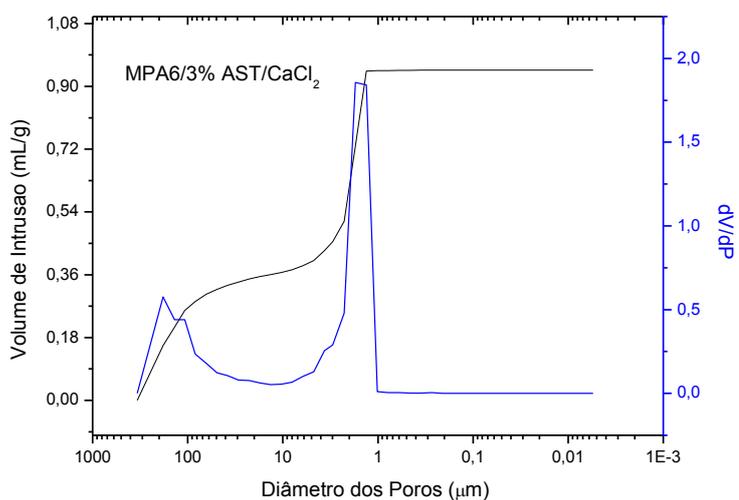


Figura 69: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/3% ACT/CaCl₂.

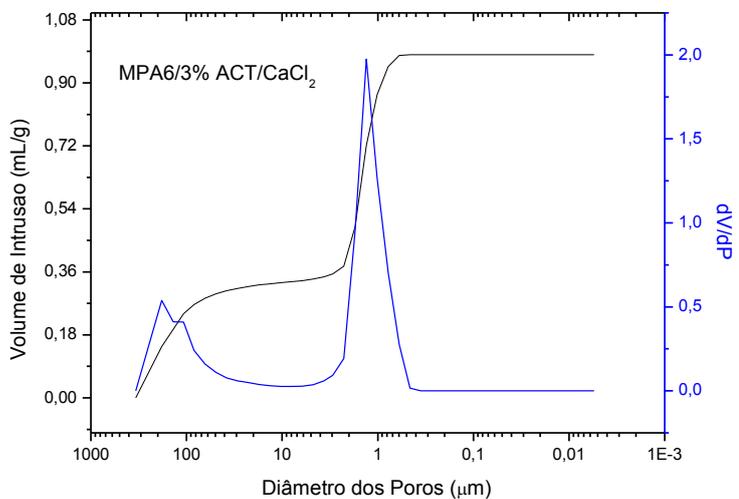


Figura 70: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/5% AST/CaCl₂.

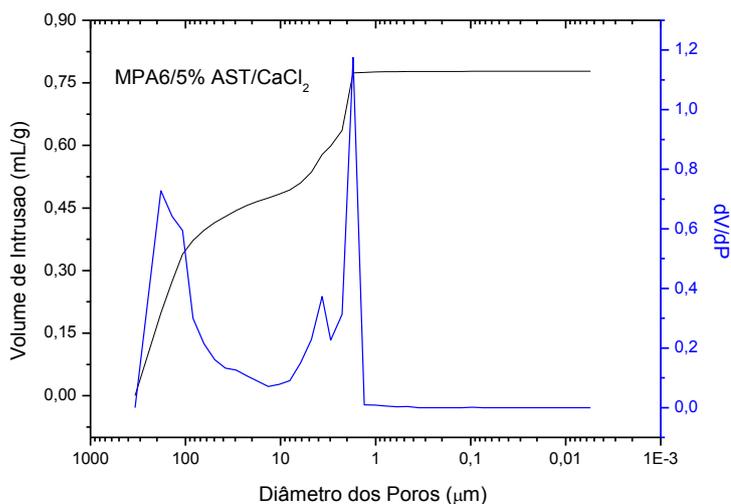
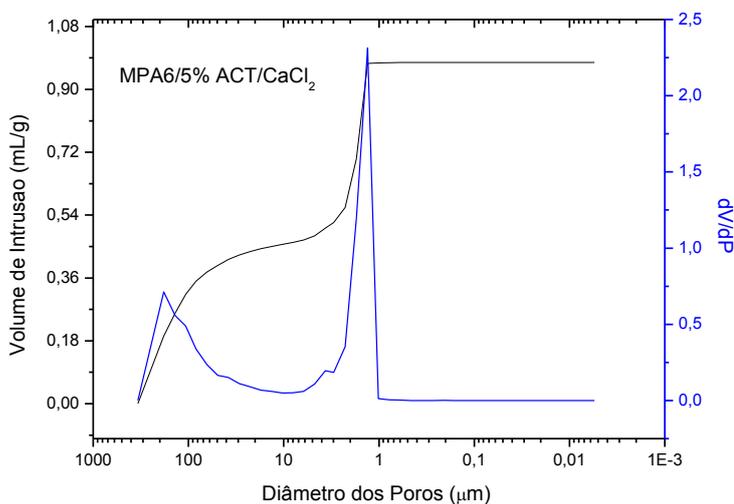


Figura 71: Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por PIM da MPA6/5% ACT/CaCl₂.



Analisando as Figuras de 65 a 71, observou-se um comportamento semelhante das curvas para todas as membranas. O pico situado à esquerda, abrange uma gama de diâmetros com valor médio de aproximadamente 180 μm, corroborando o explicado por PIM das membranas sem aditivo.

A partir das Figuras de 65 a 71, também foi possível visualizar uma região da curva, onde se encontra um pico mais a direita que é referente à intrusão de mercúrio nos poros da camada seletiva da membrana. Foi possível detectar que para todas as membranas obtidas a partir dos nanocompósitos, pôde-se verificar que a presença da argila e do CaCl₂ teve influência no aumento do tamanho dos poros, tomando como referência a membrana de PA6 pura. Além disso, este

aumento foi diretamente proporcional ao aumento no percentual de argila, e as AST apresentaram diâmetro dos poros um pouco maiores se comparado com as ACT, corroborando os resultados de obtidos pelas imagens por MEV. Os valores obtidos por PIM (Tabela 14) se apresentaram um pouco diferentes aos estimados por MEV, pois os valores obtidos por MEV, diz respeito a 20 medições diretas dos diâmetros médios dos poros realizadas nas imagens da superfície de topo das membranas, enquanto que os valores obtidos por PIM são inerentes ao diâmetro médio dos poros de toda a camada seletiva, compreendendo a estimativa de uma maior quantidade de poros, ratificando o que foi explicado por PIM das membranas sem CaCl_2 .

Tabela 14: Médias dos diâmetros dos poros inerentes à camada seletiva da membrana com CaCl_2 de PA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% de em peso de AST e ACT.

Membranas	Diâmetro médio dos poros da camada seletiva (μm)
MPA6 pura/ CaCl_2	1,2
MPA6/1% AST/ CaCl_2	1,7
MPA6/1% ACT/ CaCl_2	1,3
MPA6/3% AST/ CaCl_2	2,0
MPA6/3% ACT/ CaCl_2	1,5
MPA6/5% AST/ CaCl_2	2,7
MPA6/5% ACT/ CaCl_2	1,8

4.4.6 Ângulo de Contato

Todas as membranas foram avaliadas com uma gota cativa de água destilada e também com óleo sintético, podendo ser observadas na Tabela 15.

Analisando a Tabela 15, verificou-se que a MPA6 pura apresentou um maior ângulo de contato em comparação com as membranas de nanocompósitos. Ainda, foi possível detectar que a presença da argila e do CaCl_2 influenciou na diminuição do ângulo de contato. E esta diminuição, foi diretamente proporcional ao aumento no percentual de argila, e as AST apresentaram ângulos de contato menores do que as ACT. Além disso, verificou-se que as membrana obtida de PA 6 pura e a partir dos nanocompósitos apresentaram maiores ângulos de contato para a água quando comparados com os ângulos obtidos com o óleo, corroborando o que foi explicado anteriormente por MEV e PIM para as membranas sem CaCl_2 .

Tabela 15: Ângulo de contato para água destilada e óleo sintético da membrana com CaCl_2 de PA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% de em peso de AST e ACT.

Membranas	Ângulo de contato (°)	
	Água destilada	Óleo sintético
MPA6 pura/ CaCl_2	44,37	27,68
MPA6/1% AST/ CaCl_2	37,72	19,32
MPA6/1% ACT/ CaCl_2	41,87	23,76
MPA6/3% AST/ CaCl_2	34,65	16,54
MPA6/3% ACT/ CaCl_2	38,81	20,26
MPA6/5% AST/ CaCl_2	32,43	13,52
MPA6/5% ACT/ CaCl_2	35,38	18,70

4.4.7 Medidas de Fluxo

Os testes de medida de fluxo mássico (J) de água foram realizados seguindo uma ordem crescente de pressão, onde cada membrana foi testada na pressão de 1,0 bar, seguido de 2,0 bar. As Figuras de 72 e 73 apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada para todas as membranas de PA6 pura e PA6 com 1, 3, 5% em peso de AST e ACT, nas pressões de 1,0 e 2,0 bar.

Figura 72: Curvas de fluxo de água para a membrana com CaCl_2 de PA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% em peso de AST, nas pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.

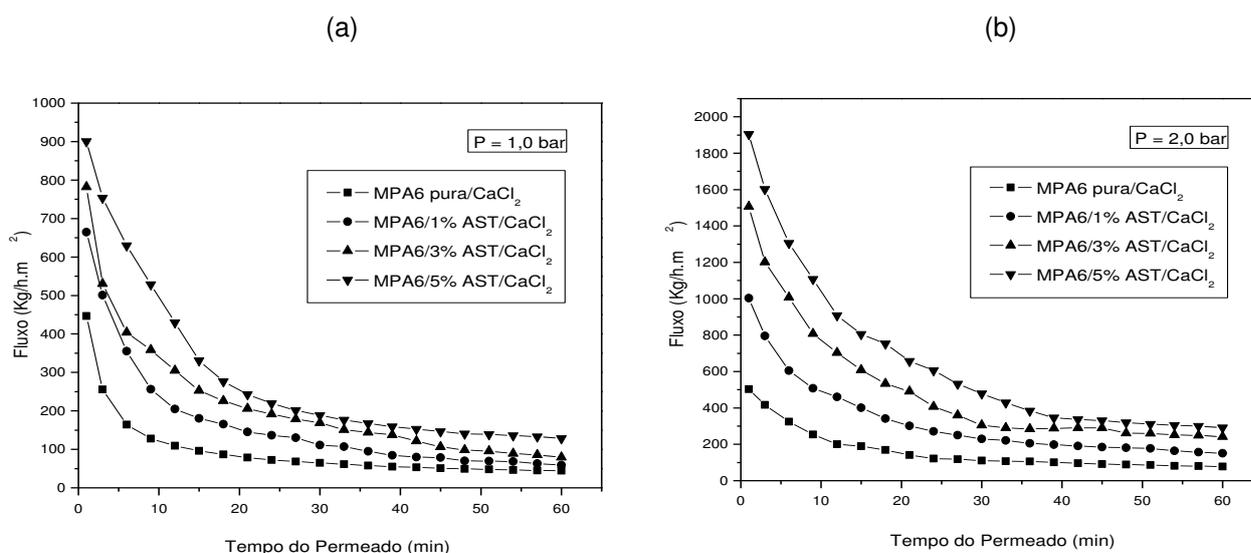
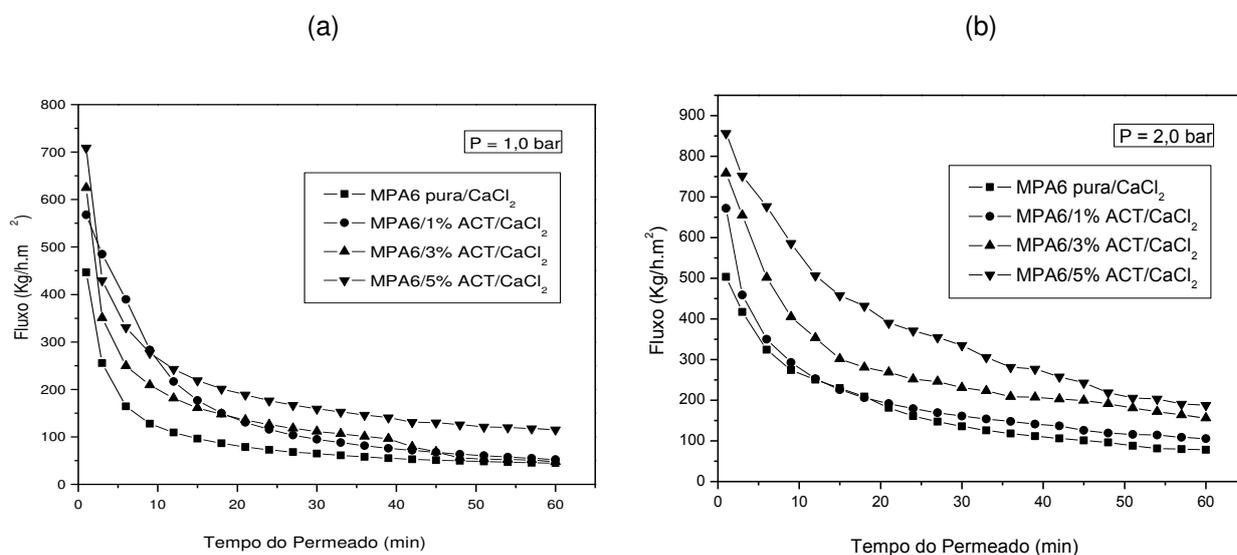


Figura 73: Curvas de fluxo de água para a membrana com CaCl_2 de PA6 pura e das MPA6 com 1, 3 e 5% em peso de ACT, nas pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.



