



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



**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIAMIDA66/ARGILA BENTONÍTICA OBTIDAS POR SOLUÇÃO PARA
SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO**

Keila Machado de Medeiros

Campina Grande - PB
2010

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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIAMIDA66/ARGILA BENTONÍTICA OBTIDAS POR SOLUÇÃO PARA
SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO**

Keila Machado de Medeiros

Campina Grande - PB
2010

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

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIAMIDA66/ARGILA BENTONÍTICA OBTIDAS POR SOLUÇÃO PARA
SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO**

Keila Machado de Medeiros

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

Orientador: Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Dr. Hélio de Lucena Lira

Agência Financiadora: ANP/PRH-25/UFCG

Campina Grande - PB
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M488d

2010 Medeiros, Keila Machado de.

Desenvolvimento de membranas de nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica obtidas por solução para separação água-óleo / Keila Machado de Medeiros. — Campina Grande, 2010.
96 f. : il.

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

Referências.

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

1. Membranas. 2. Imersão-precipitação. 3. Nanocompósitos. 4. Poliamida66. 5. Argila Bentonita. I. Título.

CDU – 544.725.2(043)

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 UFCG (2008).

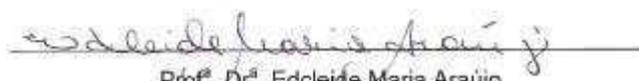
Química Industrial pela UEPB (2008).

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLIAMIDA66/ARGILA BENTÔNICA OBTIDAS POR SOLUÇÃO PARA
SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO

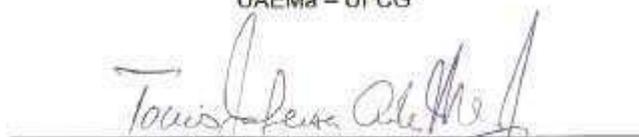
Keila Machado de Medeiros

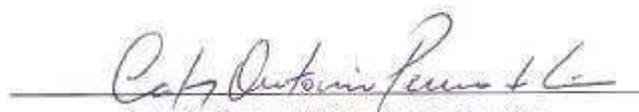
Dissertação aprovada em 05 de março de 2010, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Edcleide Maria Araújo
Orientadora
UAEMa – UFCG


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


Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves Melo
Examinador Interno
UAEMa – UFCG


Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima
Examinador Externo
DQ – UEPB

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente 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, em especial aos meus orientadores: Profa. Edcleide Maria Araújo e o Prof. Hélio de Lucena Lira que me ajudaram com muita paciência na realização deste trabalho.

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

Aos professores Drs. Tomás Jéferson Alves de Mélo 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: Sara, Luana, Elaine, Taciana, Dayanne, Shirley, Daniella, Patrícia, Karine, Amanda e Renê pela amizade que cultivamos ao longo de nossos trabalhos, onde compartilhamos todas as dificuldades, alegrias e vitórias.

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

À coordenação da ANP/PRH-25 e do PPG-CEMat, em especial à secretária Márcia, pela atenção e gentileza aos alunos.

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 dos materiais utilizados.

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

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA66/ARGILA BENTONÍTICA OBTIDAS POR SOLUÇÃO PARA SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO

RESUMO

Membranas microporosas foram obtidas 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 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 Cetremide® nas camadas da argila e sua estabilidade térmica. Enquanto que as membranas foram caracterizadas por DRX, TG, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (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. 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.

Palavras-chave: membranas, imersão-precipitação, nanocompósitos, poliamida66 e argila bentonita.

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITES POLYAMIDE66/ BENTONITE CLAY MEMBRANES OBTAINED BY SOLUTION FOR WATER-OIL SEPARATION

ABSTRACT

Microporous membranes were obtained from nanocomposites polyamide66 and regional bentonite clay, through the technique of immersion precipitation. The nanocomposites were obtained by solution with a pre-stabelished reaction time. The clay was treated with quaternary ammonium salt (Cetremide®) in order to make it organophilic. Untreated and treated clay were characterized by X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG), which confirmed the insertion of the Cetremide® salt in the layers of clay and their thermal stability. While the membranes were characterized by XRD, TG, differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and flow measurements. The results of XRD, TG and DSC confirmed the thermal stability and morphological structure with intercalated/partially exfoliated lamellae of clay in the polymer matrix. By SEM, it was revealed an asymmetric morphology consisting of a skin layer and a porous sublayer. The higher clay content in the membrane give the lower film thickness. This influencing directly the flow measurements of the membranes produced from the nanocomposites. In general, the initial flow with distilled water throught the membranes decrease and stabilise after 60 min, this due to a compression or swelling occurred in the membranes. In tests of water-oil separation it was found that the relationship J/J_0 tends to be greater when using emulsions with lower concentration. The water-oil separation tests at concentrations of 300 and 500 ppm for all membranes showed a significant reduction in oil concentration in the permeate, thus showing that these membranes have potential for this application.

Keywords: membranes, immersion precipitation, nanocomposites, polyamide66 and bentonite clay.

PUBLICAÇÕES

MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. P.; OLIVEIRA, S. V.; ARAÚJO E. M., LIRA H. L. Produção de Membranas Híbridas Aplicadas no Tratamento de Efluentes para Separação Água-Óleo. In: X Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – X SIBESA, Maceió – AL. Março, 2010.

LEITE, A. M. D.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; LIRA, H. L. Membranes from Nylon6/Brazilian Bentonite Clay Nanocomposites. In: Seventh International Latin-American Conference on Powder Technology – Petech, Atibaia – SP. Novembro, 2009.

MEDEIROS, K. M.; KOJUCH, L. R.; PATRÍCIO, A. C. L.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Obtenção de Membranas Microporosas de Nanocompósitos de Poliamida66/Argila por Solução para Separação Água-Óleo. In: 5º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás – 5º PDPETRO, Fortaleza – CE. Outubro, 2009.

KOJUCH L. R.; FARIAS, A. M.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO E. M., LIRA H. L. Estudo Comparativo de Nanocompósitos de Poliamida6.6/ Argila Bentonita para Aplicação em Membranas Microporosas para Separação Água/Óleo. In: 5º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás – 5º PDPETRO, Fortaleza – CE. Outubro, 2009.

KOJUCH L. R.; FARIAS, A. M.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO E. M., LIRA H. L. Estudo Comparativo por DSC e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Poliamida6.6/ Argila Bentonita Nacional. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – 10º CBPol, Foz do Iguaçu – PR. Outubro, 2009.

MEDEIROS, K. M.; KOJUCH, L. R., ARAÚJO, E. P; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Membranas Microporosas de Nanocompósitos de Poliamida66/Argila Bentonita Regional Obtidas por Solução. In: Simpósio de Processos de Separação por

Membranas-SIMPAM. Realizado pela COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. Julho, 2009.

KOJUCH L. R.; FARIAS, A. M.; MEDEIROS, K. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA H. L. Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida 6.6/Argila Bentonita Nacional para Aplicação em Membranas. In: Simpósio de Processos de Separação por Membranas-SIMPAM. Realizado pela COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ. Julho, 2009.

RESUMOS ACEITOS

KOJUCH L. R.; MEDEIROS, K. M.; FARIAS, A. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA H. L. Obtenção de Nanocompósitos de PA66/Argila Bentonítica para Aplicação em Membranas Microporosas. In: VII Congresso Íbero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membranas – CITEM. Sintra/Portugal – PT. Abril, 2010.

MEDEIROS, K. M.; KOJUCH L. R.; OLIVEIRA, S. V.; ARAÚJO E. M., LIRA H. Caracterização de Membranas Microporosas Híbridas de Poliamida66/Argila Bentonítica por Solução. In: VII Congresso Íbero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membranas – CITEM. Sintra/Portugal – PT. Abril, 2010.

KOJUCH L. R.; MEDEIROS, K. M.; FARIAS, A. M.; ARAÚJO, E. M.; LIRA H. L. Desenvolvimento de Nanocompósitos de Poliamida 6.6/Argila Bentonítica Nacional. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM. Realizado pela DEM/UFCG, Campina Grande – PB. Setembro, 2010.

MEDEIROS, K. M.; KOJUCH, L. R., ARAÚJO, E. P; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Preparação e Caracterização de Membranas Híbridas de Poliamida66/Argila Bentonítica Obtidas por Solução. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM. Realizado pela DEM/UFCG, Campina Grande – PB. Setembro, 2010.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	ii
ABSTRACT.....	iii
PUBLICAÇÕES	iv
RESUMOS ACEITOS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Objetivo Geral	4
1.1.2 Objetivos Específicos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Nanocompósitos Poliméricos.....	5
2.1.1 Métodos de Preparação de Nanocompósitos	7
2.2 Argilas.....	10
2.2.1 Argila Bentonítica.....	14
2.3 Sais Quaternários de Amônio como Agentes Surfactantes	16
2.4 Poliamida	18
2.4.1 Célula Unitária da Poliamida66.....	21
2.5 Membranas.....	21
2.5.1 Morfologia da Membrana	23
2.5.2 Membranas Poliméricas	25
2.5.3 Inversão de Fase	26
2.5.3.1 Imersão e Precipitação por Espalhamento Simples.....	27
2.6 Obtenção de Membranas Poliméricas e Membranas de Nanocompósitos Poliméricos	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Materiais Utilizados.....	40
3.1.1 Matriz Polimérica	40
3.1.2 Argila Bentonítica.....	40
3.1.3 Sal Quaternário de Amônio.....	40

3.1.4 Solvente.....	41
3.1.5 Glicerina.....	41
3.2 Metodologia	41
3.2.1 Preparação da Argila Organofílica.....	41
3.2.2 Preparação dos Nanocompósitos e das Membranas	42
3.2.3 Caracterização dos Materiais	45
3.2.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)	45
3.2.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	45
3.2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	46
3.2.3.4 Termogravimetria (TG)	46
3.2.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
3.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
3.2.3.7 Permeabilidade.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Caracterização das Argilas.....	49
4.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)	49
4.1.3 Difração de Raios-X (DRX).....	50
4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
4.1.5 Termogravimetria (TG)	52
4.2 Ataque do Ácido Fórmico nas Argilas AST e ACT	53
4.3 Caracterização das Membranas	55
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	55
4.3.2 Termogravimetria (TG)	58
4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	61
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
4.3.4.1 Superfície de Topo.....	64
4.3.4.2 Seção Transversal.....	70
4.3.3 Medidas de Fluxo	74
4.3.6 Testes de Separação Água-Óleo em Escala de Bancada.....	78
5. CONCLUSÕES.....	85
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
7. REFERÊNCIAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização.....	7
Figura 2: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.	8
Figura 3: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão. ...	8
Figura 4: Representação esquemática dos tipos de híbridos formados a partir de polímero e argila.	9
Figura 5: Unidades estruturais de argilas: a) tetraedros de sílica, b) octaedros de hidróxido de alumínio. Fonte: CARASTAN, 2007.	11
Figura 6: Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias. Fonte: CARASTAN, 2007.....	12
Figura 7: Ilustração esquemática da estrutura cristalina de uma esmectita em vista estereoscópica. Fonte: CARASTAN, 2007.	12
Figura 8: Exemplos de cátions de 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. .	17
Figura 9: Polimerização por condensação da poliamida66. Fonte: FREITAS, 2007.	19
Figura 10: Estrutura molecular da poliamida66. Em azul, estão os átomos de nitrogênio; em vermelho, os oxigênios; em cinza, os carbonos e, em branco, os hidrogênios. Fonte: SILVA, 2006.	20
Figura 11: Célula unitária da poliamida66 ou da forma α da poli(hexametileno adipamida). Fonte: (CANEVAROLO, 2002).....	21
Figura 12: Esquema representativo da fabricação de uma membrana pela técnica de imersão-precipitação. Fonte: HABERT et al., 2006.	27
Figura 13: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio: Cetremide®. Fonte: MAIA, 2008.	41
Figura 14: Fluxograma de organofilização.....	42
Figura 15: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos em solução e das membranas planas.	43
Figura 16: (a) Célula de agitação da Amicon 8200 e (b) Representação esquemática do sistema de filtração utilizado. Fonte: LEITE, 2008.....	47
Figura 17: Difractogramas das argilas AST e ACT.....	50
Figura 18: Espectros de FTIR das argilas AST e ACT.....	51
Figura 19: Curvas de Termogravimetria das argilas AST e ACT.....	52
Figura 20: Difractograma das argilas AST e ACT, após o teste com o ácido fórmico.	54

Figura 21: Espectros de FTIR das argilas AST e ACT, após o teste com o ácido fórmico.....	55
Figura 22: Difractogramas das membranas de PA66 pura e PA66 com 1% de argila AST e ACT.....	56
Figura 23: Difractogramas das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila AST e ACT.....	56
Figura 24: Difractogramas das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de argila AST e ACT.....	57
Figura 25: Curvas de TG das membranas de PA66 pura e PA66 com 1% de argila ACT e AST.....	58
Figura 26: Curvas de TG das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST.....	58
Figura 27: Curvas de TG das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de argila ACT e AST.....	59
Figura 28: Curvas de DTG das membranas de PA66 pura e PA66 com 1% de argila ACT e AST.....	59
Figura 29: Curvas de DTG das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST.....	59
Figura 30: Curvas de DTG das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de argila ACT e AST.....	60
Figura 31: Termogramas de DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 1% de argila ACT e AST.....	61
Figura 32: Termogramas de DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST.....	61
Figura 33: Termogramas de DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de argila ACT e AST.....	62
Figura 34: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 pura.....	65
Figura 35: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 1% de argila ACT.....	65
Figura 36: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 1% de argila AST.....	65
Figura 37: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 3% de argila ACT.....	66
Figura 38: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 3% de argila AST.....	66
Figura 39: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 5% de argila ACT.....	66
Figura 40: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 5% de argila AST.....	67

Figura 41: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 1% de argila ACT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.....	68
Figura 42: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 1% de argila AST, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.	68
Figura 43: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 3% de argila ACT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.....	68
Figura 44: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 3% de argila AST, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.	69
Figura 45: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 5% de argila ACT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.....	69
Figura 46: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 5% de argila AST, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.	69
Figura 47: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 pura.....	70
Figura 48: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 1% de argila ACT.	71
Figura 49: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 1% de argila AST.	71
Figura 50: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 3% de argila ACT.	71
Figura 51: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 3% de argila AST.	72
Figura 52: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 5% de argila ACT.	72
Figura 53: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 5% de argila AST.	72
Figura 54: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila ACT, para pressão de 1,0 bar.....	75
Figura 55: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila AST, para pressão de 1,0 bar.	75
Figura 56: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila ACT, para pressão de 1,5 bar.....	76
Figura 57: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila AST, para pressão de 1,5 bar.	76
Figura 58: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila ACT, para pressão de 2,0 bar.....	77
Figura 59: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila AST, para pressão de 2,0 bar.	77
Figura 60: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 3% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 1,0 bar.....	79

- Figura 61: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 3% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 1,5 bar..... 79
- Figura 62: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 3% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 2,0 bar..... 80
- Figura 63: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 5% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 1,0 bar..... 80
- Figura 64: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 5% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 1,5 bar..... 81
- Figura 65: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 5% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 2,0 bar..... 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise química por fluorescência de raios-x das argilas AST e ACT com o sal Cetremide®.	49
Tabela 2: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_f e X_c para as composições das membranas de poliamida66 pura e com 1% de argila.	63
Tabela 3: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_f e X_c para as composições das membranas de poliamida66 pura e com 3% de argila.	63
Tabela 4: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_f e X_c para as composições das membranas de poliamida66 pura e com 5% de argila.	63
Tabela 5: Medidas de espessura da camada seletiva, da camada porosa e camada seletiva + camada porosa das membranas de PA66 pura e com 1, 3 e 5% de argila AST e ACT.	74
Tabela 6: Valores de concentração de óleo no permeado (C_p) e o Rendimento (coeficiente de rejeição) calculado para as membranas de PA66 com 3 e 5% de argila AST em todas pressões analisadas, usando emulsão sintética com concentrações (C_0) de 100, 300 e 500 ppm.	83

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

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
Cetremide®	Sal Brometo de Hexadeciltrimetil de Amônio
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DRX	Difração de Raios -X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
meq	Miliequivalente
MF	Microfiltração
MMT	Montmorilonita
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
PA66	Poliamida66
PSM	Processo de Separação por Membranas
ppm	Partes por Milhão
rpm	Rotações por Minuto
TG	Termogravimetria
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UF	Ultrafiltração
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

1. INTRODUÇÃO

Bilhões de metros cúbicos de água contaminada com óleo são gerados diariamente no mundo. O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água. As emulsões se formam durante o percurso do óleo e da água do reservatório até a superfície, devido à presença de gotículas de óleo, particulados, material orgânico e mineral presentes nesta água. O óleo livre e as emulsões instáveis podem ser mecanicamente e quimicamente tratados, mas as emulsões estáveis de óleo em água são as mais difíceis de serem separadas (SILVA, 2003).

A água produzida junto com o petróleo é um dos principais resíduos gerados durante o processo de extração. O seu tratamento tem sido um desafio em função da complexidade e da sua grande quantidade, diante das restrições impostas pelas legislações ambientais cada vez mais rigorosas, que obrigam as indústrias a limparem toda esta água desperdiçada, sendo necessário um tratamento para reduzir o teor dos contaminantes em níveis permitidos antes da mesma ser descartada no meio ambiente (SANTOS, 2005).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA, determina que efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e adequação às condições, padrões e exigências definidas na Resolução nº 357 (CONAMA, 2005), que determina que o lançamento da água produzida nos corpos aquáticos deverá apresentar uma concentração de óleos e graxas de até 20 mg/L. O descarte contínuo de água produzida na indústria de petróleo é regulamentado pela Resolução nº 392 (CONAMA, 2007), que determina que a água produzida deverá apresentar uma concentração média mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Devido ao forte impacto que causam ao meio ambiente, os efluentes são rigorosamente controlados pelas Legislações Ambientais vigentes, o que faz com que a indústria busque cada vez mais alternativas econômica e ecologicamente viável para seu tratamento. Várias tecnologias foram desenvolvidas para o tratamento de efluentes industriais. A seleção da tecnologia depende das

características do efluente e da qualidade que se deseja para o produto final, além do custo e facilidade de operação do processo (SCHULZ, 2005).

Uma das alternativas para facilitar esse processo de adequação na legislação ambiental, é a separação da fase do óleo presente no efluente tratado, através dos métodos comuns que incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos, membranas, entre outros. O processo de separação com membrana é bastante promissor na atualidade, apresentando vantagens em comparação com os outros processos convencionais, na separação de emulsões de óleo em água (SILVA, 2003). Por isso, existe um interesse crescente nas pesquisas que envolvem a síntese de membranas para tratamento destes efluentes (ANADÃO, 2006).

As membranas tipicamente utilizadas na separação de água e óleo são de dois tipos: microfiltração e ultrafiltração. Em ambos os casos, a membrana age como uma barreira para o óleo emulsionado (tipo de suspensão coloidal de dois ou mais líquidos em que um deles está disperso no outro em forma de gotículas microscópicas) e solubilizado. Em termos simplificados, óleo emulsionado é rejeitado com base na diferença do tamanho de gotas (MAIA, 2006).

A inversão de fases é o método mais utilizado na obtenção destas membranas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica. Esta técnica permite uma ampla modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante a preparação das membranas (MAIA, 2008).

A poliamida66 é um exemplo de polímero sintético, sendo considerado um importante termoplástico de engenharia. As poliamidas são materiais de alta resistência à tração, resistência à abrasão, excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade. As poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado boas propriedades, tais como: melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais (ESPESO et al., 2006). A dispersão uniforme da nanocarga de argila na matriz polimérica produz uma intensa interação interfacial, representando uma característica peculiar do nanocompósito polimérico (KAEMPFER et al., 2002).

Estudos recentes realizados por pesquisadores da UAEMA/UFCG mostraram resultados promissores na obtenção de membranas de nanocompósitos através do método por inversão de fases, empregando-se as matrizes (poliamida6 e poliamida66) e bentoníticas organofílicas obtidas com vários sais quaternários de amônio. Entre eles estão os trabalhos desenvolvidos por Leite (2008), Maia (2008), Medeiros (2009) e outros que estão em andamento.

O desenvolvimento crescente em nanocompósitos, sua diversidade de aplicações, bem como os estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de matrizes poliméricas com argilas esmectíticas ou bentoníticas proveniente das jazidas brasileiras, tem sido uma alternativa naturalmente abundante e de baixo custo. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre as propriedades dos componentes individuais. Transferindo este fator para a indústria petrolífera, que tem carência de um método eficaz de separação água-óleo e que vem buscando novas alternativas, o desenvolvimento de membranas de nanocompósitos poliméricos oferece uma nova opção para o engenheiro enfrentar estes desafios.

Nesta pesquisa, foram obtidas membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica, através do método de inversão de fases, com características adequadas para uso em microfiltração e ultrafiltração na separação do óleo presente na água. O intuito deste processo é recuperar parte do óleo emulsionado, direcionando a água para reinjeção do poço ou para o descarte, levando em consideração os padrões e exigências definidos pela legislação ambiental.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica pelo método de intercalação por solução e, a partir destes obter membranas por imersão-precipitação isotérmica, visando sua aplicação na separação água-óleo.

