

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

**OBTENÇÃO DE MEMBRANAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE PEI E
DE PES PARA PERMEAÇÃO A GASES**

Vanessa da Nóbrega Medeiros

Campina Grande
Fevereiro/2012



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

**OBTENÇÃO DE MEMBRANAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE PEI E
DE PES PARA PERMEAÇÃO A GASES**

Vanessa da Nóbrega 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: Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Dr. Luiz Antônio Pessan

Agência Financiadora: ANP/FINEP/CTBRASIL

Campina Grande

Fevereiro/2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

M488o Medeiros , Vanessa da Nobrega.
Obtenção de membranas a partir de nanocompósitos de PEI e de PES para permeação a gases / Vanessa da Nobrega Medeiros. - Campina Grande, 2012.
89 f.: il.

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

Orientadora: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo e Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Pessan
Referências.

1. Poli(éter imida). 2. Poli(éter sulfona). 3. Argila Montmorilonita. 4. Evaporação do Solvente I. Título.

CDU 678.744.5 (043)

**OBTENÇÃO DE MEMBRANAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE PEI E
DE PES PARA PERMEAÇÃO A GASES**

Vanessa da Nóbrega Medeiros

Dissertação aprovada em 15 de fevereiro de 2012, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



Profª. Drª. Edcleide Maria Araújo

Orientador

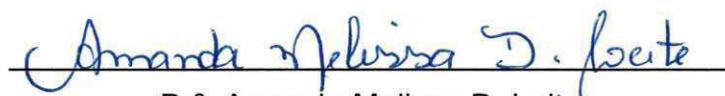
UAEMa - UFCG



Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Examinador Interno

UAEMa - UFCG



Drª. Amanda Melissa D. Leite

Examinador Externo

Pesquisadora - UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, pelo amor, incentivos, compreensão nas ausências e principalmente pelas oportunidades concedidas.

VITAE DO CANDIDATO

- Bacharel em Ciências Contábeis pela UEPB (2006)
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2009)
- Ênfase no Setor de Petróleo e Gás pelo PRH-25/ANP (2009)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder a vida e por colocar provações nela, as quais serviram-me de aprendizado, fortalecendo ainda mais a minha fé. Por se fazer tão presente em minha vida, principalmente durante minha temporada em São Carlos.

Aos meus pais, avó, irmãos e primos que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando nas decisões tomadas, e por vezes me trazendo a realidade. Agradeço por todo amor e carinho concedidos ao longo da minha vida.

À minha orientadora professora Dra. Edcleide Maria Araújo, por acreditar em mim e conceder esta oportunidade, por tudo o que fez por mim, por todos os conhecimentos passados, pelos incentivos e principalmente, pelas mensagens de apoio quando eu mais precisava.

Ao meu co-orientador professor Dr. Luiz Antônio Pessan, por acreditar em mim mesmo não me conhecendo. Pelas sugestões, pela liberação do laboratório e pela ajuda nas discussões dos resultados.

Aos vários amigos (novos e antigos) os quais sempre me apoiaram e me incentivavam bastante. Gostaria de enfatizar meu agradecimento ao pessoal de São Carlos-SP (Fábio, Juliano, Amanda, Vanessa, Catarina e Caio), por me receber tão bem e me ajudar (tanto no laboratório, quanto nos momentos difíceis).

À Amanda Melissa, Renê e Larissa um agradecimento mais que especial por toda atenção, dedicação, companheirismo e amizade.

Ao Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, pelos conhecimentos transmitidos e que gentilmente aceitou participar da banca.

Aos professores e funcionários que fazem parte do Programa de Recursos Humanos do PRH-25/ANP, pelo incentivo à pesquisa e valiosos conhecimentos transmitidos.

À COPPE/Lab. de Membranas/UFRJ, nas pessoas do Prof. Dr. Cristiano P. Borges e Mary pela doação dos polímeros.

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

Ao PRH-25/ANP, FINEP, MCT/CNPq, CAPES/PROCAD-NF, CTBRASIL e RENAMI pelo apoio financeiro.

De uma forma geral, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

OBTENÇÃO DE MEMBRANAS A PARTIR DE NANOCOMPÓSITOS DE PEI E DE PES PARA PERMEAÇÃO A GASES

RESUMO

Os nanocompósitos poliméricos vêm se destacando nas últimas décadas devido a uma melhoria nas propriedades apresentadas por estes materiais, principalmente por utilizar baixos teores de carga. Dentre as aplicações dos nanocompósitos, uma em especial vem despertando interesse, que é a obtenção de membranas. Os processos que utilizam membranas, embora recentes, têm sido utilizados de maneira crescente em operações de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias. Neste trabalho, membranas de nanocompósitos de Poli(éter imida) (PEI) e Poli(éter sulfona) (PES) com argila montmorilonita foram produzidas pela técnica de evaporação de solvente, utilizando como solventes: o Clorofórmio para o PEI e o Dimetilformamida (DMF) para o PES. Por DRX, verificaram-se estruturas intercaladas para o PEI com 3% de argila e de um microcompósito para o PEI com 5% e o PES. Por MEV, observou-se que as membranas aparentemente não apresentaram poros. Por TG, duas etapas de decomposição foram visualizadas e a argila aumentou a estabilidade térmica das membranas. Por DMTA, observou-se que a incorporação da argila nas matrizes aumentou a rigidez do sistema, aumentou a T_g e melhorou a estabilidade termomecânica. Por meio das análises de permeação, verificou-se que a permeação é maior para as membranas de PES para vapor d'água e O_2 . A incorporação da argila diminuiu a permeabilidade a O_2 para ambos os polímeros, comprovando assim que a argila atuou como barreira.

Palavras-chave: poli(éter imida), poli(éter sulfona), membranas, argila montmorilonita, evaporação do solvente.

OBTAINING MEMBRANES FROM PEI AND PES NANOCOMPOSITES FOR GAS PERMEATION

ABSTRACT

The polymer nanocomposites have been potentially considered in recent decades due to an improvement in the properties presented by these materials, mainly used by low levels of load. Among the applications of the nanocomposites, in particular an increase interest which is to obtain membranes. Processes using membranes, although recently, have been used increasingly with operations of separation, purification, concentration and fractionation in a wide variety of industries. In this study, membranes from poly(ether imide) (PEI) and poly(ether sulfone) (PES) nanocomposites with montmorillonite clay were produced by the solvent evaporation technique, using as solvent: chloroform to the PEI and dimethylformamide (DMF) to the PES. By XRD it was seen intercalated structures for the PEI with 3% clay and a microcomposite to 5% PEI and PES. By SEM it was observed that the membranes did not present apparently pores. By TG, two stages of decomposition were visualized and the clay increased the thermal stability of the membranes. By DMTA it was observed that the incorporation of clay into matrix increased the rigidity of the system, increased T_g and improved thermomechanical stability. Through permeation analysis it was found that for water vapor and O_2 permeation is greater for the PES membranes. The incorporation of the clay decreased permeability to O_2 for both polymers, thus proving that served as the clay barrier.

Keywords: poly(etherimide), poly(ethersulfone), membranes, montmorillonite clay, evaporation of the solvent.

PUBLICAÇÕES

MEDEIROS, V. N.; ARAÚJO, E. M.; PESSAN, L. A.; LEITE, A. M. D.; PAZ, R. A.; MAIA, L. F.; Avaliação morfológica de membranas de PES/Argila nacional. **VIII Congreso Iberoamericano en Ciencia y Tecnología de Membranas**, Salta, Argentina, 2012.

MEDEIROS, V. N. ; LEITE, A. M. D. ; PAZ, R. A.; ARAUJO, E. M. ; PESSAN, L. A . Evaluation of the permeation of O₂ and water vapor in membranes of nanocomposites polyetherimide/clay regional. In: Eighth International Latin-American Conference on powder technology, 2011. **Eighth International Latin-American Conference on powder technology - Program**, Florianópolis – SC, Novembro, 2011.

MEDEIROS, V. N. ; LEITE, A. M. D. ;PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; PESSAN, L. A . Caracterização morfológica de membranas de nanocompósitos de PEI/argila regional. In: 11 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão - SP. **Anais do 11 Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL)**. São Carlos - SP, Outubro, 2011.

MEDEIROS, V. N. ; LEITE, A. M. D. ; PAZ, R. A. DA ; ARAUJO, E. M. ; PESSAN, L. A ; GOMES, A. C. O. . Membranas de Nanocompósitos de PEI/Argila Regional para Permeação a Gases. In: 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2011, **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - PDPETRO**, Florianópolis – SC, Outubro, 2011

MEDEIROS, V. N. ; A. M. D. LEITE ; PAZ, R.A ; MAIA, L.F ; ARAÚJO, E.M ; PESSAN, L. A. . Nanocomposite membranes of polyetherimide/national clay for gas separation. In: The 27th Annual Meeting of The Polymer Processing Society. **The 27th Annual Meeting of The Polymer Processing Society- Program & Abstracts**, Marrakech, 2011.

SUMÁRIO

	Pág
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo Geral	4
1.2.2. Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Matrizes Poliméricas	5
2.1.1. Poli(éter imida)	5
2.1.2. Poli(éter sulfona)	6
2.2. Argilas	7
2.3. Nanocompósitos	8
2.3.1. Preparação dos nanocompósitos	10
2.4. Membranas	13
2.4.1. Desenvolvimento histórico das membranas	13
2.4.2. Processo de separação com membranas	15
2.4.3. Classificação das membranas	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA	19
3.1. Membranas para separação de gases	19
3.1.1. Propriedades de barreira	20
3.1.1.1. <u>Introdução de cargas inorgânicas</u>	25
3.2. Membranas de Poli(éter imida)	27
3.3. Membranas de Poli(éter sulfona)	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. Materiais	34
4.2. Métodos	35
4.2.1. Preparação das membranas	35
4.2.2. Técnicas de caracterização	38
4.2.2.1. <u>Difração de raios-X (DRX)</u>	38

4.2.2.2. <u>Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)</u>	38
4.2.2.3. <u>Termogravimetria (TG)</u>	38
4.2.2.4. <u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	38
4.2.2.5. <u>Permeação a oxigênio</u>	39
4.2.2.6. <u>Permeação a vapor d'água</u>	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Primeira Parte	42
5.1.1. <u>Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)</u>	42
5.1.2. <u>Caracterização por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	44
5.1.3. <u>Permeação</u>	49
5.2. Segunda Parte	50
5.2.1. <u>Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)</u>	50
5.2.2. <u>Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	51
5.2.3. <u>Análise Térmica dinâmico-mecânica (DMTA)</u>	55
5.2.4. <u>Termogravimetria (TG)</u>	61
5.2.5. <u>Análises de Transporte ou Barreira</u>	64
5.2.5.1. <u>Permeação a vapor d'água</u>	64
5.2.5.2. <u>Permeação ao gás O₂</u>	68
6. CONCLUSÕES	71
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXO 1	81
APÊNDICE A	87

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1: Estrutura molecular da poli(éter imida).....	5
Figura 2: Estrutura molecular da poli(éter sulfona).....	6
Figura 3: Estrutura dos filossilicatos 2:1, mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis nas galerias.	8
Figura 4: Representação da inserção da cadeia polimérica entre as partículas lamelares da argila	10
Figura 5: Representação esquemática dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura de um polímero com um silicato.	12
Figura 6: Representação do funcionamento da membrana	16
Figura 7: Representação da classificação das membranas por meio de MEV.	18
Figura 8: Mecanismo de permeação a gases de membranas porosas e densas para separação de gases	22
Figura 9: Representação do transporte através da membrana	23
Figura 10: Estrutura molecular dos solventes	34
Figura 11: Fluxograma da obtenção da membrana - Parte 1	36
Figura 12: Fluxograma da obtenção da membrana - Parte 2.....	37
Figura 13: Equipamento de permeação a gases (Oxitran).....	39
Figura 14: Difractogramas de raios-X da argila e das membranas do PEI puro e PEI/argila	42
Figura 15: Difractogramas de raios-X da argila e do PES puro e PES/argila.....	43
Figura 16: Fotomicrografia de MEV da superfície de topo da membrana da poli(éter imida) pura.....	44
Figura 17: Fotomicrografias de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) com 3% de argila com dois aumentos: a) 120x e b) 1200x	45
Figura 18: Fotomicrografias de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) com 5% de argila com dois aumentos: a) 120x e b) 1200x	45
Figura 19: Fotomicrografia de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter sulfona) pura.....	46

Figura 22: Fotomicrografias de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter sulfona) com 3% de argila com dois aumentos: a) 120x e b) 1200x ..	47
Figura 23: Fotomicrografias de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter sulfona) com 5% de argila com dois aumentos: a) 200x e b) 1200x ..	47
Figura 22: Difractogramas de raios-X da argila e das membranas de PEI puro e PEI/argila	50
Figura 23: Difractogramas de raios-X da argila e das membranas de PES puro e PES/argila.....	50
Figura 24: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter imida) puro: a) superfície de topo e b) secção transversal.....	51
Figura 25: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter imida) com 3% de argila: a) superfície de topo e b) secção transversal	52
Figura 26: Fotomicrografias de MEV da da membrana de poli(éter imida) com 5% de argila: a) superfície de topo e b) secção transversal.....	52
Figura 27: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter sulfona) puro: a) superfície de topo e b) secção transversal.....	53
Figura 28: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter sulfona) com 3% de argila: a) superfície de topo e b) secção transversal.....	54
Figura 29: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter sulfona) com 5% de argila: a) superfície de topo e b) secção transversal.....	54
Figura 30: Curvas DMTA das membranas de PEI e PES com seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila, respectivamente: (a e b) E' (módulo de armazenamento), (c, d) E'' (módulo de perda) e (e, f) tan delta em função da temperatura.....	56
Figura 31: Curvas TG da argila utilizada nas membranas.....	60
Figura 32: Curvas TG das membranas e seus nanocompósitos: a) PEI e, b) PES	62
Figura 33: Variação da massa(g) em função do tempo (min) para as membranas de PEI puro, denominadas de amostras 1, 2 e 3.	64
Figura 34: Permeação a vapor d'água para as membranas de PEI puro e PEI/argila.....	65

Figura 35: Permeação a vapor d'água para as membranas de PES puro e PES/argila.....	66
Figura 36: Permeação a oxigênio para as membranas de PEI e PEI/argila.....	68
Figura 37: Permeação a oxigênio para as membranas de PES e PES/argila..	68

LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 1: Transições das membranas dos polímeros puros e de seus nanocompósitos, obtidos através do ensaio de DMTA	59
Tabela 2: Propriedades térmicas das membranas obtidas a partir da curvas TG	63
Tabela 3: Dados obtidos durante o ensaio de permeação a vapor d'água para a membrana de PEI puro.	64
Tabela 4: Dados obtidos durante o ensaio de permeação ao gás O ₂ para todas as membrana.....	67

SÍMBOLOS E ABREVIações

- ASTM** – Sociedade Americana de Testes e Materiais
- Barrer** – Unidade de medida de permeabilidade $(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) / (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}) \times 10^{-10}$
- CCDM** – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
- CCT** – Centro de Ciências e Tecnologia
- CO₂** – Dióxido de carbono
- D** – Coeficiente de difusão
- d001** – Distância do plano basal (001) da argila
- DEMA** – Departamento de Engenharia de Materiais
- DMF** – Dimetilformamida
- DMTA** – Análise térmica dinâmico-mecânico
- DNPM** – Departamento Nacional de Produção Mineral
- DRX** – Difração de raios-x
- e** – Espessura da membrana
- E'** – Módulo elástico
- E''** – Módulo de perda
- FFV** – Fração de volume livre
- FRX** – Fluorescência de Raios-x
- GN** – Gás Natural
- HDT** - Temperatura de deflexão térmica
- J** – Fluxo através da membrana
- MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MMT** – Argila Brasgel PA natural
- P** – Coeficiente de permeabilidade
- PEI** – Poli(éter imida)
- PES** – Poli(éter sulfona)
- PSM** – Processo de separação por membranas
- S** – Solubilidade
- T_g** – Transição vítrea

Tan δ – Amortecimento mecânico ()

TG - Termogravimetria

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UV – Ultravioleta

V – Volume específico

V₀ – Volume ocupado

V_w – Volume de Van der Waals

WVT – Transmissão de vapor d'água (g/(dia*m²))

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos são materiais em que há dispersão de partículas nanométricas em uma matriz, onde esta pode ser única ou uma blenda polimérica. Em virtude do pequeno tamanho, as nanopartículas são invisíveis a olho nu, conseqüentemente podem ser usadas para produzir compostos reforçados, porém transparentes. Os nanocompósitos poliméricos são uma nova classe de materiais que estão emergindo na indústria. Desde o desenvolvimento pelo grupo Toyota de nanocompósitos formados por poliamidas e silicatos laminados, estes têm recebido uma atenção considerável em diversos setores como: laboratórios acadêmicos, industriais e governamentais e, atualmente são estudados por inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo (Sinhá Ray & Okamoto, 2003; Pinnavaia & Beall, 2000; Utracki, 2004; Kato et al., 1997; Osizik, & Yang, 2006; Messersmith & Giannelis, 1995; Chang et al., 2003; Gain et al., 2005; Ranade et al., 2003; Barbosa, 2005; Araújo et al., 2006; Lins et al., 2007; Tidjani & Wilkie, 2001; Kawasumi et al., 1997).