As medidas de fluxo permeado com água destilada para todas as membranas apresentaram inicialmente uma diminuição e, logo em seguida, a aproximadamente 40 min ocorreu uma estabilidade deste, possivelmente devido a uma compactação mecânica promovida pela pressão aplicada ou a um possível inchamento ocorrido nas membranas, pois quando a membrana entra em contato com a água, provoca uma diminuição gradativa dos poros, diminuindo assim a sua permeabilidade. Este processo utiliza o gradiente de pressão como força motriz, sendo o fluxo permeado diretamente proporcional ao mesmo. Quando se trata de um solvente puro e sem interação com o material da membrana, o fluxo permeado, para uma dada pressão de operação, deve ser constante com o tempo, pois sua independência é uma clara indicação da estabilidade mecânica da membrana, da pureza do solvente e de sua baixa interação com o material da membrana. Quando ocorre um decréscimo de fluxo do solvente puro com o tempo, este se deve ao adensamento da microestrutura da membrana, fenômeno conhecido como compactação, o qual é função do valor da pressão aplicada e das características estruturais destas membranas. O inchamento está intrinsecamente relacionado com o tipo de material que foi obtido nestas membranas. Neste caso, foi a PA6 que apresenta características hidrofílicas, facilitando a absorção de água, reduzindo o tamanho dos poros existente na superfície destas membranas, além de contribuir diretamente

com a redução do fluxo do permeado obtido. Este resultado também foi notado por Bulte et al. (1994). Comportamento semelhante sem a adição do CaCl_2 também foi reportado por Leite (2008), Maia (2008), Kojuch (2010), Medeiros et al. (2013), Bezerra (2012), Kojuch (2013) e Leite et al. (2013).

Analisando as Figuras 72 e 73, pode-se verificar que a MPA6 pura/ CaCl_2 apresentou um fluxo mais baixo com água destilada tomando como referência as membranas obtidas a partir de nanocompósitos com CaCl_2 nas pressões de 1,0 e 2,0 bar, pela existência de uma estrutura morfológica superficial com os diâmetros dos poros menores, dificultando a passagem de água e reduzindo sua permeabilidade. Além disso, este fato pode estar relacionado a uma baixa interconectividade entre os poros da sua superfície ou a um inchamento ocorrido, devido às características intrínsecas da PA6. Já as MPA6/ACT/ CaCl_2 , apresentaram um fluxo menor com água se comparado com as MPA6/AST/ CaCl_2 , independente da pressão utilizada, provavelmente devido à uma interação química mais forte da ACT com a matriz polimérica, contribuindo com a formação de menores diâmetros médios dos poros. Esses resultados foram confirmados por MEV e PIM.

4.4.8 Caracterização das Emulsões Oleosas por Microscopia Óptica (MO)

As fotomicrografias obtidas por MO do efluente sintético com uma escala fixa de 20 μm , inerente as emulsões oleosas nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm, com velocidade de agitação de 15.000 rpm e tempos de agitação de 30 minutos e 1 hora, estão ilustradas nas Figuras de 74 a 76.

Emulsões são dispersões coloidais formadas por uma fase dividida designada de interna, dispersa ou descontínua, e por uma fase que rodeia as gotículas, designada externa, dispersante ou contínua. O óleo contido nas emulsões de óleo em água tem a tendência de assumir a forma que produza menor área superficial exposta, sendo esta a forma de uma esfera. Quando óleo estiver em contato com a água, no qual é insolúvel e imiscível, a força que faz com que cada um deles resista à fragmentação em partículas menores é chamada de tensão superficial (KHAN, et al., 2006).

As imagens por MO Figuras de 74 a 76, ilustram que a estabilidade para todas as emulsões se mantiveram constantes ao longo do tempo, devido o número e

o tamanho das gotículas da fase interna não produziram modificações termodinâmica no valor energético do sistema e nem na sua área superficial. O tamanho das gotículas não foi influenciado pelo tempo de agitação, devido à pequena diferença de 30 minutos, entre os tempos de agitação. Além disso, a velocidade de agitação de 15.000 rpm foi constante, não provocando alteração significativas no tamanho das partículas das emulsões de óleo em água nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm. Também foi possível perceber nas regiões mais internas gotículas muito pequenas e distorcidas, não podendo ser visualizadas de forma nítida, devido à reflexão da luz na superfície mais externa das maiores gotículas de óleo presentes nas emulsões. Este resultado também foi reportado por Schulz (2005), Khan et al. (2006), Geerker et al. (2008), Schmidts et al. (2009) e Delcolle (2010).

Figura 74: MO com a distribuição dos diâmetros médios das emulsões oleosas na concentração de 50 ppm, velocidade de 15.000 rpm de agitação e nos tempos de: (a) 30 minutos e (b) 1 hora.

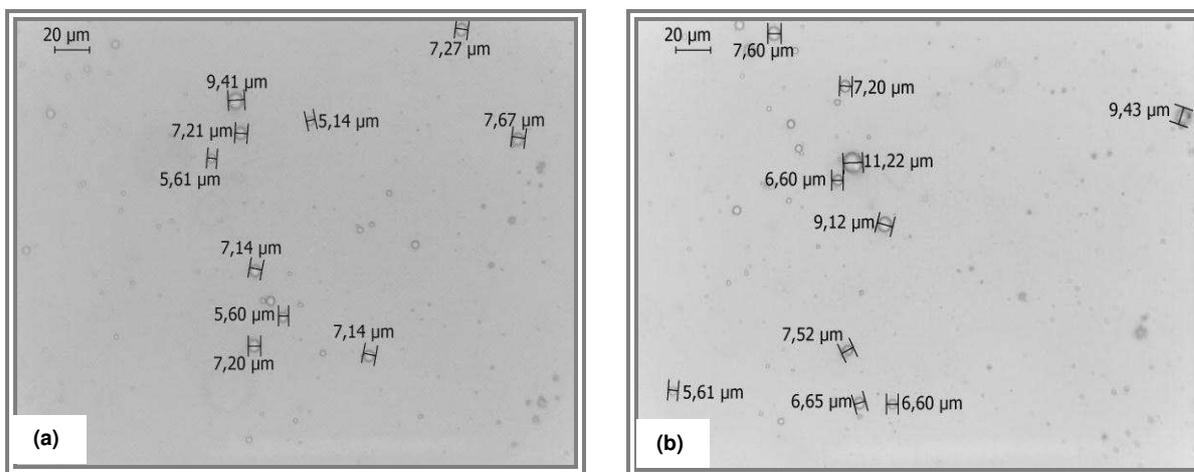


Figura 75: MO com a distribuição dos diâmetros médios das emulsões oleosas na concentração de 100 ppm, velocidade de 15.000 rpm de agitação e nos tempos de: (a) 30 minutos e (b) 1 hora.

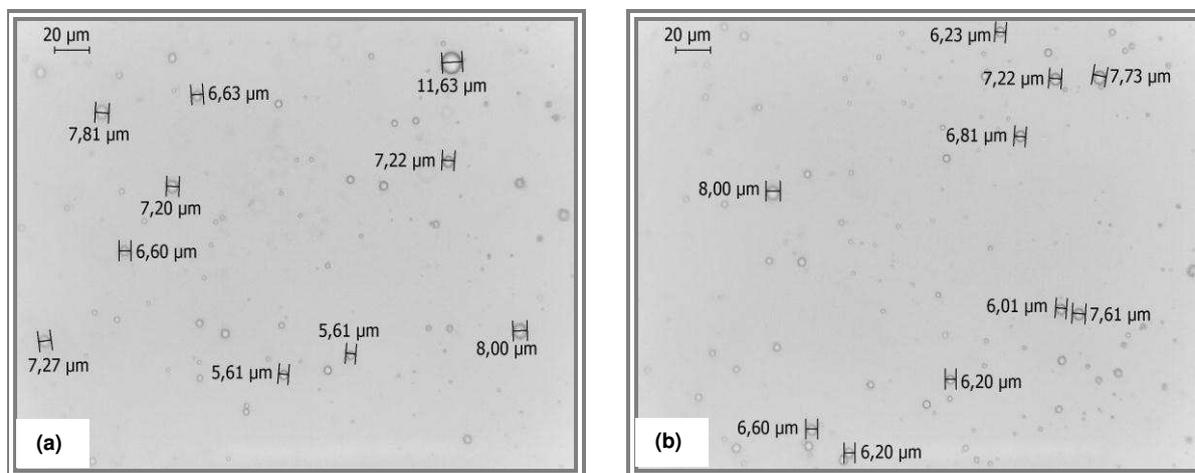
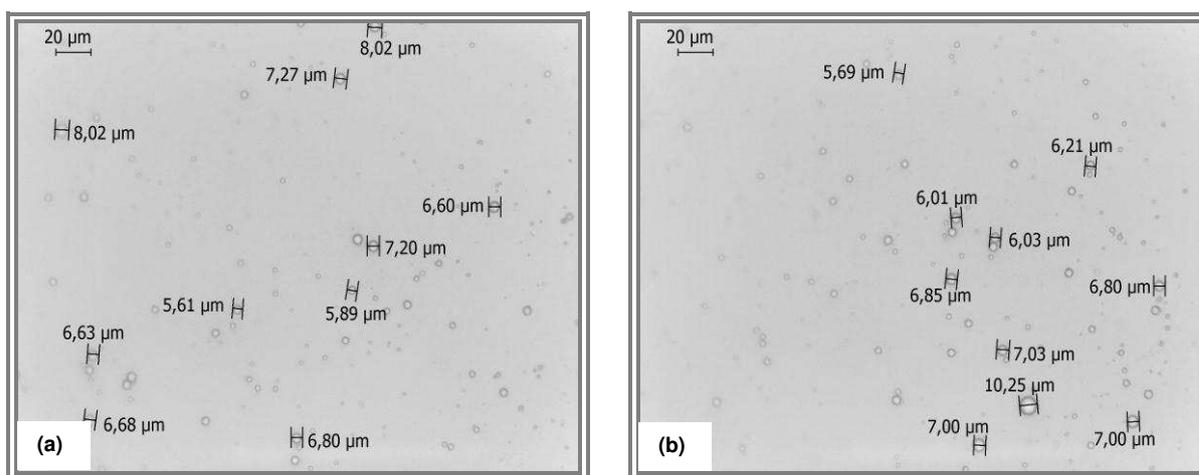


Figura 76: MO com a distribuição dos diâmetros das emulsões oleosas na concentração de 200 ppm, velocidade de 15.000 rpm de agitação e nos tempos de: (a) 30 minutos e (b) 1 hora.



Nas fotomicrografias obtidas por MO, encontram-se as 10 medições realizadas de diâmetros das gotículas na superfície mais externa, inerente às emulsões oleosas do efluente sintético. Essas medições foram analisadas através de Estatística Descritiva, conforme descrita anteriormente por MEV nas medições realizadas de diâmetros dos poros. As informações contidas na Tabela 16 podem ser visualizadas na Figura 77 para facilitar o entendimento dos dados obtidos.

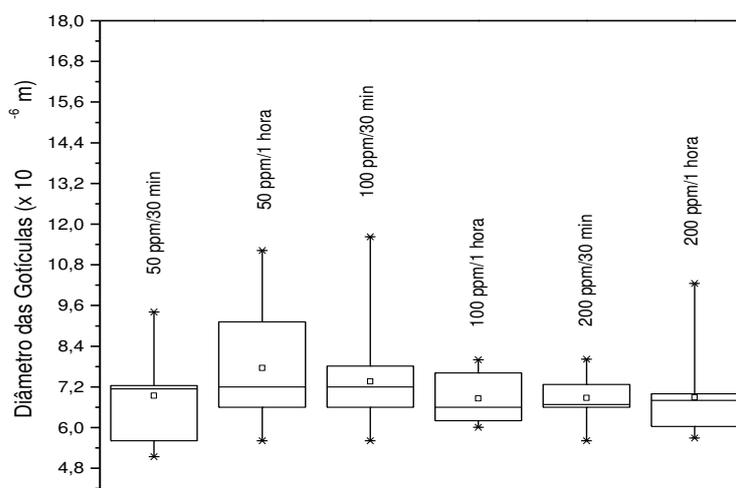
A Tabela 16 juntamente com a Figura 77, revela vários aspectos dos dados estatísticos obtidos pelos diâmetros das gotículas, discriminando, tais valores: a

média, desvio padrão, o mínimo, o primeiro quartil (Q1), a mediana, o terceiro quartil (Q3) e o máximo.

Tabela 16: Diâmetro das gotículas de óleo nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm presentes nas emulsões, com velocidade de agitação de 15.000 rpm e tempos de agitação de 30 minutos e 1 hora.

Emulsões oleosas	Média (μm)	Desvio padrão	Mínimo (μm)	Q1 (μm)	Mediana (μm)	Q3 (μm)	Máximo (μm)
50 ppm/30 min	6,94	1,24	5,14	5,61	7,17	7,35	9,41
50 ppm/1 hora	7,76	1,68	5,61	6,60	7,36	9,20	11,22
100 ppm/30 min	7,36	1,70	5,61	6,35	7,21	7,86	11,63
100 ppm/1 hora	6,86	0,73	6,01	6,20	7,71	7,64	8,00
200 ppm/30 min	6,87	0,79	5,61	6,42	6,74	7,46	8,02
200 ppm/1 hora	6,88	1,28	5,69	6,03	6,83	7,01	10,25

Figura 77: Diâmetro das gotículas de óleo nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm presentes nas emulsões, com velocidade de agitação de 15.000 rpm e tempos de agitação de 30 minutos e 1 hora.



Analisando a Tabela 16 e Figura 77, pode-se verificar pelos diâmetros médio das gotículas, que as emulsões oleosas com 50 ppm/30min apresentaram valor médio de 6,94 μm, com valor mínimo de 5,14 μm. As emulsões com 50 ppm/1 hora se mostraram como sendo as de maior tamanho de gotículas, com valor máximo de 11,22 μm e valor médio de 7,76 μm. As emulsões com 100 ppm/30 min juntamente com as de 50 ppm/1 hora apresentaram maior dispersão dos valores de tamanho das gotículas. É importante ressaltar que ao separar os valores de diâmetro das gotículas por emulsões, podem surgir pontos discrepantes que não eram evidentes

nos dados agregados, pois eles são identificados em relação à tendência central e variabilidade da emulsão ao qual pertence. De maneira geral, independente do tempo de agitação, foi possível constatar que não houve grandes diferenças entre as emulsões, no que diz respeito aos valores da média, máximo e o mínimo, inerentes ao tamanho do diâmetro das gotículas. Além disso, o menor tempo de 30 minutos de agitação, foi suficiente para obter um tamanho de diâmetro de gotículas médio de 6,87 μm , estando relacionado com a concentração de 200 ppm. Em contrapartida, o maior tamanho de diâmetro médio de poros das membranas obtidas pelas imagens obtidas por MEV e por PIM foram de 3,91 e 2,7 μm , respectivamente. Estes valores correspondem a aproximadamente 57% (MEV) e 40% (PIM) do menor tamanho do diâmetro médio das gotículas (6,87 μm) e dessa forma, as membranas obtidas provavelmente atuarão como uma barreira para retenção e separação do óleo, independente da concentração utilizada.