1.1.2 Objetivos Específicos

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

- Tratar a argila organicamente com sais quaternários de amônio para torná-la organofílica e, portanto, hidrofóbica, apresentando a capacidade de inchamento em meio orgânico e permitindo a dispersão e incorporação de cadeias poliméricas;
- Desenvolver nanocompósitos de poliamida66 com argila bentonítica tratada e não-tratada pelo método de intercalação por solução;
- Obter membranas microporosas a partir dos nanocompósitos de poliamida66 por meio de inversão de fases;
- Avaliar a permeabilidade e o fluxo das membranas obtidas em escala de bancada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanocompósitos Poliméricos

A nanotecnologia é um campo multidisciplinar do conhecimento que pode reunir ciências como por exemplo a Química e a Engenharia de Materiais. Nano é um prefixo que vem do grego antigo e significa anão. Inúmeros podem ser o direcionamento do nanoconhecimento, e que ultrapassam os limites tradicionais da imaginação e da criatividade humana, especialmente no campo industrial, por exemplo, como tornar possível criar materiais mais leves e mais resistentes, entre outras aplicações (SILVA, 2004).

A combinação entre cerâmicas e polímeros vem sendo usada desde os 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 e resistência mecânica a compressão de cargas cerâmicas micrométricas como a 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 & PAUL, 2001).

A adição de cargas sólidas em materiais poliméricos é uma prática muito utilizada na indústria para melhorar suas propriedades – resistência mecânica, inflamabilidade, condutividades térmica e elétrica – ou, simplesmente, para reduzir seu custo, pela adição de cargas intensas e mais baratas do que o polímero puro. 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 1980, a atenção começou a se voltar para uma nova categoria de materiais compósitos: os

nanocompósitos (CARASTAN, 2007). A preparação de nanocompósitos é um desafio técnico-científico, que está estimulando a ciência dos materiais a melhorar de forma considerável as propriedades dos polímeros (LAGALY, 1999).

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma classe de materiais híbridos, compostos por uma matriz polimérica nas quais as partículas inorgânicas, com dimensões nanométricas, são 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 (1-5% em peso). 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 (SAUJANYA & 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 polímeros orgânicos, para alcançar boa dispersão, nem adesão adequada. Logo, como solução para este problema, tratamentos prévios de superfícies das argilas com sais quaternários de amônio, são comuns 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, 2005).

Conforme descrito por Cho & 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.

2.1.1 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). A Figura 1 mostra o esquema da síntese de nanocompósitos pela polimerização.

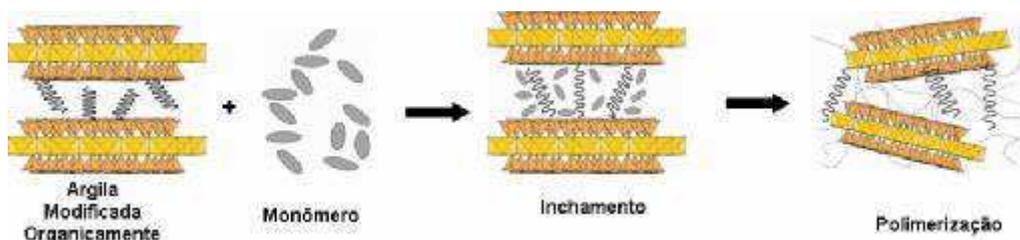


Figura 1: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização.
Fonte: Adaptado de KORNMANN, 1999 citado por LEITE, 2008.

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 se exfoliar parcial ou completamente quando imersas em um solvente adequado. Se este solvente dissolvesse 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 (VAIA et al., 1993). Este método permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (KORNMANN, 1999). A Figura 2 mostra o esquema da síntese de nanocompósitos obtidos por intercalação por solução.

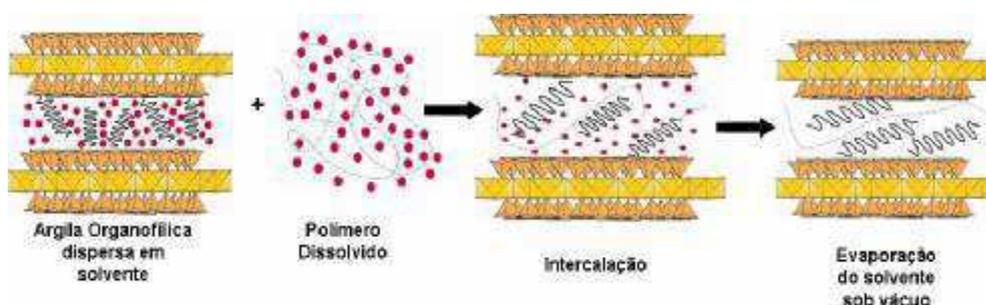


Figura 2: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.
Fonte: Adaptado de KORNMANN, 1999 citado por LEITE, 2008.

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 deve-se ao fato de não utilizar solventes orgânicos e ser compatível com as técnicas industriais de mistura e processamento, como extrusão e injeção, e possibilitar a preparação de nanocompósitos com polímeros que anteriormente não eram adequados à intercalação *“in situ”* e em solução (RAY & OKAMOTO, 2003). A Figura 3 mostra o esquema da síntese de nanocompósitos obtidos por intercalação por fusão.

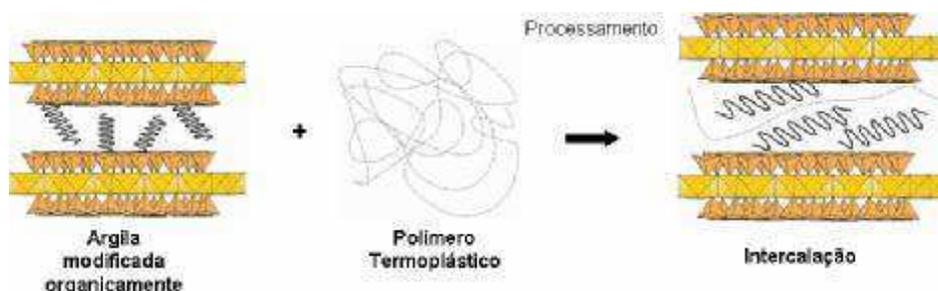


Figura 3: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por fusão.
Fonte: Adaptado de KORNMANN, 1999 citado por LEITE, 2008.

De acordo com Ray & Okamoto (2003), quatro estruturas diferentes podem ser formadas a partir de híbridos polímero/argila. Na Figura 4 a seguir, observam-se os quatro tipos de híbridos formados a partir de polímero e argila.

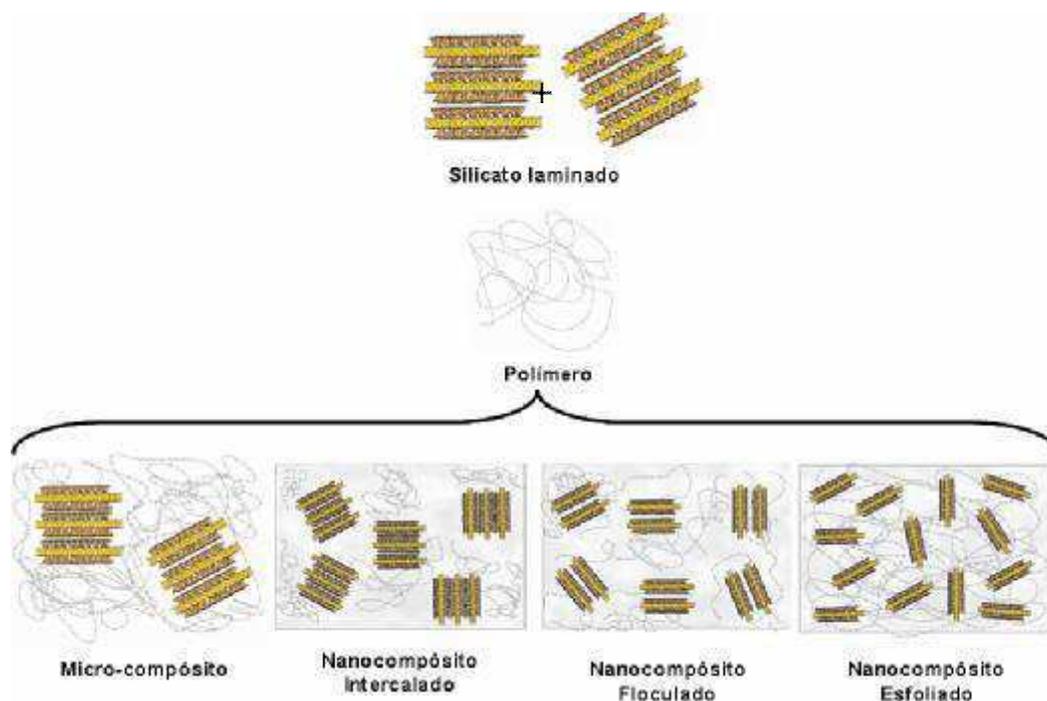


Figura 4: Representação esquemática dos tipos de híbridos formados a partir de polímero e argila.
 Fonte: Adaptado de RAY & OKAMOTO, 2003 citado por LEITE, 2008.

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.

O nanocompósito floculado é semelhante ao nanocompósito intercalado. As partículas dos silicatos em camadas são floculadas devido às interações aresta-aresta, formando aglomerados de partículas intercaladas por polímero.

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.

2.2 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 (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 (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 (Figura 5a) com uma folha central de octaedros de hidróxido de alumínio (Figura 5b), unidas 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 (CARASTAN, 2007). Na Figura 5, podem-se observar as unidades estruturais de argilas: a) tetraedros de sílica e b) octaedros de hidróxido de alumínio.

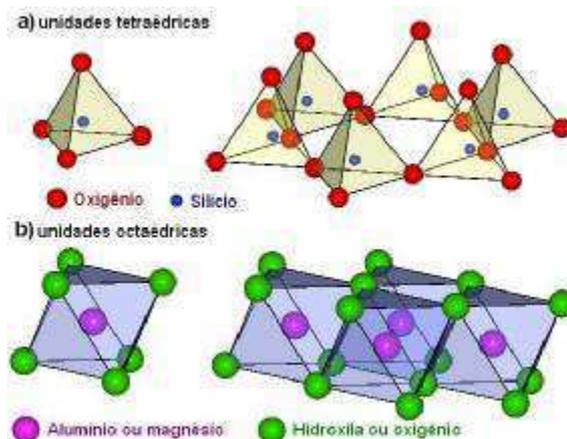


Figura 5: Unidades estruturais de argilas: a) tetraedros de sílica, b) octaedros de hidróxido de alumínio. Fonte: CARASTAN, 2007.

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 pirofilita, 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 (Figura 6). 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 (CARASTAN, 2007). Na Figura 6, pode-se observar o empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias.

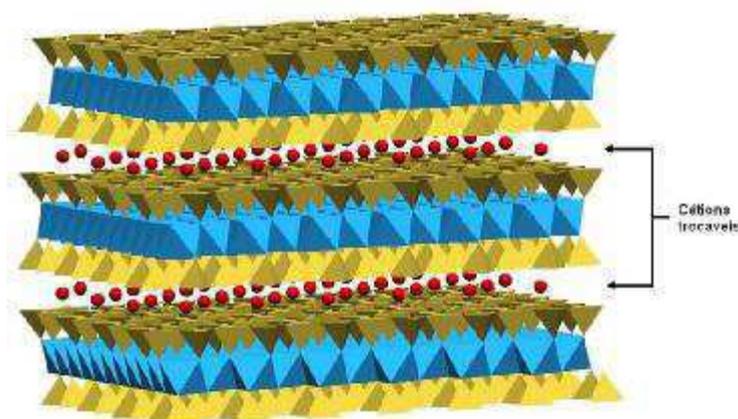


Figura 6: Ilustração esquemática do empilhamento de camadas de uma argila 2:1, enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias. Fonte: CARASTAN, 2007.

Os argilominerais mais freqüentemente 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. Na Figura 7 é apresentada a estrutura genérica de uma esmectita, mostrando as folhas tetraédricas e a folha central octaédrica. Os cátions inorgânicos presentes nas galerias são normalmente Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} (CARASTAN, 2007).

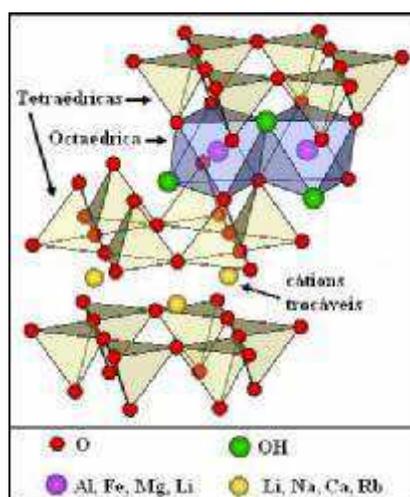


Figura 7: Ilustração esquemática da estrutura cristalina de uma esmectita em vista estereoscópica. Fonte: CARASTAN, 2007.

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 volconscoita. Nas posições tetraédricas, podem 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 as 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 (SANTOS, 1989).

As argilas esmectíticas naturais possuem com maior freqüência cátions trocáveis como o Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} . 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) de *Wyoming* (EUA) ou Ca^+ nas bentonitas do Mississippi (EUA). As bentonitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única bentonita brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista – Estado da Paraíba (ZANDONADI, 1982; SANTOS, 1992).

A fórmula estrutural das esmectíticas pode variar entre $\text{M}_{x+y}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e $\text{M}_{x-y}(\text{Mg}_{3-y}\text{Al}_y)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 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 a presença dos diferentes cátions (SANTOS, 1989).

Em solução 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 (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 (SANTOS, 1992).

2.2.1 Argila Bentonítica

Bentonita é o nome genérico das argilas constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência (PORTO & ARANHA, 2002). A bentonita é composta principalmente de montmorilonita, que 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 7. 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 (SANTOS, 1989).

As bentonitas brasileiras são classificadas como policatiônicas, isto é, não possuem nenhum tipo de cátion interlamelar preponderante. Conforme descrito anteriormente, 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, Lajes e Juá, no município de Boa Vista (BARAÚNA, 1993).

As bentonitas do tipo sódica têm sido amplamente utilizadas na fabricação de nanocompósitos. Este tipo de bentonita foi encontrada na região de *Rock Creed*, estado de Wyoming, Estados Unidos no ano de 1988. Essa argila possui capacidade de adsorver grande quantidade de água, formando uma massa volumosa semelhante a uma gelatina. O nome “bentonita” foi dado em função de o depósito ter sido descoberto no *Fort Benton* (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 (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

As argilas podem ser modificadas por meio de tratamentos específicos, como por exemplo, com 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; VALENZUELA DÍAZ, 1999). As argilas organofílicas além da propriedade de expandir até vinte vezes o volume da argila seca mediante a presença de solventes orgânicos específicos apresentam ainda 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 pelletização de minério de ferro com 30% do consumo; na perfuração de poços de petróleo, captação de água, indústria química e como clarificantes, representam os 25% restante. A bentonita tem sido ainda empregada em catálise, na remoção de poluentes de água e em cosméticos (PORTO & ARANHA, 2002).

De acordo com o DNPM, as reservas oficiais brasileiras indicada, mediram 41,4 (preliminar) e 27,5 (revisada) milhões de toneladas em 2007. O estado do

Paraná tem a maior porção das reservas medidas (38,6%), enquanto a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2%). No total (medida + indicada), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses, 24% (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2008).

A produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 329.647 toneladas no ano de 2007. Este montante representa menos 21% em relação a 2006. A Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonita bruta brasileira. São Paulo vem em seguida, com 7,3%, a Bahia em terceiro lugar com 3,9% e por último, o Paraná, com apenas 0,2%. Oficialmente, quatorze empresas atuam neste segmento no país, a maior delas é a Bentonit União Nordeste – BUN (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2008).

2.3 Sais Quaternários de Amônio como Agentes Surfactantes

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

Os primeiros agentes surfactantes usados na produção de nanocompósitos (poliamida 6 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 cabeça 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, monômeros ou solventes orgânicos (CARASTAN, 2007). Estes surfactantes são, geralmente, cátions de sais de amônio quaternário, como os exemplificados na Figura 8.

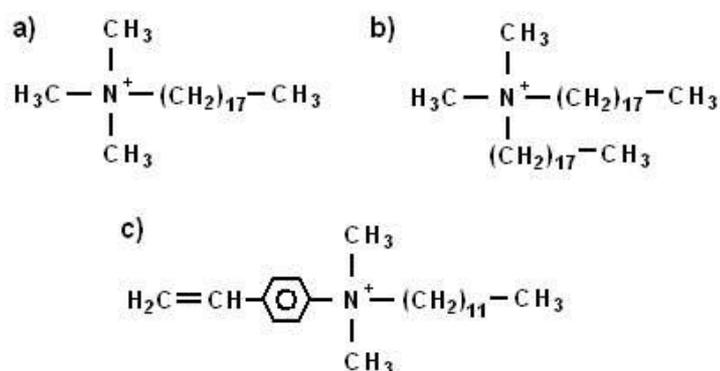


Figura 8: Exemplos de cátions de sais quaternários de amônio utilizados como surfactantes em nanocompósitos: a) octadecil trimetil amônio, b) dioctadecil dimetil amônio, c) dodecil vinilbenzil dimetil amônio. Fonte: CARASTAN, 2007.

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 (SANTOS, 1992).

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 (SANTOS, 1992).

2.4 Poliamida

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

A ligação amida -NH-CO- define esta classe, subdividindo-se em produtos naturais (ex.: proteínas, seda e lã) e sintéticos. Exemplos destes últimos são os nylons (6, 66, 10, 11 e 12), considerados como termoplásticos de engenharia, mas também muito utilizados na forma de fibras. A alta resistência mecânica que a poliamida possui se deve à ligação do tipo pontes de hidrogênio, formada entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Por outro lado, a presença desta ligação facilita a permeação de moléculas de água, difundindo entre as cadeias e se posicionando na ponte de hidrogênio. Esta capacidade de absorção de água torna as poliamidas higroscópicas. Em função do número variável de pontes de hidrogênio por grupos CH₂, tem-se diferentes níveis nominais de absorção de água (CANEVAROLO, 2002).

As poliamidas são materiais de alta resistência à tração e uma acentuada resistência à abrasão. Apresentam também excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito, boa tenacidade e resistem quimicamente a um grande número de solventes químicos. Apesar de todas essas aplicações, as poliamidas são extremamente sensíveis ao entalhe, exibindo uma baixa resistência a 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).

A poliamida pode ser aplicada onde altas temperaturas são exigidas com grande quantidade de anéis aromáticos na cadeia principal, que aumenta a estabilidade térmica para uso ininterrupto a temperaturas acima de 150 °C (CANEVAROLO, 2002).

A poliamida66 é um polímero semicristalino com alto grau de cristalinidade quando usada em aplicações de fibra. Devido ao seu alto desempenho, a poliamida66 é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia. Tem

ampla aplicação, substituindo o metal em componentes e conexões que necessitam de excelentes propriedades mecânicas, químicas e físicas. Também é usado como material de engenharia devido à sua boa resistência a abrasão e propriedades de autolubrificação. Este polímero também tem resistência excelente a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (CANEVAROLO, 2002).

O método de preparação da poliamida66 é a partir da policondensação que é originada da reação de dois grupos funcionais reativos, com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (H_2O , NH_3 , HCl ou CO_2). Na polimerização da poliamida66 (hexametileno adipamida) há a condensação, em meio aquoso, do radical amina com o radical ácido dos materiais iniciais (hexametileno diamina e ácido adípico), formando uma ligação amida e com eliminação de uma molécula de água (CANEVAROLO, 2002). A Figura 9 apresenta a polimerização por condensação da poliamida66.

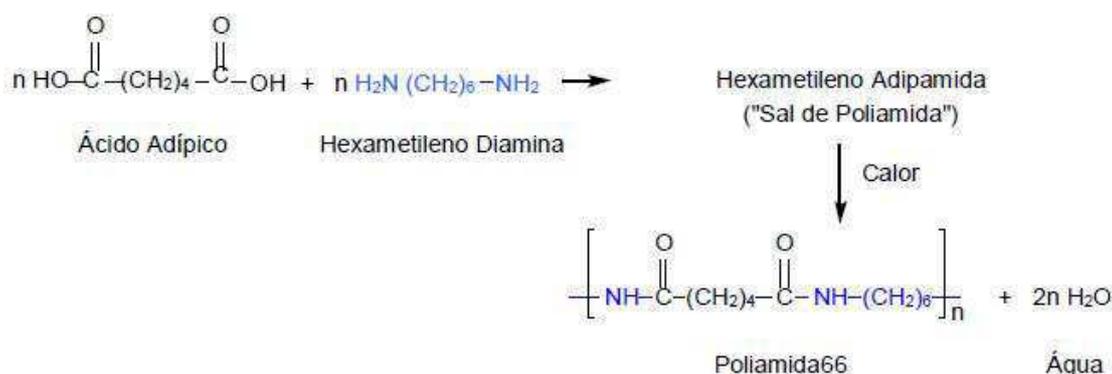


Figura 9: Polimerização por condensação da poliamida66. Fonte: FREITAS, 2007.

Na estrutura da poliamida66, o número 66, indica quantos átomos de carbono há em cada unidade repetitiva, no caso desta estrutura há dois tipos distintos de unidades repetitivas, cada uma com 6 átomos de carbono, conforme mostrado na Figura 10.

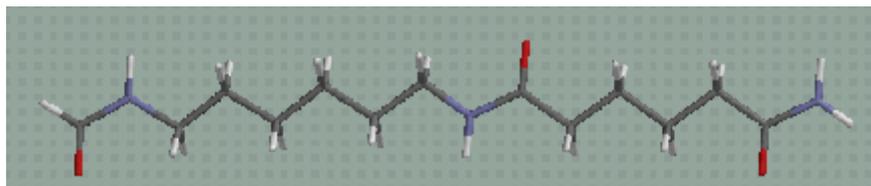


Figura 10: Estrutura molecular da poliamida66. Em azul, estão os átomos de nitrogênio; em vermelho, os oxigênios; em cinza, os carbonos e, em branco, os hidrogênios. Fonte: SILVA, 2006.