Os nanocompósitos, de modo geral, apresentam melhorias em algumas propriedades, tais como: transparência, propriedades mecânicas, resistência ao calor, redução da inflamabilidade, estabilidade dimensional, propriedades de barreira como membranas (para gases e líquidos), etc. As melhorias nas propriedades de barreira e mecânica devem-se à presença das partículas anisométricas lamelares e ao efeito reforçante das nanopartículas, ou seja, à razão de aspecto e às interações partícula-matriz. Com níveis baixos de carga, os nanocompósitos oferecem desempenho similar, e até mesmo melhorado em algumas propriedades, aos compósitos poliméricos convencionais com níveis de 30-50% (UTRACKI, 2004).

Dentre as aplicações dos nanocompósitos tem-se a obtenção de membranas, onde os processos utilizando membranas, embora recentes, têm sido utilizados de maneira crescente em operações de separação, purificação, fracionamento e concentração numa ampla variedade de indústrias, tais como as químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias. Estes processos

apresentam como principais atrativos, em relação aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação, simplicidade de operação e alta qualidade do produto final (HABERT et al., 1997).

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

Os principais processos de separação com membranas utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, os gradientes de potencial químico são expressos em termos do gradiente de pressão, concentração ou pressão parcial. Em função do tipo de morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer pelo mecanismo convectivo ou difusivo. A morfologia da membrana define, também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva (HABERT et al., 1997).

O desenvolvimento de materiais para membrana é um assunto sobre o qual a tecnologia do futuro depende muito. Tais materiais têm aplicações na biotecnologia, síntese de produtos farmacêuticos e ciências da separação de gases. Um dos desafios mais significativos e inerente à concepção de novas membranas é a necessidade de combinar alta permeabilidade intrínseca com alta seletividade. Além disso, o progresso significativo na membrana à tecnologia de separação depende não só da preparação de novos materiais, mas também da elucidação dos mecanismos para o transporte de gás. O progresso é dificultado por uma compreensão insuficiente das relações entre a estrutura química de um polímero e o transporte de gás (ALLCOCK et al., 1993).

Em virtude do grande crescimento do gás natural (GN) na matriz energética mundial e brasileira e numa época em que as atenções estão cada vez mais direcionadas para o meio ambiente, o GN se apresenta como uma alternativa energética, por ser um combustível versátil, econômico e limpo (AMARAL, 2009).

Um dos principais problemas do GN é a presença de gases indesejáveis, tais como sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono, pois além de provocarem corrosão e vazamento de tubulações, diminuem a qualidade do combustível (AMARAL, 2009).

Nos últimos anos, membranas têm sido extensivamente usadas em processos comerciais para separação de gases, líquidos e sólidos. Um dos fatores principais de controle para que a membrana possa separar espécies é a sua morfologia (WANG et al., 2008).

Portanto, a principal justificativa para a execução dessa pesquisa é a obtenção de membranas planas, pelo método de evaporação do solvente, a partir de nanocompósitos obtidos no Laboratório de Engenharia de Materiais/UAEMA/UFCG que dispõe de uma infra-estrutura para processamento de misturas, onde vários trabalhos são desenvolvidos nessa linha. Além disso, a argila utilizada é a bentonita que segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM (2008), 23,9% das reservas de argilas bentoníticas conhecidas de todo o Brasil estão concentradas no município de Boa Vista/PB. Dessa forma, o uso de uma argila regional na produção de nanocompósitos para uso em membranas, para separação de gases, é de extrema importância não só para o desenvolvimento regional, como também para o desenvolvimento de novos materiais.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho foi obter membranas planas a partir de nanocompósitos de poli (éter imida) (PEI) e poli (éter sulfona) (PES) com argila bentonítica, pelo método de evaporação do solvente.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Produzir nanocompósitos a partir das matrizes poliméricas PEI e PES com argila bentonítica, nos teores de 3 e 5%;
- Preparar membranas planas pela técnica de evaporação do solvente.
- Caracterizar as membranas obtidas por DRX, TG, DMTA e MEV;
- Submeter as membranas obtidas aos testes de permeabilidade a O₂ e ao vapor d'água.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

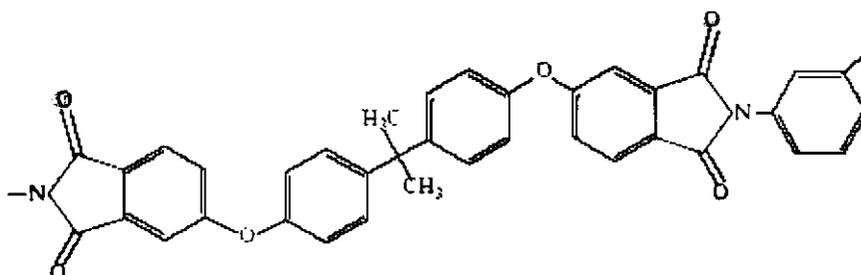
2.1. Matrizes Poliméricas

2.1.1. Poli(éter imida)

A poli(éter imida) (PEI) é um polímero de engenharia, amorfo, lançado em 1982 pela GE, com unidades de repetição do éter e da imida (Figura 1). Apresenta uma combinação de excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.

Segundo Larocca (1999), as unidades imida propiciam as propriedades de alto desempenho, enquanto que as ligações éter flexíveis permitem boas características de fluxo e facilidade de processamento.

Figura 1: Estrutura molecular da poli(éter imida)



Fonte: LAROCCA, 1999

Diante de diversas características e propriedades que este polímero apresenta, podem-se destacar algumas, tais como: polímero amorfo, temperatura de transição vítrea em torno de 216 °C, boa estabilidade térmica (HDT = 200 °C a 1,82 MPa), resistência à chama com baixa liberação de fumaça, resistência às radiações UV e gama, resistência química a hidrocarbonetos alifáticos, ácidos e bases diluídas, alta resistência e estabilidade dielétrica, facilidade de ser processado em equipamentos convencionais e com ótima resistência à hidrólise (LAROCCA, 1999).

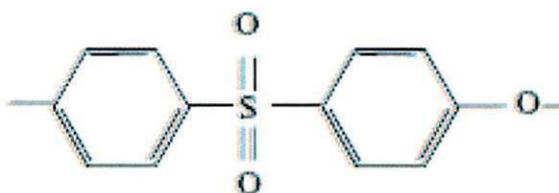
A poli(éter imida) é um material utilizado na obtenção de membrana, devido à sua excelente estabilidade térmica, química e mecânica, assim como sua facilidade na formação de filmes. Tem sido usada para produzir

membranas, de forma integral ou em compósito, para separação de gases devido a sua elevada seletividade a gases (LAROCCA, 1999).

2.1.2. Poli(éter sulfona)

A poli(éter sulfona) (PES) também é um polímero de engenharia, não cristalino. Com uma estrutura molecular formada pelo grupo fenil, o éter e a sulfona (ver Figura 2). É uma resina dura e rígida similar aos plásticos de engenharia convencionais (policarbonato, por exemplo).

Figura 2: Estrutura molecular da poli(éter sulfona)



Fonte: MITSUI CHEMICALS (2012)

A melhor característica do PES é que apresenta boas propriedades a altas temperaturas. Especificamente, em temperaturas até 200°C o PES continua em condições satisfatórias, em longo prazo. Seu uso contínuo não causa alterações dimensionais ou deterioração física (MITSUI CHEMICALS).

Assim como a poli(éter imida), a poli(éter sulfona) apresenta diversas propriedades e características, tais como: também ser um polímero amorfo, com temperatura de transição vítrea de 230°C, possui boa estabilidade térmica (HDT de 200 a 210°C a 1,82 MPa) e o módulo de flexão não diminui com temperaturas menores que 200°C, apresenta boa resistência à fluência, excelente propriedade elétrica, mesmo em altas temperaturas, resistência à chama, certificada para UL94-VO e resistência a alguns solventes polares, também é de fácil processamento em equipamentos convencionais.

2.2. Argilas

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (diâmetro abaixo de $2\mu\text{m}$), que geralmente adquirem, quando umedecido com uma quantidade limitada de água, certa plasticidade; quimicamente, são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (MEDEIROS, 2009; SOUZA SANTOS, 1989).

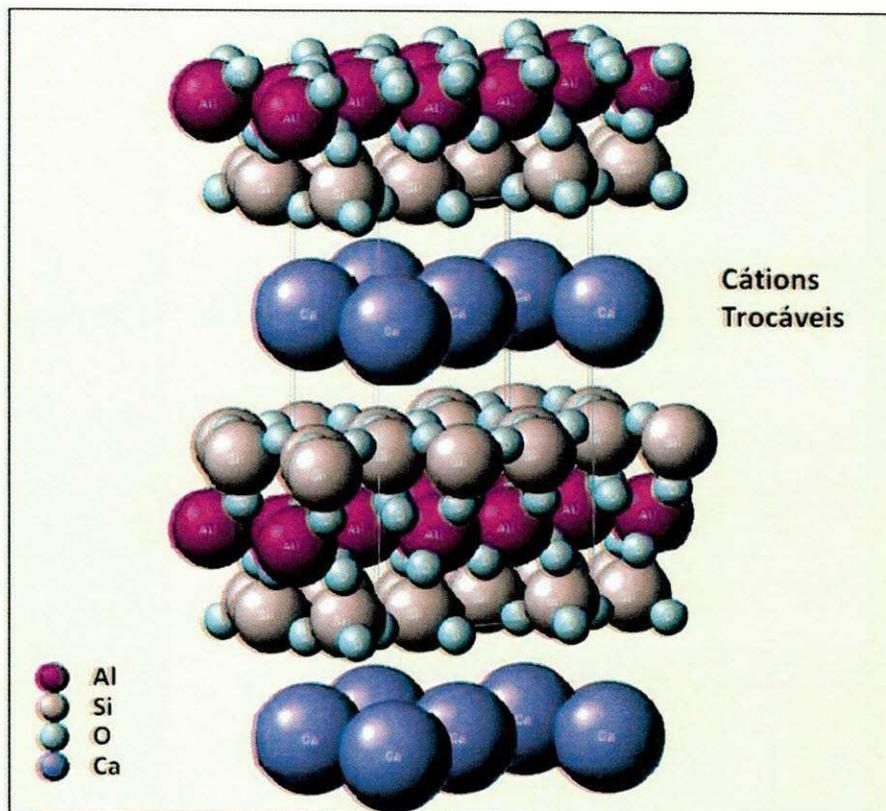
São essencialmente constituídas por argilominerais, matéria orgânica e outras impurezas, nas quais, a composição mineralógica vai caracterizá-la, assim como a granulometria, a plasticidade (exceto a *flint clay*), o teor em eletrólitos dos cátions trocáveis (capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g de argila) e sais solúveis, teor e natureza dos componentes orgânicos e as características texturais da argila (SOUZA SANTOS, 1989).

Os argilominerais podem ser divididos em duas classes gerais: silicatos cristalinos com estrutura em camadas (ou lamelar) e silicatos cristalinos com estrutura fibrosas. A maioria se enquadra na estrutura em camadas, chamada de filossilicatos (Figura 3), sendo estes subdivididos em difórmicos (1:1) ou trifórmicos (2:1), na qual, 1:1 e 2:1 é a nomenclatura para o número de camadas de tetraedros de SiO_4 e de octaedros de hidróxidos da constituição da estrutura cristalina do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).

Como a maioria dos argilominerais se encontra nos silicatos com estrutura lamelar, há a necessidade de haver subdivisões, que são feitas em função das propriedades estruturais como: distância interplanar basal; grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária; na possibilidade de aumento da distância interplanar basal e, no tipo de arranjo nos eixos cristalográficos (SOUZA SANTOS, 1989).

Com base nisto, são definidos os grupos principais dos argilominerías lamelares, que são: grupo das caulinitas, esmectitas, vermiculitas, micas hidratadas, cloritas e argilominerais de camadas mistas (SOUZA SANTOS, 1989).

Figura 3: Estrutura dos filossilicatos 2:1, mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis nas galerias.



Fonte: Adaptado de ITURBE EK, 2007.

2.3. Nanocompósitos

A combinação entre cerâmicas e polímeros tem sido usada nas últimas décadas para produzir compósitos e nanocompósitos. O grande objetivo por trás dos vários estudos é o de fazer uso de propriedades inerentes dos materiais envolvidos, sendo que estas estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica desses materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico). Assim, a associação entre os altos módulos de elasticidade e resistência mecânica de fibras micrométricas cerâmicas com a tenacidade, baixa densidade e facilidade de processamento de vários polímeros propiciaram a fabricação de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem (LEPCom, 2009).

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza orgânica e/ou inorgânica. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com propriedades superiores. As cargas, tendo dimensões

nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área superficial elevada, promovendo desta forma uma melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do nanocompósito que depende da homogeneidade do material (ESTEVES et al., 2004).

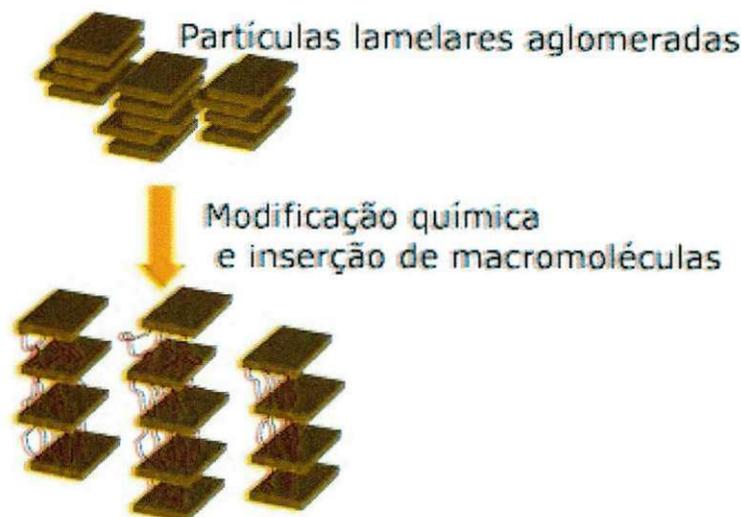
A partir dos estudos realizados pela Toyota (BOURBIGOT ET al., 2002; BEYER, 2002; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000). Levou-se a necessidade de se obter materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções (TIDJANI & WILKIE, 2001).

Segundo Cho & Paul (2001), a argila mais empregada na área de nanocompósitos polímero/silicato em camada é a bentonita, do grupo das esmectitas. Uma vez que com a utilização dos silicatos em camadas como reforço para polímeros, a interação entre polímero/argila pode aumentar consideravelmente devido à elevada razão de aspecto dessas argilas e características únicas de intercalação/esfoliação, maximizando a interação entre os componentes e, ampliando o número de superfícies e interfaces carga/matriz.

Filmes de nanocompósitos poliméricos utilizando montmorilonita têm recebido atenção considerável, visto que estes aumentam as propriedades de barreira dos filmes com utilização de carga em quantidades muito menores quando comparados com os compósitos convencionais (PICARD et al., 2007).

Durante o processamento dos nanocompósitos, há a inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais, como mostra a Figura 4.

Figura 4: Representação da inserção da cadeia polimérica entre as partículas lamelares da argila



Fonte: LEPCom, 2007.