Os dados dos diâmetros das gotículas foram tabulados e devidamente analisados, através da Análise de Variância - ANOVA, com um nível de significância de 95%, conforme descrita anteriormente por MEV nas medições realizadas de diâmetros dos poros. Estes resultados podem ser observados na Tabela 17.

Tabela 17: Análise de Variância para os diâmetros das emulsões nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm, com velocidade de agitação de 15.000 rpm e tempos de agitação de 30 minutos e 1 hora.

Causas de variações	GL	Soma de quadrados	Quadrados médios	F_{calculado}	Valor-P	F_{crítico}
Tratamento	5	6,76	1,35	0,81	0,55*	2,42
Resíduo	54	90,64	1,68			
Total	59	94,40				

*Estatisticamente significativo com $\alpha = 5\%$ de probabilidade.

Para testar a Hipótese de Nulidade (H_0), utilizou-se o teste comparando as diferenças entre o valor de F ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$) e valor-P (se $\text{valor-P} < \alpha$), apresentados na Tabela 17, conforme descrito anteriormente por MEV nas medições realizadas de diâmetros dos poros. De acordo com a Tabela 17, foi realizado o teste F, não encontrando evidências de diferenças significativas, ao nível de 5% de probabilidade, entre as variações de tempo das emulsões oleosas, pois o valor de $F_{\text{calculado}} = 0,81 < F_{\text{crítico}} = 2,42$ e com o $\text{valor-P} > 0,05$. Neste sentido, não rejeitamos a

hipótese de nulidade H_0 , ou seja, não há evidências de diferença significativa entre os parâmetros (concentração e tempo) na produção das emulsões, com relação ao tamanho do diâmetro médio das gotículas, ao nível α de significância escolhido. Portanto, baseado na análise estatística, optou-se pela a escolha do menor tempo de agitação (30 minutos) para a preparação das emulsões oleosas.

4.4.9 Testes de Separação das Emulsões Oleosas em Escala de Bancada

As medidas de fluxo das emulsões de óleo em água foram preparadas com velocidade de agitação constante de 15.000 rpm e um tempo de agitação de 30 minutos, conforme visto anteriormente pelas imagens por MO e baseado na análise estatística realizada. Estas emulsões foram submetidas ao teste de separação seguindo uma ordem crescente de concentração, onde todas as membranas foram testadas inicialmente com a menor concentração (50 ppm), seguindo das maiores concentrações (100 e 200 ppm). Após o término do teste na menor concentração da emulsão, foi realizada a limpeza das membranas com água destilada e, posteriormente, as mesmas foram submetidas às emulsões de maiores concentrações. As medidas de fluxo mássico quando da separação da emulsão de óleo em água (J) das membranas foram plotadas em referência ao fluxo mássico de água destilada (J_0), ou seja, J/J_0 . A influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) das membranas podem ser observadas nas Figuras de 78 a 84.

Figura 78: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6 pura/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.

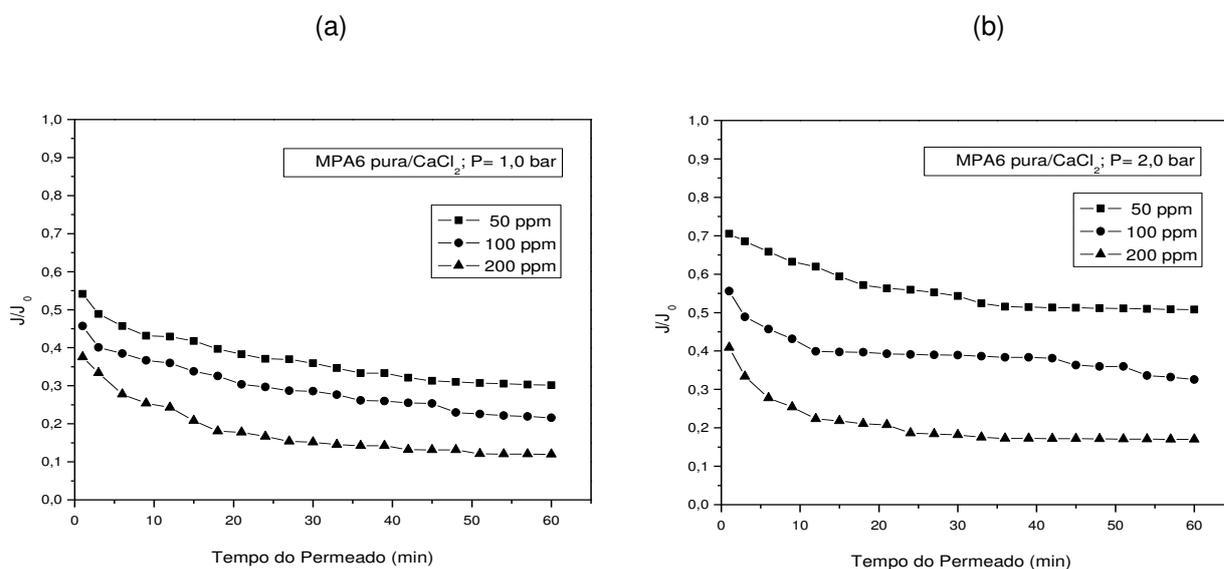


Figura 79: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/1% AST/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.

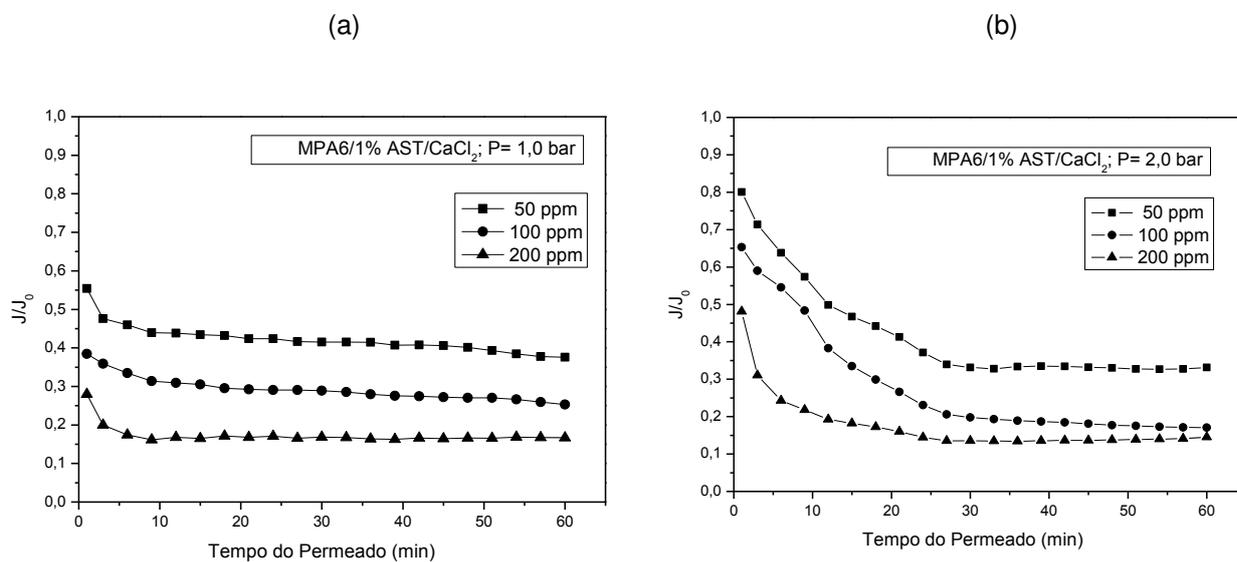


Figura 80: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/1% ACT/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.

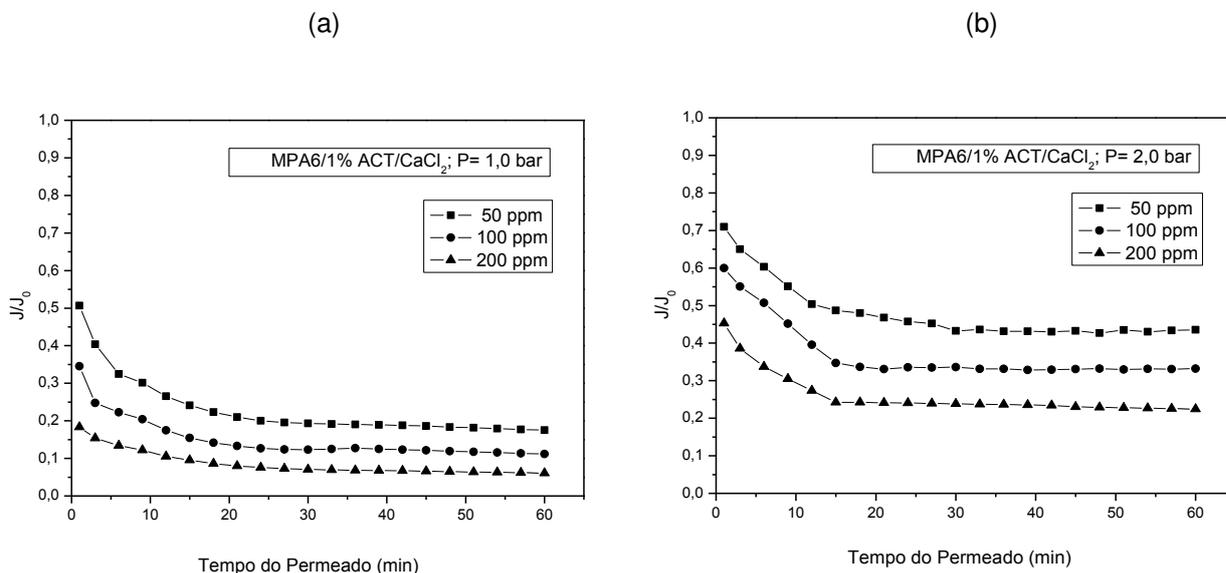


Figura 81: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/3% AST/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.

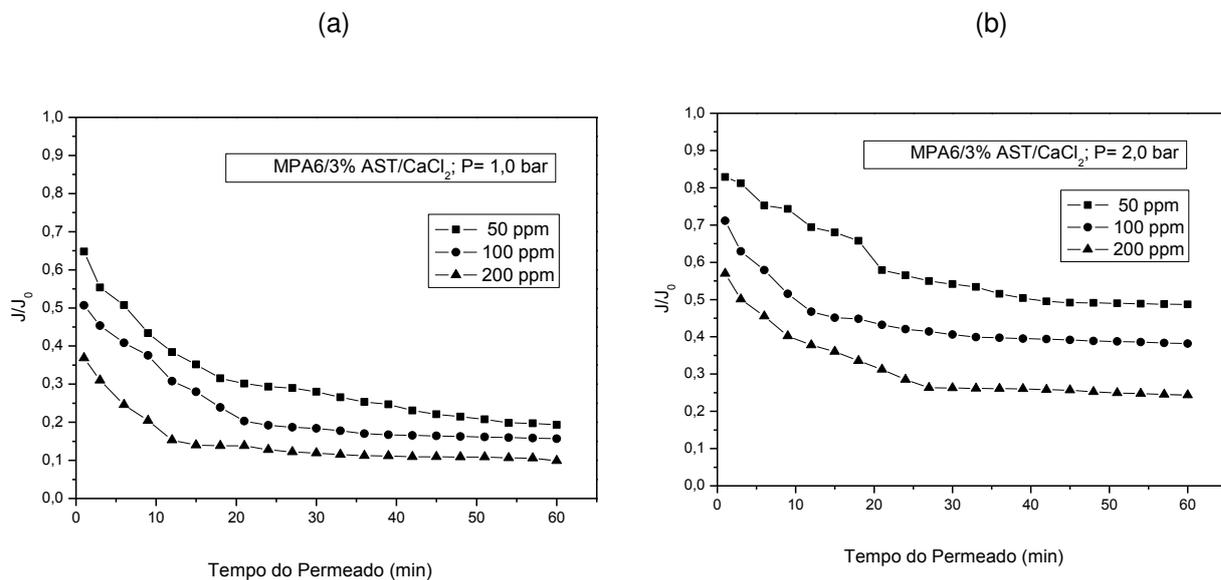


Figura 82: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/3% ACT/CaCl₂, nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.

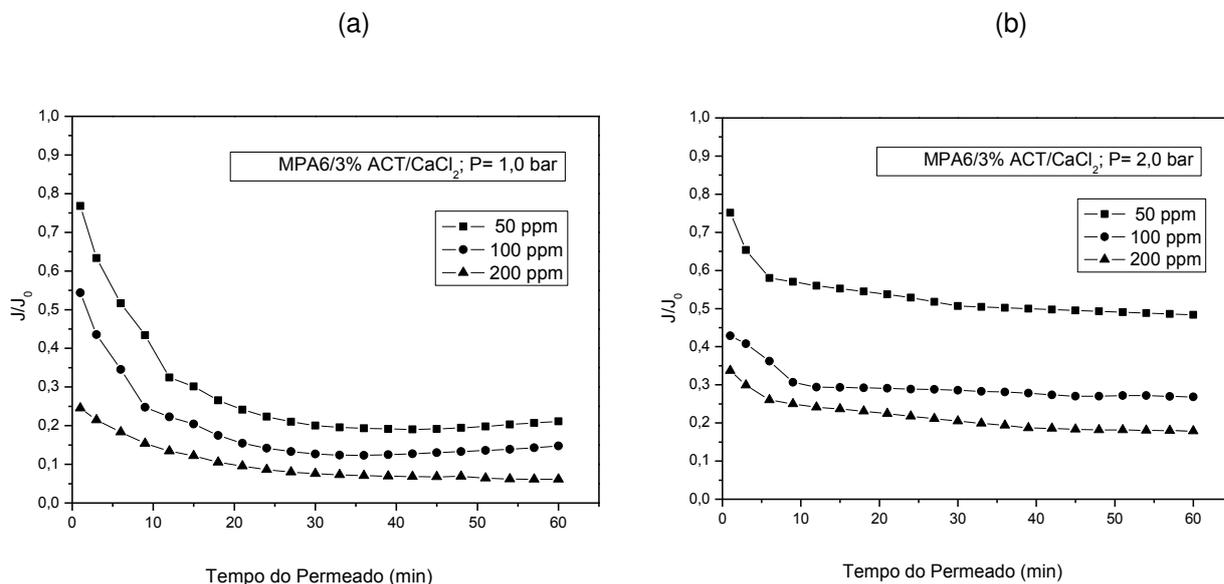


Figura 83: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/5% AST/CaCl₂, nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.