A poliamida apresenta 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, 2002).

Na solubilização de termoplástico semicristalino polar, podem ocorrer interações específicas entre o solvente e o polímero, facilitando a solubilização. Exemplo: 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, 2002).

A presença da água em poliamidas reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) de $75\text{ }^\circ\text{C}$, característico da poliamida seca, para até $0\text{ }^\circ\text{C}$ 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-se 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.

2.4.1 Célula Unitária da Poliamida66

A poliamida66 pode se apresentar em pelo menos três formas cristalográficas distintas. Na temperatura ambiente, são estáveis as formas α e β , ambas triclinicas. A forma γ somente aparece a altas temperaturas e ainda não está bem definida. Os parâmetros de rede das formas α e β são:

Forma α	Forma β
$a = 4,9 \text{ \AA}, \alpha = 48,5^\circ$	$a = 4,9 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$
$b = 5,4 \text{ \AA}, \beta = 77^\circ$	$b = 8,0 \text{ \AA}, \beta = 77^\circ$
$c = 17,2 \text{ \AA}, \gamma = 63,5^\circ$	$c = 17,2 \text{ \AA}, \gamma = 67^\circ$

Na Figura 11, pode-se observar a célula unitária da poliamida66 ou da forma α da poli(hexametileno adipamida).

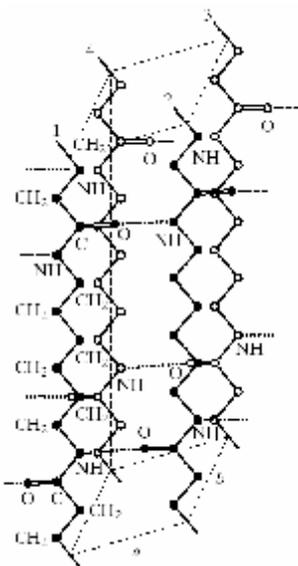


Figura 11: Célula unitária da poliamida66 ou da forma α da poli(hexametileno adipamida).
Fonte: (CANEVAROLO, 2002).

2.5 Membranas

Membrana pode ser definida como sendo um filtro ou 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., 1997).

As membranas são meios filtrantes, em geral produzidos a partir de materiais poliméricos, que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares. Como barreiras seletivas que atuam como uma espécie de filtro, as membranas são capazes de promover separações em sistemas onde os filtros comuns não são eficientes (DIAS, 2006).

Um processo de tratamento de efluentes que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética, facilidade de operação e vasta aplicabilidade, entre outras vantagens, são os que utilizam membranas de separação como princípio ativo de seu funcionamento (MULDER, 1991).

O papel da ciência e tecnologia de membranas que, atualmente, é indicado como um desenvolvimento sustentável está se tornando cada vez mais evidente e aceito em nível industrial. Apreciando o anúncio do programa da união entre a *National Science Foundation* e o *Council for Chemical Research, Inc*, que apóia projetos de pesquisa em química e engenharia química com o objetivo de reduzir a poluição ambiental, é possível encontrar pesquisas para a melhoria das membranas e suas tecnologias (ANADÃO, 2006).

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

As membranas sintéticas são preparadas a partir de duas classes distintas de materiais: os polímeros, na sua grande maioria materiais orgânicos, e os inorgânicos, à base de metal, vidro ou materiais cerâmicos (MULDER, 1991). As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil do que as membranas poliméricas. 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).

O processo de separação por membranas com diferentes seletividades sob condições operacionais distintas é amplamente usado para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas, particularmente soluções aquosas (MULDER, 1991).

Estes processos resultam em um método de separação em níveis moleculares e de partículas em baixa concentração. O conjunto de processos sob pressão de fase líquida, Microfiltração (MF), Nanofiltração (NF), Ultrafiltração (UF) e Osmose inversa (OI) pode ser usada para separar espécies micrométricas e sub-micrométricas em fluxos de processos industriais e de efluentes (RIBEIRO, 2002).

A principal característica dos processos de separação por membranas (PSM) está relacionada ao fato de a maioria das separações ocorrer sem a mudança de fase dos componentes, sendo, assim, energeticamente mais vantajosos quando comparados com os processos térmicos convencionais. Adicionalmente, o fato de ser uma tecnologia limpa, a simplicidade de operação, a possibilidade de combinação com outros processos, os equipamentos compactos e a facilidade de aumento na escala de produção tornam os PSM mais atrativos na competição com as técnicas clássicas de separação (CARVALHO, 2005).

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

2.5.1 Morfologia da Membrana

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação (HABERT et al., 1997).

A porosidade, a espessura, o diâmetro de poros e a permeabilidade são

importantes para a escolha da membrana. Estas características dependem do material de que é feita e também da técnica de fabricação da membrana (JULIANO, 2000).

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

As membranas anisotrópicas se caracterizam por apresentarem uma região superior muito fina, chamada de camada seletiva (“pele”) com aproximadamente 1 μm , mais fechada com poros muito pequenos 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).

No caso de membranas porosas, o tamanho dos poros e sua distribuição de tamanhos irão determinar quais moléculas ou partículas serão retidas pela membrana e quais poderão passar através de seus poros (HABERT et al., 1997).

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).

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 presentes pode ocorrer tanto por convecção como pelo mecanismo de difusão, fator esse que está diretamente 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 aplicações industriais, como microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e de separação de gases. Sua aplicação depende do material ao qual é produzida e de sua estrutura morfológica. Para a microfiltração e ultrafiltração, a porosidade e as dimensões dos poros da membrana determinam a eficiência de filtração. Já para a separação de gases, é determinada a seletividade e a permeabilidade da membrana (MAIA, 2008).

Os polímeros semicristalinos são constituídos por uma fase amorfa e outra cristalina, na qual os segmentos de cadeia estão ordenados. Quando se utiliza um polímero desta natureza para a síntese de membranas, existe a possibilidade de ocorrer outro tipo de transição no sistema, que seria a cristalização do polímero. Esta transição não depende somente das condições termodinâmicas do sistema, mas também da cinética, uma vez que as moléculas de polímero necessitam de certo tempo hábil para se ordenar, devido ao tempo de relaxação das cadeias poliméricas (HABERT et al., 1997).

A preparação de filmes de poliamida66 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 feito 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. A técnica utilizada neste trabalho foi por inversão de fase.

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 intrínsecamente instável ou metaestável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas de composições distintas, uma rica e outra pobre em polímero. No processo de formação de membranas, a fase rica formará a estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros (MULDER, 1991; CARVALHO, 2005; PEREIRA et al., 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 a obtenção de membranas com uma grande diversidade de morfologias para diferentes aplicações (PEREIRA et al., 2007).

A inversão de fase pode ser obtida de várias maneiras: precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente, precipitação na presença de vapores ou através de precipitação por imersão (PEREIRA et al., 2007).

A precipitação térmica caracteriza-se por induzir instabilidade a uma solução polimérica através da aplicação de elevada temperatura seguida de resfriamento, onde ocorre a diminuição da solubilidade do polímero no solvente. O solvente é removido ao final por extração, evaporação ou secagem. Já na precipitação por evaporação de solvente o polímero é dissolvido em uma mistura de um solvente volátil e um não-solvente menos volátil que induz a queda da solubilidade do polímero, acarretando na separação de fase. Na precipitação na presença de vapores a separação de fase é motivada pela exposição da solução polimérica numa atmosfera que contém vapores do próprio solvente e de um não-solvente (PEREIRA et al., 2007).

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

2.5.3.1 Imersão e Precipitação por Espalhamento Simples

O processo de preparação de membranas porosas por imersão precipitação pode ser realizado de duas formas: espalhamento simples ou extrusão seca e úmida (PEREIRA et al., 2007). Neste trabalho, o processo de preparação de membranas foi realizado por imersão e precipitação por espalhamento simples.

A técnica de imersão e precipitação por espalhamento simples consiste na imersão de um filme polimérico plano, em um banho de não-solvente. O transporte de componentes é realizado entre as duas fases em contato, solvente para o banho e não-solvente para o filme, provocando a separação da fase líquido-líquido e posterior precipitação da solução polimérica. Este método permite uma grande flexibilidade na variação da morfologia, a depender do solvente e do não-solvente utilizado (MULDER, 1991, CARVALHO, 2005).

O espalhamento simples produz membranas planas e pode ser dividido em seis etapas: preparação de uma solução polimérica, espalhamento de um filme fino de solução sobre um suporte adequado, exposição do filme formado ao ambiente, imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada e secagem da membrana obtida (PEREIRA et al., 2007). A Figura 12 apresenta o esquema da fabricação descrita.



Figura 12: Esquema representativo da fabricação de uma membrana 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 et al., 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 et al., 2007). Finalmente a membrana é formada e lavada com não-solvente para remoção do solvente residual, para em seguida ser secada. 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 de não-solventes com tensões superficiais decrescentes (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 & 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.

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).

2.6 Obtenção de Membranas Poliméricas e Membranas de Nanocompósitos Poliméricos

Cheng et al. (2000), sintetizaram uma membrana microporosa a partir de um nanocompósito polimérico, de nylon 6 com mica intercalada pela técnica de imersão precipitação isotérmica em um banho de água pura. A membrana de nylon 6 exibiu uma morfologia assimétrica com uma pele rígida chamada de “subcamada” celular, entretanto, não são molháveis por água e não apropriada para aplicação de microfiltração. Em contraste, a membrana com mica presente, precipitou-se numa membrana microporosa com “pele”, caracterizando uma estrutura microporosa aberta. A porosidade da membrana foi facilmente ajustada com a variação da quantidade de água utilizada e, esta porosidade ficou assim evidenciada pelas medidas de fluxo realizadas com água.

Thomas et al. (2002) prepararam membranas de nylon 6 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 nylon 6, 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 observado 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 da membranas, mas sim em torno de 60 μm de profundidade dos filmes formados. 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.

Lin et al. (2002) estudaram o efeito da nucleação de grãos na morfologia de membranas porosas de nylon 6. Este trabalho baseou-se no mecanismo de formação de membranas de nylon 6 e de misturas compatíveis de nylon 6/PPO (óxido de polifenil). As membranas foram obtidas por meio de uma solução de ácido fórmico/nylon 6 e de ácido fórmico/nylon 6/PPO. As membranas foram preparadas pelo método de imersão precipitação, sendo imersas rapidamente em banhos de não-solvente ou em banho de coagulação contendo água e ácido fórmico, e em seguida lavadas e secadas em estufa. Verificou-se que com uma baixa quantidade de PPO como fase dispersa, os resultados foram equivalentes aos do nylon6 puro. Quando a solução apresentava-se mais concentrada em PPO tornava-se mais difícil o início da precipitação. O fenômeno de cristalização durante a formação da membrana foi promovido pelo aumento da densidade dos grãos de PPO ou pela compatibilidade do PPO com o nylon 6 na interface.

Wang et al. (2004) prepararam membranas a partir de nanocompósitos de poliamida/argila através do método de policondensação direta para aplicação em separação por pervaporação de misturas de etanol aquoso. A argila utilizada foi modificada organicamente com dodecil sulfato de sódio. A membrana foi preparada a partir de uma solução sobre uma placa de vidro utilizando uma faca com espessura determinada de 40 μm . O filme na placa foi exposto em estufa a 80 °C por 1 hora para eliminação do solvente. Os resultados de DRX e MET

mostraram que a membrana obtida apresentou esfoliação da argila na matriz polimérica e uma maior estabilidade ao calor em relação à de poliamida pura. Houve também um aumento de tensão com o aumento do teor de argila, porém quando esse teor foi diminuído, entre 1; 3 e 3,5%, ocorreu uma diminuição da permeabilidade para o O₂ e N₂ e houve um aumento de seletividade em razão da quantidade de argila. Comparando-se as membranas de poliamida pura com as de nanocompósitos, estas últimas apresentaram um maior rendimento de etanol em um determinado intervalo de concentração.

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

Espeso et al. (2006) avaliaram o efeito dos substituintes laterais da poliamida nas propriedades de permeação de membranas deste polímero. Foi utilizada uma poliamida aromática para avaliação da separação de gás por estas membranas. Elas foram processadas a partir de filmes densos, cujas propriedades foram avaliadas com ênfase especial nas propriedades mecânicas e térmicas. Os polímeros foram sintetizados a partir de monômeros com grupos substituintes como metil, isopropil ou terc-butil. A permeabilidade dos filmes poliméricos foi investigada usando hélio, oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono e metano. As poliamidas utilizadas nesse trabalho apresentaram maiores vantagens entre permeabilidade e seletividade em relação às poliamidas 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, polímidas ou poliéter-imida. Os resultados obtidos de permeabilidade quando comparados com outros polímeros vítreos aromáticos, foram melhores, o que pode estar relacionado 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.

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 nylon66. As membranas produzidas de poliamida mostraram a vantagem de serem hidrofílicas. 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 nylon66. 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. 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 amorfa com a adição de nanosilicato, a montmorilonita (MMT) modificada com octadecilamina. O dióxido de carbono, vapor de água e oxigênio foram investigados em diferentes dispositivos de permeabilidade. Os filmes obtidos da poliamida pura apresentaram espessura entre 45-60 μm e dos nanocompósitos de poliamida/MMT uma espessura entre 90-110 μm . Os resultados de DRX e MET revelaram que houve uma boa dispersão da argila. Os nanocompósitos exibiram diferentes comportamentos dependendo do tipo de 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 piorou 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 fatores podem afetar também o transporte, como uma maior solubilidade, devido a uma maior interação entre o penetrante com a argila, gerando uma via preferencial para a difusão. O comportamento da poliamida pura e de seus nanocompósitos em relação à permeabilidade do oxigênio com elevada umidade relativa é interessante para a produção de embalagens.

Jeong et al. (2007) prepararam membranas mistas por polimerização "in situ" de um filme fino poroso de nanocompósito em um suporte de polissulfona. O filme de nanocompósito é composto de nanopartículas de zeólitas dispersas na matriz de poliamida com espessura entre 50-200 nm. As membranas de poliamida pura possuem características para serem utilizadas em osmose reversa. Enquanto que, as membranas de nanocompósitos são comprovadamente mais hidrofílicas, além de possuir uma maior permeabilidade à água e rejeição de soluto, se comparada com a membrana de poliamida pura. Este efeito foi conseguido pelas membranas de nanocompósitos, devido às mesmas apresentarem uma estrutura morfológica com poros mais abertos. As membranas de nanocompósitos representam um avanço na concepção de osmose reversa.

Picard et al. (2007) prepararam membranas de poliamida 6 e montmorilonita e estudaram uma ampla faixa de teores de argila (de 0 a 18%). As propriedades de barreira desses sistemas foram 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 de hélio, hidrogênio e vapor de água. De acordo com os dados obtidos, foi verificado que houve uma boa dispersão da argila para todos os filmes obtidos a partir dos nanocompósitos, ou seja, todos os filmes apresentaram orientação ideal para que houvesse aumento na propriedade de barreira. Os filmes obtidos a partir dos nanocompósitos exibiram propriedades superiores de barreira para Hélio, hidrogênio e água em comparação ao filme de poliamida pura. Assim, de forma geral, os resultados sugeriram que modelos convencionais baseados em argila monodispersa apresentam boa esfoliação nos nanocompósitos. Já o modelo

baseado em cargas polidispersas tornou-se mais adequado para relatar a diminuição da permeabilidade.

Leite (2008) produziu membranas poliméricas a partir de nanocompósitos de poliamida 6 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 poliamida 6 (PA 6) com argila sem tratamento (MMT) e com argilas tratadas com os sais (OMMT). Inicialmente, foi obtido um concentrado numa proporção de 1:1 (PA 6/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 PA 6. As membranas foram produzidas pelo método de inversão de fase, utilizando-se a técnica de imersão-precipitação. Uma morfologia assimétrica foi obtida e caracterizada por MEV, sendo constituída por uma pele filtrante e uma camada porosa, onde as superfícies de topo e base apresentaram-se com poros de tamanhos e distribuição uniformes. Portanto, membranas microporosas assimétricas foram obtidas com sucesso a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila 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. A permeabilidade com água foi avaliada, onde foi visto um baixo fluxo permeado e que foi reduzido de maneira significativa, devido a um provável inchamento ocorrido na matriz polimérica da membrana por esta apresentar elevada higroscopicidade, característica da poliamida.

Maia (2008) preparou membranas de nanocompósitos de nylon6 com argila regional para separação de água/óleo através do método de inversão de fases, o qual consiste de três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície formando

um filme de espessura determinada e, finalmente, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema. 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 nylon6, 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, MET e DSC. 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. Portanto, membranas microporosas foram obtidas com sucesso, porém sua utilização para separação água/óleo não foi possível.

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 nylon 6 preparados por fusão, contendo de 0 a 13% de montmorilonita. Os nanocompósitos foram obtidos por fusão e os filmes foram produzidos numa extrusora balão com espessura de $80 \pm 5 \mu\text{m}$. Era esperado que as argilas fossem cargas impermeáveis ao vapor de água, mas foi observado um decréscimo na solubilidade de água e no coeficiente de difusão da água, isso em função do aumento do teor de argila no filme de nylon 6. 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. 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 nylon 6 com diferentes argilominerais. Os nanocompósitos de nylon 6 foram obtidos através de

polimerização “*in situ*” apresentaram uma estrutura intercalada e esfoliada para os diferentes tipos de argilominerais utilizados. Os filmes preparados com espessuras entre 80-100 μm foram avaliados quanto a permeabilidade com o gás CO_2 , tanto para os filmes de nylon 6 puro como para os filmes dos nanocompósitos. Foi observado que as propriedades de barreira a gás não foram melhoradas em comparação ao nylon 6 puro, onde esta propriedade é significativamente melhor. Foi verificado que após 1 hora de permeação, o volume do permeado é muito reduzido para três dos nanocompósitos estudados. Eles atribuíram ao fato de que a morfologia esfoliada nos nanocompósitos forma uma camada protetora de argila, ou seja, uma barreira, dificultando o percurso da difusão do CO_2 . Para os nanocompósitos com morfologia intercalada, onde as camadas da argila formam agregados, ocorre uma maior difusão do CO_2 através do filme. Eles concluíram 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 poliamida 6,6. A variação das condições de precipitação, morfologia e propriedade hidráulica refletem diretamente no comportamento obtido pelas membranas. As membranas foram caracterizadas por FTIR, TG e DSC. A formação da camada densa das membranas foi observada por MEV. As análises de DSC 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 poliamida 6,6. Foi observado no sistema de mesoporos que aproximadamente 60% da distribuição de poros permaneceram entre 6 e 7 nm. Estas membranas produzidas podem ser aplicadas em sistemas que utilizam nanofiltração e no processo de osmose inversa.

Alonso et al. (2009) produziram membranas de nanocompósitos de poliuretano e argila montmorilonita em solução para aplicação em barreira de gás. A montmorilonita utilizada foi modificada com diversos surfactantes alquilamônio e intercalada na matriz de poliuretano. A modificação da argila conduziu a uma propriedade de barreira significativamente melhor, sugerindo que a dispersão das partículas de argila é um fator crítico. A permeabilidade experimental comparando

com os modelos fenomenológicos, que prevêm a permeabilidade eficaz dos sistemas de polímero/argila em função da concentração de argila, levou ao resultado de baixos valores de proporções calculadas das camadas de argila. Os resultados de DRX sugeriram que o polímero alcançou uma melhor penetração nas camadas da argila, quando essas espécies foram modificadas com argilas do tipo Cloisite com os códigos de C10A, C20A e C30B. Permeabilidade a gás foi medida em um volume constante e sistema de pressão variável. As membranas de poliuretano tinham permeação significativamente inferior às membranas que continham partículas de argila. Essa melhora nas propriedades de barreira foi atribuída a uma melhor dispersão das argilas na matriz polimérica.

Medeiros (2009) produziu membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6.6 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 poliamida 6.6 e das argilas sem tratamento e das tratadas 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 por inversão de fases pelo método de imersão-precipitação em um banho de um não-solvente, onde esse método consistiu na preparação de uma solução (20% polímero e 80% ácido), 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 conseqüência, 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. Portanto, membranas microporosas de nanocompósitos de poliamida 6.6 foram obtidas com sucesso. Contudo, maiores estudos são necessários para que as mesmas possam ser aplicadas na separação água-óleo.

Alonso et al. (2010) produziram membranas de nanocompósitos de poli (*n*-butilo) e argila montmorilonita modificada, por polimerização “*in situ*”, para aplicação em barreira de um gás. Este processo de dois estágios permitiu o controle sobre o grau de intercalação, provavelmente levando a uma estrutura esfoliada da argila. A primeira etapa do processo consistiu na modificação orgânica da montmorilonita através de reações de troca iônica com cátions de etil alquilamônio, para melhorar a interação entre o polímero e a argila. A segunda etapa do processo compreendeu a polimerização “*in situ*” do *n*-butilacrilato e dos grupos insaturados etilacriloxi na superfície da argila. As membranas foram caracterizadas por DRX, TG, DSC e propriedades de permeação de gás. A estrutura esfoliada aumentou a área superficial efetiva da argila na matriz, aumentando assim o caminho tortuoso das moléculas de gás que permeia, levando a uma diminuição da permeabilidade de gás de até 50% para certos gases. Este efeito foi conseguido em cargas de argila relativamente baixa de 1-5% em peso.