2.3.1. Preparação dos nanocompósitos

Existem três métodos de preparação de nanocompósitos com silicatos lamelares e que vêm sendo empregados:

Intercalação por fusão: normalmente envolve o cisalhamento e a fusão de uma mistura de polímero e silicatos lamelares. Essa mistura normalmente é realizada em uma temperatura acima do ponto de fusão do polímero. Esse método oferece as seguintes vantagens: não requer o uso de solventes orgânicos e é compatível com processos industriais, como a extrusão e a moldagem por injeção (VALADARES, 2005).

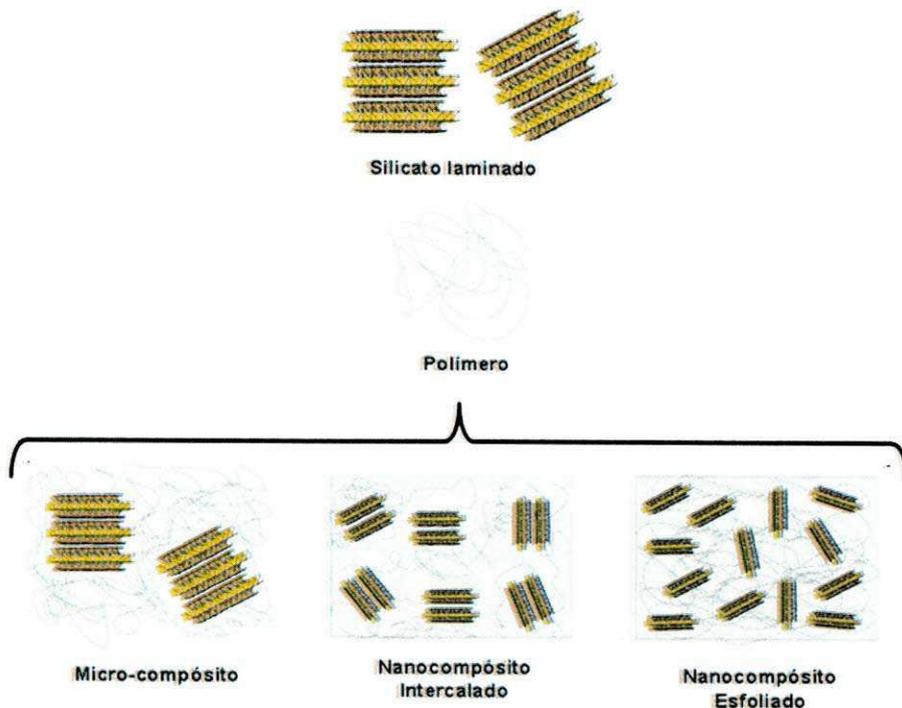
Intercalação por polimerização in-situ: o silicato lamelar é intumescido no monômero líquido ou em uma solução monomérica, permitindo que a polimerização do monômero ocorra entre as lamelas. A polimerização pode ser iniciada por calor, por radiação, por difusão do iniciador escolhido ou por um catalisador fixado entre as lamelas por troca iônica (VALADARES, 2005).

Intercalação do polímero em solução: é baseado em um solvente, no qual o polímero é solúvel ou dispersável e os silicatos lamelares são intumescidos. O silicato lamelar é primeiro intumescido com o solvente; então o polímero é misturado na dispersão de silicatos lamelares, dissolvendo-se ou dispersando-se e difundindo suas cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Quando o solvente é removido, as estruturas intercaladas são mantidas, resultando em nanocompósitos. Esse método normalmente usa solventes orgânicos e argilas organofílicas (VALADARES, 2005).

Qualquer mistura física de um polímero e um silicato, não necessariamente forma um nanocompósito. Em sistemas imiscíveis, a baixa interação física entre os componentes orgânicos e inorgânicos leva a baixas propriedades mecânicas. Além disso, a aglomeração de partículas tende a reduzir a força e produz materiais fracos (PAVLIDOU et.al., 2008). Assim, quando o polímero intercala no silicato, é obtida uma separação de fases, e as propriedades estão na mesma faixa dos microcompósitos tradicionais (BEYER, 2002).

Com isto, Sinhá Ray & Okamoto (2003), mostram que estruturas diferentes podem ser formadas a partir da mistura de um polímero e um silicato, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura de um polímero com um silicato.



Fonte: LEITE 2008, (Adaptado de SINHÁ RAY & OKAMOTO, 2003).

Microcompósito, onde 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 ocorre a formação de um nanocompósito.

Nanocompósito Intercalado, onde 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.

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.

2.4. Membranas

Segundo Hamza citado por Leite (2008) as membranas podem ser consideradas películas poliméricas ou inorgânicas que funcionam como uma barreira semipermeável para uma filtração em escala molecular, separando duas fases e restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas (solutos) presentes na solução.

A membrana tem, assim, a capacidade de transportar determinados componentes de maneira mais eficaz, retendo outros que fazem parte da mistura de alimentação. É, portanto, uma barreira semipermeável e seletiva ou uma interface entre duas fases. (LEITE, 2008; MULDER, 1997).

2.4.1. *Desenvolvimento histórico das membranas*

A partir do século XVIII tem-se relato sobre estudos dos fenômenos das membranas. Em 1748, Abbe Nolet descreve a permeação da água através de um diafragma, conceituando este fato como “osmose”. No século XIX e início do século XX as membranas eram utilizadas como instrumentos de laboratório para o desenvolvimento das teorias físico-químicas.

Como citado por Baker (2004), alguns exemplos do desenvolvimento de teorias foram os seguintes: a partir dos estudos de Pfeffer e Traube, onde verificavam as medidas de solução osmótica e pressão feitas com membranas, Van't Hoff, em 1887, utilizou tais estudos para desenvolver o limite direto, que explica o comportamento de solução diluída ideal, que gerou a equação de Van't Hoff. Na mesma época, Maxwell e outros desenvolveram a teoria cinética dos gases através do conceito de perfeição seletiva de membrana semipermeável. Antes, testes experimentam todo o tipo de diafragma à sua disposição, como bexigas de porcos, gado ou peixe e tripas artificiais feitas de tripa animal. Mais tarde, membranas colódio (nitrocelulose) foram preferidas, porque elas poderiam ser reproduzíveis. Em 1907, Bechhold desenvolveu uma técnica para preparar membranas de nitrocelulose de porosidade graduada, que ele determinou por um teste de bolhas. Outros pesquisadores,

particularmente Elford, Zsigmondy e Bachmann, e Ferry melhoraram a técnica Bechhold, e no início de 1930, membranas microporosas de nitrocelulose estavam disponíveis comercialmente. Durante os próximos 20 anos, esta membrana com tecnologia de microfiltração foi expandida a outros polímeros, especialmente acetato de celulose. As membranas tiveram sua primeira aplicação significativa na análise de água potável no final da II Guerra Mundial.

Na década de 50, membranas de acetato de celulose, utilizadas no processo de osmose inversa para dessalinização da água do mar, apresentavam retenção elevada de sais, mas fluxos permeados não muito significativos devido à espessura. Na década de 60, Loeb e Sourirajan aperfeiçoaram uma técnica para preparo de membrana assimétrica, mais tarde denominada técnica de inversão de fase por imersão-coagulação, que aumentou muito a permeabilidade à água e manteve elevada a retenção de sais pela diminuição da espessura da “pele” filtrante. A partir daí, os processos de separação com membranas deixaram de ser apenas uma técnica de laboratório e passaram a ser utilizados em escala industrial. Posteriormente, descobriu-se que o principal motivo para o sucesso das membranas preparadas pela técnica desenvolvida por Loeb e Sourirajan era a sua morfologia especial e singular. Estas membranas apresentavam poros gradualmente maiores em sua seção transversal. A região superior, chamada de “pele” filtrante, que não apresenta poros ou possui poros muito pequenos ($< 0,05 \mu\text{m}$), é a responsável pela seletividade da membrana. A região abaixo da “pele” apresenta poros progressivamente maiores e tem como função principal fornecer resistência mecânica à “pele” filtrante e pouca resistência ao fluxo de solvente. Membranas com esta morfologia são denominadas anisotrópicas ou assimétricas (HABERT et al., 1997).

Em concomitância com o desenvolvimento destas aplicações industriais, as membranas tiveram um desenvolvimento independente para separação em aplicações médicas, em particular, o rim artificial. W.J. Kolf demonstrou o primeiro rim artificial na Holanda, em 1945. Demorou quase 20 anos para aperfeiçoar a tecnologia para o uso em larga escala, mas esses desenvolvimentos estavam completos pelo início dos anos 60 (BAKER, 2004).

Em 1980, foram estabelecidos os processos de microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e eletrodialise com grandes fábricas instaladas no mundo inteiro.

O desenvolvimento principal na década de 80 foi o surgimento industrial do processo de separação de gases através de membranas. O grande avanço foi a Monsanto Prisma® que foi a primeira membrana de separação de hidrogênio introduzida em 1980. Dentro de poucos anos, a Dow estava produzindo sistemas separadores de nitrogênio do ar, e Cynara and Separex estavam produzindo sistemas para separar o dióxido de carbono a partir do gás natural. A tecnologia de separação de gases está evoluindo e expandindo-se rapidamente, ainda mais substancial será o crescimento visto nos próximos anos. O desenvolvimento no final da década de 80 foi a introdução pelo GFT, uma empresa alemã de engenharia de pequeno porte, do primeiro sistema comercial de pervaporação para a desidratação de álcool (BAKER, 2004).

2.4.2. Processo de separação com membranas

No início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação com membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT *et al.*, 2006).

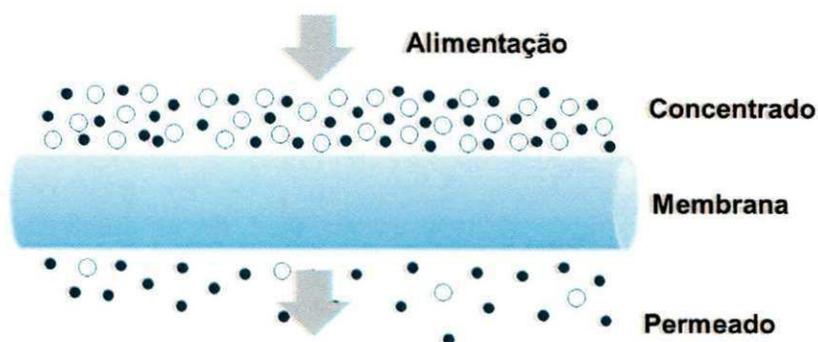
Os PSM podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo. As técnicas empregam com maior frequência o gradiente de pressão como força motriz. Outros processos utilizam o gradiente de concentração, temperatura, potencial elétrico ou pressão parcial como força motriz (AMARAL, 2009).

A aplicação de uma força motriz, promotora do movimento, sobre uma membrana em contato com uma solução, promove o fluxo de solvente e/ou soluto através desta membrana. Para uma membrana porosa, a parte da solução, conhecida como “permeado” ou “filtrado”, consiste de moléculas menores do que o tamanho médio dos poros da membrana que passam através da membrana. A outra parte da solução, que fica retida, é denominada

“retentado” ou “concentrado”, e é composta por solutos de alta massa molar, tais como, as macromoléculas e partículas coloidais (JULIANO, 2004).

De maneira geral, a Figura 6 ilustra a representação do funcionamento da membrana.

Figura 6: Representação do funcionamento da membrana



Fonte: Adaptado de AMARAL (2009).

Segundo Petrus (1997) citado por Leite (2008), a viabilidade em escala industrial dos processos de separação por membranas depende, dentre outros fatores, da escolha adequada da membrana para o processamento de um determinado produto. É de grande interesse que a membrana tenha alto fluxo, além de apresentar retenção desejada, altas resistências, química, mecânica e térmica, e vida útil relativamente longa. O elevado custo destes processos em nível industrial deve-se principalmente ao preço das membranas e, em alguns casos, à necessidade de frequente substituição destas. No entanto, hoje este custo está diretamente ligado à aplicação do processo.

2.4.3. Classificação das membranas

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., 2006)

Uma membrana pode ser espessa ou fina. Segundo Habert *et al.* (2006), do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em duas categorias: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e

difusão através do material que constitui a membrana e são consideradas porosas quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana.

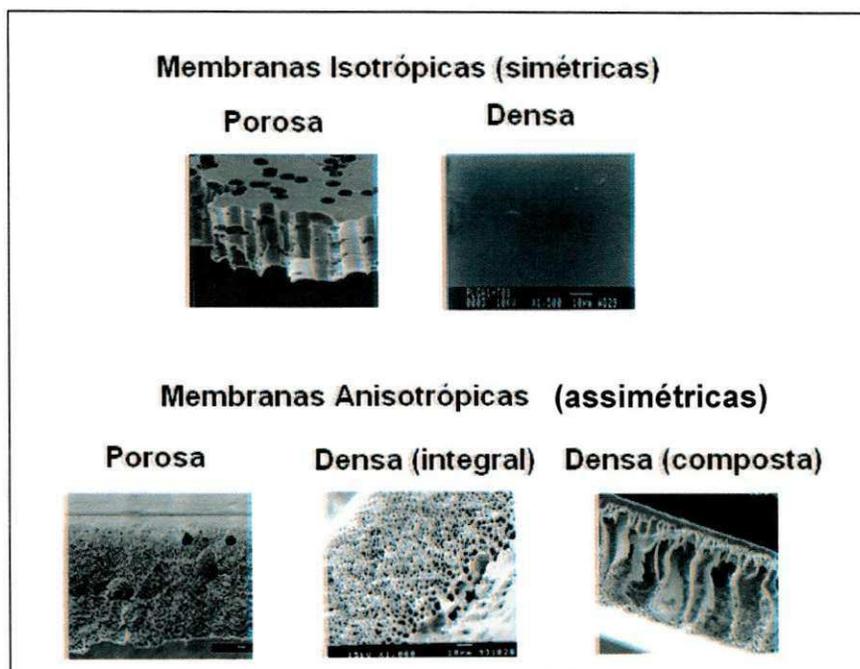
A sua morfologia pode ser homogênea ou heterogênea e o transporte pode ser ativo ou passivo. As membranas podem ainda ser naturais ou sintéticas. Desta forma, Mulder (1997) classifica as membranas de acordo com:

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

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

A Figura 7 apresenta imagens representando a classificação de cada uma das membranas, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 7: Representação da classificação das membranas por meio de MEV.



Fonte: Amaral (2009).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

3.1. Membranas para separação de gases

A separação de gases através de membranas vem sendo estudada à cerca de 250 anos. Contudo é relativamente recente quando comparado a outros processos de separação. Mitchell, em 1831, constituiu um marco na literatura, quando observou uma diferença de fluxo entre o CO₂ e o H₂ e a permeação através de membranas de borrachas.

Thomas Graham, em 1866, estudou durante um período de 20 anos a taxa de penetração dos gases conhecidos na época, através de um diafragma. Isso não era tarefa fácil, pois seus experimentos tinham que começar com a síntese do gás. Com isto, Graham deu a primeira descrição do modelo de solução-difusão, e seu trabalho em membranas porosas levou a lei de difusão de Graham (BAKER, 2004). Este modelo explicava que o penetrante era dissolvido na membrana e então transportado através de sua seção transversal, pelos mesmos processos que ocorrem na difusão de líquido. Com isto, Graham e Fick estabeleceu alguns conceitos pioneiros que são utilizados na interpretação da permeação através de membranas (ANADÃO, 2010).

Segundo Baker (2004), até o final do século XIX e início dos anos do século XX, a capacidade dos gases de permear membranas seletivamente não tinham nenhum uso industrial ou comercial. O conceito da membrana perfeitamente seletiva foi, contudo, utilizada como uma ferramenta teórica para desenvolver as teorias da física e química, como a teoria cinética dos gases de Maxwell.

De 1943 a 1945, a lei de Graham de difusão foi explorada pela primeira vez, para separar U²³⁵F₆ de U²³⁸F₆ como parte do projeto Manhattan. Finalmente membranas microporosas de metal foram utilizadas. A planta de separação, construída em Knoxville, Tennessee, representou a utilização em larga escala de membranas de separação de gás e mantiveram-se como a maior planta do mundo de separação por membrana pelos próximos 40 anos.

No entanto, esta aplicação foi única e tão secreta que não tinha essencialmente nenhum impacto sobre o desenvolvimento em longo prazo de separação de gás (BAKER, 2004).

Os alicerces das teorias modernas da permeação de gás foram lançados na década de 1940 a 1960, com Barrer (1941), Van Amerongen (1950), Stern (1966), Graham (1966), Knudsen e outros.