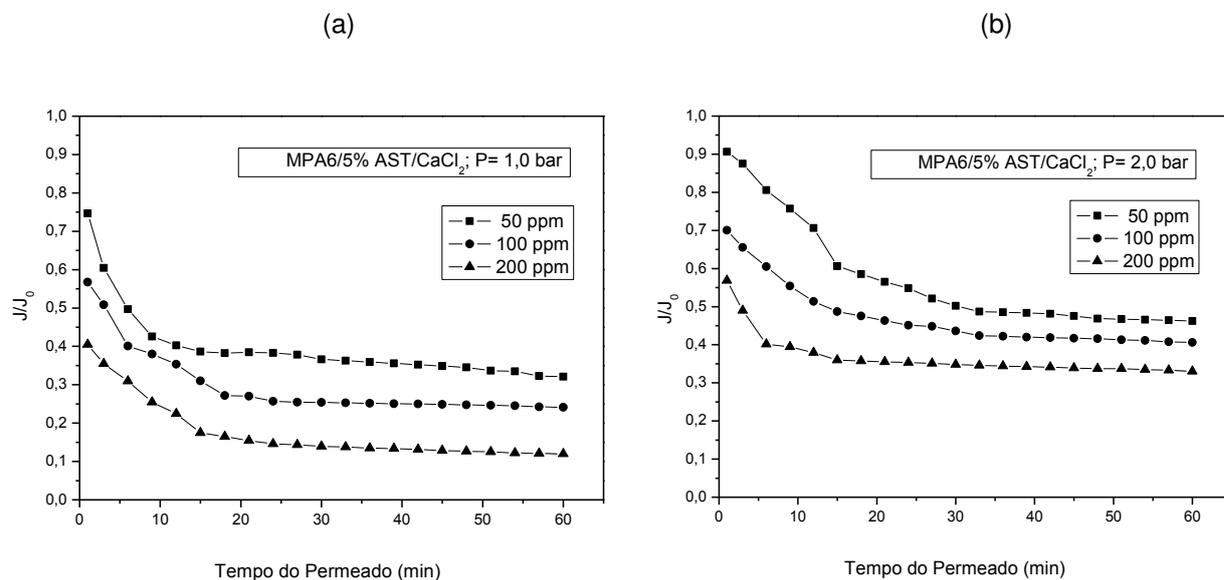
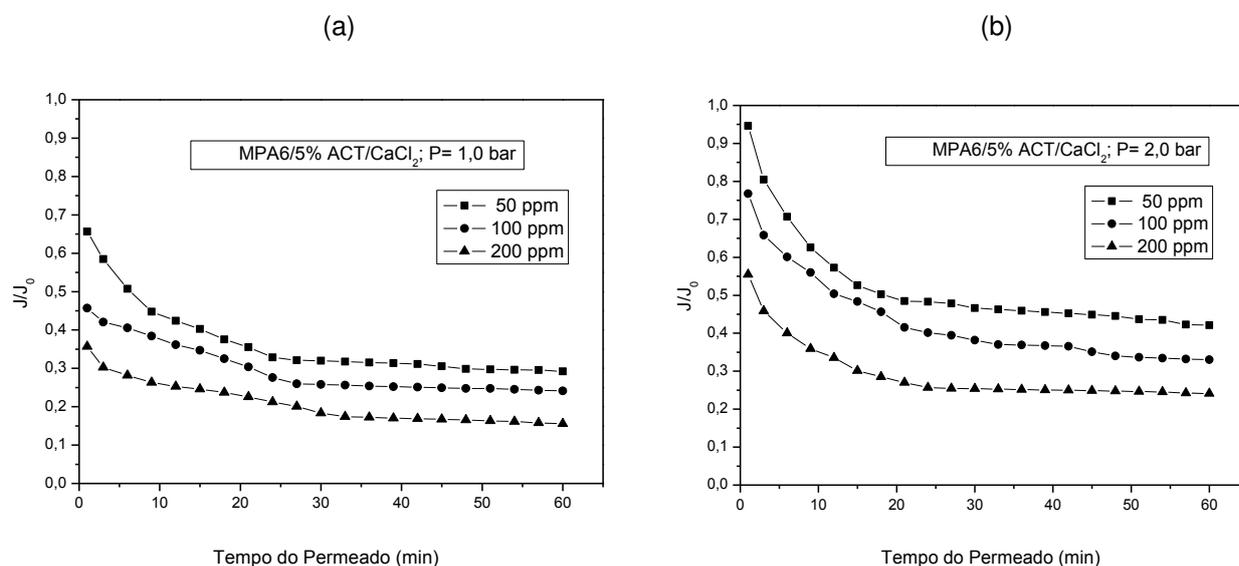


Figura 84: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da MPA6/5% ACT/ CaCl_2 , nas concentrações (50, 100 e 200 ppm) e pressões de: (a) 1,0 e (b) 2,0 bar.



Por meio das relações J/J_0 de todas as membranas, apresentadas nas Figuras de 78 a 84, independentemente da concentração de óleo e pressão utilizada, houve inicialmente uma diminuição e, ao longo de 40 minutos, ocorreu uma estabilidade de tais relações, provavelmente devido a uma compactação ou ao inchamento ocorrido nas membranas, conforme visto nas medidas de fluxo com água destilada. Já as membranas com as AST, apresentaram uma maior relação J/J_0 se comparado com as membranas com as ACT nas mesmas pressões, em decorrência da formação de maiores diâmetros médios dos poros, inerentes a baixa interação química das AST com a matriz de PA6, conforme visto por MEV e PIM.

De maneira geral, verificou-se que a relação J/J_0 tende a ser maior quando se utilizam emulsões de menor concentração. Isso pode ser atribuído ao fato de que o aumento da concentração de óleo provoca um maior entupimento da membrana, com uma provável concentração de polarização próxima à superfície da membrana, conduzindo a uma colmatação (*fouling*) e dificultando, desta forma, a passagem de óleo na maior concentração. Comportamento semelhante sem a adição do CaCl_2 também foi observado por Kojuch (2010), Delcolle (2010), Medeiros (2010), Kojuch (2013), Medeiros (2013).

As Tabelas 18 e 19 a seguir apresentam os valores de concentração de óleo no permeado (C_P) e o Rendimento (coeficiente de rejeição) usando emulsão

sintética com concentrações (C_0) de 50, 100 e 200 ppm, para todas as membranas nas pressões de 1,0 e 2,0 bar.

Tabela 18: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 1,0 bar, usando emulsão sintética (C_0) de 50, 100 e 200 ppm.

Membrana	C_0 (ppm)	C_p (ppm)	Rendimento (%)
MPA6 pura/ CaCl_2	50	11,4	77,2
	100	6,6	93,4
	200	3,6	98,2
MPA6/1%AST/ CaCl_2	50	15,7	68,6
	100	7,2	92,8
	200	5,8	97,1
MPA6/1%ACT/ CaCl_2	50	13,5	73,0
	100	9,8	90,2
	200	6,5	96,8
MPA6/3%AST/ CaCl_2	50	17,9	64,2
	100	14,1	85,9
	200	7,5	96,3
MPA6/3%ACT/ CaCl_2	50	16,1	67,8
	100	9,2	90,8
	200	6,7	96,7
MPA6/5%AST/ CaCl_2	50	19,4	61,2
	100	12,3	87,7
	200	8,7	95,7
MPA6/5%ACT/ CaCl_2	50	18,6	62,8
	100	15,7	84,3
	200	10,8	94,6

Os dados obtidos para todas as membranas, indicam que os maiores valores de rendimento foram para as concentrações de óleo na alimentação de 100 e 200 ppm, independente da pressão utilizada. Este fato pode estar relacionado à redução do fluxo de permeado, da adsorção, da formação de incrustação, da formação de precipitados sobre a membrana (*scaling*), do bloqueio dos poros com preenchimento do espaço entre os poros, formando uma camada de torta, e uma redução das forças eletrostáticas de repulsão dos colóides, pela adsorção de tal material na superfície das membranas. Além disso, esta redução do fluxo de permeado pode provocar um aumento na frequência de reposição de tais membranas, o que eleva

os custos operacionais e de manutenção, gerando uma maior demanda de energia (devido ao aumento da pressão de operação), diminuindo os intervalos entre as limpezas químicas, reduzindo o tempo de vida útil das membranas e podendo afetar a qualidade final do permeado obtido. Comportamento similar sem a adição do CaCl_2 também foi relatado por Kojuch (2010), Medeiros (2010), Kojuch (2013), Medeiros (2013), Kojuch et al. (2014) e Medeiros et al. (2014). A polarização por concentração é inerente a qualquer processo de transporte seletivo e se estabelece rapidamente em escoamentos do tipo tangencial, contribuindo com a formação de uma camada de polarização que propicia uma resistência adicional à transferência de massa do solvente pela membrana, gerando uma queda no fluxo permeado.

Tabela 19: Valores de C_p e Rendimento, calculado para todas as membranas na pressão de 2,0 bar, usando emulsão sintética (C_0) de 50, 100 e 200 ppm.

Membrana	C_0 (ppm)	C_p (ppm)	Rendimento (%)
MPA6 pura/ CaCl_2	50	8,1	83,8
	100	4,6	95,4
	200	2,4	98,8
MPA6/1%AST/ CaCl_2	50	12,3	75,4
	100	5,4	94,6
	200	4,5	97,8
MPA6/1%ACT/ CaCl_2	50	10,2	79,6
	100	7,4	92,6
	200	4,8	97,6
MPA6/3%AST/ CaCl_2	50	14,3	71,4
	100	11,7	88,3
	200	5,3	97,4
MPA6/3%ACT/ CaCl_2	50	13,4	67,8
	100	6,8	90,8
	200	3,6	96,7
MPA6/5%AST/ CaCl_2	50	14,8	70,4
	100	8,5	91,5
	200	5,4	97,3
MPA6/5%ACT/ CaCl_2	50	13,7	72,6
	100	11,2	88,8
	200	6,3	96,9

As medidas de fluxo das emulsões realizadas em uma baixa pressão (1 bar) conduzem a um fluxo permeado e uma relação J/J_0 menor, mas por outro lado, diminui o arraste do soluto (transporte convectivo) até a superfície da membrana. Como os fenômenos relacionados à incrustação (adsorção e formação da camada gel) estão relacionados com a concentração de soluto na superfície da membrana, em tal condição de operação, esses efeitos são minimizados, causando menor redução no fluxo permeado e menores valores de rendimento, podendo chegar a uma eficiência próxima a 60% de rejeição no permeado para as membranas submetidas à emulsão na concentração de 50 ppm de óleo em água.

O aumento da pressão de operação deve causar um aumento no fluxo permeado, que acontece em pressões mais baixas. No entanto, em pressões mais elevadas, isso pode causar o aumento da concentração das espécies retidas na superfície da membrana e, conseqüentemente, a diminuição do fluxo. Portanto, um incremento de pressão causa um crescimento equivalente na resistência ao transporte do solvente, devido à polarização por concentração. Este aumento da pressão transmembrana para 2 bar ocasiona maior adsorção de óleo, em razão do bloqueio dos poros da membrana, o que contribui significativamente para o crescimento do *fouling*, resultando na obtenção de membranas com uma eficiência acima de 70% de rejeição no permeado, independente da concentração de óleo utilizada na alimentação.

Todas as membranas testadas no processo de separação das emulsões de óleo em água, nas concentrações (50, 100 e 200 ppm), obtiveram uma redução significativa de óleo no permeado, atendendo aos padrões e às exigências definidos pela Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que determina que óleos e graxas de origem mineral só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentarem uma concentração máxima de até 20 ppm (CONAMA, 2011).

5. CONCLUSÕES

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

- a análise química por fluorescência de raios-X evidenciou a troca catiônica dos íons sódio pelos cátions orgânicos do sal confirmados pela ausência do sódio, pela diferença nos valores dos componentes detectados;
- por meio dos difratogramas das AST e ACT foi possível a verificação da modificação na estrutura da ACT pelo processo de organofilização e aumento da distância interplanar basal;
- por meio do espectro na região do infravermelho das AST e ACT ficou evidenciada a presença da molécula do sal Cetremide® na ACT;
- o resultado de termogravimetria das AST e ACT ilustrou o caráter hidrofóbico da ACT em relação à AST, evidenciado pela diminuição do pico referente à perda de massa de água adsorvida e pela decomposição do sal utilizado;
- os difratogramas de DRX dos nanocompósitos e das membranas (com e sem CaCl_2) de PA6 com 1, 3 e 5% de AST e ACT sugerem uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada;
- os espectros de FTIR dos nanocompósitos e das membranas de PA6 (com e sem CaCl_2) permaneceram inalterados, exceto pelo aumento na intensidade dos picos em 800, 1033 e 1095 cm^{-1} provavelmente referente à camada octaédrica e a vibração do estiramento do grupo Si-O-Si das AST e ACT;
- por DSC foi observado que praticamente não houve alteração da temperatura de fusão cristalina dos nanocompósitos e das membranas (com e sem CaCl_2) de nanocompósitos em relação à membrana de PA6 pura;
- 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 PA6 pura;
- a adição de diferentes percentuais do CaCl_2 em diferentes tempos de exposição proporcionou variações morfológicas na superfície das

membranas, afetando o tamanho e a quantidade de poros, como foi revelado pelas fotomicrografias obtidas por MEV;