Anadão et al. (2010) prepararam membranas de nanocompósitos de polissulfona (PSF) e montmorilonita sódica (MMT) pelo método de intercalação por solução. As membranas foram obtidas por inversão de fase, através da técnica de imersão-precipitação em um sistema ternário: o solvente foi o *n*-metil-2-pirrolidona (NMP), o não-solvente foi à água destilada e a matriz polimérica foi a polissulfona. O objetivo foi estudar a adição de MMT com índices de 0,5 e 3,0% em massa de MMT na preparação de membranas de nanocompósitos para analisar a morfologia, propriedade térmica, mecânica e propriedade hidrofílica da membrana de nanocompósito em comparação com a membrana de PSF. O DRX revelou a formação de camadas intercaladas de minerais de argila na matriz da PSF. A caracterização por MEV apresentou boa dispersão das partículas minerais, confirmando uma estrutura esfoliada das membranas híbridas. Ensaio de tração mostraram que tanto o alongamento na ruptura e resistência à ruptura das membranas de nanocompósitos foi melhorado em relação à membrana de

PSF pura. Houve um aumento na estabilidade térmica e hidrofiliçidade das membranas de nanocompósitos, se comparada à membrana de PSF pura. A hidrofiliçidade das membranas de nanocompósitos foi determinada por medidas de ângulo de contato da água. A adição de MMT na matriz polimérica pode ser um método eficaz para melhorar a hidrofiliçidade, bem como a resistência térmica e mecânica da membrana polimérica. A hidrofiliçidade da membrana é regida não só pelos grupos químicos presentes na superfície da membrana, mas também pela rugosidade e porosidade, além de estudo mais aprofundado da influência da termodinâmica e cinética do sistema utilizado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais Utilizados

3.1.1 Matriz Polimérica

A poliamida66 (PA66), sob o código de Technyl® A 216 e com massa molar média de 8.200 g/mol, fornecido em grânulos pela Rhodia/SP, foi utilizada como matriz polimérica para produção dos nanocompósitos e das membranas.

3.1.2 Argila Bentonítica

A nanopartícula inorgânica utilizada para a preparação dos híbridos foi a argila bentonítica sódica de nome comercial BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada em Campina Grande/PB.

A argila foi passada em peneira ABNT nº 200 com abertura de 74 µm. Segundo Barbosa (2005) a capacidade de troca de cátions (CTC) da argila bentonítica é de 90 meq/100g, este valor foi determinado pelo método de adsorção de azul de metileno.

3.1.3 Sal Quaternário de Amônio

Para organofilização da argila, utilizou-se o sal quaternário de amônio, brometo de hexadeciltrimetil amônio (Cetremide®) fabricado pela Vetec, contendo cadeias de 16 carbonos, cuja estrutura é apresentada na Figura 13.

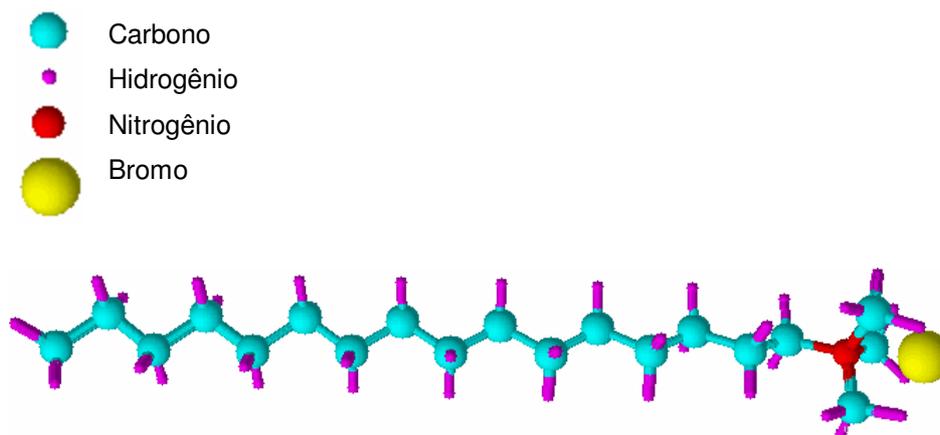


Figura 13: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio: Cetremide®. Fonte: MAIA, 2008.

3.1.4 Solvente

O ácido fórmico PA com 98% de pureza, fabricado pela Vetec Produtos para Laboratório Ltda, foi utilizado como solvente para dissolver o polímero e os nanocompósitos e para a preparação das membranas.

3.1.5 Glicerina

A glicerina PA com 99% de pureza, fabricado pela Vetec Produtos para Laboratório Ltda, foi utilizada no processo de armazenamento das membranas.

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® e de acordo com a CTC da argila.

Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem expandir em meio orgânico. Neste caso, são denominadas de argilas organofílicas. A Figura 14 apresenta o esquema para a modificação orgânica da argila.

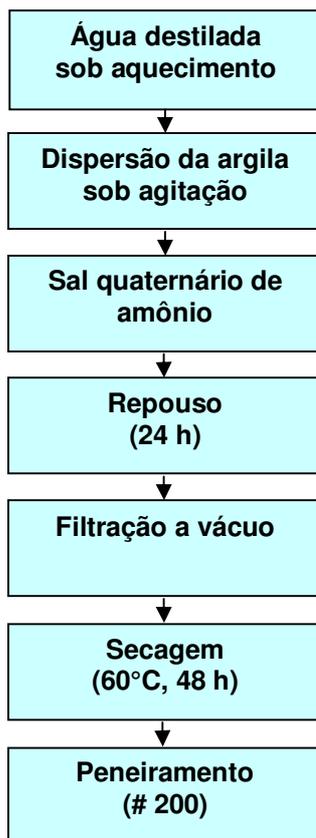


Figura 14: Fluxograma de organofilização.

Para preparação da argila organofílica com Cetremide®, uma quantidade de 1600 mL de água destilada foi aquecida a 80 ± 5 °C. Quando a temperatura desejada foi atingida, iniciou-se a agitação mecânica e adicionou-se 32 g de argila. Em seguida, uma solução de 10,50 g de sal com 31,50 g de água destilada foi adicionada, permanecendo todo o sistema sob aquecimento e agitação contínua de 2.000 rpm durante 30 min. Após este tempo, a mistura foi filtrada a vácuo utilizando 2000 mL de água destilada, para eliminação do excesso de sal. O filtrado foi secado em estufa a 60 ± 5 °C por 48 h e, logo após, desagregado em almofariz e peneirado em peneira de malha 200 com abertura de 74 μm (BARBOSA, 2009).

3.2.2 Preparação dos Nanocompósitos e das Membranas

Para a preparação dos nanocompósitos pelo método de “intercalação por solução”, foram utilizadas argilas tratadas (organofílicas) e não-tratadas. Antes de

iniciar a preparação, a poliamida66 foi secada em estufa a vácuo, a 80 °C por um período de 24 h. A Figura 15 apresenta o fluxograma do método utilizado.

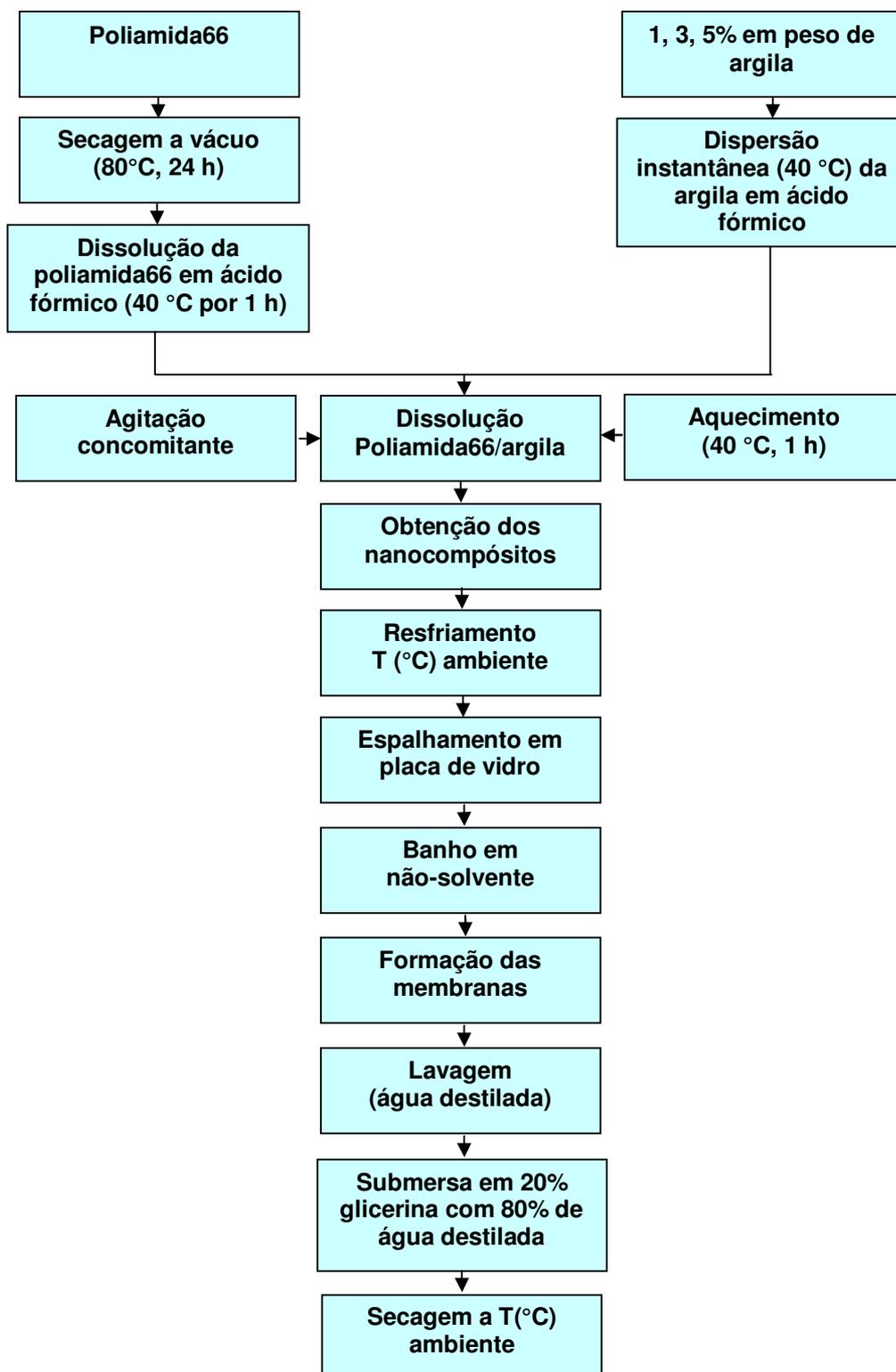


Figura 15: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos em solução e das membranas planas.

Os nanocompósitos foram obtidos pelo método de intercalação por solução, que se baseia na preparação de uma solução de polímero ou pré-polímero e outra de silicato. Utilizou-se como solvente o ácido fórmico. Esta dissolução da poliamida66/argila foi realizada sob aquecimento a 40 ± 5 °C, por 1 hora, a partir de soluções separadas, tais como: uma solução para o ácido e a poliamida66 (a 40 ± 5 °C por aproximadamente 1 hora) e uma solução para o ácido e a argila (a 40 ± 5 °C, com dispersão instantânea). As soluções foram obtidas em um sistema aberto e expostas ao ar atmosférico. Somente após terem sido obtidas as dissoluções separadamente, a mistura destas soluções foi realizada por 40 ± 5 °C e aproximadamente 1 hora para a obtenção dos nanocompósitos.

Foram preparadas soluções com três variações em peso do polímero e da argila. A primeira, contendo 9,9 g de polímero com 0,1 g de argila (1% de argila); a segunda, contendo 9,7 g de polímero com 0,3 g de argila (3% de argila) e, a terceira contendo 9,5 g de polímero com 0,5 g de argila (5% de argila). A concentração do ácido fórmico permaneceu a mesma, 40 g em peso, para as variações estudadas. Nestas condições, foram realizados testes com argilas tratadas e não-tratadas sob aquecimento, num total de 7 (sete) amostras.

Em seguida, os nanocompósitos com 1, 3, 5% em peso de argila foram resfriados para a obtenção das membranas. A solução preparada foi espalhada, através de bastões de vidro, em placas de vidro, que foram colocadas imediatamente em um banho de não-solvente, no caso água destilada, na temperatura ambiente (26 ± 2 °C), observada pela medição realizada em um termômetro, de forma que as placas ficassem completamente submersas. A membrana foi imersa em um banho de não-solvente com o intuito de obter 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.

A membrana permaneceu no banho até que sua precipitação fosse concluída, ou seja, em torno de 3 min. Logo após, a mesma foi removida das placas, lavada com água destilada e posteriormente, a mesma 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, secada à temperatura de 26 °C e umidade relativa de 51%.

O objetivo desse banho de glicerina foi para evitar o colapso dos poros, pois a água possui uma alta tensão superficial e quando ocorre a sua remoção por secagem a temperatura ambiente, faz com que os poros da membrana sejam fechados ou reduzidos em função destas forças capilares. Desta forma, recomenda-se, antes da secagem ao ambiente, uma etapa de troca de não-solventes com tensões superficiais menores, como por exemplo, a glicerina (triálcool) (CARVALHO, 2005).

3.2.3 Caracterização dos Materiais

3.2.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas por fluorescência de raios-X das argilas (tratadas e não-tratadas) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG, na forma de pastilhas, em um equipamento EDX 720 da Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio.

3.2.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

As argilas sem tratamento (AST) e tratada com o sal quaternário de amônio (ACT), as argilas AST e ACT testadas com o ácido e as membranas poliméricas planas obtidas foram caracterizadas qualitativamente por difração de raios-X, utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) operando a 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° e foi utilizada a lei de Bragg para o cálculo da distância interplanar basal (SANTOS, 1989).

3.2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia por Infravermelho 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 argilas AST e ACT e as argilas AST e ACT testadas com o ácido foram caracterizadas com uma pequena quantidade na forma de pó.

3.2.3.4 Termogravimetria (TG)

As argilas AST e ACT e as membranas poliméricas planas obtidas foram analisadas em aparelho TGA 51 da Shimadzu (CTGÁS-RN), empregando-se em torno de 5 mg de amostra, taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 20 a 900 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de ar.

3.2.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A matriz polimérica e as respectivas membranas foram caracterizadas por Calorimetria Exploratória Diferencial, em um equipamento DSC-50 da Shimadzu (CTGÁS-RN), com varreduras partindo-se da temperatura de 20 $^{\circ}\text{C}$ até a temperatura de 300 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio.

3.2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu (CTGÁS-RN). Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal das membranas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica. As amostras foram recobertas com ouro ("sputtering" – Metalizador Shimadzu –IC-50), utilizando uma tensão de 15 kV e corrente de 4 mA por um período de 3 minutos. Para algumas amostras, foi utilizada a técnica

de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para a identificação dos componentes presentes na amostras dentro de uma região, sendo esta uma técnica não destrutível, que pode determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes nessa amostra (MALISKA, 2007).

3.2.3.7 Permeabilidade

Para os ensaios de permeabilidade a água destilada e água-óleo, foi utilizada uma célula de filtração perpendicular Amicon (área efetiva= 28,7 cm²), como mostra a Figura 16 (a) acoplada a um sistema de filtração (Figura 16 b) (LEITE, 2008). As membranas foram submetidas aos testes de permeabilidade sob diferentes pressões: 1,0; 1,5 e 2,0 bar. 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.

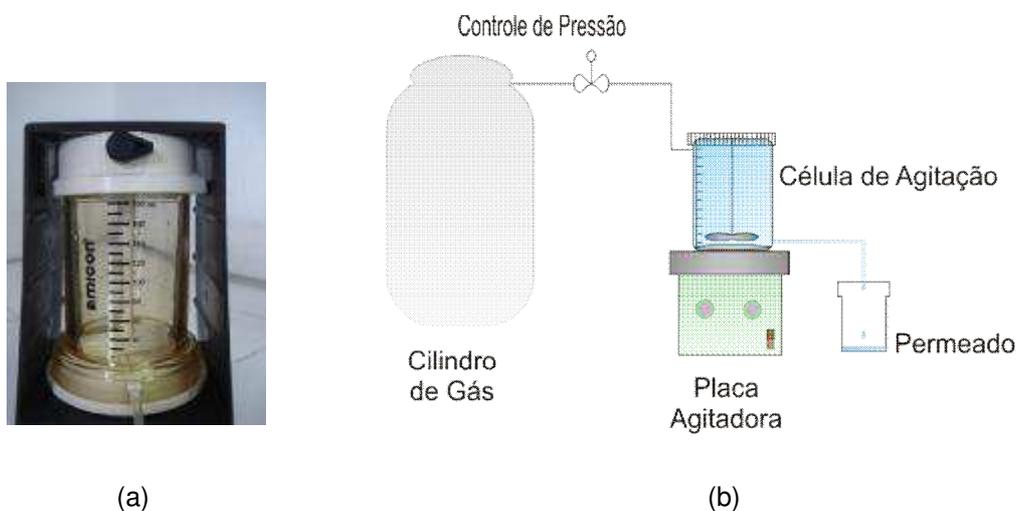


Figura 16: (a) Célula de agitação da Amicon 8200 e (b) Representação esquemática do sistema de filtração utilizado. Fonte: LEITE, 2008.

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 de poliamida66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% das argilas AST e ACT foi determinado através da Equação 1:

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

Os testes de separação foram realizados usando um efluente sintético com 100, 300 e 500 ppm de um óleo comercial para motores automotivos de Modelo F1 SUPER PLUS (SJ), Ipiranga. Foram preparadas emulsões de óleo em água em um agitador Modelo ULTRA TURRAX T18 basic da IKA Works INC., com agitação contínua de 18.000 rpm durante um período de 30 min.

A concentração de óleo no permeado foi medida pelo Método da Extração de Soxhlet retirado do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998). O ensaio foi realizado no laboratório da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário – EXTRABES, da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

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 argilas AST e ACT com o sal Cetremide®.

Componentes encontradas	Teores nas amostras de argilas (%)	
	AST	ACT
SiO₂	62,69	61,72
Al₂O₃	19,59	21,19
Fe ₂ O ₃	9,31	9,88
MgO	3,18	2,91
Na₂O	1,80	-
CaO	1,62	1,00
TiO ₂	0,91	1,00
Br	-	1,07
K ₂ O	0,52	0,58
BaO	0,28	-
SO ₃	-	0,12
MnO	0,05	0,06
V ₂ O ₅	0,04	0,03
Rb ₂ O	-	0,05
SrO	0,01	0,01
ZnO	0,01	-
Y ₂ O ₃	-	-
C	-	-

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 (SrO, ZnO), 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) (SANTOS, 1989).

A redução no teor de sódio (Na_2O) na bentonita após organofilização com o sal quaternário de amônio, indica a incorporação do sal na argila, comprovando a troca catiônica dos íons sódio pelos cátions orgânicos do sal utilizado, evidenciado pela presença do bromo e, conseqüentemente, pela diferenciação nos valores percentuais dos componentes detectados.

A presença do bromo para argila tratada com Cetremide® pode indicar a não adsorção das cadeias do sal na superfície da argila, provavelmente por estar em excesso e/ou localizados em caudas de outras cadeias dos sais, devido ao aprisionamento destas entre as lamelas da argila ou ineficiência no processo de lavagem (MAIA, 2008).

4.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 17 mostra os resultados da análise de difração de raios-X das argilas AST e ACT.

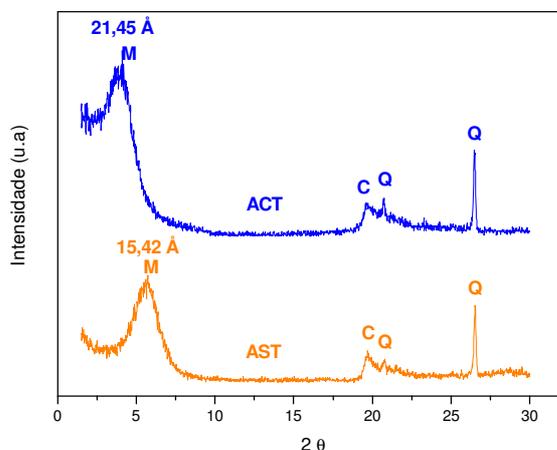


Figura 17: Difratogramas das argilas AST e ACT.

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

Para a argila ACT, verificou-se o espaçamento interplanar basal (d_{001}) de aproximadamente 21,45 Å. Pode-se verificar o deslocamento do ângulo 2θ para um ângulo menor de 4° , além da eficiência do processo de organofilização da bentonita utilizada, através do aumento da distância interplanar basal (d_{001}) da argila ACT em relação à argila 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 Maia (2008).

Barbosa (2005) observou este resultado, indicando uma intercalação dos íons de amônio do sal Cetremide® dentro das camadas de silicato, além da expansão do espaçamento interplanar basal e também o deslocamento do ângulo 2θ para ângulos menores, comprovando assim, a organofilização eficiente da bentonita Brasgel PA utilizada.

4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 18 apresenta o espectro na região do infravermelho das argilas AST e ACT.

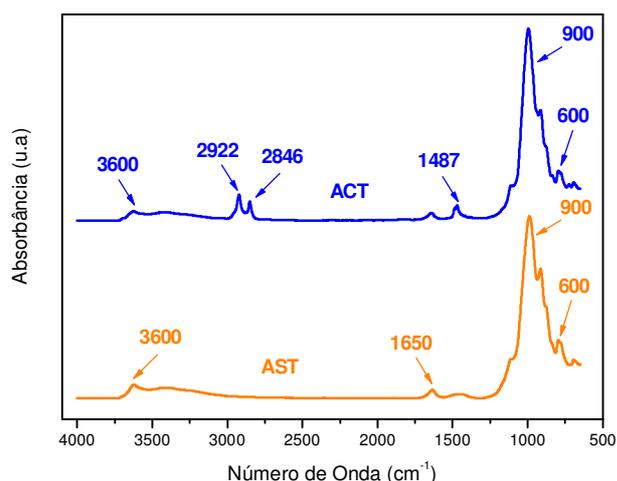


Figura 18: Espectros de FTIR das argilas AST e ACT.