A primeira empresa a estabelecer uma presença comercial foi a Monsanto, que lançou hidrogênio separado por membrana em 1980. O sucesso da Monsanto incentivou outras empresas para promover suas próprias tecnologias através de membranas. Em meados dos anos 1980, Cynara, Separex e Grace Membrane Systems estavam produzindo plantas de membrana para remover o dióxido de carbono do CH_4 do gás natural. Mais ou menos no mesmo tempo, a Dow lançou o primeiro sistema comercial de membrana para a separação de nitrogênio do ar. Membranas para separação de gases estão sendo usadas para uma grande variedade de outras aplicações menores, que variam de desidratação do ar e gás natural para a remoção de vapor orgânico de correntes de ar e nitrogênio (BAKER, 2004).

A grande maioria das membranas de separação de gases são poliméricas, possuindo alta solubilidade e difusividade, apesar de também existir membranas metálicas. Segundo Habert (2006), as propriedades das membranas poliméricas utilizadas na separação de gases são influenciadas pelo tipo de polímero e pela estrutura da membrana, onde três parâmetros irão influenciar a viabilidade econômica para uma dada aplicação: a seletividade aos gases a serem separados, a permeabilidade e o tempo de vida útil da membrana.

3.1.1. Propriedades de barreira

Diariamente, materiais poliméricos entram em contato com diversos materiais e solventes em diversas aplicações, tais como embalagens, processamento de polímeros, secagem de revestimentos poliméricos, liberação de drogas no corpo humano, sensores, etc. Com isto, existe uma

necessidade de entender o transporte de líquidos e de gases através de polímeros, seja ele puro ou na forma de nanocompósitos.

Apesar de numerosos estudos estarem disponíveis na literatura sobre o transporte de gás em polímeros, o desenvolvimento adequado de um sistema polimérico para uma determinada aplicação ainda é, em grande parte, empírico. A razão está relacionada com as relações complexas entre a estrutura dos polímeros e das moléculas permeantes. Esta questão inclui tanto a estrutura química local e ordem de longo alcance descrito como morfologia. Além disso, a temperatura, a solubilidade, a pressão de polimorfismo, a orientação, o teor de enchimento e composição modificam o processo de transporte (SORRENTINO et al, 2006).

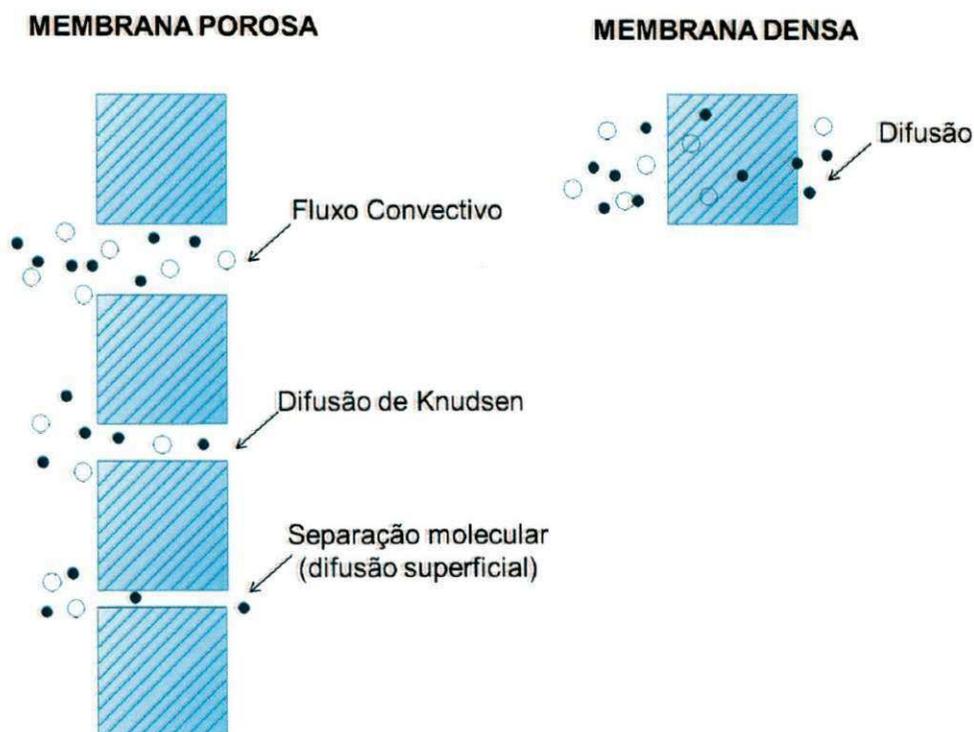
Segundo Sorrentino et al. (2006) os polímeros têm geralmente um amplo espectro de tempos de relaxação associados ao movimento dos segmentos de polímero. Um aumento de temperatura ou concentração do permeante no polímero leva a uma diminuição dos relaxamentos, e, portanto, a um movimento maior dos segmentos de polímero. A difusão de líquidos e gases em polímeros é associada com as taxas finitas, em que as mudanças na estrutura do polímero, são respostas ao movimento das moléculas permeantes. Em temperaturas abaixo de sua temperatura de transição vítrea, os polímeros estão em um estado vítreo. Neste estado, a permeação é dificultada no polímero, devido à restrita mobilidade da cadeia. Polímeros vítreos apresentam estrutura muito densa, com pouco espaço vazio interno. Por isso a permeabilidade através de uma estrutura deste tipo é baixa.

Em contraste, polímeros no estado borrachoso normalmente são resistentes e flexíveis, com um maior volume livre em que a difusão pode aumentar. Neste caso, os maiores segmentos participam do processo de difusão devido à internos micro-movimentos de rotação e translação da cadeia, bem como a vibração. O comportamento de difusão em um estado borrachoso é geralmente bem descrito pelas Leis de Fick com difusividade constante ou dependente da concentração. A taxa de difusão é muito menor do que a taxa de relaxamento e as cadeias poliméricas ajustam tão rapidamente à presença

de líquido que eles não causam anomalias na difusão (SORRENTINO et al, 2006).

Sendo assim, filmes poliméricos (ou membranas poliméricas) são produzidas para serem utilizadas como barreira na separação seletiva de gases. Estas podem ser densas ou porosas. Na figura 8 estão apresentados os tipos de mecanismo de permeação do gás através da membrana, três tipos para membranas porosas onde o que difere é o tamanho do poro e um tipo para a membrana densa.

Figura 8: Mecanismo de permeação a gases de membranas porosas e densas para separação de gases



Fonte: Adaptado de BAKER, 2004

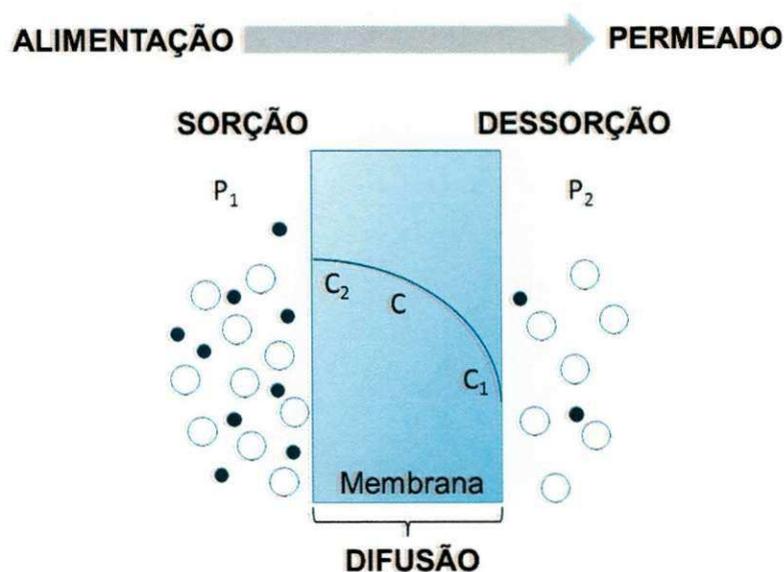
Se os poros estiverem na faixa de 0,1-10 μm gases permeiam através dos poros da membrana por convecção, e nenhuma separação ocorre. Se os poros são menores que 0,1 μm , então o diâmetro do poro é o mesmo tamanho ou menor do que o caminho livre médio da molécula do gás. A difusão através dos poros é governada por difusão Knudsen, e a taxa de transporte de qualquer gás é inversamente proporcional à raiz quadrada do

seu peso molecular. Esta relação é chamada lei de Graham de difusão. Finalmente, se os poros da membrana são extremamente pequenos, na ordem de 5-20Å, então gases são separados por peneiramento molecular. O transporte através deste tipo de membrana é complexo, pois inclui a difusão na fase gasosa e a difusão adsorvida das espécies sobre a superfície dos poros (difusão de superfície) (BAKER, 2004).

Apesar de muitos estudos a cerca deste ultimo tipo de membranas, estas ainda não estão sendo produzidas comercialmente a ponto de concorrer com as membranas poliméricas densas (BAKER, 2004).

Conforme proposto por Graham, em 1866, para membranas densas, o transporte de gases segue tal sequência: solubilidade das moléculas do gás na matriz polimérica, difusão e posterior dessorção para o lado de menor pressão parcial, sendo conhecido como mecanismos de sorção e difusão, conforme figura 9 (HABERT, 2006).

Figura 9: Representação do transporte através da membrana



Fonte: Adaptado de HABERT, 2006.

Conforme Sorrentino et al. (2006), quando um gás ou vapor permeia através de um filme polimérico, o processo global envolve três etapas:

1. O gás é adsorvido na membrana, com o equilíbrio sendo rapidamente estabelecido entre as duas fases.
2. As moléculas penetrantes dissolvidas, em seguida, se difundem através do polímero, através de um mecanismo que avança através de pulos randômicos, equilibrando a sua concentração no interior do filme.
3. Com a baixa concentração (baixa pressão parcial) do outro lado do filme, as moléculas podem desorver no gás.

Após um determinado período de tempo, que depende do coeficiente de difusão e a espessura do filme, um estado constante de fluxo através do filme é obtido e os perfis de concentração permanecem constantes no tempo. O mecanismo de permeação, então, envolve tanto a solução como a difusão. Um sistema polimérico é, portanto, caracterizado por três coeficientes de transporte, que são a permeabilidade, solubilidade, e os coeficientes de difusão. O coeficiente de permeabilidade, P , indica a taxa na qual um permeante atravessa o filme de polímero. O coeficiente de solubilidade, S , é a medida da quantidade de permeante sorvida pelo polímero, quando equilibrada com uma determinada pressão de gás ou vapor a uma temperatura particular. Finalmente, o coeficiente de difusão, D , indica o quão rápido um penetrante é transportado através do sistema de polímero. Para o estado estacionário de permeação de gases simples em um filme homogêneo, o coeficiente de permeabilidade, P , pode ser escrito como o produto do coeficiente de difusão D e solubilidade S (SORRENTINO et al., 2006).

$$P = DS \quad (1)$$

No caso da difusão do penetrante no polímero no estado estacionário, ou seja, quando a concentração não varia com o tempo, o fluxo de penetrante através do polímero pode ser relacionado com o gradiente de concentração através deste pela 1ª lei de Fick: (LAROCCA, 1999)

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{(C_1 - C_2)}{e} \quad (2)$$

Onde “e” é a espessura da membrana, sendo a lei de Fick integrada com as seguintes condições de contorno: $x=0$, $C=C_1$ e $x=e$, $C=C_2$. O “J” é o fluxo através da membrana e “D” representa o coeficiente de difusão do penetrante na matriz polimérica.

3.1.1.1. Introdução de cargas inorgânicas

Para os estados vítreo e borrachoso, a solubilidade e difusividade pode ser ainda mais modificadas pela presença da fase cristalina, por orientação molecular e pela presença de cargas inorgânicas. Em polímeros semi-cristalinos, as cadeias são alinhadas em regiões cristalinas, enquanto elas são aleatoriamente enroladas nas regiões amorfas ligadas a fase cristalina. Geralmente, leva apenas sorção na fase amorfa e não nas regiões cristalinas, pois cristalitos atuam como restrições locais de fixação das cadeias em uma rede tridimensional. Portanto, através do aumento da cristalinidade, há uma diminuição na absorção devido a uma redução do volume amorfo e uma diminuição na difusão devido a um caminho mais tortuoso para a difusão das moléculas (SORRENTINO et al., 2006).

Cargas inorgânicas são colocadas para aumentar as propriedades de barreira, criando um labirinto ou “caminho tortuoso” que retarda o andamento das moléculas de gás através da matriz polimérica. O benefício direto da formação de tal caminho é claramente observado em todos os nanocompósitos preparados, por melhorarem dramaticamente as propriedades de barreira (SINHÁ RAY & OKAMOTO, 2003).

Há também evidências de que a argila de tamanho nanométrico restringe a dinâmica molecular das cadeias poliméricas em torno da argila, assim, retarda a relaxação das cadeias do polímero. A relaxação retardada,

por sua vez, reduz a difusão de pequenas moléculas através dos nanocompositos. (LOW et al., 2004).

Segundo Osman e Atallah (2004) as partículas lamelares da argila reduz fortemente o coeficiente de permeabilidade do polímero e seu efeito depende da relação da morfologia, que por sua vez depende do grau de esfoliação. Em contraste, partículas esféricas não influenciam a permeabilidade a gás no polímero, independentemente do seu diâmetro.

Conforme citado por Sorrentino et al. (2006), o grupo de Yano et al.(1997) preparou filmes híbridos de poliimida com quatro tamanhos diferentes de minerais de argila, a fim de investigar o efeito da relação de aspecto nas propriedades dos híbridos. Hectorita, saponita, montmorilonita e mica sintética foram usados como minerais de argila. Eles mantiveram o teor de argila constante de (2 % em peso), O coeficiente de permeabilidade relativa diminui com o aumento do tamanho dos minerais da argila.

Garcia et al citado por Leite (2011), modificaram as propriedades de transporte de uma poliamida com a adição de um nanosilicato, a montmorilonita (MMT) modificada com octadecilamina. A permeabilidade foi avaliada para o dióxido de carbono, vapor de água e oxigênio. Os filmes obtidos da poliamida pura apresentaram espessura entre 45-60 μm e dos nanocompósitos de poliamida/MMT uma espessura entre 90-110 μm . Os resultados de DRX e MET revelaram que houve uma boa dispersão da argila. Os nanocompósitos exibiram diferentes comportamentos dependendo do penetrante. Foi verificado também que as propriedades de transporte estão relacionadas com os aspectos estruturais. Para o dióxido de carbono e oxigênio puro, houve uma leve melhoria, no entanto, a propriedade de barreira foi menor para o vapor de água e oxigênio. Assim, a dispersão da argila não foi suficiente para criar um tortuoso caminho para a difusão do penetrante. Os autores observaram que embora a formação de um caminho tortuoso seja o principal efeito da argila para a melhoria da propriedade de barreira, outros fatos podem afetar também o transporte, como uma maior solubilidade, devido a uma maior interação entre o penetrante com a argila, gerando preferencialmente a difusão. 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.

3.2. Membranas de Poli(éter imida)

Existem estudos sobre a obtenção de membranas na forma de fibra oca de PEI, onde Wang et al. (1998) preparou essas membranas com N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente e etanol como aditivo. A concentração de polímero foi de 25 e 30%. As membranas apresentaram uma permeação e seletividade He/N₂ elevadas, na faixa de 90. Durante a preparação, algumas membranas foram revestidas com silicone e estas apresentaram uma excelente seletividade, contudo, uma permeação moderada. Foi verificado também que essa permeação é influenciada pela pressão e temperatura. Já Park & Lee (1995) trabalharam também com membranas de fibra oca. Entretanto, eles doparam a membrana com γ -butirolactona (GBL) como um agente de inchamento. Eles observaram que a permeabilidade aos gases (CO₂ e N₂) foi alterada e obtida com uma larga faixa de temperatura e pressão. Foi observado também que o efeito do vapor d'água nos poros da pele aumentou o fator de separação ideal do par CO₂/N₂.