- as propriedades físico-químicas (pH, condutividade elétrica, teor de ácido e cloreto) do efluente gerado pela MPA6 pura/ CaCl_2 , confirmam a presença do cloreto de ácido na solução polimérica, bem como do ácido clorídrico no banho de precipitação;
- a adição de 10% do CaCl_2 na membrana de PA6 pura e nas membranas de nanocompósitos, provocou um aumento na quantidade e distribuição uniforme dos poros existentes na superfície e seção transversal destas membranas se comparado com a membrana de PA6 pura sem o aditivo;
- por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio, observou-se que a presença da argila na membrana ocasionou um aumento nos diâmetros médio dos poros. E que este aumento foi mais pronunciado, quando houve a adição do agente porogênico;
- por meio do ângulo de contato, verificou-se que as membranas obtidas a partir da PA6 e dos nanocompósitos com e sem aditivo apresentaram maiores ângulos de contato para a água destilada quando comparadas aos ângulos obtidos com o óleo sintético. De maneira geral, a presença da argila e do CaCl_2 alterou o ângulo de contato das membranas;
- de maneira geral, o fluxo com água destilada nas membranas apresentou inicialmente uma diminuição e, em seguida, ao longo de 60 min ocorreu uma estabilidade deste, devido a uma compactação ou a um inchamento ocorrido nas membranas;
- nas fotomicrografias de MO, foi constatado que a variação na concentração de óleo e no tempo de agitação utilizado na preparação das emulsões oleosas, não provocou alterações no que diz respeito ao diâmetro médio das gotículas de óleo, pois a velocidade de agitação permaneceu constante;
- nos testes de separação das emulsões, verificou-se que a relação J/J_0 tende a ser maior quando se utilizam emulsões de menor concentração, devido uma maior concentração de óleo provocar obstrução dos poros das membranas;

- de maneira geral, verificou-se que o aumento da concentração de óleo na alimentação resultou em maiores valores de rendimento em todas as membranas;
- os testes de separação água-óleo nas concentrações de 100 e 200 ppm, para todas as membranas, mostraram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que estas membranas apresentam potencial para esta aplicação;

Por meio das considerações feitas acima pode-se concluir que o CaCl_2 atuou como agente porogênico, promovendo a formação e aumento dos poros das membranas microporosas obtidas sem comprometer os seus rendimentos. Além disso, todas as membranas com CaCl_2 testadas no processo de separação das emulsões de óleo em água, nas concentrações (50, 100 e 200 ppm), obtiveram uma redução significativa de óleo no permeado. Estas atendem aos padrões e às exigências definidos pela Resolução 430 do CONAMA, que determina que óleos e graxas de origem mineral só poderão ser descartados no meio ambiente quando apresentarem uma concentração máxima de até 20 ppm.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um planejamento experimental para adequar e aperfeiçoar todos os parâmetros necessários para o desenvolvimento do trabalho.
- Testar outros aditivos para atuar como agente porogênico, acelerando 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.
- Estudar diferentes solventes, como por exemplo, o ácido clorídrico, para a preparação da solução, para dessa forma, investigar a sua influência na morfologia das membranas.
- Testar diferentes não-solventes para diminuir a tensão superficial da água do banho de precipitação das membranas.
- Fazer testes de limpeza das membranas depois da separação de emulsões de óleo em água.
- Tratar o efluente obtido do banho de precipitação da água com ácido, para ser descartado dentro das normas definidas pela Legislação Ambiental.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, M. & DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**. v.28, p. 1-163, 2000.

ALSVIK, I. L.; HAGG, M. B. Preparation of Thin Film Composite Membranes with Polyamide Film in Hydrophilic Supports. **Journal of Membrane Science**. v. 428, p. 225-231, 2013.

ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.

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

APARECIDA, A. H; GUASTALDI, A. C. Desenvolvimento e Caracterização de Suportes Porosos de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) para Utilização como Biomaterial para Reposição e Regeneração Óssea. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, nº 4, p. 277-280, 2008.

ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da Poliamida6 com ABS por meio da Técnica de Compatibilização “in situ” com o uso de Copolímeros Acrílicos Reativos**. 207p. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A., OLIVEIRA, A. D., ARAÚJO, H. L. D., ARAÚJO, K. D., BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº 1, p. 38-45, 2006.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 968 p., 3.^a Ed., Porto Alegre: Bookman, 2006.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. Second Edition, ISBN: n0-470-85445-6 (Eletrônico), John Wiley & Sons Inc, 2004.

BARBOSA, R. **Efeito de Sais Quaternários de Amônio na Organofilização de uma Argila Bentonita Nacional para o Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD)**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

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.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. & MELO, T. J. A. Efeito de Sais Quaternário de Amônio na Organofilização de uma Argila Bentonita Nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264-268, 2006.

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 157p., 2009.

BARBOSA, R.; SOUZA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; NÓBREGA, K. C. & MELO, T. J. A. Evaluation of the Behavior of Brazilian Bentonite Clays with Different Quantity of Quaternary Ammonium Salt. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 765-770, 2010.

BAKER, R. W., **Membrane Technology and Applications**, Second Edition, ISBN: n0-470-85445-6 (Eletrônico), John Wiley & Sons Inc, 2004.

BASTOS, D. C. **Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira através do Tratamento por Plasma de SF₆**. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 97 p., 2010.

BATISTA, A. P.; MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; NEVES, G. A. & FERREIRA, H. C. Caracterização de Argilas Bentoníticas de Cubati-PB. **REMAP**, v. 4, p. 64-71, 2009.

BEZERRA, E. B. **Desenvolvimento de Membranas a Partir de Blendas Poliméricas de PA6/PP para o Tratamento de Efluentes**. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

BEZERRA, E. B.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO E. M.; MELO, T. J. A.; CUNHA, C. T.; MAIA, L. F. Influence of The Addition of Polypropylene and Compatibilizer in PA6 Membranes Obtained by Phase Inversion. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 173-177, 2014.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química: A Ciência Central**. 972 p., 9.^a Ed., São Paulo: Pearson, 2005.

BULTE, A. M. W. **Nylon 4,6 as Membrane Material: Polymer Crystallization During Immersion Precipitation**. ISBN: 90-9006884-8. Netherlands, 1994.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, 2ed., Artliber editora Ltda, São Paulo, 2006.

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

CARDOSO, G. B. C. **Matriz Tridimensional Polimérica com Adição de Cerâmicas para Reconstruções Ósseas**. 75 p. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

CARVALHO, R. B.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. Formação de membranas planas celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 65-75, 2001.

CARVALHO, R. B. **Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 272 p., 2005.

CHENG, L. P.; LIN, D. J.; YANG, K. C. Formation of Mica-Intercalated-Nylon 6 Nanocomposites Membranes by Phase Inversion Method. **Journal of Membrane Science**. v.172, p. 157-166, 2000.

CHENG, L. P.; LIN, D. J. L.; CHANG, C. L.; LEE, C. K. Fine Structure and Crystallinity of Nylon 66 Membranes Prepared by Phase Inversion in the Water/Formic Acid/Nylon 66 System. **European Polymer Journal**. v. 42, p. 356-367, 2006.

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

CHOUDALAKIS, G., GOTSIS, A. D. Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review. **European Polymer Journal**. v. 45, p. 967-984, 2009.

CONAMA, **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes de óleos e graxas de origem mineral, proveniente do petróleo**. Publicada no DOU nº 92, em 16/05/2011, p. 89, 2011.

COSTA, A. C. M. **Desenvolvimento de Membranas de Osmose Inversa Resistentes à Deposição de Matéria Orgânica e Bioincrustações**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 122 p., 2009.

COSTA, C. M. G. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Sintéticos Aquosos por Nanofiltração**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CROVACE, M. C. **Obtenção de Estruturas Porosas Altamente Bioativas Via Sinterização do Biosilicato**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

CUNHA, R. E. P. **Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

CUNHA, C. T. C. **Desenvolvimento de Membranas a partir de Blendas de PA6/PEAD/Compatibilizantes**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

DANTAS, M. J. L. **Uso de Agente Porogênico na Preparação de Membranas Porosas de PEUAPM**. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

DELCOLLE, R. **Projeto e Manufatura de Membranas Cerâmica Via Prensagem Isostática para Separação de Emulsões Óleo Vegetal/Água por Microfiltração Tangencial**. 147 p. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

DIAS, T. Membranas: Meio Filtrante de Tecnologia Avançada. **Revista e Portal Meio Filtrante**, Ano V, Edição nº 23, 2006.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), **Bentonita Sumário Mineral Brasileiro**. Ministério de Minas e Energia, v. 31, Brasília, 2012.

DON T. M., HSU Y. C., TAI H. Y., FU E., CHENG L. P. Preparation of Bi-continuous Macroporous Polyamide Copolymer Membranes for Cell Culture. **Journal of Membrane Science**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.070>, 2012.

DORNELAS, C. B.; RESENDE, D. K.; ROCHA, H. V. A.; GOMES, A. S.; TAVARES, M. I. B.; COUTINHO, S. S. S.; CABRAL, L. M. **Avaliação de Derivados Poliméricos Intercalados em Montmorilonita Organofílica na Preparação de Novos Materiais de Uso Farmacêutico**. *Polímeros*, v. 18, nº 3, p. 222-229, 2008.

DUARTE, J.; SOARES, T. P.; POLETTO, P.; ZENI, M. **Síntese e Caracterização de Membranas de Poliamida66 com Adição de Poli (Vinil Pirrolidona)**. 18º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, Porto de Galinhas, 2008.

ELZEIN, T., BROGLY M., SCHULTZ, J. Quantitative Calculation of the Orientation Angles of Adsorbed Polyamides Nanofilms. **Polymer**. v. 44, p. 3649–3660, 2003.

ELZEIN, T., BROGLY M., SCHULTZ, J. Crystallinity Measurements of Polyamides Adsorbed as Thin Films. **Polymer**. v. 43, p. 4811–4822, 2002.

ESPESO, J.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; ABAJO, J. Effect of Substituents on the Permeation Properties of Polyamide Membranes. **Journal of Membrane Science**. *EUA*, v. 280, n. 77, p. 659-665, 2006.

Esquema dos Tipos de Híbridos Formados a partir de Polímero e Argila.
Disponível em: www.azom.com. Acesso em 27/12/2010.

FERREIRA, H. S.; LEAL, K. E. A.; SANTANA, L. N.; COSTA, A. C. F. M.; NEVER, G. A.; FREIRE, W. A. **Obtenção de Argilas Organofílicas através da Adição de Sal Quaternário de Amônio em Argilas Bentonitas Sódicas.** Anais do 15º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, 2002.

FINKLER, M. **Desenvolvimento de Compósitos com Base em Rejeitos de Tecidos de Algodão em Acrílico em Matriz de Polietileno de Alta Densidade.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2005.

GARCÍA, L. F. **Síntesis y Caracterization Estructural de Nuevas Poliamidas con Unidades Monometilénicas.** Tese de doutorado em Engenharia Química, Universidade Politécnica de Catalunya, Barcelona, 1994.

GARCÍA, A.; ECEOLAZA, S.; IRIARTE, M.; URIARTE, C.; ETXEBERRIA, A. Barrier Character Improvement of an Amorphous Polyamide (Trogamid) by the Addition of a Nanoclay. **Journal of Membrane Science.** v. 301, p. 190-199, 2007.

GEERKEN, M. J.; GROENENDIJK, M. N.W.; LAMMERTINK, R. G. H.; WESSLING, M. Micro-Fabricated Metal Nozzle Plates Used for Water-In-Oil and Oil-In-Water Emulsification. **Journal of Membrane Science.** v. 310, p. 374-383, 2008.

GONELLA, L. B. **Nanocompositos de Poliamida6 com Montmorilonitas e Xisto.** Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 162f., 2007.

GONZÁLES, V. A.; GERRERO C. A.; MÉNDEZ U. O. Estructura y Compatibilidad de Mezclas de Poliamidas com Quitina e Quitosán. **Ingenierías,** v. 4, nº 13, 2001.

GUIMARÃES, T. R. **Nanocompósitos de Elastômero SBR e Argilas Organofílicas.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processo de Separação com Membranas.** Escola Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 170p., Apostila, 1997.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA R. **Fundamentos e Operação dos Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa.** Escola Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro, Apostila, 2005.

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

HONG, A., FANE, A. G., BURFORD, R. Factors Affecting Membrane Coalescence of Stable Oil-in-Water Emulsions. **Journal of Membrane Science**, v.222, p.19-39, 2003.

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.

HUANG, L.; BUI, N. N.; MEYERING M. T.; HAMLIN, T. J.; MCCUTCHEON, J. R. Novel Hydrophilic Nylon 6,6 Microfiltration Membrane Supported Thin Film Composite Membranes for Engineered Osmosis. **Journal of Membrane Science**. v. 437, p. 141-149, 2013.

IRINEU, R. M. S. **Comparação das Propriedades das Superfícies da Poliamida6.6 Tratada por Plasma e por Radiação Ionizante**. Dissertação de Mestrado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

JULIANO, L. N. **Síntese e Caracterização de Membranas para Clarificação de Suco de Frutas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 85p., 2000.

JUNIOR, J. G. **Preparação, Caracterização e Propriedades de Nanocompósitos de Poliamida6 e Argilas Organofílicas**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo, 112p., 2010.

JUNIOR, W. B. B. **Desenvolvimento de Membranas para Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 122p., 2011.

KAEMPFER, D, THOMANN, R, MULHAUPT, R. Melt Compounding of Syndiotatic Polypropylene Nanocomposites Containing Organophilic Layered Silicates and “*in situ*” Formed Core/Shell Nanoparticles. **Polymer**, v. 43, p. 2909- 2916, 2002.

KHAN, A. Y.; TALEGAONKAR S.; IQBAL Z.; AHMED, F. J.; KHAR, R. K. Multiple Emulsions: An Overview. **Journal of Current Drug Delivery**, v. 3, p. 429-443, 2006.

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

KOJUCH, L. R. **Obtenção de Membranas para Separação de Água-Óleo a partir de Nanocompósitos de Poliamida6.6**. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 71f., 2010.

KOJUCH, L. R. **Membranas Poliméricas Obtidas a partir de Nanocompósitos de PA6.6/Argila Montmorilonítica pela Técnica de Inversão de Fases**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

KOJUCH, L. R.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Obtaining of Polyamide 6.6 Plane Membrane Application in Oil-Water Separation. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 460-464, 2014.

KOKAL, S. **Crude Oil Emulsion: A-State-Of-Art Review**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Texas, USA, 2002.

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.

KORNMANN, X. **Synthesis and Characterization of Thermoset – Clay Nanocomposites**. Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.