Na Figura 18, observa-se a presença da hidroxila em 3.600 cm^{-1} . Em 1.650 cm^{-1} , banda característica da água adsorvida; em 900 cm^{-1} , banda característica de ligações Si-O-Si e em 600 cm^{-1} , banda característica da camada octaédrica para as argilas AST e ACT. Podem ser observadas novas bandas características do sal utilizado quando se comparam as argilas AST e ACT. Para a argila ACT, pode-se observar uma nova banda característica do sal na faixa de aproximadamente 2922 cm^{-1} que corresponde à vibração do estiramento assimétrico do grupo $(-\text{CH}_2-)$; em 2846 cm^{-1} , correspondente à vibração do estiramento simétrico do grupo $(-\text{CH}_2-)$ e, em 1487 cm^{-1} indica a vibração de flexão do grupo $(-\text{CH}_3)$. Por meio dessa análise fica evidenciada a presença do sal na argila modificada, conforme foi reportado também por Barbosa (2005).

4.1.5 Termogravimetria (TG)

Por meio da técnica de termogravimetria foi possível obter as curvas em atmosfera de ar das argilas AST e ACT, como pode ser visto na Figura 19.

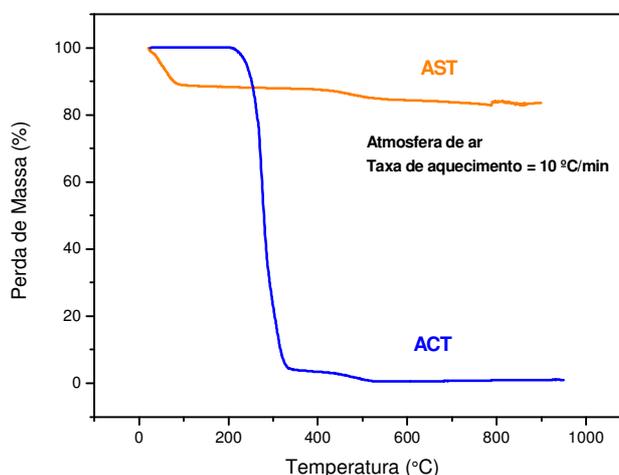


Figura 19: Curvas de Termogravimetria das argilas AST e ACT.

Observa-se para a argila AST a ocorrência de duas etapas de decomposição: uma referente à perda de água adsorvida entre 20 °C e 105 °C e a outra entre 360 °C a 580 °C , correspondente à desidroxilação do argilomineral. Para a argila ACT, observa-se uma perda de massa, na faixa de 200 a 380 °C

aproximadamente, correspondente à decomposição do sal quaternário de amônio com início em 200 °C. Com base nos resultados obtidos é possível confirmar a troca catiônica da argila pela ausência da perda de massa de água adsorvida e o caráter hidrofóbico da argila ACT em relação à argila AST.

4.2 Ataque do Ácido Fórmico nas Argilas AST e ACT

As argilas AST e ACT foram testadas com o ácido fórmico com a finalidade de observar se ocorre ataque químico do ácido nestas argilas. Foram colocadas 4 g das argilas tratada e não-tratada separadamente em 40 g de ácido fórmico a uma temperatura de 40 °C, durante um período de 1 h. Após esse tempo, as argilas foram filtradas a vácuo e secado em estufa a 60 ± 5 °C por 48 h e, logo após, pesadas novamente. O peso resultante da argila AST foi de 3,86 g, enquanto que a argila ACT ficou com o peso de 3,64 g. Esta diminuição em peso nas argilas AST e ACT pode ser provavelmente devido ao ataque do ácido fórmico ou possíveis perdas existentes durante o processo de filtração. A diminuição do peso da argila ACT em relação à argila AST foi de aproximadamente 5%. Este valor pode ter pouca influência no produto final, levando-se em consideração o valor total de argila e ácido fórmico utilizados. Com este teste, foi possível comprovar que o ácido fórmico pode ser utilizado na dissolução para obter nanocompósito em solução, pois o ataque do ácido nas argilas AST e ACT foi pouco significativo, preservando-se as características intrínsecas da argila utilizada.

As argilas AST e ACT testadas com ácido foram também caracterizadas por DRX e FTIR, conforme apresentadas a seguir. Pela análise do difratograma das amostras, foram observadas as argilas AST e ACT, após as mesmas testadas com o ácido (Figura 20).

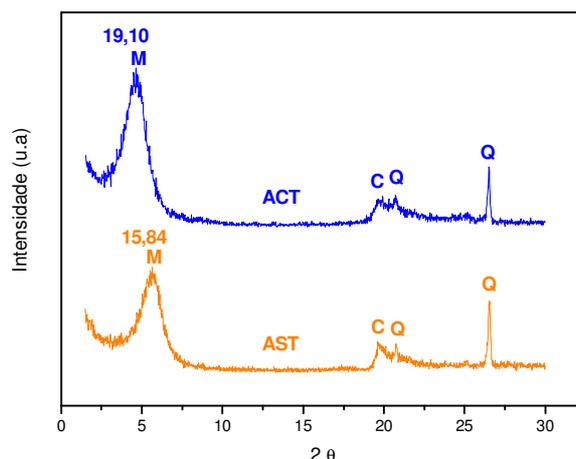


Figura 20: Difratograma das argilas AST e ACT, após o teste com o ácido fórmico.

O difratograma das argilas apresenta picos característicos de bentonitas, pôde-se observar no intervalo de 4,5-6,5° o argilomineral montmorilonita (M), além de materiais acessórios, como caulinita (C) e quartzo (Q), no intervalo de 18,5-30°, que ocorrem para as duas amostras. Estes resultados estão de acordo com os DRX das argilas reportados anteriormente (Figura 17).

Uma variação pequena no valor de d_{001} pode ser observada para as duas amostras, e pode estar relacionado à perda de peso analisada no item 4.2. Esse resultado pode sugerir que de alguma maneira a argila foi atacada pelo ácido. Entretanto, aparentemente os valores observados não apresentam influência significativa no estudo realizado. É importante ressaltar que o sistema que será analisado é composto de um polímero envolvendo uma argila. Dessa forma, a argila pode estar “protegida” pelo polímero, não sendo possível o ataque com o ácido.

A Figura 21 apresenta o espectro na região do infravermelho das argilas AST e ACT, após as mesmas serem testadas com o ácido.

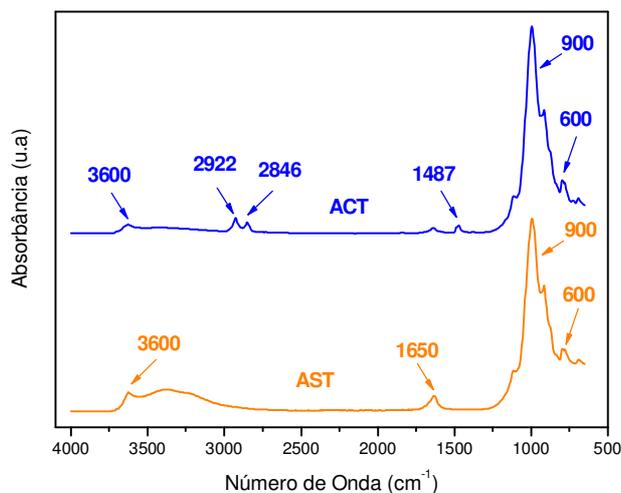


Figura 21: Espectros de FTIR das argilas AST e ACT, após o teste com o ácido fórmico.

Estes resultados estão de acordo com os FTIR's das argilas reportados anteriormente (Figura 18). Por outro lado, aparentemente ocorre uma diminuição na intensidade absorbância das bandas características do sal. Isto pode estar relacionado ao ataque do ácido na argila. Porém, como esta é uma análise qualitativa, pode também estar relacionada à quantidade de material utilizado, ou seja, seu peso.

4.3 Caracterização das Membranas

4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os difratogramas obtidos por DRX das membranas com poliamida66 pura e PA66 com 1, 3, e 5% das argilas AST e ACT.

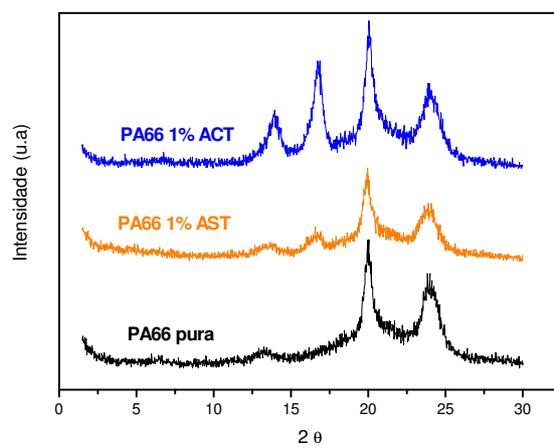


Figura 22: Difratomogramas das membranas de PA66 pura e PA66 com 1% de argila AST e ACT.

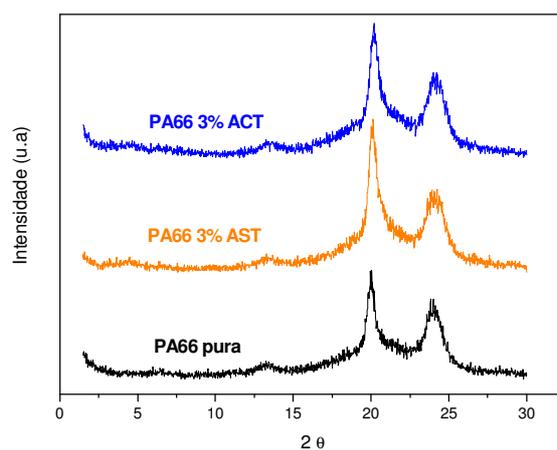


Figura 23: Difratomogramas das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila AST e ACT.

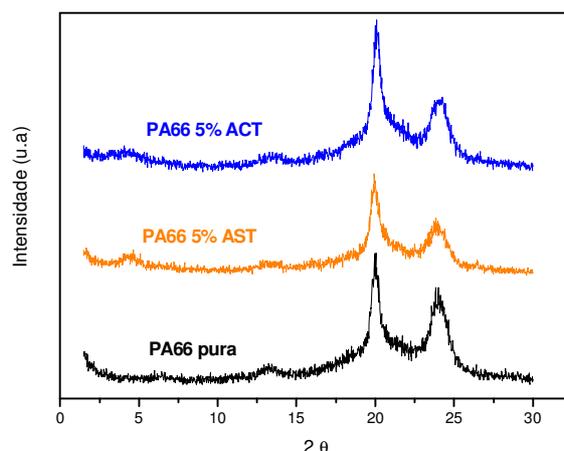


Figura 24: Difratogramas das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de argila AST e ACT.

Podem-se observar os picos característicos para todas as membranas analisadas da PA66 pura em aproximadamente 20 e 24° correspondentes à sua fase α (alfa) (KOHAN, 1995; LIU et al., 2002). Com a introdução da argila é possível notar diferenças nos difratogramas, ou seja, com o aumento do teor de argila, há ocorrência de um ombro no intervalo de 4 a 5,5°. Este sendo mais evidente para o teor de 5% de argila (Figura 24) que pode estar relacionado à intercalação/esfoliação parcial das lamelas da argila na matriz polimérica.

Para o difratograma com 1% de argila (Figura 22), são evidentes dois picos, sendo mais intenso para a argila ACT, no intervalo de 13 e 16°. Estes podem estar relacionados à recristalização da PA66 como resultado do processo de dissolução no ácido fórmico. Embora nos demais difratogramas, um ombro apareça por volta de 13°, os picos se tornam mais expressivos para um baixo teor de argila, o que pode ser atribuído a um provável efeito de nucleação da argila no polímero. É interessante perceber que abaixo de 5° não se verifica pico/ombro algum nos difratogramas da PA66 com 1% de argila ACT (Figura 22), o que pode confirmar a esfoliação da argila no polímero, com este teor.

4.3.2 Termogravimetria (TG)

As Figuras 25, 26 e 27 ilustram as curvas de TG e as Figuras 28, 29 e 30 ilustram as curvas de DTG, obtidas por termogravimetria para as membranas de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% das argilas AST e ACT, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar.

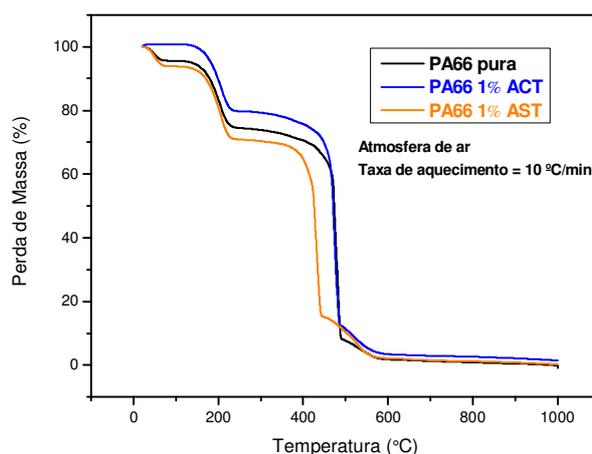


Figura 25: Curvas de TG das membranas de PA66 pura e PA66 com 1% de argila ACT e AST.

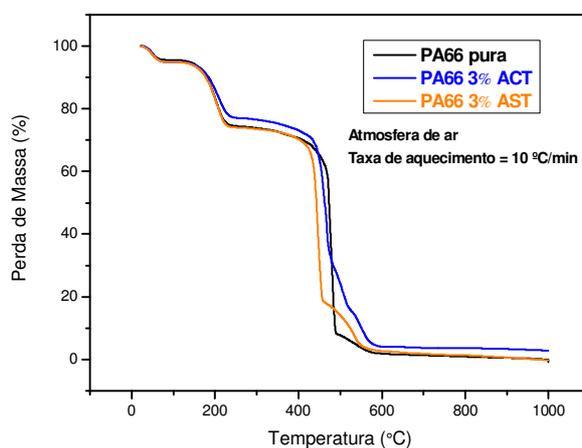


Figura 26: Curvas de TG das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST.

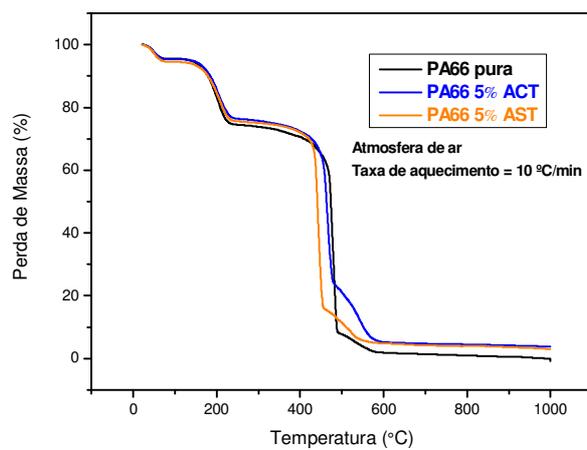


Figura 27: Curvas de TG das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de argila ACT e AST.

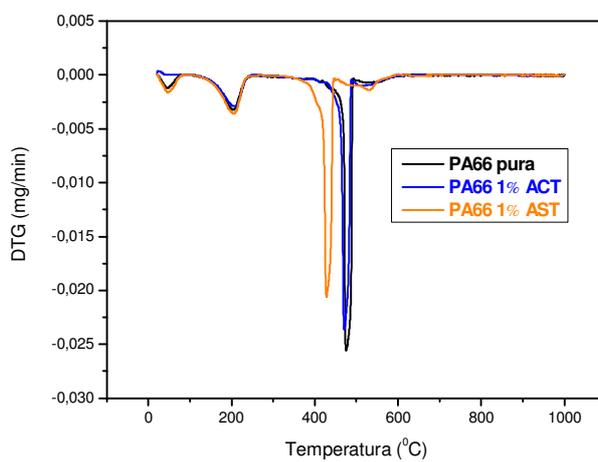


Figura 28: Curvas de DTG das membranas de PA66 pura e PA66 com 1% de argila ACT e AST.

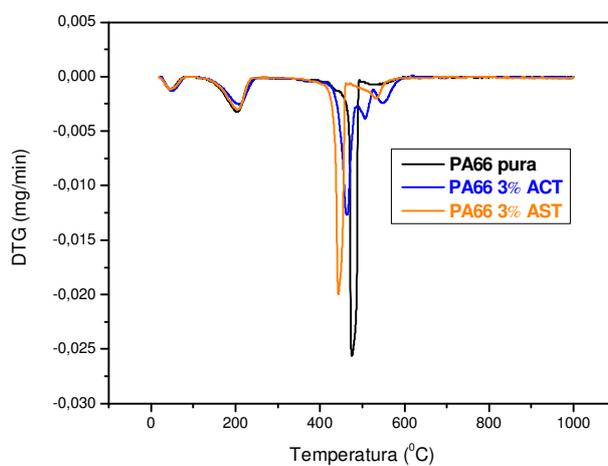


Figura 29: Curvas de DTG das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST.

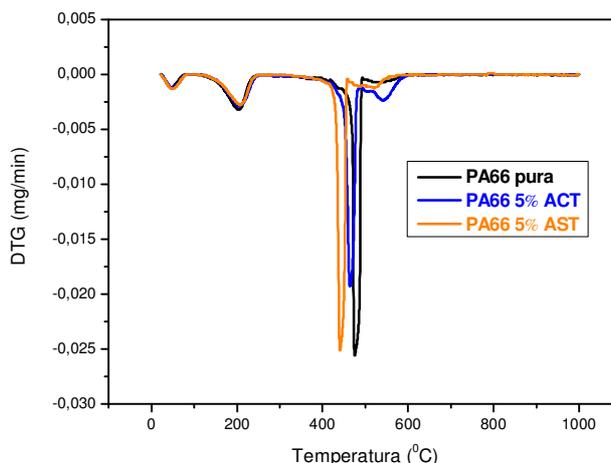


Figura 30: Curvas de DTG das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de argila ACT e AST.

A partir de uma análise comparativa feita entre as curvas de TG e DTG das membranas de PA66 pura e com 1, 3 e 5% de argila AST e ACT, foi possível observar que todas as curvas ilustraram um comportamento térmico semelhante.

As curvas de termogravimetria para todas as membranas analisadas apresentaram três perdas de massa que compreenderam as seguintes faixas: de 20 a 100 °C, referente à volatilização da água e do ácido fórmico com temperatura máxima de 50 °C; de 100 a 280 °C, provavelmente devido à decomposição do sal e do resíduo de glicerina utilizado no processo e com temperatura máxima de aproximadamente 200 °C; e de 320 a 620 °C, referente à decomposição das membranas e com temperatura máxima de aproximadamente 470 °C.

Foi possível perceber também que no geral para as composições de PA66 com 1 (Figura 25), 3 (Figura 26) e 5% (Figura 27) de argila ACT, as faixas referentes às suas decomposições foram superiores se comparados com a argila AST, evidenciando assim uma maior estabilidade térmica, que pode ser verificado com maior clareza na membrana de PA66 com 1% de argila ACT (Figura 25).

Como reportado por Barbosa (2009), o sal quaternário de amônio utilizado para organofilização da argila possui temperatura de fusão que ocorre a aproximadamente 115 °C e sua decomposição ocorre na temperatura do pico de aproximadamente 270 °C. Estes resultados estão de acordo com o reportado anteriormente por TG (Figura 19).

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas Figuras 31, 32 e 33, estão apresentados os termogramas obtidos por DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 1, 3, 5% de argila AST e ACT, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de N₂.

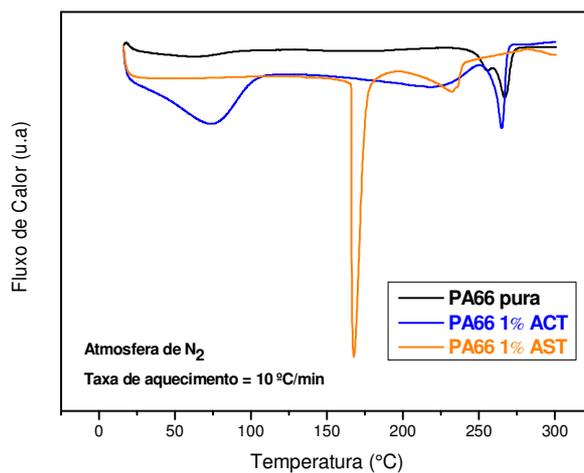


Figura 31: Termogramas de DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 1% de argila ACT e AST.

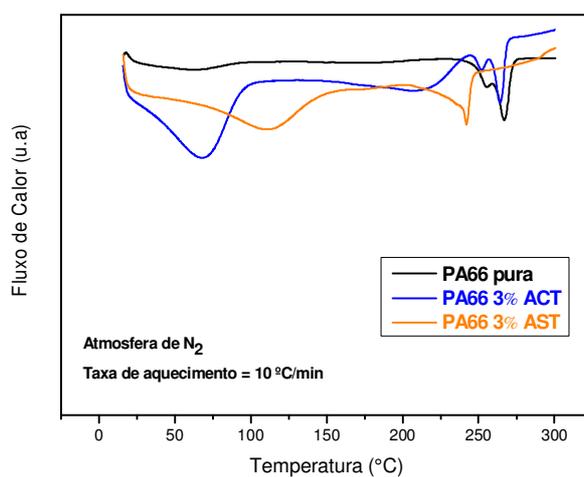


Figura 32: Termogramas de DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de argila ACT e AST.