Outro grupo que estudou membranas de fibra oca para separação de gases foi o de Shieh et al. (2001), que produziu membranas de fibras ocas com multicamadas de borracha de silicone/poli (4-vinilpiridina)/Poli(éter imida) – (SR/P4VP/PEI). As soluções diluídas P4VP formaram uma camada de revestimento defeituosa na parte superior da superfície da fibra oca de PEI, mas reduziu a porosidade da superfície de forma significativa, o que torna a borracha de silicone (SR) viável para recuperar a permeseletividade a gases das membranas de fibra oca feitas a partir do composto de P4VP/PEI. A adição de Polietileno glicol (PEG) ao PEI dopa efetivamente e suprime o crescimento de macro-vazios. A superfície mais porosa e com uma estrutura mais compacta é obtida para fibras ocas feitas de PEI dopado com um alto teor de PEG. Dados de permeação de gás sugerem que a resistência da camada da pele diminuiu enquanto a resistência da subestrutura aumentou

com o aumento do PEG. Ambas as membranas de fibras ocas de PEI e do composto P4VP/PEI exibiram uma natureza que mostra uma seletividade para o par O_2/N_2 de (0,92-0,95) consistente com o mecanismo de Knudsen de fluxo (0,94). Ele indicou que uma perfeita camada fina P4VP não se formou na superfície da pele das fibras ocas de PEI. No entanto, a porosidade da superfície é reduzida significativamente pelo revestimento P4VP, e esta fornece a possibilidade de melhorar o desempenho de separação do composto P4VP/PEI. Usando SR houve uma diminuição da porosidade da superfície. A resistência da subestrutura pode ser o principal fator que influencia o comportamento de permeação de gás, o que leva à deterioração de desempenho de separação de gás. O efeito desta resistência na permeabilidade do gás é mais pronunciado para a sequência de gases, $H_2 > CO_2 > O_2 > N_2 > CH_4$, o que leva a uma diminuição da seletividade aos pares dos gases H_2/N_2 , CO_2/CH_4 e O_2/N_2 . O revestimento de P4VP não é perfeito, mas reduz significativamente a porosidade da superfície da membrana do composto P4VP/PEI. Resultados subsequentes com o revestimento de SR, utilizando as fibras com multi-camadas de SR/P4VP/PEI apresentaram um bom desempenho na separação.

Khayet et al. (2003) estudou a morfologia de membranas assimétricas planas de PEI com superfície modificada a partir do uso de aditivos macromoleculares contendo fluorados superficiais (SMM). O aditivo foi misturado ao PEI por casting, onde a solução era composta também por um solvente (*N,N*-dimetilacetamida) e o não-solvente (ácido hidroxibutírico lactone-GBL). Notou-se que a superfície da membrana ficou enriquecida de flúor e tornou-se mais hidrofóbica após adicionado o SMM às soluções de PEI. Verificou-se também que o aditivo migrou para a superfície em contato com o ar, mudando as propriedades da superfície das membranas e diminuindo os parâmetros de rugosidade da superfície.

Em 2007, Husain e Koros estudaram membranas de fibra oca a partir de híbridos orgânico-inorgânico, utilizando zeólita com a superfície modificada e pequenos poros, sendo incorporada na matriz de PEI (Ultem® 1000). As zeólitas foram modificadas através de duas técnicas diferentes e denominadas

como (1) Ultem® "tamanho" e (2) Grignard tratada. A primeira técnica não conseguiu obter um desempenho de sucesso com a matriz mista, mas a segunda abordagem apresentou resultados muito atraente. No híbrido com Ultem® "tamanho", as zeólitas foram preparadas por tratamento de zeólitos com um acoplamento de agente de silano para permitir que as cadeias do polímero Ultem® fossem enxertadas na superfície. A má aderência foi observada entre o polímero e as partículas de zeólita na membrana final e não apresentaram melhoria na seletividade comparado ao polímero puro quando testadas com gás puro de nitrogênio, oxigênio, hélio, metano e dióxido de carbono. A ausência do efeito esperado é devido à nucleação hidrofílica do solvente e não-solvente em torno do Ultem® "tamanho", durante o banhos as partículas de zeólita apresentaram uma separação de fases formando o chamado defeito peneira em uma gaiola. Para testar a hipótese de nucleação, foi incorporando fibras 10,3% vol (em relação ao polímero) de zeólitas modificadas com um reagente de Grignard e foram fiadas. Estas fibras, após o pós-tratamento, mostraram melhoria significativa na seletividade, de 10% para O₂/N₂, 29% para He/N₂, 17% para CO₂/CH₄ isto para gases puros e pares mistos e de 25% para o gás CO₂/CH₄ sobre os resultados do polímero puro. As propriedades de seletividade nessas fibras são semelhantes ou superam as previsões do modelo Maxwell para esses materiais híbridos.

Recentemente, membranas de nanocompósitos de PEI/metal vêm sendo estudadas para separação de gases. Clémenson et al. (2010), prepararam membranas de PEI/acetato de paládio, com variação de 0 a 15% de carga. Estas membranas foram testadas para CO₂, He e H₂. Eles perceberam que as interações entre o Pd e o hidrogênio exerceram influência nos mecanismos de transporte dentro da membrana. Já Choudhury (2010), testou membranas produzidas a partir de nanocompósitos de PEI/titanato de bário, o qual observou que as propriedades dielétricas dos nanocompósitos foram analisadas com diferentes parâmetros experimentais como a concentração de frequência e temperatura. Em comparação ao PEI puro, a constante dielétrica foi significativamente melhor, além de apresentar uma maior estabilidade para uma ampla faixa de temperatura e frequência.

Membranas de PEI/argila montmorilonita foram estudadas para a remoção de dióxido de carbono. Foram analisados a influência de 5 tipos diferentes de argilas (MMT) nano-argilas, argilas não modificada e modificada industrialmente, foram usados como enchimento para fabricação de membranas planas assimétricas pela técnica de inversão da fase seca/úmida. Os cinco tipos de argila utilizados foram: MMT-primas, Cloisite 15A, MMT, MMT hidrofóbicos e hidrofílicos MMT. Os testes de permeação de gás puro resultaram em uma ordem em termos de permeseletividade para separação de CO₂/CH₄: Cloisite 15^a > MMT > MMT hidrofílica > hidrofóbico MMT > MMT-primas. Os melhores resultados foram obtidos em 0,5% em peso de carga de Cloisite 15A onde o reforço da seletividade foi cerca de 28% em relação ao do PEI puro (HASHEMIFARD et al., 2011).

3.3. Membranas de Poli(éter sulfona)

As membranas para separação de gases evoluíram para uma importante tecnologia com separação de misturas de diversos gases (especificamente O₂/N₂). Os polímeros de engenharia, tais como, aromáticos polisulfonas, policarbonatos e poliamidas compreendem as membranas comercialmente utilizadas para essas aplicações (ROBESON, 1997).

Membranas de fibra oca de poli(éter sulfona) vêm sendo estudadas para a separação de gases, principalmente CO₂, O₂ e N₂ (SHUNG et al., 1997; WANG, 1996).

Shung et al. (1997) produziram membranas de fibra oca de PES, com uma camada de pele de aproximadamente 500 Å, com seletividade de 5,80 para o par O₂/N₂, com uma permeabilidade de $9,3 \times 10^{-6}$ cc(STP)/cm² s cmHg para O₂ na temperatura ambiente.

Membranas de fibra oca de Poli(éter sulfona) apresentaram propriedades excelentes na separação de gases. Estas foram preparadas a partir de soluções de vazamento contendo a PES, N-metil-2-pirrolidona (NMP) e água, a água também foi utilizada como coagulante externo. Os coagulantes internos utilizados incluem água, etanol, 2-propanol, as misturas de

etanol/água e 2-propanol/água. As soluções de vazamento foram adaptadas de forma a acelerar a precipitação (separação de fase) em água. A influência da água como um aditivo não-solvente (NSA) sobre as propriedades da solução de polímeros, as propriedades de separação de gás e estruturas das membranas foram analisadas. Os efeitos das várias condições de fiação, incluindo a concentração de polímero, comprimento aéreo de gap, não-solvente, força do coagulante interno e pós-tratamento, sobre as propriedades de permeação e as estruturas das fibras ocas, foram investigados. A viscosidade das soluções de fiação foi dramaticamente aumentada com a presença de água como um NSA. Pele assimétrica ultra-fina de PES nas fibras ocas apresentaram espessura em torno de 420-600Å. Após o revestimento de silicone para reparar defeitos de superfície, estas fibras ocas exibiram seletividade de gás maior que a do filme PES denso. A permeabilidade e seletividade são superiores aos das fibras ocas PES com solventes NMP/álcoois e NMP/sistemas de ácido propiônico relatados na literatura. O uso de um coagulante interno, como um não-solvente, foi utilizado para melhorar a integridade da fibra oca e suprimir a formação de macrovazios (WANG et al., 2000).

Duarte et al. (2002) produziram membranas compostas por vazamento simultâneo de soluções de poliuretano e poli(éter sulfona), para formar a camada seletiva e de apoio, respectivamente, e investigaram sua aplicação na separação de propeno/propano. Os resultados obtidos mostraram que é possível produzir essas membranas compostas, com adesão entre a camada superior e as de apoio. No entanto, as soluções se interpenetram fracamente e uma fronteira entre as camadas é claramente visível. Por outro lado, utilizando o etanol como não-solvente e atrasando o banho de precipitação, a solução da camada seletiva se interpenetra no suporte mais facilmente.

Membranas de fibra oca co-extrudadas com dupla camada de polietersulfona (PES) com uma camada densa ultrafina e seletiva de 407Å foram produzidas para separação de gases. As fibras de dupla camada oca têm uma permeabilidade de O₂ 10,8GPU e seletividade ao par O₂/N₂ de 6,0 a 25 C. Os efeitos do pós-tratamento térmico sobre a morfologia da membrana e

desempenho de separação de gases também foram estudados. Verificou-se que o tratamento térmico a 75°C melhora a permeabilidade e seletividade ideal de gás, enquanto o tratamento térmico a 150°C resulta em uma redução significativa na permeabilidade e seletividade devido à resistência da subestrutura reforçada. As imagens de MEV confirmaram que uma temperatura mais alta para o tratamento térmico pode reduzir significativamente o tamanho dos poros e da quantidade de poros na subestrutura imediatamente abaixo da camada densa seletiva. (LI et al, 2004)

Khayet e Payo (2009) prepararam membranas de Poli(éter sulfona) (PES) de fibra oca pela técnica de fiação molhada (sem gap) e pela técnica de fiação seca/molhada com diferentes gases nas lacunas (ar, oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, argônio e umidade do ar). Todos os parâmetros de fiação foram mantidos os mesmos, exceto o tipo de gás-gap usado. Membranas planas foram preparadas pelo método de inversão de fase, utilizando a mesma solução de polímero e água como coagulante. O Raio-X padrão de difração do PES virgem indicou que este polímero é amorfo, principalmente na natureza e difração de raios X das membranas (planas e de fibra oca) do estudo revelaram estruturas bastante semelhantes. Foi observado que as fibras ocas preparadas com gás-gap exibiu algumas diferenças nos espectros de raio-X mostrando atenuação da intensidade da banda larga do pico para as fibras ocas elaboradas sob argônio e dióxido de carbono. A distância intersegmental das cadeias do polímeros, d -espaço, foi determinada. Um valor de cerca de $4,77 \pm 0,05 \text{ \AA}$ foi obtido. Os resultados fornecem evidência de que a técnica de fiação não provoca a cristalização de fibras ocas.

Arthanareeswaran et al. (2011) vêm estudando o efeito do solvente na obtenção de membranas de PES por inversão de fases. Eles utilizaram o N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP) e dimetil sulfóxido (DMSO) e avaliaram o desempenho das membranas finais. Por MEV, eles verificaram que as membranas de PES formaram uma estrutura assimétrica com êxito. O número de poros formados sobre a camada superior das membranas de PES, usando os três solventes, foi resultado do efeito combinado das propriedades termodinâmicas do sistema e da cinética de

formação da membrana. A formação da camada macroporosa dessas membranas foi controlada pela taxa de difusão do solvente e do não-solvente. O fluxo de água pura, a resistência da membrana, estabilidade mecânica e desempenho de separação das membranas foram estudados. A ordem do fluxo de água pura das membranas com diferentes solventes foi a seguinte DMSO>NMP>DMF. A resistência da membrana e a estabilidade mecânica diminuíram com a diminuição da concentração do PES, enquanto que aumentaram com a concentração de solventes.

O efeito de aditivos orgânicos e inorgânicos em membranas de polietersulfona (PES) foi investigado para a possível melhoria no desempenho de membranas de ultrafiltração. Tetraetilortosilicato (TEOS) e Polietilenoimina (PEIa) foram escolhidos para promover a hidrofiliidade de membranas de PES. Com a adição de TEOS e PEIa em solução de PES, a viscosidade e a hidrofiliidade foram aumentadas com TEOS em PES, as partículas de SiO₂ eram homoganeamente dispersas em matriz de PES, uma grande quantidade de grupos\OH nas partículas geradas de SiO₂, e levou a uma melhoria na propriedade hidrofílica. Caracterizações das membranas por FTIR e DRX confirmou que o PES sofreu uma transformação a partir de vários grupos funcionais, devido à adição de TEOS. Os 40% de permeabilidade à água foi encontrado com adição de 5% de TEOS e PEIa respectivamente. A morfologia da superfície superior e da seção transversal das membranas de PES mudaram para estruturas densas com macrovazios. A separação de solução de proteína foi investigada utilizando lisozima e albumina de plasma bovino (BSA) com a concentração de 1000ppm. O coeficiente de rejeição observado de proteína diminuiu exponencialmente com conteúdo crescente de TEOS e PEIa nas membranas PES (Ananth et al, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

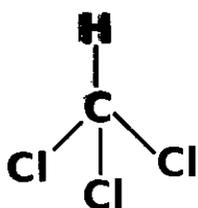
Argila Bentonítica Brasgel PA, CTC = 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno), fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande/PB/Brasil, sob a forma de pó de granulometria inferior a $d = 0,074$ mm, empregada como nanocarga e denominada de MMT.

As matrizes poliméricas utilizadas foram: Poli(éter imida) - PEI, de nome comercial Ultem®1000 fornecida pela General Electric, na forma de grânulos e de cor branca, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 1 e, a Poli(éter sulfona) – PES, com nome comercial de Veradel® 3000P, fornecida pela Solvay, com cor amarela e transparente e com estrutura molecular ilustrada na Figura 2. As fichas técnicas de ambos os polímeros estão apresentadas no Anexo 1.

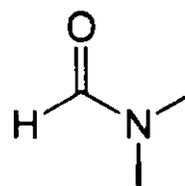
Para a preparação das membranas foi utilizado o Clorofórmio PA (figura 10a) e o Dimetilformamida (DMF), representado na figura 10b, como solvente para o PEI e para a Poli(éter sulfona) respectivamente.

Para a análise de permeação a O_2 , foram utilizados o gás O_2 com 99,9% de pureza e como gás de arraste uma mistura de 98% de Nitrogênio e 2% de hidrogênio, ambos os gases adquiridos na White Martins.

Figura 10: Estrutura molecular dos solventes



(a) Estrutura do Clorofórmio



(b) Estrutura do Dimetilformamida

4.2. Métodos

4.2.1. *Preparação das membranas*

As membranas foram obtidas em duas partes, onde na primeira parte foi para a realização de testes preliminares para a então escolha dos parâmetros de obtenção das membranas e prosseguimento da segunda parte.