KWON, Y. N.; HONG, S.; CHOI, H.; TAK, T. Surface Modification of a Polyamide Reverse Osmosis Membrane for Chlorine Resistance Improvement. **Journal of Membrane Science**. Article in press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.04.056> 2012.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 527 p., 5.^a Ed., São Paulo: Blucher, 1999.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de Membranas de Poliamida6 e de seus Nanocompósitos com Argila**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Poliamida6/Argila Nacional. Parte 1: Influência da Presença da Argila na Morfologia das Membranas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, nº 4, p. 271-277, 2009.

LEITE, A. M. D.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; LIRA, H. L. & PAZ, R. A. Membranes from Nylon6/Regional Bentonite Clay. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 784-787, 2010.

LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de Membranas Assimétricas de Nanocompósitos de Poliamida6/Argila por Inversão de Fases**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 119 p., 2011.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MEDEIROS, V. N.; PAZ, R. A. & LIRA, H. L. Abbass Hashim. (Org.). **Advances in Nanocomposite Technology**. Rijeka, Croatia: InTech Publishers, p. 115-130, 2011.

LEITE, A. M. D.; MAIA, L. F.; MEDEIROS, V. N.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Nanocompósitos de PA6 e PA66/argila: Obtenção e Aplicação em Membranas**. In: **Nanocompósitos Poliméricos – Pesquisas na UFCG com Argilas Bentoníticas**. 1^a Edição - Campina Grande: Edufcg, Cap. 6, v. 1, p. 135-148, 2012.

LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; PAZ, R. A.; MEDEIROS, V. N. Obtenção de Membranas Microporosas a partir de Nanocompósitos de Polimida 6/Argila Nacional. Parte 2: Avaliação Microestrutural e de Permeabilidade das Membranas Obtidas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.051>, 2013.

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

LI, J.; ZUO, Y.; Cheng, X.; Yang, W.; Wang, H.; Li, Y. Preparation and Characterization of Nano-hydroxyapatite/Polyamide 66 Composite GBR Membrane with Asymmetric Porous Structure. **Journal Materials Science: Materials Medical**, v. 20, p. 1031-1038, 2009.

LIN, D. J.; CHENG, L. P.; LIN, S. P. Effect of Compatible Nucleation Seeds on the Morphology of Porous Nylon 6 membrane. **Desalination**. v. 145, p. 31-37, 2002.

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

LOO, L. S.; GLEASON K. K. Investigation of Polymer and Nanoclay Orientation Distribution in Nylon 6/Montmorillonite Nanocomposite. **Polymer**, v. 45, p. 5933–5939, 2004.

MA, N.; WEI, J.; LIAO, R.; TANG, C. Y. Zeolite-Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes: Towards Enhanced Performance for Forward Osmosis. **Journal of Membrane Science**. v. 405–406, p. 149–157, 2012.

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

MAIA, L. F. **Preparação e Caracterização de Membranas Microporosas Obtidas de Nanocompósitos de Poliamida 6**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

MAIA, L. F.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L.; PAZ, R. A. Spectroscopic and Diffractonal Characteristics of Membranes and Polyamide 6/Regional Bentonite Clay Nanocomposites. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 168-172, 2014.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Santa Catarina, UFSC/EMC/LABMAT/LCMAI, 2007, Apostila. Disponível em: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf. Acesso em dezembro de 2010.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. Combo: Tradução da 7ª Edição Norte Americana (All Tasks). Volume 1. Revisão Técnica Robson Mendes Matos. ISBN: 978-85-221-1008-7 (Impresso). Cengage Learning, São Paulo, 2011.

MEDEIROS, V. N. **Obtenção de Argila Organofílica para Preparação de Nanocompósitos de Poliamida6.6 para Aplicações em Membranas para Separação Água-Óleo**. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

MEDEIROS, K. M. **Desenvolvimento de Membranas de Nanocompósitos de Poliamida66/Argila Bentonítica Obtidas por Solução para Separação Água-Óleo**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

MEDEIROS, P. S. S. **Obtenção de Membranas Planas a partir de Nanocompósitos de Poliamida6/Argila Bentonítica para Aplicação na Separação Água-Óleo**. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

MEDEIROS, K. M.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Membranas obtidas de Nanocompósitos pelos Métodos de Intercalação por Fusão e Solução**. In: Nanocompósitos Poliméricos – Pesquisas na UFCG com Argilas Bentoníticas. 1ª Edição - Campina Grande: Edufcg, Cap. 7, v. 1, p. 151-168, 2012.

MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. S.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases. **REMAP**, v.8.1, p. 36-43, 2013.

MEDEIROS, K. M., SILVA, T. R. G.; MORAIS, D. D. S.; KOJUCH, L. R.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Study of Morphology Membrane of Polymeric Nanocomposites Obtained by Phases Inversion. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 498-503, 2014.

MEIGA, T. O. **Avaliação de Metodologias para Imobilização Covalente de Fibronectina em Arcabouços de Poli(3-Hidroxibutirato)**. 94 p. Dissertação de Mestrado Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2010.

MEIRON, T. S.; MARMUR, A.; SAGUY, I. S. Contact Angle Measurement on Rough Surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 637-644, 2004.

MENDONÇA, R. H. **Imobilização de Fibronectina na Superfície de Suportes Porosos de PHB para Aplicação em Engenharia Óssea**. 119 p. Dissertação de mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2008.

MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B. & NEVES, G. A. Caracterização de Argilas Bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil. **REMAP**, v. 3, p. 36-43, 2008.

MENEZES, P. C. F. **Processamento e Caracterização de Compósitos de Poliamida6/Ferrita de Níquel**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

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.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 463 p., Editora LTC, 2ª edição, Rio de Janeiro, 2003.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers, 363 p., 1997.

NIKKOLA, J.; SIEVÄNEN, J.; RAULIO, M.; WEI, J.; VUORINEN, J.; TANG, C. Y. Surface Modification Of Thin Film Composite Polyamide Membrane Using Atomic Layer Deposition Method. **Journal of Membrane Science**, v. 450, p. 174-180, 2014.

NÓBREGA, K. C. **Controle da Morfologia na Obtenção de Membranas a partir de Nanocompósitos de Poliamida6 para Aplicação no Setor de Petróleo e Gás**. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

OLIVEIRA, M. F. L.; OLIVEIRA M. G. LEITE M. C. A. M. Nanocompósitos de Poliamida6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, nº 1, p. 78-82, 2011.

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

PAZ, R. A. **Efeito do Peso Molecular da Poliamida6 no Desenvolvimento de Nanocompósitos**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.

PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; PESSAN, L. A. Avaliação do Comportamento Térmico por DSC na Região da Pele e do Núcleo de Amostras Injetadas de Nanocompósitos de Poliamida6/Argila Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, nº 4, p. 258-263, 2010.

PAZ, R. A. **Desenvolvimento de Nanocompósitos de Poliamida6 com Argila Organofílica**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 138 p., 2011.

PAZ, R. A.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; PESSAN, L. A.; PASSADOR, F. R. Propriedades Mecânicas e Reológicas de Nanocompósitos de Poliamida 6 com Argila Organofílica Nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, nº 5, p. 682-689, 2013.

PEETERBROECK S.; ALEXANDRE M.; NAGY J. B.; PIRLOT C.; FONSECA A.; MOREAU N.; PHILIPPIN G.; DELHALLE J.; MEKHALIF Z.; SPORKEN R.; BEYER G.; DUBOIS PH. Polymer –Layered Silicate-Carbene Nanotube Nanocomposites: Unique Nanofiller Synergistic Effect. **Composites Science and Technology**. v. 64, p. 2317-2323, 2004.

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

PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. Barrier Properties of Nylon 6-Montmorillonite Nanocomposite Membranes Prepared by Melt Lending: Influence of the Clay Content and Dispersion State. Consequences on Modeling. **Journal of Membrane Science**. v. 292, p. 133-144, 2007.

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.

POLETTTO, P. **Caracterização de Membranas de Poliamida66 Preparadas pelo Método de Inversão de Fases**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

POLETTTO, P.; DUARTE, J.; THÜRMER, M. B.; ZENI, M. Estudo de Membranas de Poliamida Preparadas pelo Método de Inversão de Fases a partir do Sistema Ternário Água/Ácido Clorídrico/Poliamida66. **Revista Iberoamericana de Polímeros**. v. 11 (7), p. 550-557, 2010.

POLETTTO, P.; DUARTE, J.; LUNKES, M. S.; SANTOS, V.; ZENI, M. Avaliação das Características de Transporte em Membranas de Poliamida66 Preparadas com Diferentes Solventes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, nº 3, p. 273-277, 2012.

PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. **Caracterização Cristalográfica Preliminar de Bentonitas Brasileiras**. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/joao.pdf. Acesso: 03/06/2008.

RAMOS, G. M. **Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli(álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2008.

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

RODRIGUES, A. W. B. **Organofilização de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno**. Tese de Doutorado do Programa em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

RIBEIRO, M. L. **Remoção de Compostos Orgânicos de Águas por Ultra e Nanofiltração em Membranas Poliméricas**. Tese de Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

RICE, E.W.; BAIRD, R.B.; CLESCERI, A.D. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 22th edition. Washington, USA: American Public Health Association, 2012.

SÁ, A. C. T. **Purificação de Gás Natural a Baixas Pressões através de Permeação Gasosa em Fibras Ocas Poliméricas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 98p., 2007.

SABARD, M.; GOUANVE', F.; ESPUCHE, E.; FULCHIRON, R.; SEYTRE, G.; FILLOT, L. A.; FONTI L. T. Influence of Film Processing Conditions on the Morphology of Polyamide 6: Consequences on Water and Ethanol Sorption Properties. **Journal of Membrane Science**. v. 415-416, p. 670-680, 2012.

SALMORIA, G. V.; MARTINS, W. F. M.; FÚCIO, D. M. Tratamento da Superfície de Cateteres de Poliamida 11 por Plasma de Oxigênio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n° 4, p. 565-569, 2013.

SANTOS, P. A. **Uso de Fibras de Curauá como Agente de Reforço para a Poliamida6**. Dissertação de Mestrado do Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SAUJANYA, C., RADHAKRISHNAN, S. Structure Development and Crystallization Behaviour of PP/Nanoparticulate Composite. **Polymer**. v. 42, p. 6723-6731. 2001.

SCHARDOSIM, M. G. **Confecção de Estruturas Tubulares Permeáveis de PLGA**. 89 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SCHMIDTS, T.; DOBLER, D.; NISSING, C.; RUNKEL, F. Influence of Hydrophilic Surfactants on the Properties of Multiple W/O/W Emulsions. **Journal Colloid Interface Science**, v. 338, p. 184-192, 2009.

SCHULZ, C. K. **Tratamento de Efluentes Oleosos Utilizando Processos de Separação por Membranas**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 146p., 2005.

SEIDEL, A., ELIMELECH, M. Coupling Between Chemical and Physical Interactions in Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes: Implications for Fouling Control. **Journal of Membrane Science**, v. 203, p. 245-255, 2002.

SERGINA, L. **Clarificação de Bebidas Fermentadas Utilizando o Processo de Microfiltração**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2005.

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.

SHRIVER, D. & ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 848 p., 3.^a Ed., Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, A. A. **Estudo de Membranas Cerâmicas na Separação Água/Óleo**. Monografia da ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

SILVA, C. G. O Fantástico Horizonte da Nanotecnologia. **Atual**, Ano III, nº 55, Editora: Borracha Atual Ltda, p. 7, Novembro/Dezembro, 2004.

SILVA, A. M. **Caracterização do Processo de Degradação de uma Fibra de Poliamida Utilizada como Meio Filtrante na Indústria Mineral**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais da Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT (UFOP – CETEC – UEMG), Ouro Preto, 2006.

SILVA, T. R. G. **Obtenção de Filmes Poliméricos a partir de Nanocompósitos Poliamida6/Argila Bentonítica**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organics Compunds**. USA, Jonh Wiley & Sons, 7Th ed, 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**. v. 282, p. 78–86, 2011.

SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. Biosilicato®: Histórico de uma Vitrocerâmica Brasileira de Elevada Bioatividade. **Química Nova**, v. 34, nº 7, p. 1231-1241, 2011.

SOLOMÃO, Z. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos de Poli (ϵ -Caprolactona) (PCL) e β -Fostato Tricálcico (β -TCP) para Uso em Biomateriais**. 71 p. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SOUZA, D. D. **Desenvolvimento de Membranas de Bionanocompósitos de PLA/Argila e de (PBAT/PLA)/Argila.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

SOUZA, M. A. **Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida6 / Argila Nacional com Diferentes Agentes Compatibilizantes.** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2006.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 408 p., 1989.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher Ltda., v. 3, 1992.

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 Lay Minerals. **Desalination.** v.233, p. 183-190, 2008.

ULBRICHT, M. Advanced functional membranes. **Polymer,** v. 47, p. 2217-2262, 2006.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. **Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75.** Anais 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, p. 43201-43213, 1999.

VIERO, A. F. **Avaliação do Desempenho de um Biorreator com Membranas Submersas para Tratamento de Efluente.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 174 p., 2006.

VOSEN, C. A. **Nanocompósitos de ABS/PA e Argila Organofílica.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações.** Artliber Editora, São Paulo, 2005.

WU, H.; TANG, B.; WU, P. Optimizing Polyamide Thin Film Composite Membrane Covalently Bonded with Modified Mesoporous Silica Nanoparticles. **Journal of Membrane Science.** v. 428, p. 341-348, 2013.

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.

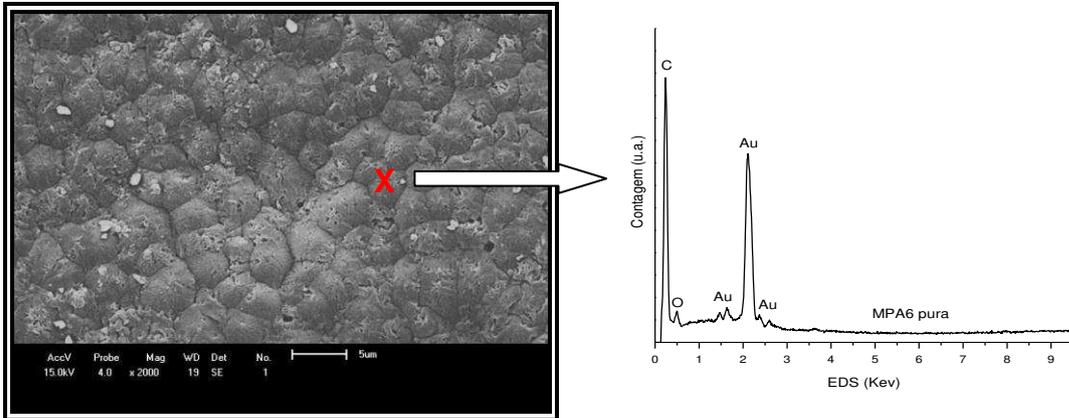
YEH, J. T.; CHANG C. J.; TSAI, F. C., CHEN K. N., HUANG, K. S. Oxygen Barrier and Blending Properties of Blown Films of Blends of Modified Polyamide and Polyamide-6 Clay Mineral Nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 45, p. 1-7, 2009.