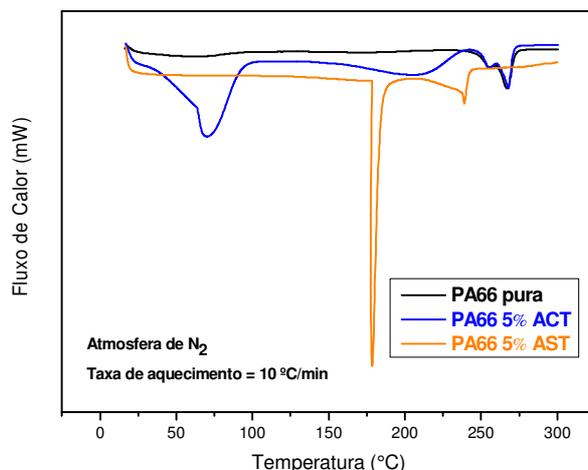


Figura 33: Termogramas de DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de argila ACT e AST.

Pode-se observar para todas as membranas analisadas um pico endotérmico característico da temperatura de fusão cristalina (T_m) da poliamida66 pura, que se posiciona entre 260 e 270 °C (LIU et al., 2002).

Para as membranas de nanocompósitos, em geral, verifica-se um pico endotérmico na faixa entre 60 e 100 °C, provavelmente referente à volatilização da água e do ácido fórmico utilizados no processo de preparação das membranas.

O comportamento térmico das membranas de PA66 pura e da PA66 com 3% (Figura 32) e 5% (Figura 33) de argila ACT foi semelhante. Nestes termogramas, observa-se também uma mesma tendência no que diz respeito ao formato dos picos e suas posições.

Observa-se ainda diferença de altura dos picos de todas as composições estudadas e que podem ser atribuídas às variações entre as espessuras dos filmes feitos manualmente, à distribuição lamelar e a uma provável recristalização do polímero como resultado do processo de dissolução no ácido (LEITE, 2008).

É interessante perceber que os picos endotérmicos não estão bem definidos, ou seja, provavelmente há tamanhos diferentes de cristalitos, que por consequência fundem em temperaturas ligeiramente diferentes. Este comportamento pode também ser devido ao processo de dissolução que todas as membranas foram submetidas.

Para as membranas de PA66 com 1 (Figura 31) e 5% (Figura 33) de argila AST pode ser visto um pico acentuado na faixa de 160 a 200 °C aproximadamente, que pode ser atribuído a temperatura de recristalização da poliamida66.

Nas Tabelas 2, 3 e 4 são apresentados os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), calor de fusão (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c) para a poliamida66 pura, poliamida66 com 1, 3 e 5% de argila tratada e não tratada, obtidas a partir dos termogramas anteriormente apresentados.

Tabela 2: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_F e X_c para as composições das membranas de poliamida66 pura e com 1% de argila.

Amostras	T_m (°C)	ΔH_F (J/g)	X_c (%)
Poliamida66	266,85	43,15	21,90
Poliamida66 1% AST	232,36	38,26	19,42*
Poliamida66 1% ACT	264,97	34,38	17,45*

Tabela 3: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_F e X_c para as composições das membranas de poliamida66 pura e com 3% de argila.

Amostras	T_m (°C)	ΔH_F (J/g)	X_c (%)
Poliamida66	266,85	43,15	21,90
Poliamida66 3% AST	241,99	41,05	20,84*
Poliamida66 3% ACT	264,39	28,21	14,32*

Tabela 4: Parâmetros de fusão – Valores de T_m , ΔH_F e X_c para as composições das membranas de poliamida66 pura e com 5% de argila.

Amostras	T_m (°C)	ΔH_F (J/g)	X_c (%)
Poliamida66	266,85	43,15	21,90
Poliamida66 5% AST	239,02	32,24	16,36*
Poliamida66 5% ACT	267,81	39,31	19,95 *

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 poliamida66 com 100% de cristalinidade, 197 J/g (KOHAN, 1995).

*As determinações do grau de cristalinidade, X_c , foram normalizadas em relação apenas a poliamida66.

Verifica-se uma diminuição da temperatura do pico de fusão e da entalpia de fusão e, conseqüentemente, uma menor cristalinidade nas membranas com

3% (Tabela 3) e 5% (Tabela 4) de argila ACT e AST, tomando como referência a membrana de PA66 pura. Provavelmente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da PA66, como também foi verificado por DRX, diminuindo o seu 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 (2008) e Paz (2008). Este fato pode não ter ocorrido neste caso, provavelmente, devido à presença do solvente (ácido fórmico) no processo de dissolução e 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.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fotomicrografias de MEV foram obtidas para todas as membranas de PA66 pura e PA66 com 1, 3, 5% de argila AST e ACT a fim de se estudar as superfícies de topo e seção transversal delas. Foi utilizado um microscópio com elétrons retroespalhados que consiste em analisar e comparar o tamanho e distribuição dos poros. Uma análise qualitativa por meio de EDS foi realizada para as membranas de nanocompósitos para identificar a presença de elementos contidos na argila.

4.3.4.1 Superfície de Topo

As fotomicrografias de topo das membranas de PA66 pura e PA66 com 1, 3, 5% de argila AST e ACT estão apresentadas nas Figuras de 34 a 40.

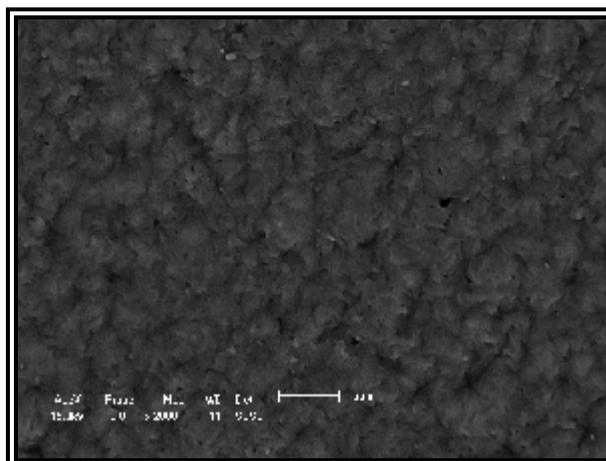


Figura 34: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 pura.

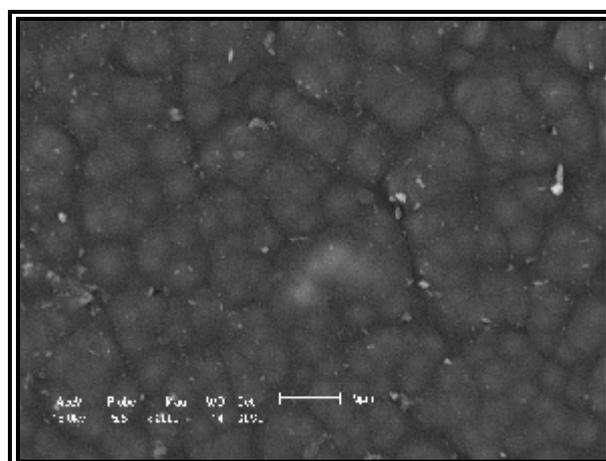


Figura 35: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 1% de argila ACT.

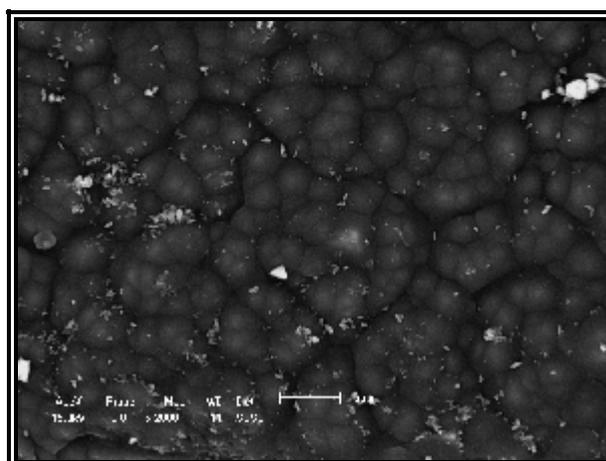


Figura 36: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 1% de argila AST.

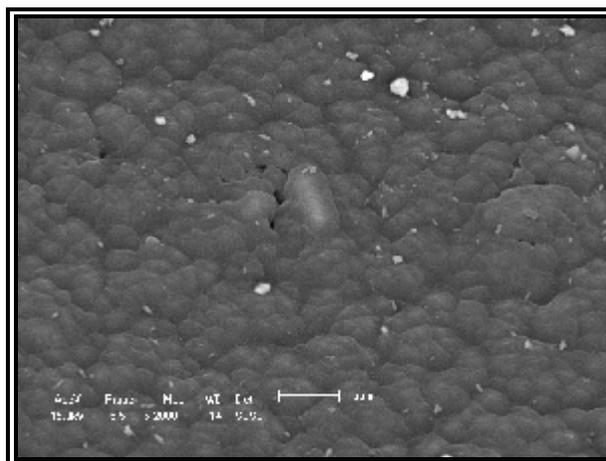


Figura 37: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 3% de argila ACT.

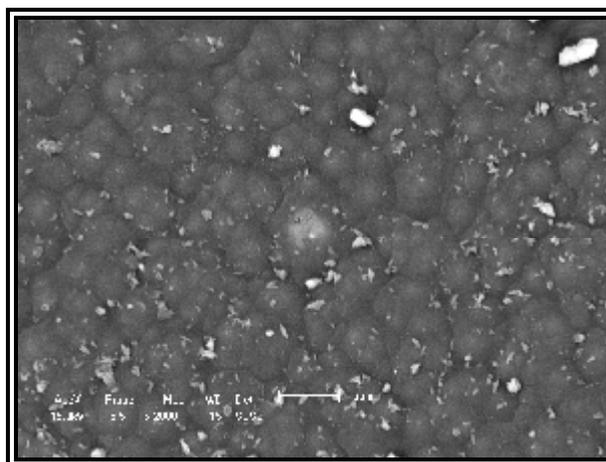


Figura 38: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 3% de argila AST.

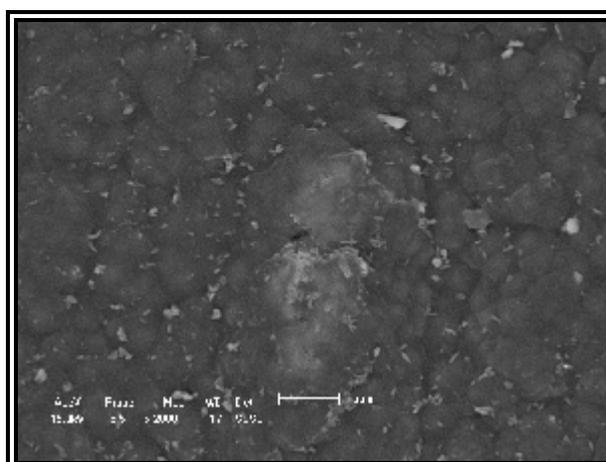


Figura 39: Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de topo da membrana de PA66 com 5% de argila ACT.

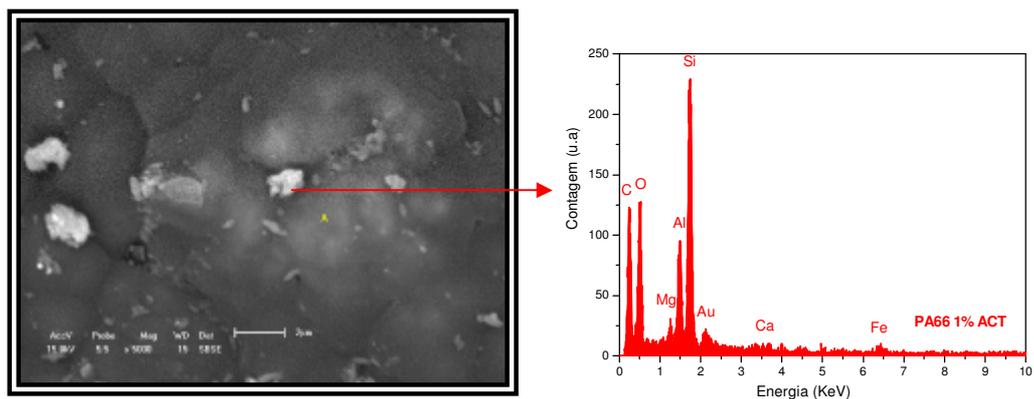


Figura 41: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 1% de argila ACT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.

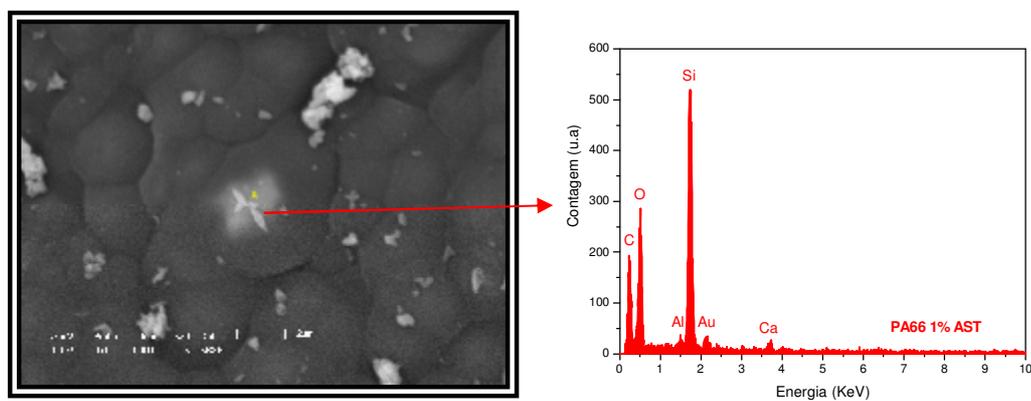


Figura 42: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 1% de argila AST, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.

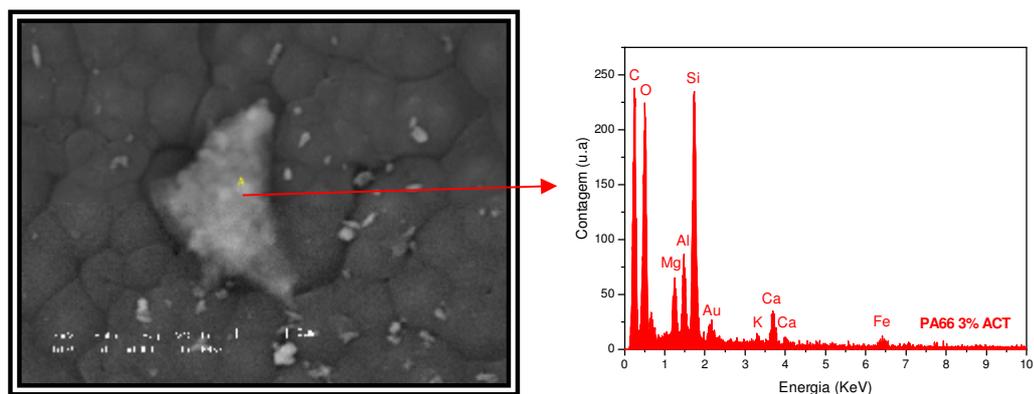


Figura 43: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 3% de argila ACT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.

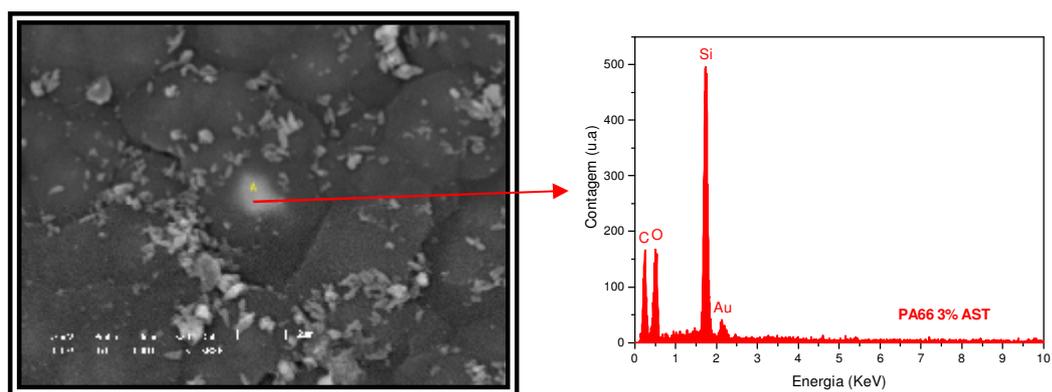


Figura 44: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 3% de argila AST, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.

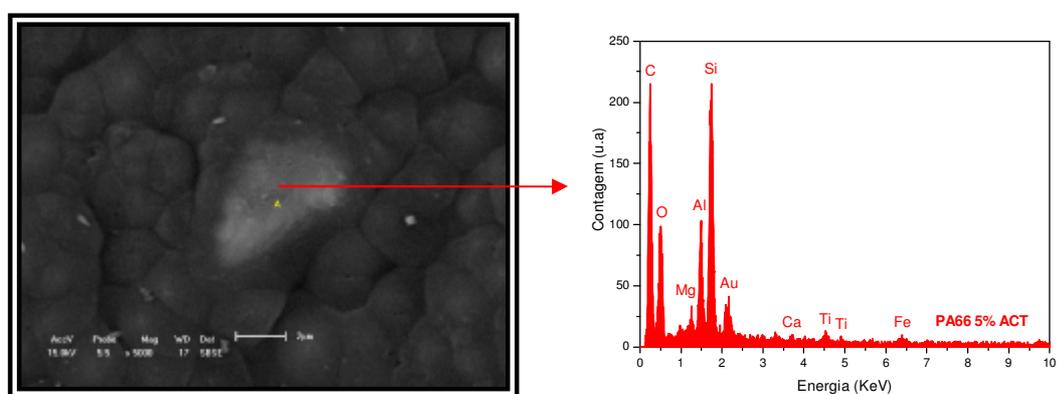


Figura 45: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 5% de argila ACT, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.

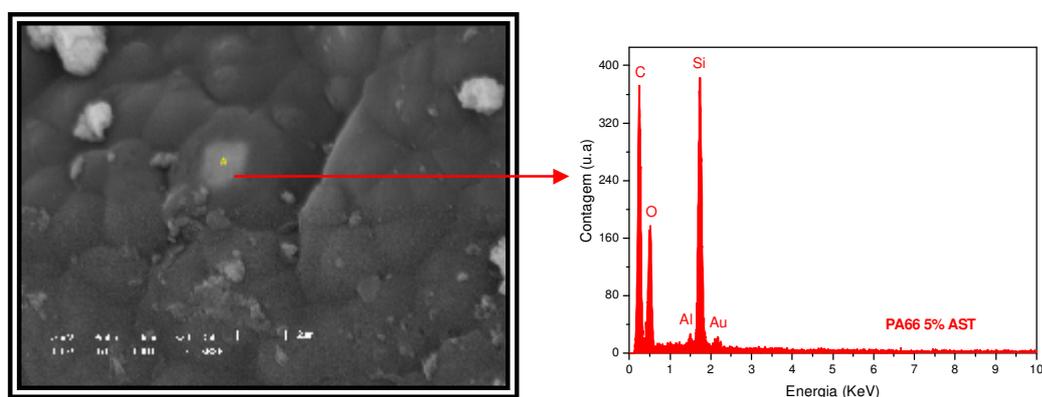


Figura 46: Fotomicrografia de MEV da membrana de PA66 com 5% de argila AST, usando-se a técnica de EDS para avaliar a partícula A em destaque.

Através da análise de EDS das Figuras de 41 a 46, verificou-se que as partículas brancas apresentam 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 do C pode ser referente à cadeia da poliamida66 e ao sal Cetremide® decorrente do processo de organofilização da argila, quando se tratar da argila ACT, conforme reportado também por Silva et al. (2006). Já para a argila AST, a presença do carbono provavelmente é referente à cadeia da poliamida66.

Por EDS também foram identificados os elementos: ouro, referente à metalização das amostras. Nesse caso, acredita-se que a presença destas partículas pode ter surgido devido a uma não homogeneização total da argila com o polímero durante a preparação da solução para a obtenção das membranas.

4.3.4.2 Seção Transversal

As Figuras de 47 a 53 apresentam as fotomicrografias com uma visualização geral da seção transversal para todas as membranas de PA66 pura e PA66 com 1, 3, 5% de argila AST e ACT com um aumento que varia de 270 a 350 vezes. Foi observada uma camada seletiva (pele filtrante) na parte superior e uma camada porosa na parte inferior de todas as membranas analisadas.

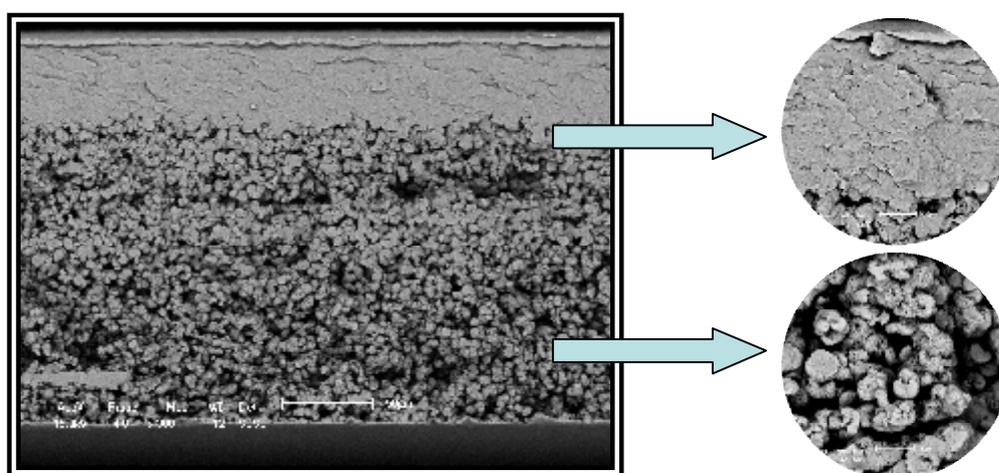


Figura 47: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 pura.