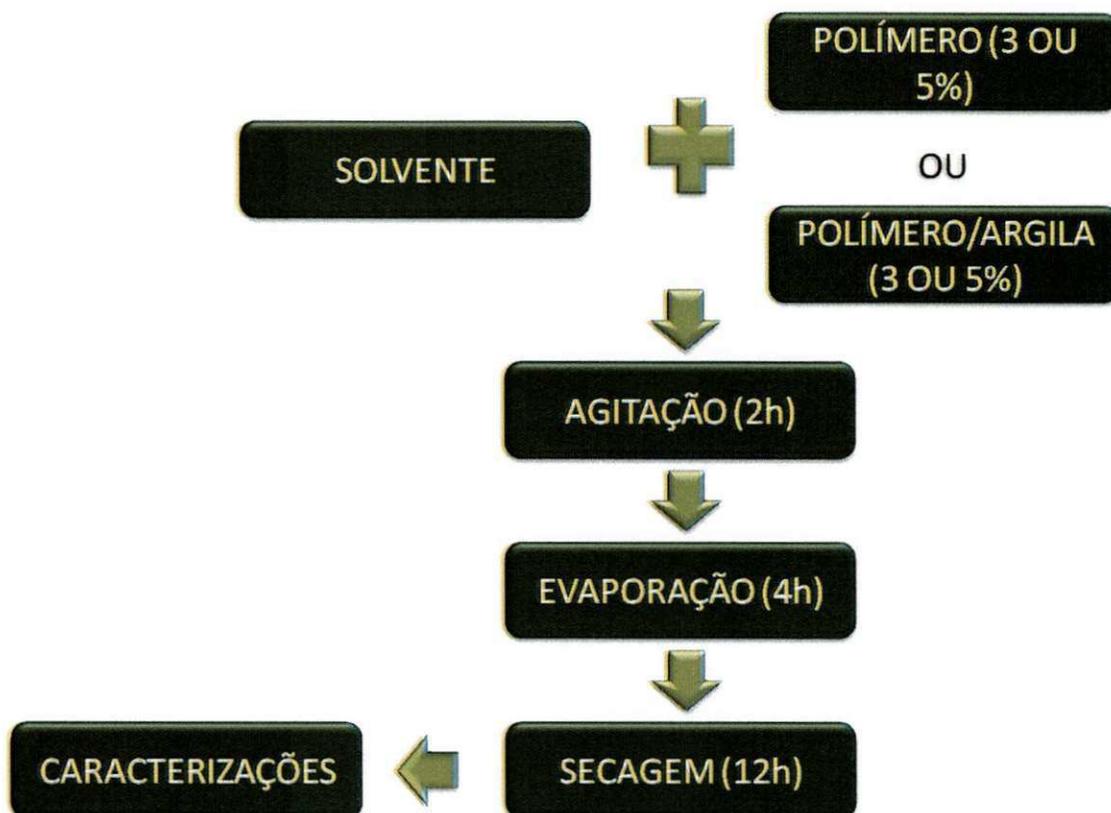
PRIMEIRA PARTE

A obtenção das membranas foi realizada pela técnica de evaporação do solvente. Por meio desta, uma solução polimérica foi preparada a partir da dissolução do polímero e argila nos respectivos solventes numa proporção de 3% de polímero ou sistema polímero/argila (3 e 5%) e 97% de solvente, sob agitação por 2 horas.

Após o preparo da solução, esta foi vertida em uma placa de Petri, previamente lavada, secada. O espalhamento da solução foi feito rotacionando a placa de Petri para que a solução ocupasse toda a superfície da placa. Em seguida, esta foi colocada em um dessecador com excesso de solvente por 4 horas, para que a evaporação do solvente fosse diminuída com o intuito de evitar a formação de uma membrana “enrugada” (aspecto de casca de laranja). Logo após, as membranas foram colocadas em estufa de ar circulante a 110°C por 12 horas para a evaporação do solvente residual.

O fluxograma apresentado na Figura 11 apresenta as etapas do processo de obtenção destas membranas.

Figura 11: Fluxograma da obtenção da membrana - Parte 1



Fonte: Arquivo próprio

Após a obtenção das membranas, foi verificado que as mesmas apresentaram uma espessura muito fina e uma má dispersão da argila no polímero, fazendo-se assim necessário o aumento da concentração de polímero na solução e um maior tempo para uma melhor dissolução do polímero no solvente.

SEGUNDA PARTE

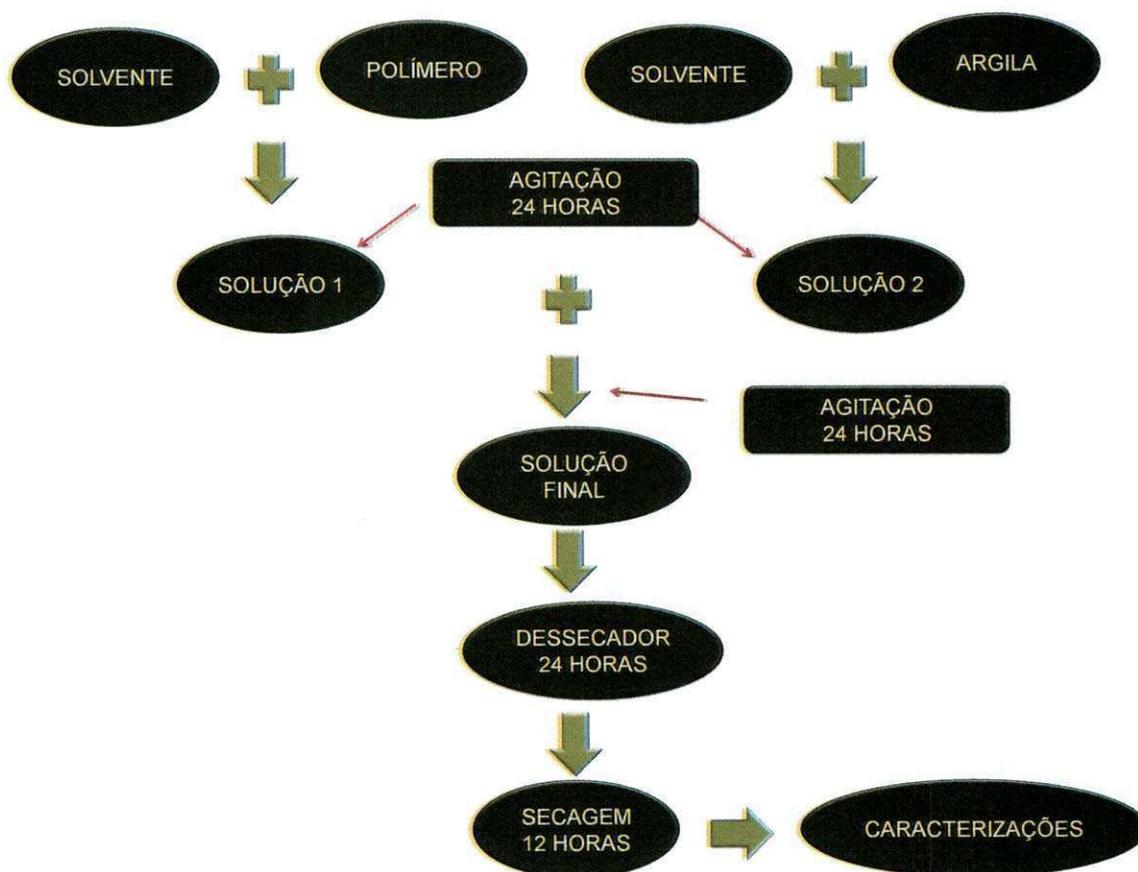
Nesta etapa as membranas foram obtidas a partir de uma solução contendo uma proporção de 10% de polímero ou sistema polímero/argila (com dois teores 3 e 5% de argila) e 90% de solvente. Foram colocados o polímero e o solvente em um erlenmeyer e a argila com o solvente em outro recipiente, deixando os dois sob agitação por um período de 24 horas. Em seguida, as

soluções obtidas separadamente foram misturadas e deixadas novamente sob agitação por mais 24 horas.

Após o preparo da solução final, a obtenção da membrana foi realizada da mesma maneira anteriormente descrita (primeira parte), porém as placas de petri ficaram por 24 horas no dessecador para que a evaporação do solvente fosse mais lenta. Em seguida, as membranas foram colocadas em estufa de ar circulante a 80°C por 12 horas para a evaporação do excesso de solvente residual.

O fluxograma na Figura 12 apresenta as etapas do processo de obtenção destas membranas.

Figura 12: Fluxograma da obtenção da membrana - Parte 2



Fonte: Arquivo próprio

4.2.2. Técnicas de caracterização

4.2.2.1. Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX das argilas e das membranas foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. A análise foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais/ CCT/UFMG.

4.2.2.2. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

Os ensaios térmicos dinâmico-mecânico foram realizados nas membranas no formato de fita de 7mm de largura e aproximadamente 30mm de comprimento útil, no modo tração, com frequência de 1Hz, amplitude de 20 μ m e aquecimento de 3°C/min da temperatura ambiente até 240°C em um equipamento da Polymer Laboratories, modelo Mk II TA Instruments, pertencente ao DEMa/UFSCar

4.2.2.3. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria das argilas e das membranas foi conduzida em um analisador térmico TGA Q50 (TA Instruments), empregando-se cerca de 5 mg de amostra e utilizando razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ e suporte de amostra de alumina. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (23°C) até 900°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂), com vazão de gás da ordem de 50 mL min⁻¹, pertencente ao CCDM/UFSCar/UNESP.

4.2.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As membranas foram analisadas na superfície de topo e seção transversal, foram realizadas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu

(Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFMG), operando-se em 15kV. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro ("sputtering" – Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4mA por um período de 3 minutos)

4.2.2.5. Permeação a oxigênio

A análise de permeabilidade a O₂ foi realizada em uma célula de difusão (Figura 13), pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar, onde o oxigênio é permeado, a uma temperatura de 25 °C, usando o OXITRAN C-IV da empresa Mocon . As amostras apresentavam espessura variando de 80 a 200 µm, sendo realizadas em duplicata. Para a realização deste ensaio, é indispensável o uso de uma máscara de alumínio com área de permeação fixa no valor de 5 cm². As condições do ensaio seguem a norma ASTM D3945.

Figura 13: Equipamento de permeação a gases (Oxitrán)



4.2.2.6. Permeação a vapor d'água

As medidas de permeação ao vapor de água foram realizadas de acordo com a norma ASTM E96. As membranas foram recortadas em forma de círculos, com uma média de diâmetros de 31 mm e espessura entre 0,1 a 0,25 mm e foram seladas em um copo de vidro, com água destilada até a sua metade. Todo este sistema foi pesado (peso inicial) e, o ensaio foi realizado em triplicata para cada composição.

O sistema de permeação é composto por um ambiente hermeticamente fechado, com umidade relativa constante (isopiástica). No seu interior, um agente dessecante (sílica), que gera um gradiente de pressão, foi colocado, o que permite a permeação ao vapor d'água através das membranas.

Os copos são pesados inicialmente (as quatro primeiras medidas) a cada 2 horas e, posteriormente, a cada 12 horas. Segundo Morelli (2009), a quantidade de água ou variação da massa perdida (Δm) que passa pelo filme é diretamente proporcional à perda de água que flui através do filme e é determinada pela pesagem do sistema.

Segundo a ASTM E96, para a determinação da permeação, inicialmente calcula-se a transmissão de vapor d'água:

$$WVT = \left(\frac{\Delta m}{\Delta t} \right) A \quad (3)$$

Onde,

WVT: é a transmissão de vapor d'água;

($\Delta m/\Delta t$): é a inclinação da reta da perda de massa em função do tempo (no estado estacionário);

A: é a área de teste.

Fazendo correspondência com a 1ª Lei de Fick, tem-se que a permeabilidade (P) é dada por:

$$P = \frac{WVTxe}{S(R_1 - R_2)} \quad (4)$$

Onde,

e: é a espessura do filme (m),

S: a pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio (mmHg),

R1 e R2 as umidades relativas do ar dentro e fora dos discos.

Os valores de R1 e R2 foram, respectivamente, 1 e 0,17.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme mencionado, este trabalho se divide em duas partes, com diferentes condições de obtenção das membranas, e os resultados também são apresentados em duas partes.

5.1. Primeira Parte

Resultados obtidos para as membranas feitas a partir de 3% de partes sólidas (mistura de polímero + argila) e 97% de solvente.

5.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

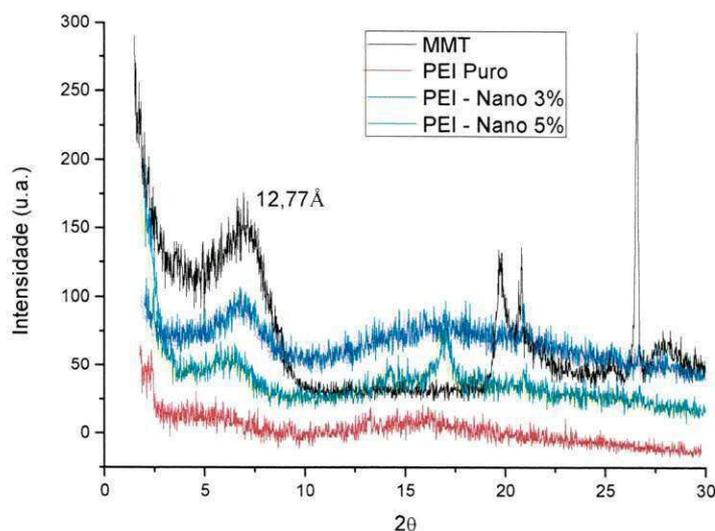
A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios-X da argila (MMT) e das membranas obtidas a partir da matriz polimérica do Poli(éter imida) puro e dos sistemas PEI/argila nas proporções de 3% e 5% em massa de argila.

No difratograma da nanocarga é possível perceber picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios, como caulinita e quartzo, e também uma banda em 5-9° indicando a distância interplanar basal (d_{001}), de 12,77Å, que é típico de montmorilonitas contendo íons sódio na estrutura com uma pequena hidratação (SOUZA SANTOS, 1989).

Observa-se que nas curvas para as membranas com a presença de argila, nas duas proporções, um pico de menor intensidade aparece, sendo este na faixa do pico característico da argila montmorilonita, indicando que provavelmente não houve uma total intercalação do PEI entre as lamelas da argila, ou seja, estes sistemas apresentam aparentemente uma estrutura intercalada ou um microcompósito.

Observa-se também que para a proporção de 5% de argila há o aparecimento de um pico em 17,12°, sugerindo que a maior quantidade de argila pode ter afetado a microestrutura, no que se refere ao empacotamento das moléculas.

Figura 14: Difratomogramas de raios-X da argila e das membranas do PEI puro e PEI/argila

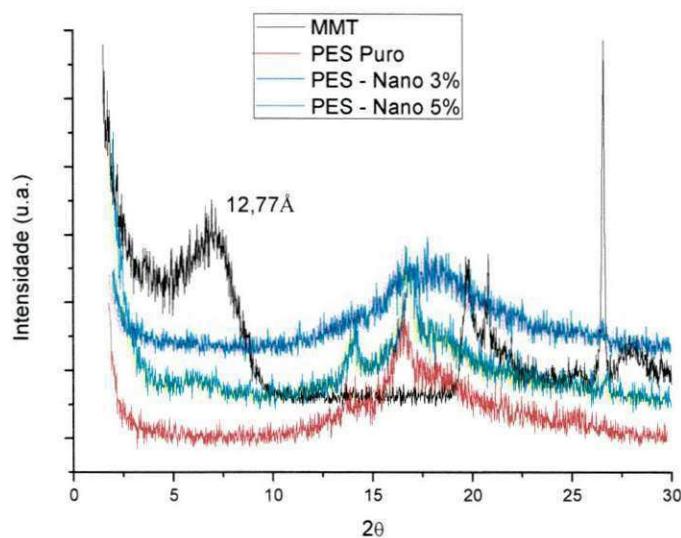


Na Figura 15, tem-se os difratogramas de raios-X da argila e das membranas obtidas com o poli(éter sulfona) puro e com os sistemas de PES/argila nas mesmas proporções de 3 e 5% de carga. A curva da argila apresenta o mesmo comportamento comentado anteriormente, por se tratar da mesma bentonita. Já para as membranas, percebe-se que o pico característico da montmorilonita não é evidenciado para o sistema com 3% em massa de argila, possivelmente esta apresenta uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada, devido provavelmente a quantidade menor de carga que facilita maior dispersão das lamelas. Contudo, com o aumento da concentração para 5% de argila, observa-se um pequeno ombro, demonstrando assim, que a estrutura provavelmente é intercalada e/ou parcialmente esfoliada.

A argila provavelmente está alterando a estrutura do polímero, visto que os picos característicos presentes no polímero puro apresentam uma modificação quando da incorporação da argila. Para a proporção de 3% é possível visualizar a alteração no formato do pico, sendo ele um “ombro” mais alargado, na faixa de $17,96^\circ$, e conseqüentemente menos intenso do que os existentes no polímero puro. Já para a proporção de 5% os picos mantiveram-se semelhantes ao polímero puro, indicando assim que o percentual utilizado não foi o suficiente para alteração significativa. Mas em ambos os teores de argila utilizados o pico na faixa característica da montmorilonita não foi visualizado. De modo geral, os resultados obtidos fornecem um indício de que

a argila pode estar atuando como um agente nucleante, alterando as porções cristalinas do polímero.