YU, H. Y.; KANG, Y.; LIU, Y.; MI, B. Grafting Polyzwitterions onto Polyamide by Click Chemistry and Nucleophilic Substitution on Nitrogen: A Novel Approach to Enhance Membrane Fouling Resistance. **Journal of Membrane Science**, v. 449, p. 50-57, 2014.

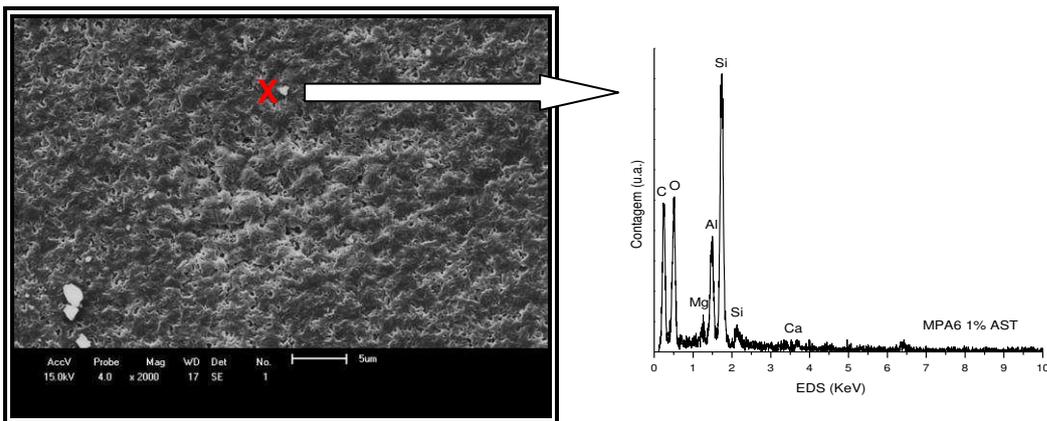
ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J. F.; MELLO, K; MEIRELES, C.; FILHO, G. R. Morphologic Analysis of Porous Polyamide 6,6 Membranes Prepared by Phase Inversion. **Desalination**. v. 221, p. 294-297, 2008.

APÊNDICE A

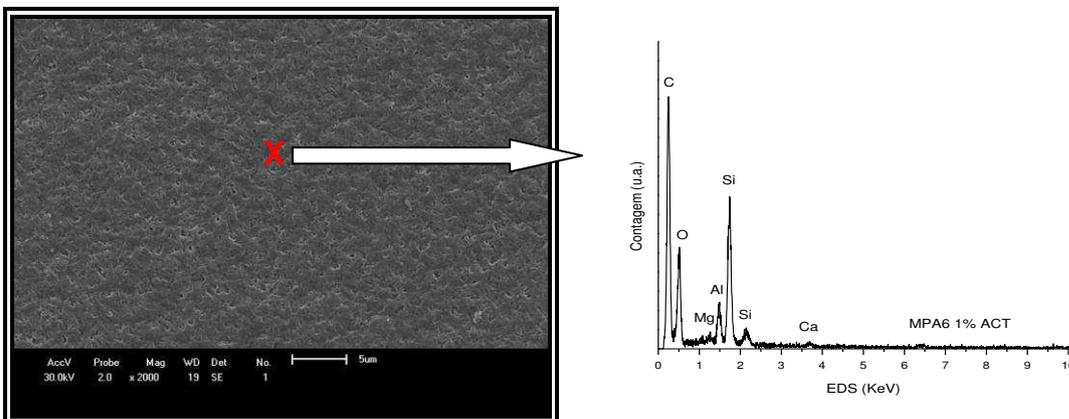
Fotomicrografia obtida por MEV da MPA6 pura, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula X em destaque.



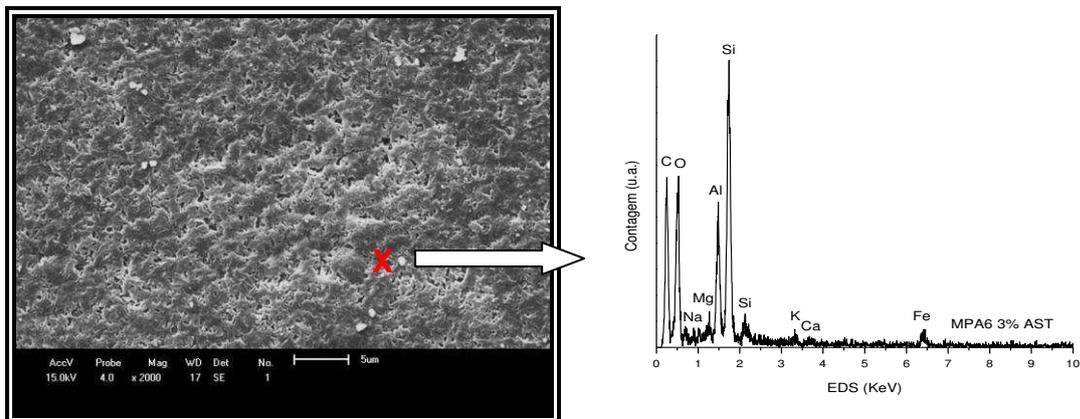
Fotomicrografia obtida por MEV da MPA6/1% AST, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula X em destaque.



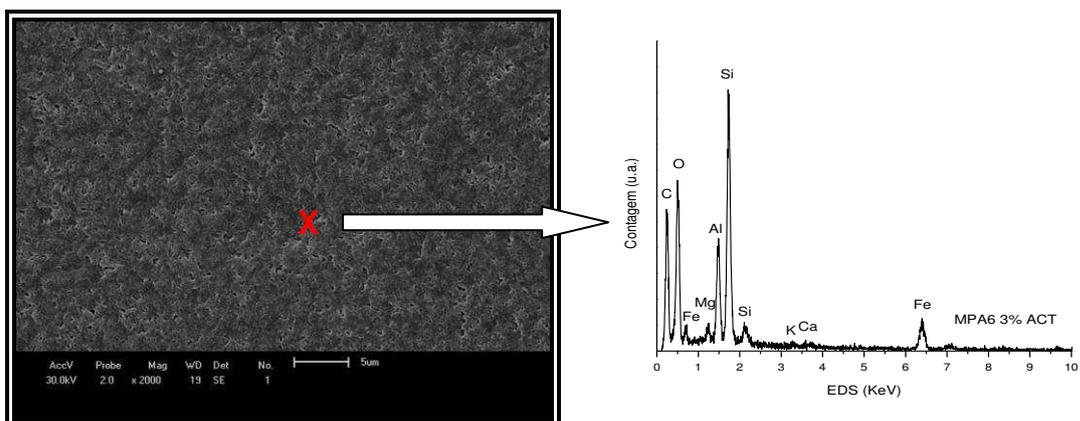
Fotomicrografia obtida por MEV da MPA6/1% ACT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula X em destaque.



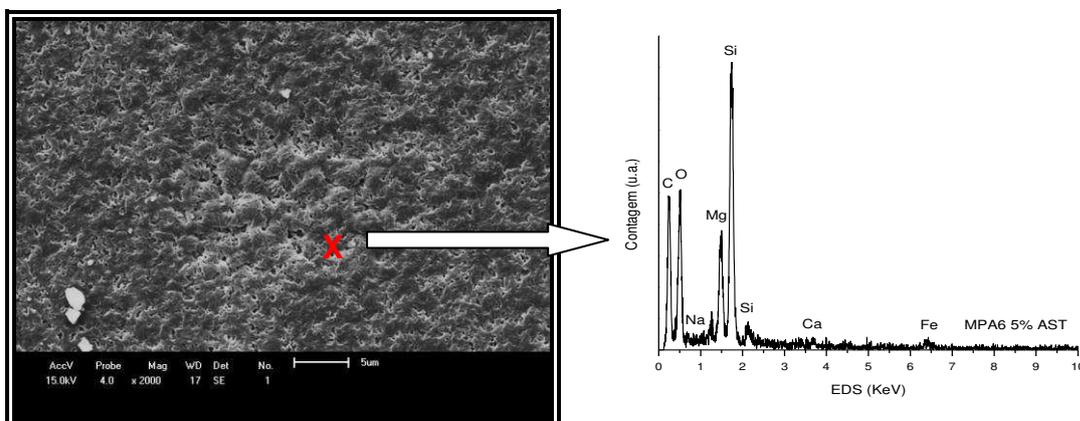
Fotomicrografia obtida por MEV da MPA6/3% AST, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula X em destaque.



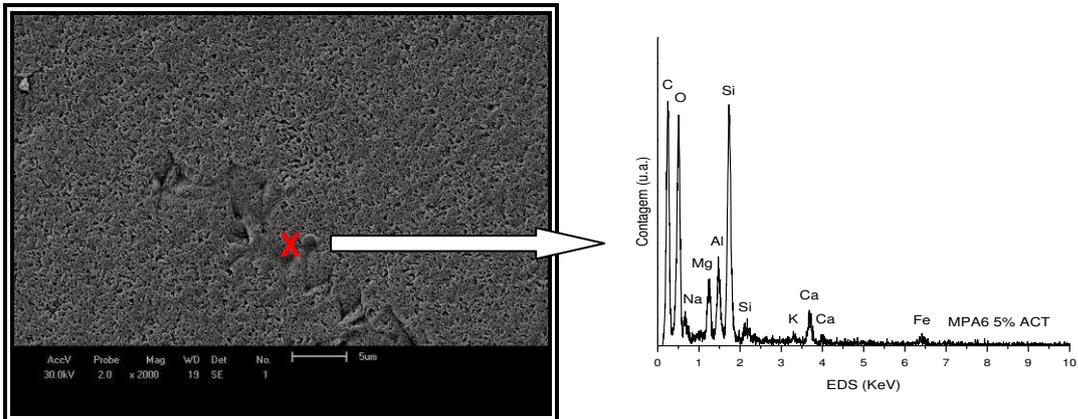
Fotomicrografia obtida por MEV da MPA6/3% ACT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula X em destaque.



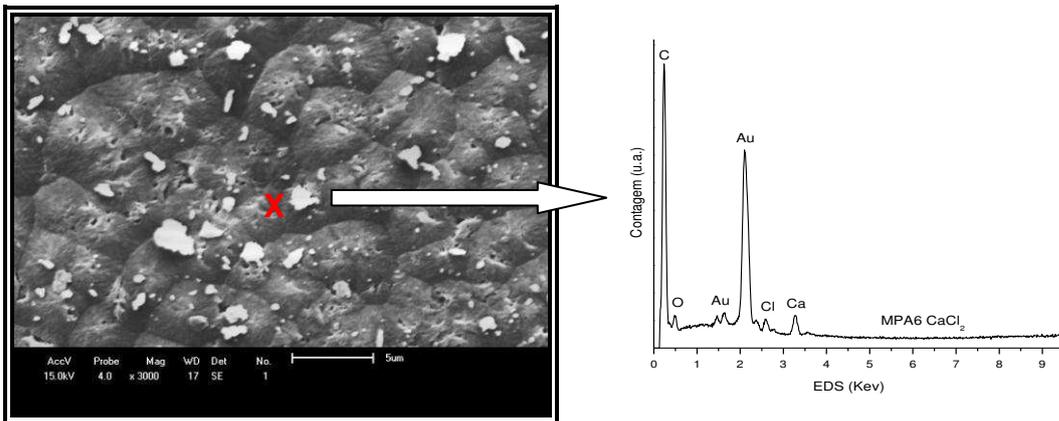
Fotomicrografia obtida por MEV da MPA6/5% AST, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula X em destaque.



Fotomicrografia obtida por MEV da MPA6/5% ACT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula X em destaque.



Fotomicrografia obtida por MEV da MPA6/5% CaCl₂, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula X em destaque.



APÊNDICE B

1 – POTENCIAL HIDROGENIÔNICO - pH

⇒ Material - pH-metro modelo: Tec-3MP, fabricante: TECNAL, béqueres de 50 mL, termômetro.

⇒ Reagentes - Soluções tampões

⇒ Metodologia

01 - Inicialmente fazer a calibração do aparelho de acordo com o manual do fabricante, usando as soluções tampões indicadas (geralmente 4,00 e 7,00).

02 - Tomar uma porção da amostra, 40 mL são suficientes, colocar em um béquer de 50 mL e fazer a leitura no aparelho, tendo o cuidado de ajustar a temperatura. O pH é obtido diretamente no aparelho.

2 – CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

⇒ Material – Condutivímetro modelo: Tec-3MP, fabricante: TECNAL, béqueres de 10 mL, termômetro.

⇒ Reagentes - Solução padrão de condutividade.

⇒ Metodologia

01 - Inicialmente fazer a calibração do aparelho de acordo com o manual do fabricante, usando a solução padrão indicada.

02 - Tomar uma porção da amostra, 20 mL são suficientes, medir a temperatura, colocar a amostra em um béquer em seguida na ponte eletrolítica, de maneira que as placas de platina fiquem cobertas, fazer o ajuste de temperatura da ponte que deve ser igual a temperatura da água.

03 - Fazer a leitura no aparelho, dependendo do tipo e marca, em $\mu.S/m$ ou $\mu.S/cm$.

04 – Expressar o resultado em $\mu.S/cm$.

3 – TEOR DE ÁCIDO FÓRMICO

Objetivo do ensaio: Dosar o teor de ácido fórmico (CH_2O_2) dissolvido em uma solução de ácido fórmico para fins industriais.

⇒ Material - Pipetas volumétricas de 10 mL e de 25 mL, pêra de borracha, balão volumétrico de 250 mL, bureta de 50 mL, suporte e garras para bureta, erlenmeyer de 250 mL.