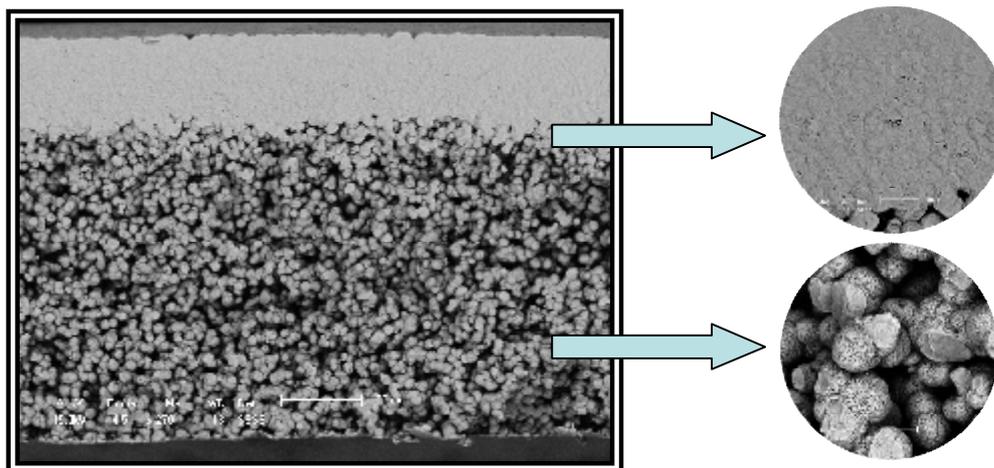


Figura 48: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 1% de argila ACT.

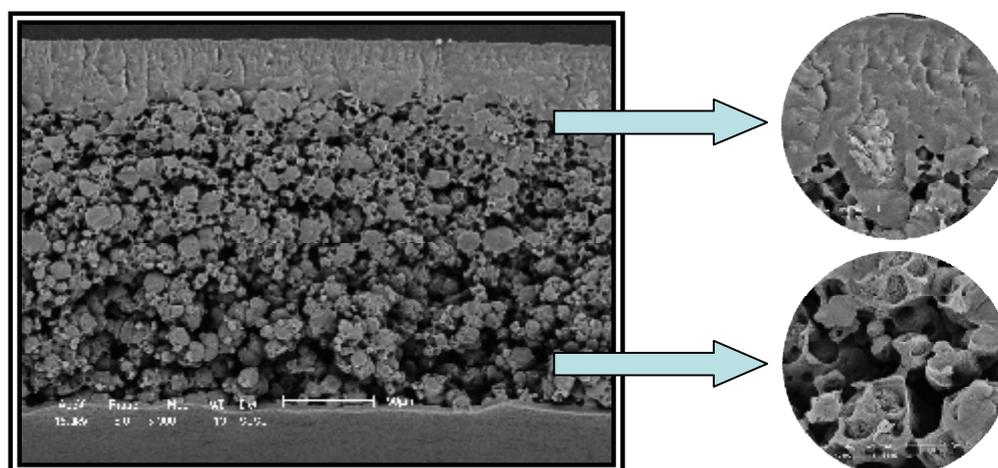


Figura 49: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 1% de argila AST.

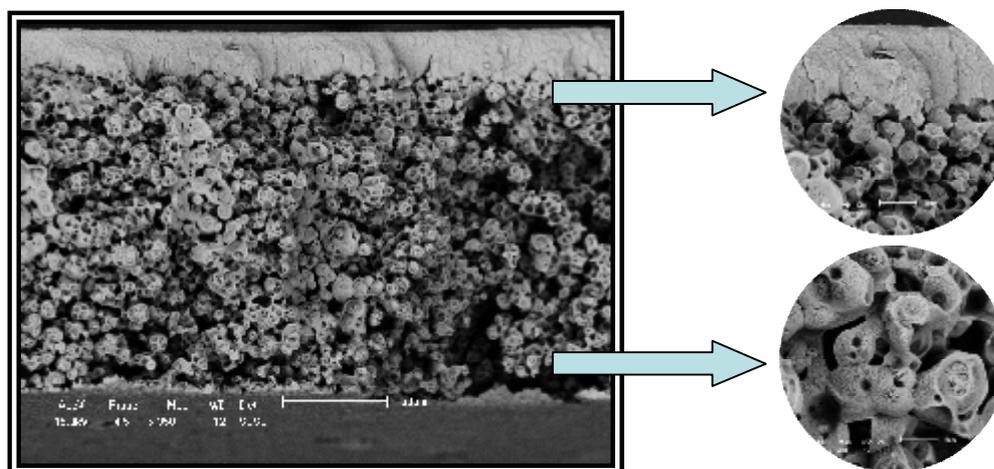


Figura 50: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 3% de argila ACT.

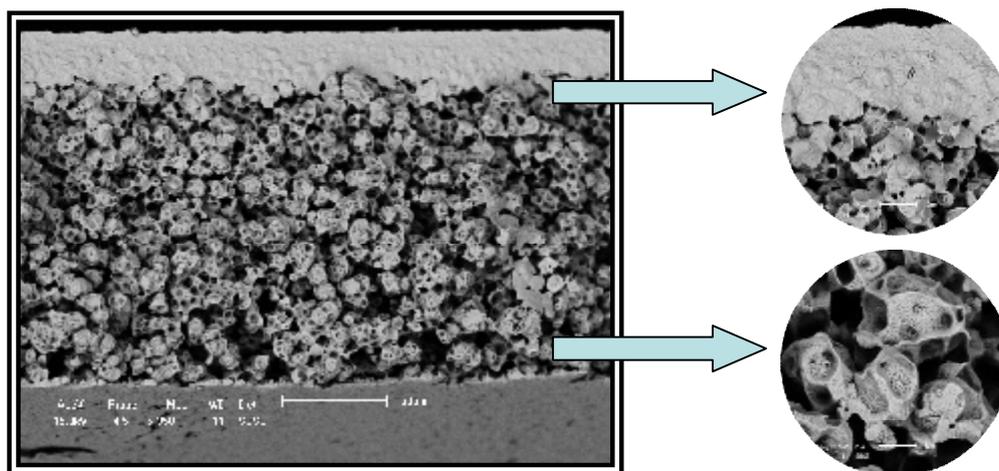


Figura 51: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 3% de argila AST.

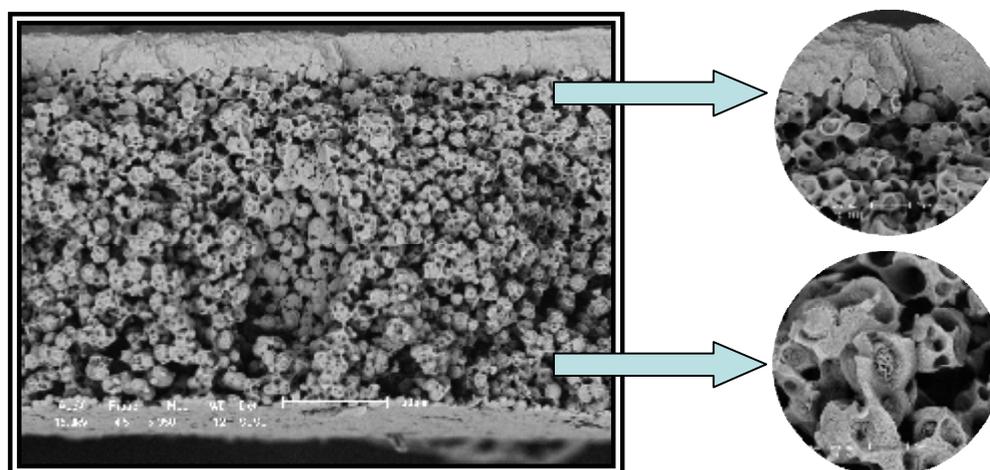


Figura 52: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 5% de argila ACT.

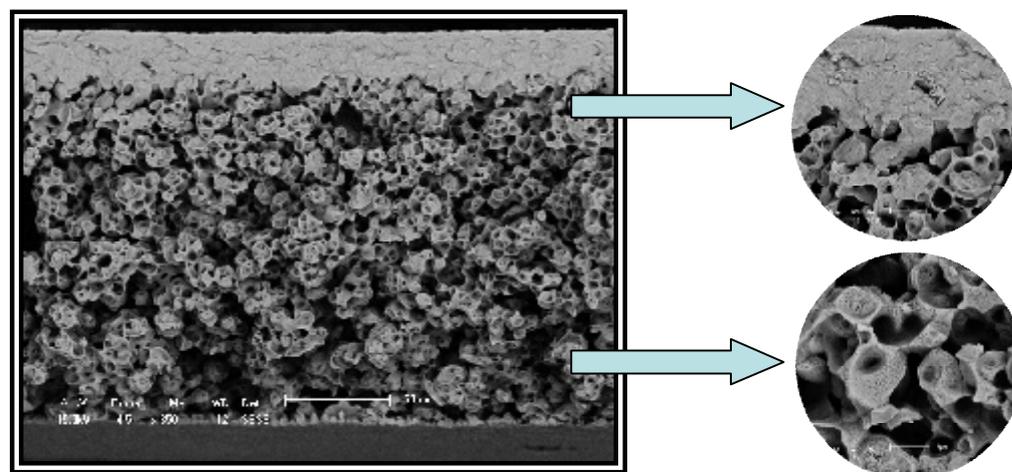


Figura 53: Fotomicrografia obtida por MEV da seção transversal da membrana de PA66 com 5% de argila AST.

Na seção transversal das membranas obtidas é possível observar uma variação no tamanho dos poros ao longo de sua espessura, além de uma camada denominada de pele filtrante e, logo abaixo a essa pele, a camada porosa, com poros distribuídos de maneira uniforme e de forma esférica (Figuras 47 a 53). Este resultado também foi visto por Duarte et al. (2008).

Foi possível fazer uma ampliação nas regiões anteriormente descritas (pele filtrante e camada porosa) para uma melhor avaliação da morfologia da seção transversal de todas as membranas. As Figuras de 47 a 53 mostram que a pele filtrante apresenta poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes, e que a camada porosa apresenta variações na sua microestrutura. Dessa diferença de morfologia na seção transversal é que surge a seletividade da membrana, a qual será investigada através das medidas de fluxo.

Para todas as seções transversais analisadas foi possível observar a formação de macrovazios e a presença de uma camada densa (camada seletiva), isso provavelmente ocorreu em virtude de uma precipitação com atraso na obtenção das membranas. Este resultado também foi verificado por Leite (2008).

Pode-se verificar que os poros das membranas de poliamida66 pura e com 1% de argila AST e ACT apresentaram um formato esférico e uma estrutura bem distribuída com poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes. Enquanto que, as membranas com 3 e 5% de argila AST e ACT, foi possível perceber poros interconectados com formato esférico e bem distribuídos ao longo da camada porosa mostrada na seção transversal. Este resultado está de acordo com o reportado por Zeni et al. (2008).

A Tabela 5 mostra as medidas de espessura obtidas da camada seletiva, da camada porosa e da camada seletiva + camada porosa das membranas de PA66 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 anteriormente por meio das Figuras 47 a 53.

Tabela 5: Medidas de espessura da camada seletiva, da camada porosa e camada seletiva + camada porosa das membranas de PA66 pura e com 1, 3 e 5% de argila AST e ACT.

Membranas	Camada seletiva (μm)	Camada Porosa (μm)	Seletiva+Porosa (μm)
PA66	50	158,33	208,33
PA66 1% ACT	45,83	162,5	208,33
PA66 1% AST	33,33	166,67	200,00
PA66 3% ACT	25	179,17	204,17
PA66 3% AST	20,83	162,5	183,33
PA66 5% ACT	20,83	179,17	200,00
PA66 5% AST	25	191,67	216,67

Por meio dos valores apresentados na Tabela 5, foi possível observar que as membranas anisotrópicas integral apresentaram variação de espessura em decorrência da obtenção manual dos filmes poliméricos. Isto reafirma a necessidade de um estudo mais aprofundado para entender melhor esses fenômenos.

Analisando a Tabela 5 e a partir dos resultados reportados anteriormente por MEV, pode-se verificar que as membranas de PA66 pura e com 1% de argila AST e ACT apresentaram uma pele filtrante mais densa (sem poros ou poros muito pequenos). Enquanto que, as membranas com 3 e 5% de argila AST e ACT, apresentaram uma camada seletiva menos densa. É interessante perceber que quanto maior o teor de argila na membrana menor a espessura da camada seletiva formada, isto pode influenciar diretamente nas medidas de fluxo das membranas produzidas a partir dos nanocompósitos.

4.3.3 Medidas de Fluxo

Os testes de medida de fluxo mássico de água foram realizados seguindo uma ordem crescente de pressão, onde cada membrana foi testada primeiro com a pressão de 1 bar, seguido de 1,5 bar e por fim, 2,0 bar.

As Figuras de 54 a 59 apresentam as curvas das medidas de fluxo feitas com água destilada em uma célula de filtração para todas as membranas de

PA66 pura e PA66 com 1, 3, 5% de argila AST e ACT com pressões de 1,0; 1,5 e 2,0 bar.

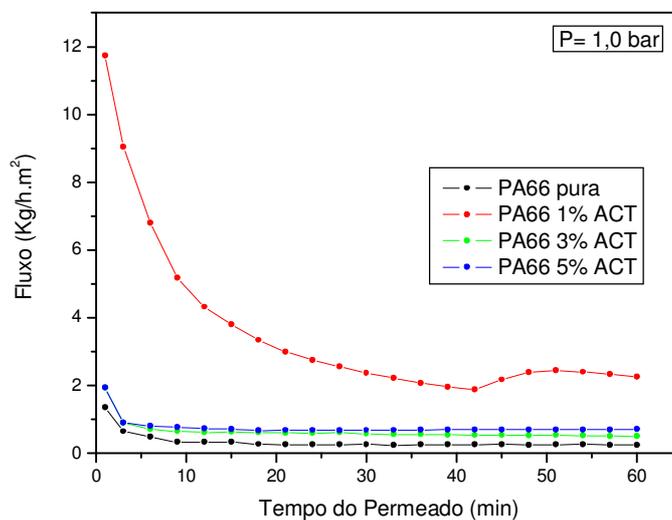


Figura 54: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila ACT, para pressão de 1,0 bar.

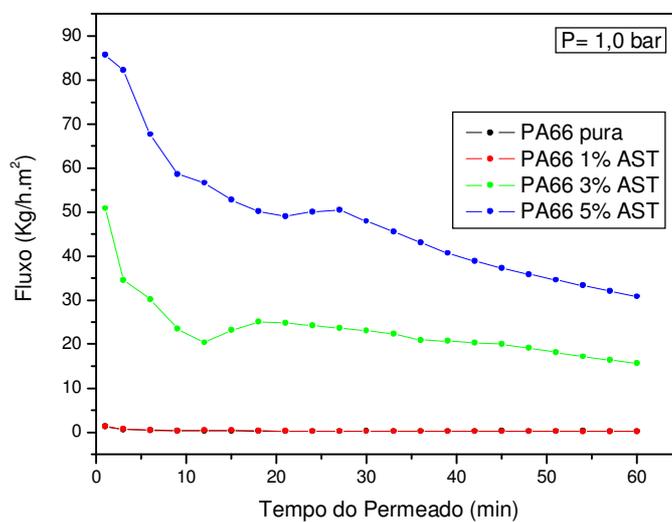


Figura 55: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila AST, para pressão de 1,0 bar.

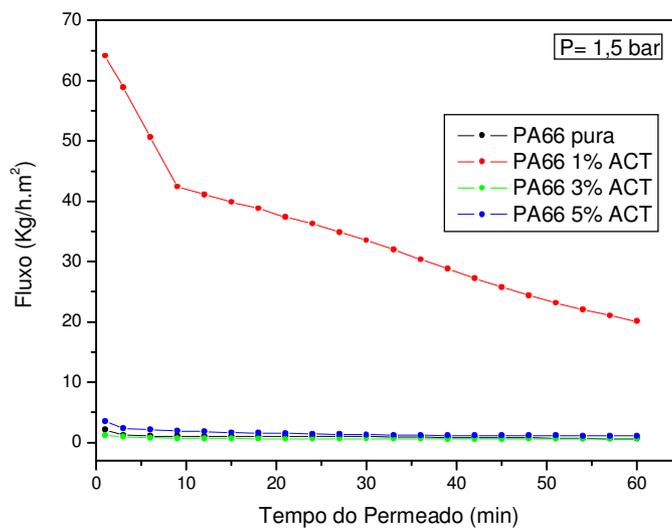


Figura 56: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila ACT, para pressão de 1,5 bar.

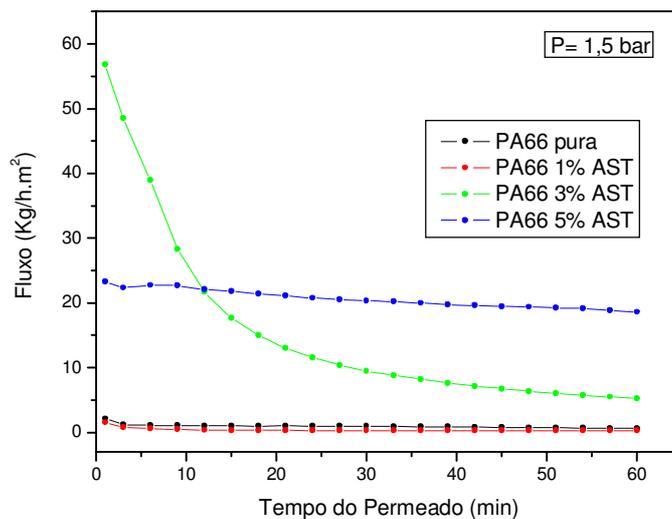


Figura 57: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila AST, para pressão de 1,5 bar.

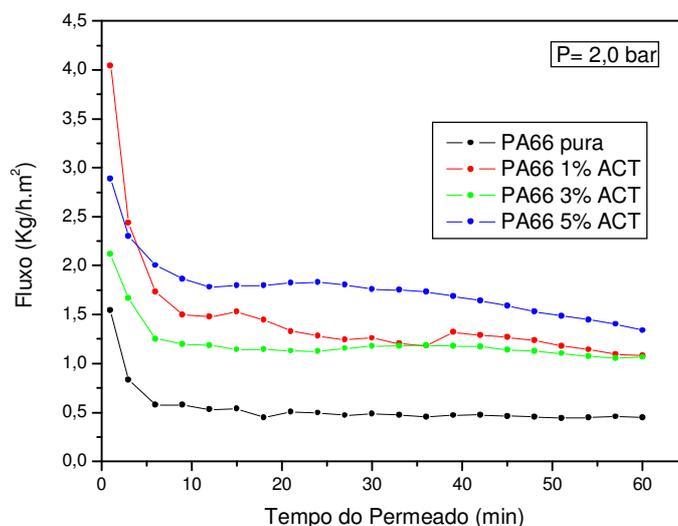


Figura 58: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila ACT, para pressão de 2,0 bar.

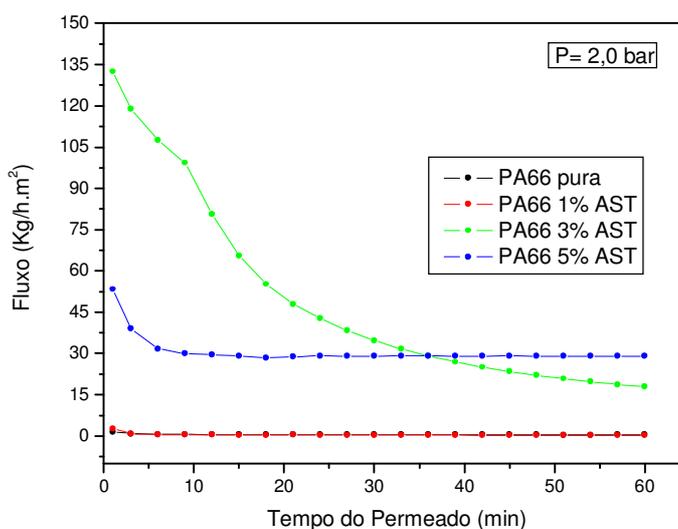


Figura 59: Curvas de fluxo de água para a membrana de PA66 pura e PA66 com 1, 3 e 5% de argila AST, para pressão de 2,0 bar.

Analisando as medidas de fluxo das Figuras 54 a 59, pode-se verificar que as membranas de PA66 pura e com 1% de argila AST apresentaram um baixo fluxo de permeado com água, para as pressões de 1,0; 1,5 e 2,0 bar. Estes resultados estão de acordo com os reportados anteriormente por MEV, confirmando a existência de poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes ao

longo das suas seções transversais. Estes baixos fluxos também podem ser atribuídos por estas membranas apresentarem camadas seletivas com espessuras mais densas, mostradas anteriormente na Tabela 5.

Por meio das medidas de fluxo apresentadas nas Figuras 54, 56 e 58, foi possível observar que no geral, as membranas de PA66 pura e com 1, 3 e 5% de argila ACT, apresentaram um baixo fluxo de permeado com água destilada, para todas as pressões analisadas, inviabilizando assim a utilização das mesmas nos testes de separação água-óleo.