Figura 15: Difratomogramas de raios-X da argila e do PES puro e PES/argila



5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

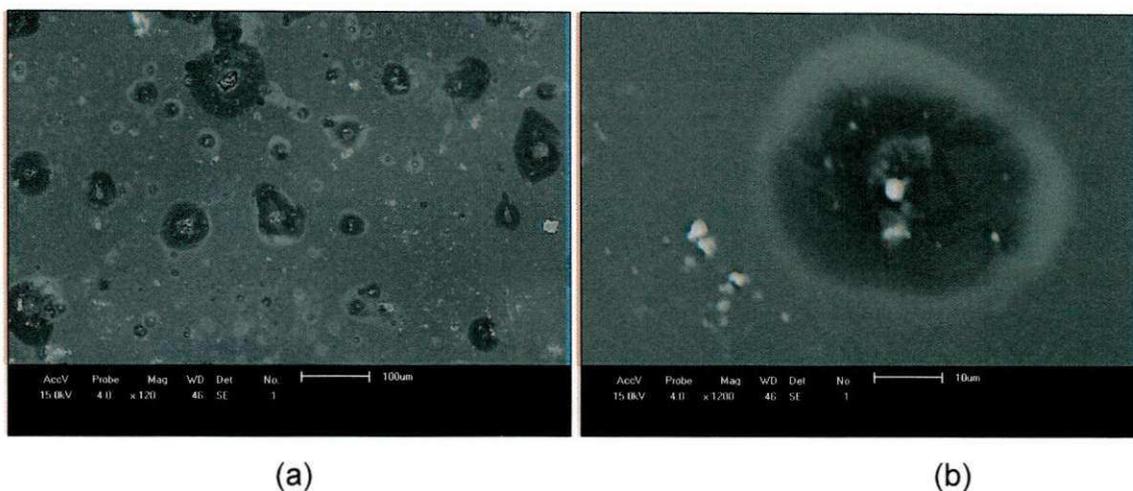
A Figura 16 ilustra a fotomicrografia da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) pura. Observa-se que aparentemente a membrana não apresenta poros, ocasionado possivelmente pela evaporação lenta do solvente. Na superfície da membrana é possível observar a presença de partículas, sendo estas possivelmente atribuídas a resquícios de polímero proveniente de uma dissolução incompleta.

Figura 16: Fotomicrografia de MEV da superfície de topo da membrana da poli(éter imida) pura



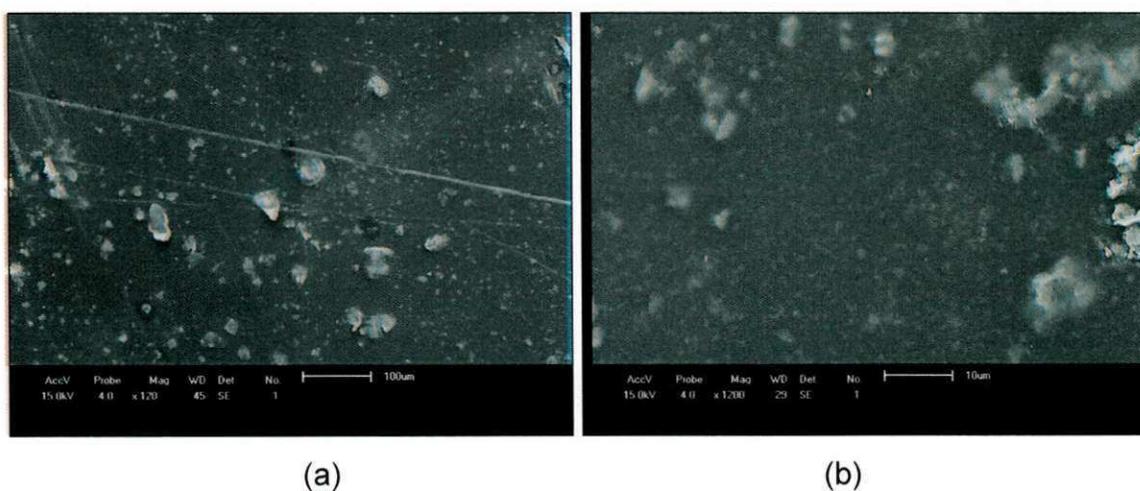
A Figura 17 (a e b) apresenta as fotomicrografias da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) com 3% de argila com dois aumentos. Visualiza-se uma não uniformidade na superfície desta membrana, o que provavelmente ocorreu por não ter ocorrido uma total interação da matriz polimérica com a argila, que promoveu aparentemente uma segregação da mesma, gerando assim defeitos na superfície da membrana. Isto pode ser atribuído à formação de um microcompósito, como verificado na Figura 16 por DRX.

Figura 17: Fotomicrografias de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) com 3% de argila com dois aumentos: a) 120x e b) 1200x



Nas fotomicrografias da membrana de poli(éter imida) com 5% de argila (Figura 18), nota-se que a membrana continua densa, porém com a presença de aglomerados de argila e/ou partículas de polímero ao longo da superfície da membrana. É possível verificar também a não uniformidade da superfície. Em comparação com a figura 15, observa-se que os aglomerados são um pouco maiores e em maior quantidade, provavelmente pelo aumento do teor de argila.

Figura 18: Fotomicrografias de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter imida) com 5% de argila com dois aumentos: a) 120x e b) 1200x



As figuras de 19 a 21 referem-se as membranas obtidas a partir da matriz polimérica de poli(éter sulfona).

A membrana de PES pura também apresentou uma estrutura aparentemente densa (Figura 19), semelhante a das membranas de PEI puro, também com resquícios de polímero, proveniente de uma dissolução incompleta.

Figura 19: Fotomicrografia de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter sulfona) pura



As membranas de PES obtidas com 3% de argila, figura 20, apresentaram uma superfície aparentemente densa, com uma melhor dispersão da argila em relação as membranas anteriormente apresentadas, o que corrobora com o resultado de DRX apresentado na figura 15. Há também pequenos aglomerados na superfície da membrana.

Já na Figura 21, apesar de se ter uma maior concentração de argila (5%), há também uma boa dispersão na matriz, que também foi visto por DRX (figura 17) e alguns aglomerados.

Figura 20: Fotomicrografias de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter sulfona) com 3% de argila com dois aumentos: a) 120x e b) 1200x



(a)

(b)

Figura 21: Fotomicrografias de MEV da superfície de topo da membrana de poli(éter sulfona) com 5% de argila com dois aumentos: a) 200x e b) 1200x



(a)

(b)

De uma forma geral, as membranas obtidas com a matriz polimérica da poli(éter sulfona) o comportamento foi diferenciado das membranas da matriz de poli(éter imida). Numa perspectiva macroscópica, a membrana apresentava-se com ondulações, defeitos semelhante a uma casca de laranja. Segundo Larocca (1999), este defeito, provavelmente se deve à evaporação rápida do solvente e em tal proporção, seria muito prejudicial na etapa da determinação das permeabilidades a gases nos filmes, uma vez que a área superficial seria muito alterada. Sendo então, necessário mudar os parâmetros de obtenção, para que este evapore mais lentamente.

Como todas as composições das membranas apresentaram vestígios de polímero com dissolução incompleta ou aglomerado de argila na superfície das mesmas, notou-se a necessidade em se realizar algumas mudanças nos parâmetros de obtenção das membranas, principalmente no tempo de dissolução, pois aparentemente, este não tem sido suficiente para promover a interação da argila com o polímero, bem como sua total dissolução.

5.1.3. Permeação

Foi realizado o teste de permeabilidade a oxigênio (O_2). A espessura média das membranas foi de 10 microns, o que dificultou o ensaio de permeabilidade, provavelmente porque eram filmes muito finos ou por limitação do equipamento, o que fez com que o fluxo do permeado fosse bastante elevado.

Com isto, fez-se necessário o aumento do teor de polímero/polímero-argila com o objetivo de se obter membranas mais espessas.

5.2. Segunda Parte

Nesta etapa, estão apresentados os resultados das membranas após a alteração dos parâmetros de obtenção, sendo estes: aumento no teor de partes sólidas (polímero ou polímero-argila) passando para 10% massa de partes sólidas e 90% em massa de solvente e um maior tempo de dissolução, conforme descrito no item 4.2.1 – Segunda parte.

5.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios-X da argila e das membranas obtidas a partir da matriz polimérica do PEI puro e dos sistemas PEI/argila nas proporções de 3% e 5% em massa de argila. Conforme esperado, a membrana de PEI puro não apresenta um padrão cristalino, já que o mesmo é considerado amorfo. Para a membrana com 5% de argila, observa-se o pico característico da argila em aproximadamente $6,6^\circ$, evidenciando assim, que provavelmente não houve intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas da argila. Já para a composição com 3%, a curva apresenta um ombro na mesma faixa do pico da argilas, porém com menor intensidade, o que pode indicar uma possível estrutura intercalada. Neste mesmo gráfico, observa-se que quando a argila é incorporada ao polímero, um ombro alargado, na faixa entre $12,5^\circ$ e 25° , possivelmente a argila está alterando o padrão amorfo do polímero.

Já para as curvas com os sistemas PES/argila (Figura 23), o pico característico da argila aparece para ambas as proporções (3% e 5% em massa de argila) e a aproximadamente $6,5^\circ$, evidenciando provavelmente a formação de um microcompósito. É possível perceber também um ombro, com máximo em $18,4^\circ$, característico da fase cristalina da matriz polimérica em todas as amostras de membranas (GUAN et al., 2006; KHAYET e PAYO, 2009; ANANTH et al., 2001). A formação da fase cristalina está possivelmente

ligada ao uso do solvente, que pode ter alterado a posição das moléculas na estrutura, como também observado por Guan et al. (2006).

Figura 22: Difratomogramas de raios-X da argila e das membranas de PEI puro e PEI/argila

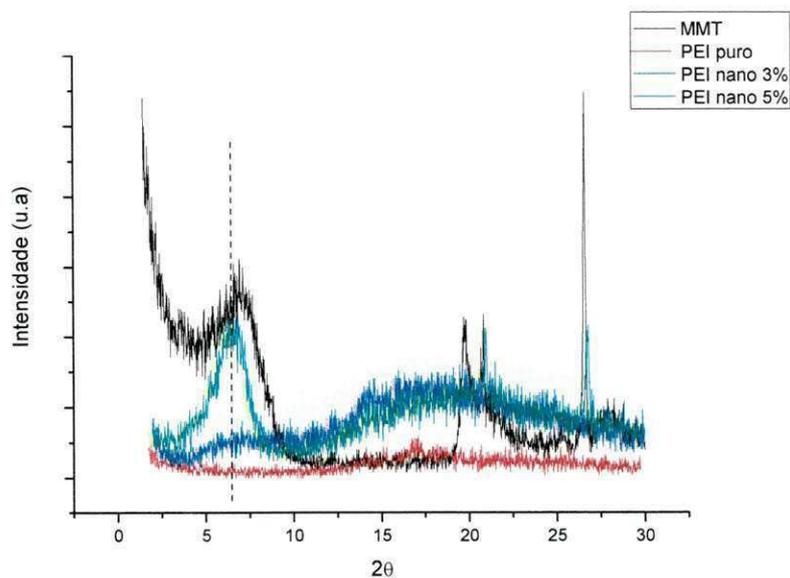
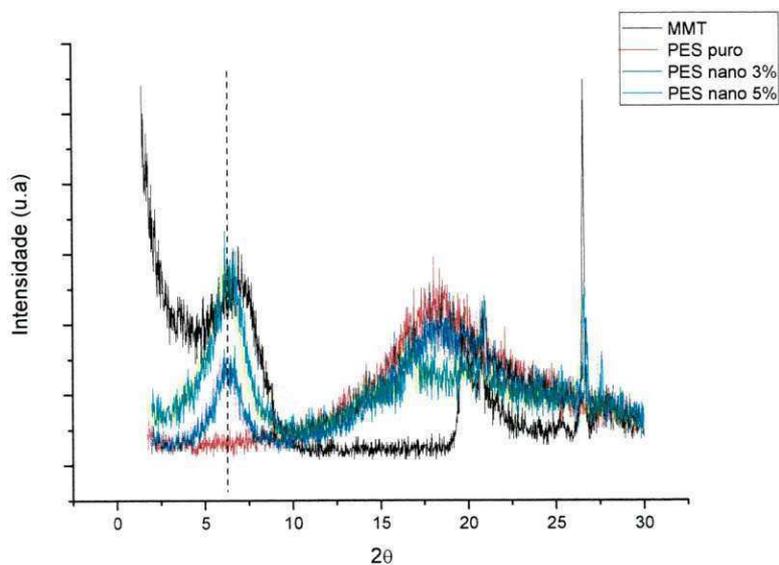


Figura 23: Difratomogramas de raios-X da argila e das membranas de PES puro e PES/argila.

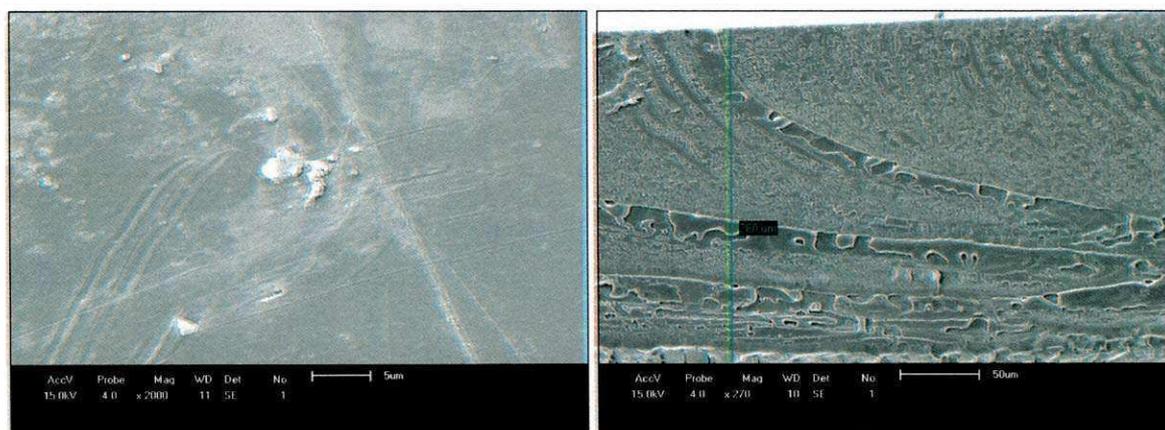


5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 24 ilustra as fotomicrografias da superfície de topo e da secção transversal para a membrana de poli(éter imida) puro. Observa-se provavelmente uma estrutura isenta de poros. Na superfície da membrana há a presença de partículas, possivelmente de polímero, provenientes da uma dissolução incompleta e estas promoveram “ranhuras” durante o espalhamento da solução. Na figura 24b, na secção transversal, nota-se uma estrutura uniforme, densa e com a presença de caminhos aparentemente preferenciais. Observa-se também que a espessura da membrana é na faixa de 260 μm .

Já as fotomicrografias das membranas de poli(éter imida) com 3 e 5% de argila (figuras 25 e 26) apresentam estruturas semelhantes, ambas densas e com partículas de argila na superfície, sendo mais evidenciado na composição com 5% de argila. Estas partículas formam aglomerados os quais foram também detectados por DRX, na figura 22. As membranas de PEI com 3 e 5% de argila apresentaram espessuras na faixa de 150 e 110 μm , respectivamente.