⇒ Reagentes - Solução de hidróxido de sódio 0,5N, fenolftaleína a 1%.

⇒ Metodologia

01- Em um balão volumétrico de 250 mL coloque 10 mL da amostra (use pêra de borracha para pipetar o ácido comercial).

02 - Complete o volume do balão, até a marca, com água destilada e homogeneize a solução.

03 - Pipete 25 mL da solução acima (1 mL da amostra original), transfira para um erlenmeyer de 250 mL.

04 - Coloque 4 gotas de fenolftaleína a 1 % e titule com hidróxido de sódio 0,5 N até mudança de coloração para rosa.

05 - Calcule a percentagem de Ácido fórmico como segue a equação:

$$\%(\text{CH}_2\text{O}_2) = \frac{V_T \times N_T \times F \times \text{meq}(\text{CH}_2\text{O}_2)}{\text{Amostra}} \times 100 \quad \text{ou em ppm (mg/L)}$$

Onde:

V_T = Volume do titulante (NaOH) usado na titulação

N_T = Normalidade do titulante (NaOH) usado na titulação

$\text{meq}(\text{CH}_2\text{O}_2)$ = milequivalente-grama do ácido fórmico

F = Fator de correção para o NaOH

Amostra = Volume da amostra usada para análise

4 – TEOR DE CLORETOS (Cl^-)

⇒ Material - Pipeta de 1 mL, pipetas de 25 mL, bureta de 50 mL, erlenmeyer de 250 mL, béquer de 50 mL, funil, papel indicador universal.

⇒ Reagentes - Nitrato de prata 0,05 N, cromato de potássio a 5 %.

⇒ Metodologia

01 - Medir 25 mL da amostra para um erlenmeyer de 250 mL e verificar se o pH esta compreendido entre 6,5 e 10,5; caso não esteja, ajustar com tetraborato de sódio ou carbonato de sódio e hidróxido de amônio com acetato de amônio.

02 - A seguir adicionar 1 mL de indicador cromato de potássio e titular com nitrato de prata 0,05 N até mudança de coloração para vermelho tijolo, anotar o volume gasto (V_T).

03 - Expressar o resultado em ppm de Cl^- ,

$$\text{ppm}(\text{Cl}^-) = \frac{V_T \cdot N_T \cdot \text{Eq}(\text{Cl}^-) \cdot F \times 1000}{V_{\text{Amostra}}} \quad (\text{mg/L})$$

Onde:

V_T = Volume do titulante (AgNO_3) gastos na titulação

N_T = Normalidade do titulante (AgNO_3) usado na titulação

$\text{Eq}(\text{Cl}^-)$ = Equivalente-grama do cloreto

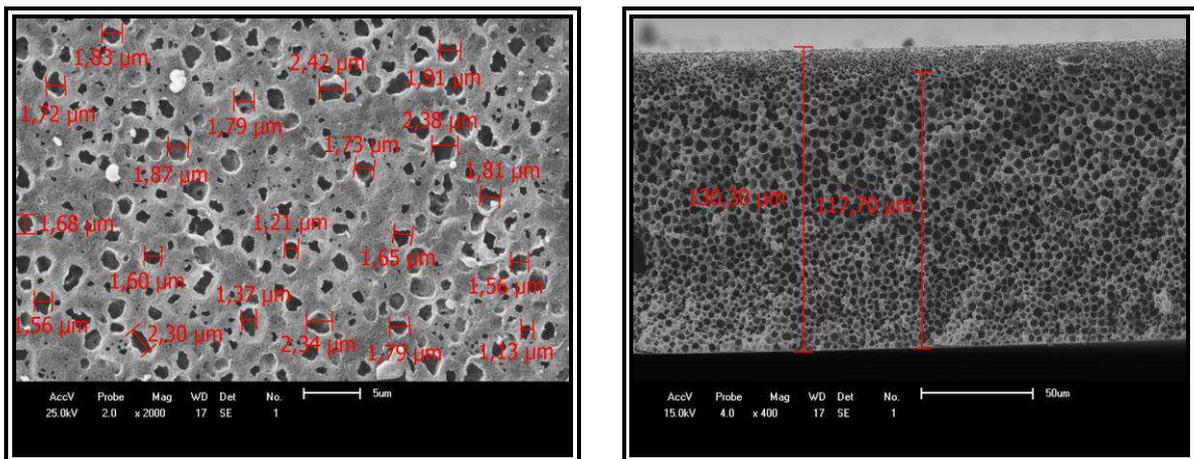
F = Fator de correção para o Nitrato de Prata

V_{amostra} = Volume da amostra

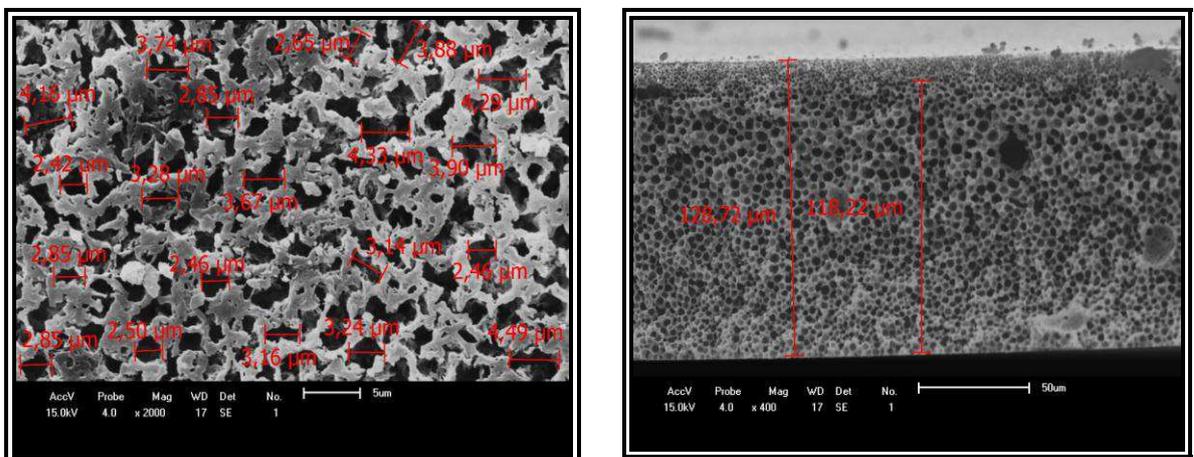
APÊNDICE C

No Apêndice C, encontram-se as 20 medições realizadas de diâmetros dos poros da superfície de topo das membranas, analisadas através de Estatística Descritiva, que tem como objetivo resumir as principais características de um conjunto de dados por meio de tabelas, gráficos e resumos numéricos, visualizando: tendência central, variabilidade e valores atípicos ou discrepantes. A descrição dos dados deve ser objetiva, ter precisão de significado e simplicidade no cálculo para que outras pessoas possam compreender e, eventualmente, reproduzir os resultados. Portanto, a análise estatística deve ser cuidadosa ao escolher a forma adequada de resumir os dados (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

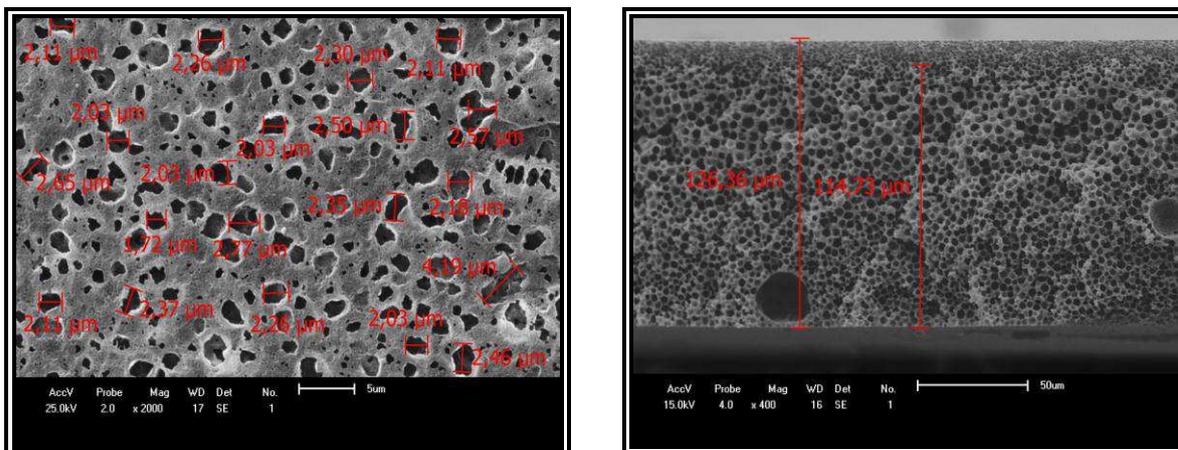
Fotomicrografias de MEV da MPA6 pura/ CaCl_2 : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



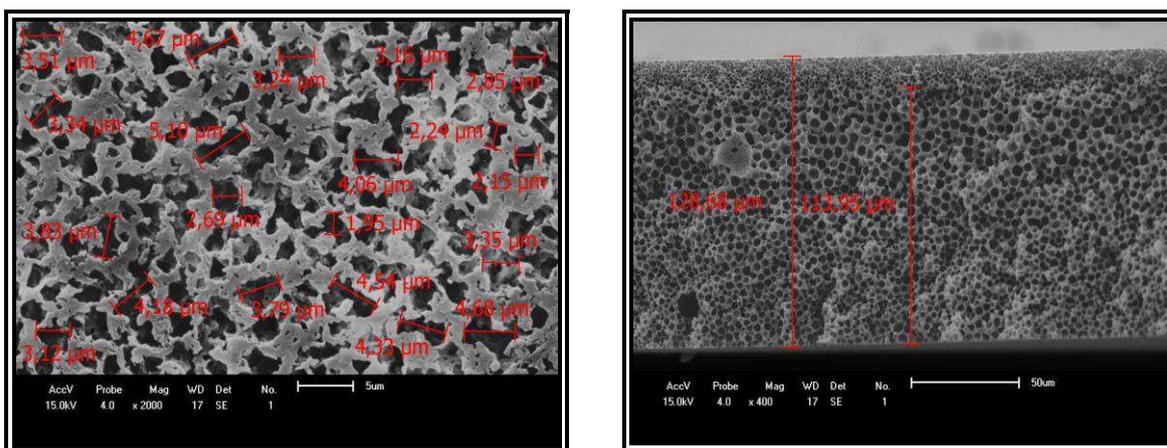
Fotomicrografias de MEV da MPA6/1% AST/ CaCl_2 : (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



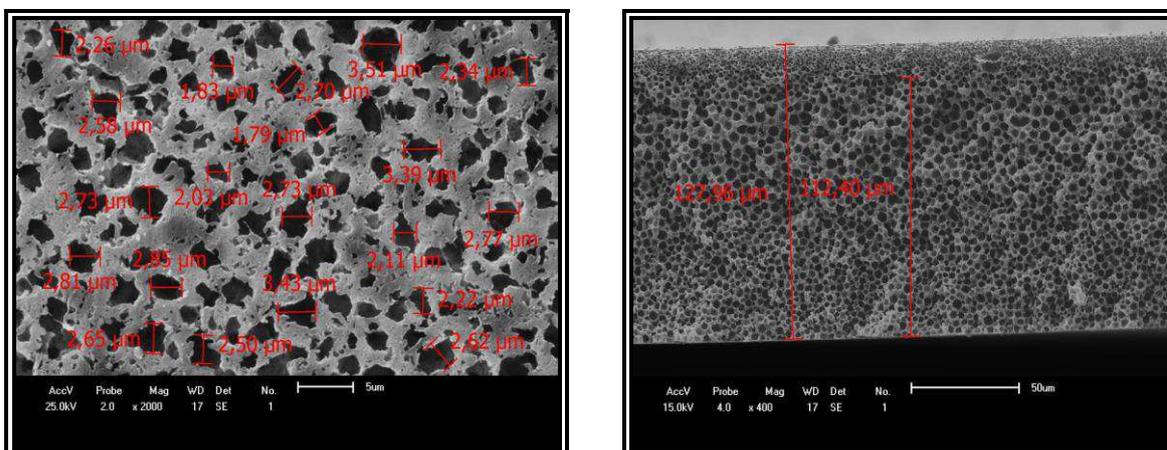
Fotomicrografias de MEV da MPA6/1% ACT/CaCl₂: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



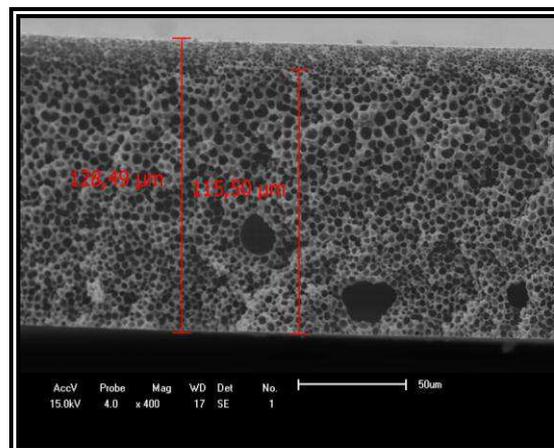
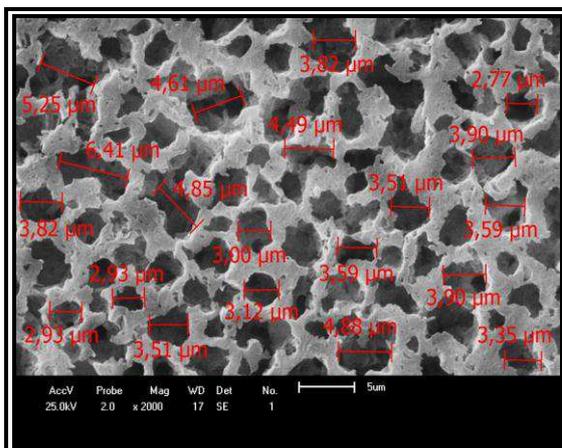
Fotomicrografias de MEV da MPA6/3% AST/CaCl₂: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



Fotomicrografias de MEV da MPA6/3% ACT/CaCl₂: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



Fotomicrografias de MEV da MPA6/5% AST/CaCl₂: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



Fotomicrografias de MEV da MPA6/5% ACT/CaCl₂: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.