Pode-se verificar que as membranas com 3 e 5% de AST, apresentaram um alto fluxo de permeado com a água, para todas as pressões, em decorrência de espessuras de pele filtrante menos densa e a existência de poros interconectados e bem distribuídos ao longo da camada porosa destas 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. A permeabilidade hidráulica está associada à característica intrínseca das membranas, decorrente da técnica utilizada na preparação das mesmas (inversão de fases).

4.3.6 Testes de Separação Água-Óleo em Escala de Bancada

As medidas de fluxo das emulsões de óleo em água foram realizadas seguindo uma ordem crescente de concentração, onde cada membrana foi testada inicialmente com a menor concentração (100 ppm), seguindo para as maiores concentrações (300 e 500 ppm). Após o término do teste em cada concentração, foi realizada a limpeza com água destilada das membranas e, posteriormente, as mesmas foram mantidas em 20% de glicerina com 80% de água por 24 h para realizar os testes com as concentrações posteriores.

As membranas de PA66 com 3% de argila AST e PA66 com 5% de argila AST apresentaram maiores fluxos de permeado com água destilada nas pressões de 1,0; 1,5 e 2,0 bar. Portanto, as mesmas foram selecionadas para serem testadas no processo de separação de emulsões de óleo em água.

As medidas de fluxo quando da separação da emulsão de óleo em água (J) das membranas foram plotadas em referência ao fluxo 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 selecionadas pode ser observada nas Figuras de 60 a 65.

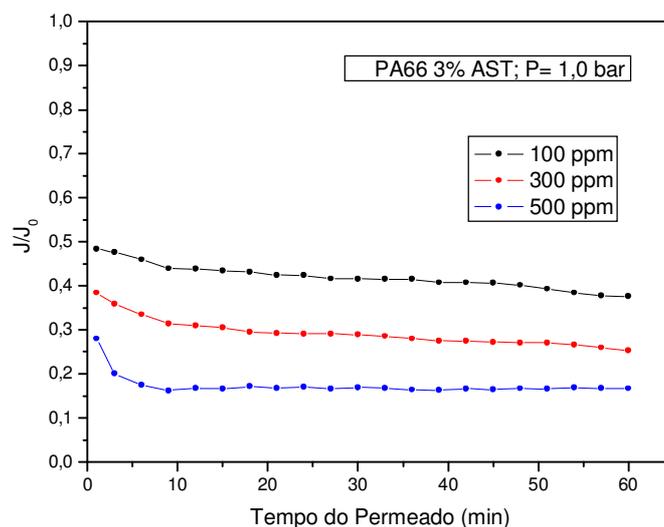


Figura 60: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 3% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 1,0 bar.

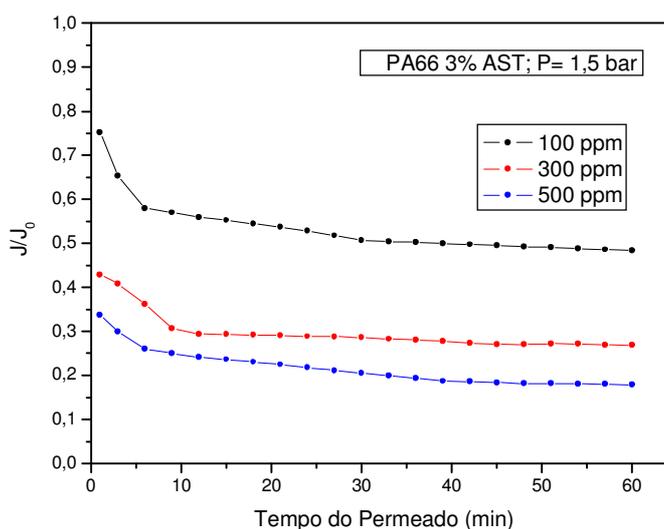


Figura 61: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 3% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 1,5 bar.

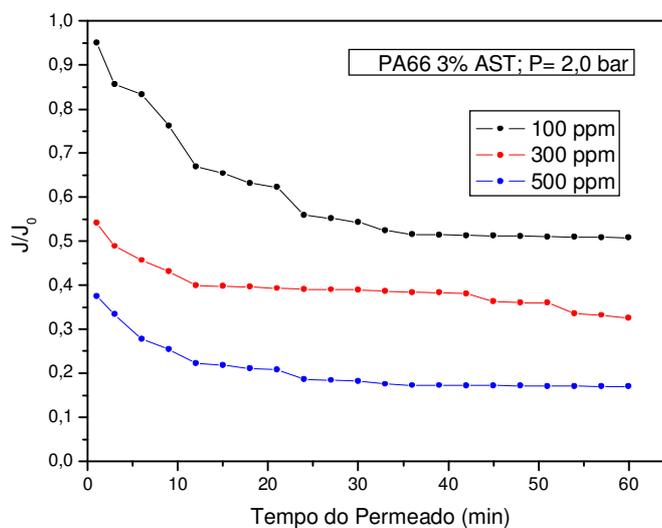


Figura 62: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 3% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 2,0 bar.

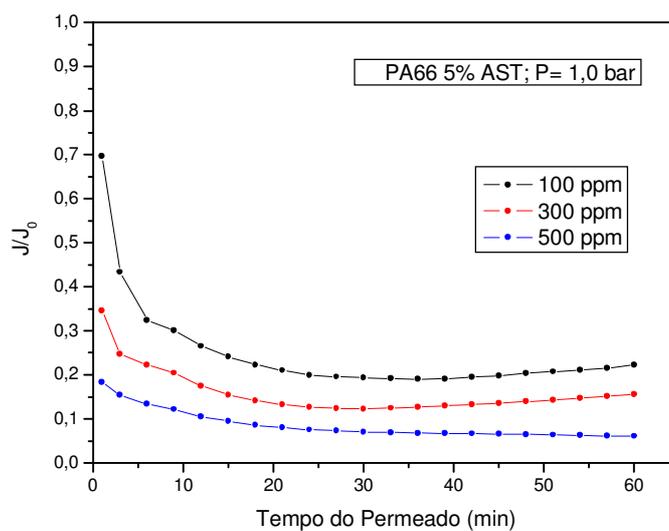


Figura 63: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 5% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 1,0 bar.

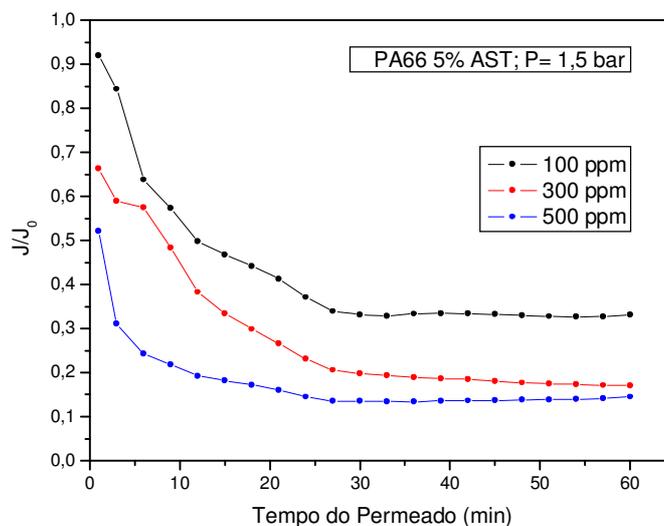


Figura 64: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 5% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 1,5 bar.

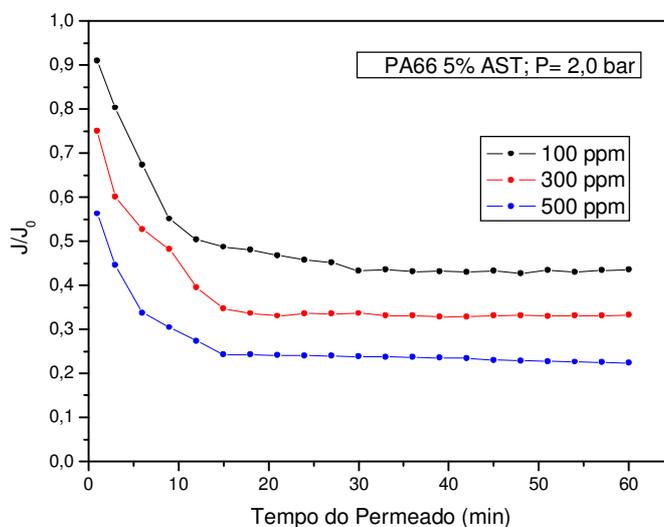


Figura 65: Influência da concentração de óleo no fator de fluxo (J/J_0) da membrana de PA66 com 5% de argila AST, nas concentrações (100, 300, e 500 ppm) e pressão de 2,0 bar.

Analisando as medidas de fluxo das Figuras 60 a 65, pode-se verificar que o fluxo da emulsão de óleo em água em referência ao fluxo de água destilada (J/J_0), apresentou variações para os três tipos de membranas analisadas.

Em geral, observou-se que as membranas com 3% de argila AST nas pressões de 1,0; 1,5 e 2,0 bar apresentaram uma maior relação J/J_0 se

comparado com as membranas com 5% de argila AST nas mesmas pressões. Além disso, as membranas com 3% de argila AST, em geral, apresentaram maior fluxo com água destilada. Isso pode ter ocorrido devido a uma maior porosidade nas membranas com 3% de argila AST, embora esta informação necessite de confirmação, uma vez que não se pode observar com clareza nas imagens de MEV.

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.

A Tabela 6 a seguir apresenta os valores de concentração de óleo no permeado (C_p) e o Rendimento (coeficiente de rejeição) usando emulsão sintética com concentrações (C_0) de 100, 300 e 500 ppm para as membranas de PA66 3 e 5% de argila AST em todas pressões analisadas.

Tabela 6: Valores de concentração de óleo no permeado (C_p) e o Rendimento (coeficiente de rejeição) calculado para as membranas de PA66 com 3 e 5% de argila AST em todas pressões analisadas, usando emulsão sintética com concentrações (C_0) de 100, 300 e 500 ppm.

Membrana	C_0 (ppm)	C_p (ppm)	Rendimento (%)
PA66 3% AST (P = 1,0 bar)	100	75	25,00
	300	68	77,33
	500	140	72,00
PA66 3% AST (P = 1,5 bar)	100	85	15,00
	300	64	78,66
	500	58	88,40
PA66 3% AST (P = 2,0 bar)	100	58	42,00
	300	74	75,33
	500	70	86,00
PA66 5% AST (P = 1,0 bar)	100	66	36,00
	300	56	81,33
	500	128	74,40
PA66 5% AST (P = 1,5 bar)	100	80	20,00
	300	28	90,66
	500	42	91,60
PA66 5% AST (P = 2,0 bar)	100	54	46,00
	300	84	72,00
	500	80	84,00

Os valores apresentados na Tabela 6 para as membranas de PA66 com 3 e 5% de argila AST, mostraram que para a concentração de óleo na alimentação de 100 ppm, foram obtidos os rendimentos mais satisfatórios na pressão de 2,0 bar. Foi observado também que à medida que se aumenta a concentração de óleo na alimentação (300 e 500 ppm) para todas as membranas, os rendimentos

foram mais eficientes para a pressão de 1,5 bar.

De acordo com a Tabela 6, pôde-se verificar que o aumento da pressão até 1,5 bar favorece uma melhoria no rendimento das membranas. Entretanto, quando se ultrapassou esta pressão ocorreu uma redução no rendimento, provavelmente devido às membranas sofrerem deformação em altas pressões (2,0 bar), facilitando a passagem do óleo emulsionado através das mesmas.

Para todas as membranas na concentração de 100 ppm e pressão de 1,5 bar, foram obtidos os menores rendimentos que variaram entre 15 e 20%, respectivamente. Enquanto que para a concentração de 500 ppm e pressão de 1,5 bar, as membranas apresentaram os maiores valores de rendimento que variaram entre 88,4 e 91,6%.

De forma geral, verificou-se que o aumento da concentração de óleo na alimentação resultou em maiores valores de rendimento em todas as membranas. Este fato pode ser atribuído à formação de uma película de óleo na superfície das membranas conduzindo a uma colmatação, ocasionado pelo aumento da concentração de óleo na alimentação, dificultando assim a passagem do mesmo através das membranas. Isto também pode ser explicado pelos menores fluxos apresentados pelas membranas que obtiveram os maiores rendimentos.

Todas as membranas testadas no processo de separação de emulsões de óleo em água, nas concentrações de 300 e 500 ppm, obtiveram uma redução significativa da concentração de óleo no permeado, evidenciando assim, que elas apresentam potencial para esta aplicação. Embora, como observado na Tabela 6, a concentração de óleo no permeado ainda permaneceu elevada para a concentração de 100 ppm de óleo na alimentação. Isto indica que estudos mais aprofundados devem ser realizados para que todas as membranas produzidas atendam os padrões e exigências definidas na Resolução nº 392 do CONAMA (CONAMA, 2007).

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, evidenciado pela presença do bromo e pela diferença nos valores dos componentes detectados;
- os resultados de DRX e TG das argilas (AST e ACT) mostraram a modificação na estrutura da argila observada pelo aumento da distância interplanar basal e estabilidade térmica da argila ACT, respectivamente.
- por meio do FTIR das argilas (AST e ACT) ficou evidenciada a presença da molécula do sal Cetremide® na argila ACT;
- o ácido fórmico pode ser utilizado com as argilas AST e ACT, pois os resultados obtidos por DRX e FTIR indicaram que o mesmo teve influência pouco significativa, preservando as características intrínsecas da argila;
- os difratogramas de DRX das membranas obtidas com 1, 3 e 5% de argila tratada organicamente sugerem a estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada;
- por meio de TG foi verificado que as temperaturas iniciais de decomposição das membranas de PA66 com 1, 3 e 5% de argila ACT foram superiores se comparadas com os mesmos percentuais de argila AST, evidenciando assim uma maior estabilidade térmica das argilas ACT;
- a partir da análise de DSC das membranas de nanocompósitos, foi visto que ocorreu uma diminuição da temperatura do pico de fusão, da entalpia de fusão e, conseqüentemente, uma menor cristalinidade em relação a membrana de PA66 pura;

- por meio das fotomicrografias de MEV foi verificado que as membranas de PA66 pura e com 1% de argila AST e ACT apresentaram uma seção transversal com poros muito pequenos ou até mesmo inexistentes. Já as membranas com 3 e 5% de argila AST e ACT, apresentaram um suporte com poros interconectados e bem distribuídos;
- por MEV também foi visto 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 de nanocompósitos.
- as membranas de PA66 pura e com 1% de argila AST apresentaram um baixo fluxo de água para todas as pressões, diferente das membranas com 3 e 5% de argila AST que apresentaram um alto fluxo de permeado com a água, para todas as pressões.
- 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;
- 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 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.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer um planejamento experimental para adequar e aperfeiçoar todos os parâmetros necessários para o desenvolvimento do trabalho.
- Realizar um tratamento estatístico com o intuito de facilitar a interpretação e remover os resultados incoerentes obtidos pelas membranas.
- Estudar diferentes percentuais de polímero e solvente para a preparação da solução das membranas, para dessa forma, aumentar o tamanho dos poros e eliminar a camada seletiva.
- Determinar o ângulo de contato formado entre a água e a superfície da membrana para avaliar o seu caráter hidrofílico.
- Pesquisar outros solventes na produção das membranas.
- Testar diferentes não-solventes para diminuir a tensão superficial da água do banho de precipitação das membranas.
- Tratar o efluente obtido do banho de precipitação da água com ácido, para ser descartado dentro das normas definidas pela Legislação Ambiental.

7. REFERÊNCIAS

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

ANADÃO, P.; SATO, L. F.; WIEBECK, H.; DÍAZ, F. R. V. Montmorillonite as a Component of Polysulfone Nanocomposite Membranes. **In: Applied Clay Science**, 2010. In Press.

ALONSO, J. M. H.; MARAND E.; LITTLE, J. C.; COX, S. S. Transport Properties in Polyurethane/Clay Nanocomposites as Barrier Materials: Effect of Processing Conditions. **In: Journal of Membrane Science.** v. 337, p. 208-214, 2009.

ALONSO, J. M. H.; SEDLAKOVA, Z.; MARAND, E. Gas Barrier Properties of Nanocomposites Based on “*in situ*” Polymerized poly (N-Butyl Methacrylate) in the Presence of Surface Modified Montmorillonite. **In: Journal of Membrane Science.** v. 349, p. 251-257, 2010.

ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita Através da Técnica de Intercalação por Fusão.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2003.

APHA, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** American Public Health Association, 20 th edition, Washington, DS, USA, 1998.

ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da Poliamida 6 com ABS por meio da Técnica de Compatibilização “*in situ*” com o uso de Copolímeros Acrílicos Reativos.** 207f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de

São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2001.

BARAÚNA, O. S. **Argilas Esmectíticas do Nordeste Brasileiro**. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas, v. 2, p. 667-698, 1993.

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 (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2005.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros 1ed., Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2002.

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

CARVALHO, R. B.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. Formação de membranas planas celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. In: **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 (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 272p., 2005.

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

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

CONAMA **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicada no DOU nº 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63.

CONAMA **Resolução nº 392**, de 08 de agosto de 2007 que dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Publicada no DOU de 9 de agosto de 2007.

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**, 2008.

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

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

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 – RN, 2002.

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

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

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

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

JEONG, B. H.; HOEK, E. M. V.; YAN, Y.; SUBRAMANI, A.; HUANG, X.; HURWITZ, G.; GHOSH, A. K.; JAWOR, A. Interfacial Polymerization of thin Film Nanocomposites: A New Concept for Reverse Osmosis Membranes. **In: Journal of Membrane Science.** v. 294, p. 1-7, 2007.

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

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

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

York, 1995.

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

LAGALY, G. Introduction: From Clay Mineral–Polymer Interactions to Clay Mineral–Polymer Nanocomposites. **In: Journal Applied Clay Science**, v.15, p. 1-9, 1999.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de seus Nanocompósitos com Argila**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2008.

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

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

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

MAGARAPHAN, R.; LILAYUTHALERT, W.; SIRIVAT, A.; SCHWANK, J. W.; Preparation, Structure, Properties and Thermal Behavior of Rigid-rod Polyimide/montmorillonite Nanocomposites. **In: Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1253-1264, 2001.

MAIA, D. F. **Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas para Separação de Óleo/Água.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2006.

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

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 outubro de 2009.

MEDEIROS, V. N. **Obtenção de Argila Organofílica para Preparação de Nanocompósitos de Poliamida 6.6 para Aplicações em Membranas para Separação Água-Óleo.** Monografia apresentada a ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2009.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology.** Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers, 1991.

PAZ, R. A. **Efeito do Peso Molecular da Poliamida 6 no Desenvolvimento de Nanocompósitos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2008.

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. **In: Composites Science and Technology**, 2004. , 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 Nanocompósito Membranes Prepared by Melt Blending: Influence of the Clay Content and Dispersion State. Consequences on Modeling. **In: Journal of Membrane Science**. v. 292, p. 133-144, 2007.

PICARD, E.; GÉRARD, J. F.; ESPUCHE, E. Water Transport Properties of Polyamide 6 Based Nanocomposites Prepared by Melt Blending: on the Importance of the Clay Dispersion State on the Water Transport Properties at High Water Activity. **In: Journal of Membrane Science**. v. 313, p. 284-295, 2008.

PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. **Caracterização Cristaloquímica Preliminar de Bentonitas Brasileiras**. Disponível em: [http:// www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/joao.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_X_jic_2002/joao.pdf). Acesso: 3/06/2008.

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

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

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

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

SANTOS, A. C.; SILVA, S. R.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. **Tratamento de Água Produzida de Petróleo através da Tecnologia Eletroquímica**. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador - Ba, 2005.

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

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

SILVA, A. A. **Estudo de Membranas Cerâmicas na Separação Água/Óleo**. MONOGRAFIA ANP/PRH-25 apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, 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. A. PEREIRA, K. R. O.; SANTANA, L. N. L.; RODRIGUES, M. G. F.; WIEBECK, H.; DIAZ, F. R. V. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Argila Organofílica/ Borracha**. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, Foz do Iguaçu - PR, 2006.

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

SOUZA, M. A. **Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida 6/ Argila Nacional com Diferentes Agentes Compatibilizantes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Paulo, 2005.

THOMAS, J. L.; OLZOG, M.; DRAKE, C.; SHIH, C. H.; GRYTE, C. C. Polyamide Membrane Precipitation Studied by Confocal Backscattering Microscopy. **In: Polymer**, v. 43, p.4153-4157, 2001.

TSAI, T. Y.; LIN, W. H.; LIN, Y. Y.; HSU, Y. C.; RAY, U.; LIN, Y. T.; JOU-OU, M. Permeability Property of Nylon 6 Nanocomposites Membranes with Various Clay Minerals. **Desalination**. v.233, p. 183-190, 2008.

VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. **In: Chemistry of Materials**, v. 5, p. 1694-1696, 1993.

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 - SC, p. 43201-43213, 1999.

WANG Y. C.; FAN. S. C.; LEE, K. R.; LI, C. L. HUANG, S. H.; TSAI, H. A.; LAI, J. Y. Polyamide/SDS–Clay Hybrid Nanocomposite Membrane Application to Water–Ethanol Mixture Pervaporation Separation. **In: Journal of Membrane Science**. v. 239, p. 219-226, 2004.

ZANDONADI, A. R. **Estudo Tecnológico de Argilas Montmoriloníticas Brasileiras.** Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 1982.

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. **In: Desalination**. v. 221, p. 294-297, 2008.