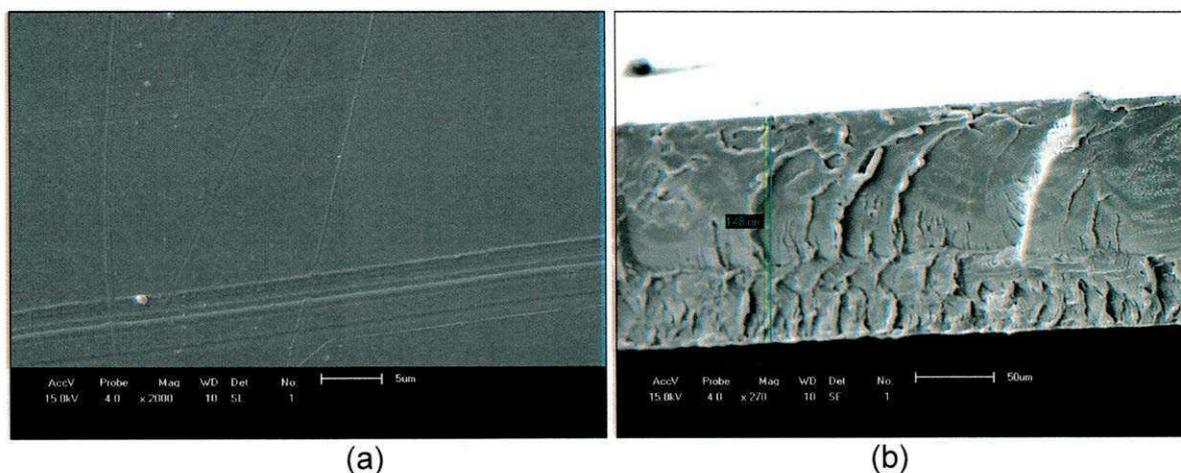
Figura 24: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter imida) puro: a) superfície de topo e b) secção transversal



(a)

(b)

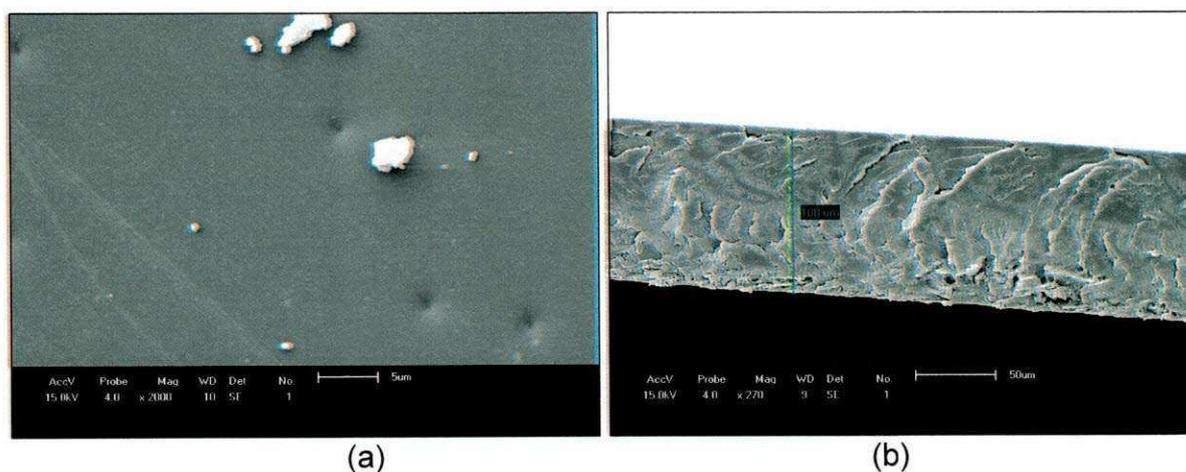
Figura 25: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter imida) com 3% de argila: a) superfície de topo e b) secção transversal



(a)

(b)

Figura 26: Fotomicrografias de MEV da da membrana de poli(éter imida) com 5% de argila: a) superfície de topo e b) secção transversal.

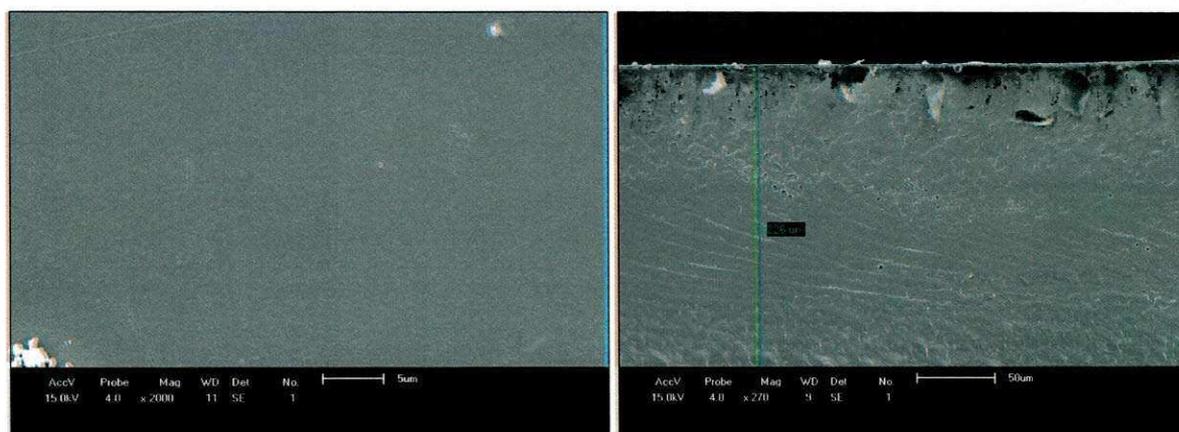


(a)

(b)

As fotomicrografias das membranas de poli(éter sulfona) puro e com 3 e 5% de argila estão apresentadas nas figuras de 27 a 29. Para a figura 27, tem-se as membranas de PES puro onde sua superfície é uniforme e aparentemente sem poros, com pequenas partículas de polímero não dissolvido. Na secção transversal (figura 27b), observa-se uma camada fina e densa e logo abaixo pequenos poros não conectados e macrovazios. Estes podendo ser atribuídos a um não controle durante a evaporação do solvente.

Figura 27: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter sulfona) puro:
a) superfície de topo e b) secção transversal



(a)

(b)

Na figura 28, observam-se as fotomicrografias da membrana de PES com 3 % de argila. Estas apresentam-se densas. Nota-se ainda uma fraca dispersão da argila formando aglomerados, conforme também observado por DRX (figura 23). Estes aglomerados apresentam uma não uniformidade, como pode ser visto na superfície de topo e na secção transversal.

Já para a composição com 5% de argila (figura 29), a aglomeração é maior que na membrana anterior, provavelmente por apresentar uma maior proporção de argila. Na figura 29b, observa-se a secção transversal, onde se verifica uma concentração maior de argila na parte inferior da membrana. Aparentemente, não houve interação com a matriz polimérica, confirmando assim o DRX, que apresentou uma estrutura de um microcompósito.

Figura 28: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter sulfona) com 3% de argila: a) superfície de topo e b) secção transversal

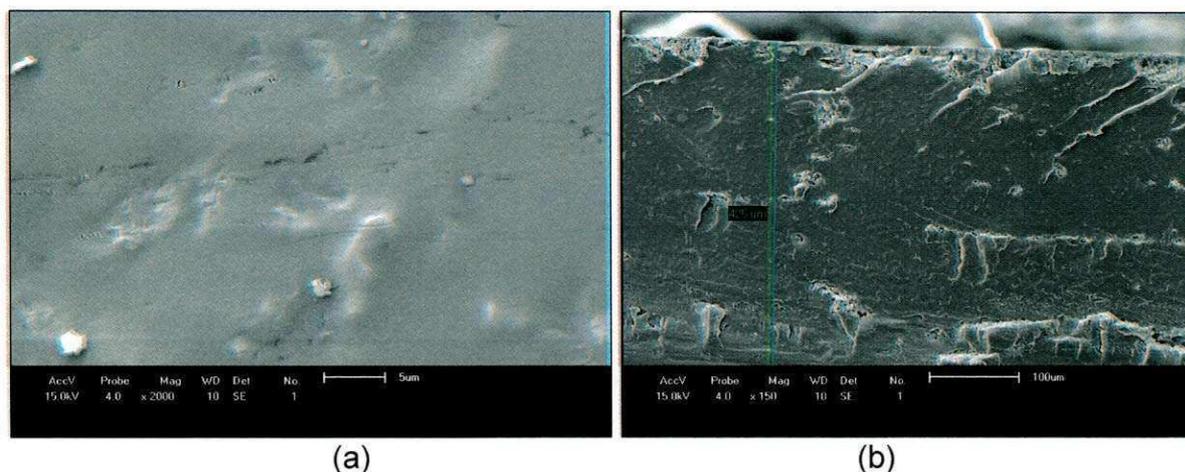
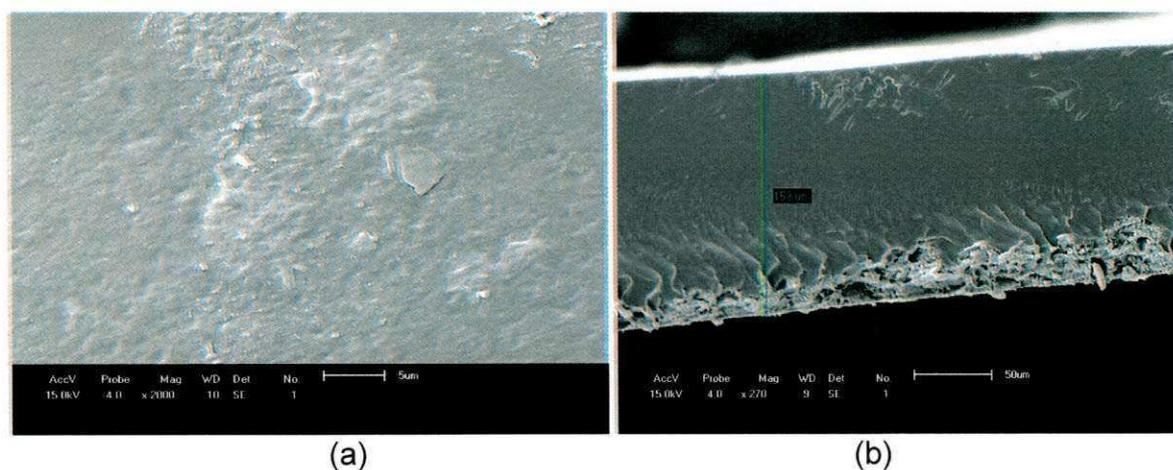


Figura 29: Fotomicrografias de MEV da membrana de poli(éter sulfona) com 5% de argila: a) superfície de topo e b) secção transversal



Numa visão macroscópica, todas as membranas apresentaram um aumento considerável na sua espessura, quando comparadas com as membranas obtidas na primeira etapa. Isto pode ser atribuído ao aumento do teor de partes sólidas na solução.

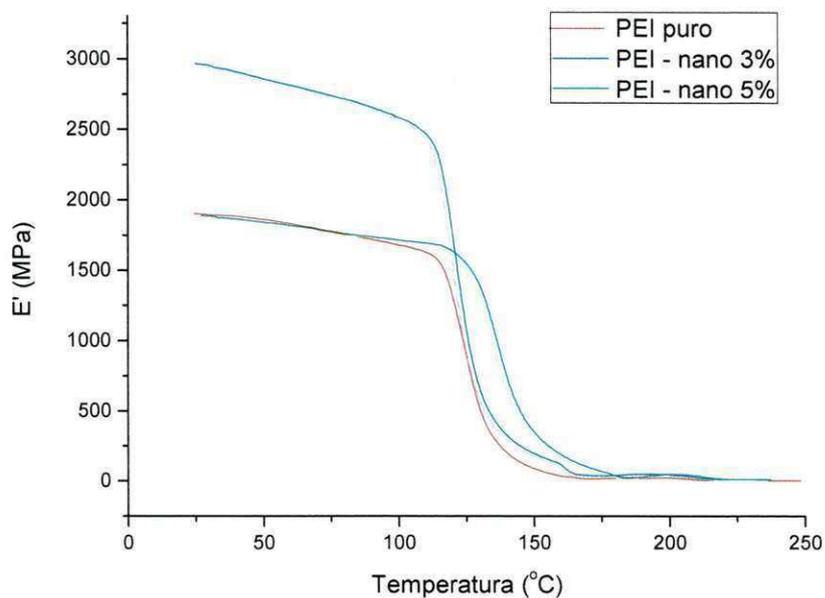
5.2.3. Análise Térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânico fornece informações a respeito do módulo elástico (E'), do módulo de perda (E'') e do amortecimento mecânico ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solicitação dinâmica.

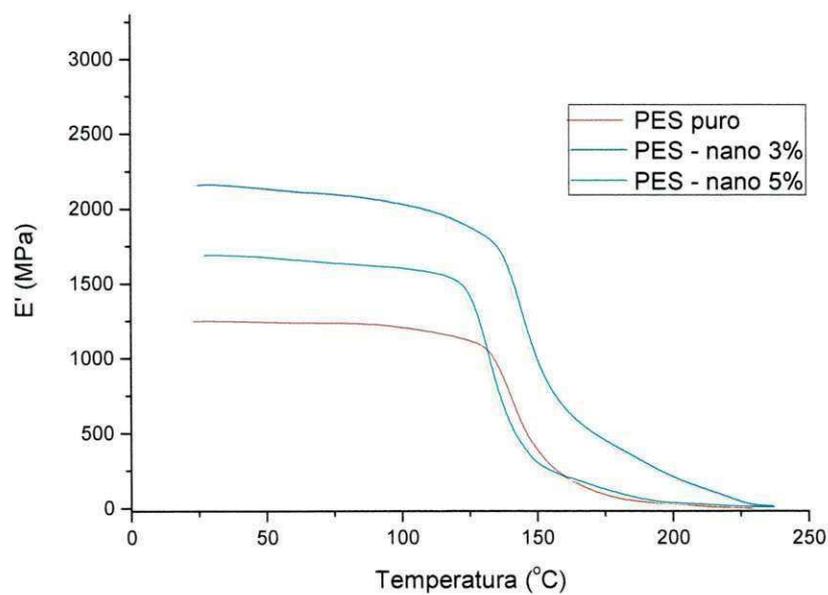
Utilizando esses parâmetros, pode-se fazer uma analogia das propriedades desses materiais, como a tenacidade, resistência ao impacto, rigidez, módulo e amortecimento, temperatura de transição vítrea (T_g) e o efeito de cargas (MORELLI, 2009).

A Figura 30 apresenta os resultados obtidos por DMTA para as membranas de PEI e PES e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila. Observa-se, em geral, que para ambos os polímeros as curvas, do puro e com 3% de argila, apresentam o mesmo comportamento. A incorporação da argila nas matrizes poliméricas aumentou a rigidez do sistema (E'), principalmente para as composições com 3% em argila, confirmando o efeito reforçante da argila no polímero, que provavelmente pode estar relacionado com uma maior interação entre a matriz e a argila. Para a composição de PEI com 5% de argila, este efeito não é pronunciado, isto provavelmente devido aos aglomerados formados, e menor interação com a matriz. Para a composição de PES com 5% a argila há também um aumento na rigidez do sistema, contudo em menor intensidade; talvez por esta composição apresentar maior aglomerado de argila, que também foi através do DRX (figura 23).

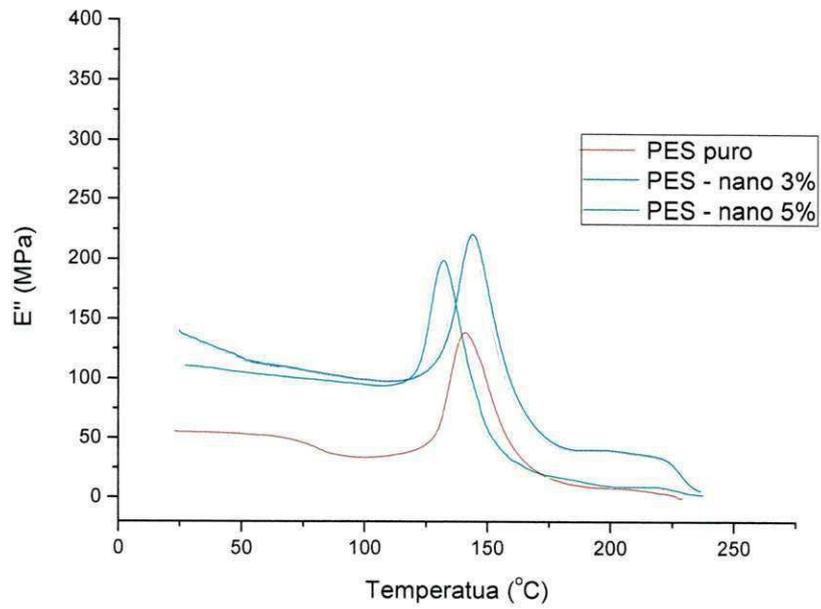
Figura 30: Curvas DMTA das membranas de PEI e PES com seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila, respectivamente: (a e b) E' (módulo de armazenamento), (c, d) E'' (módulo de perda) e (e, f) $\tan \delta$ em função da temperatura.



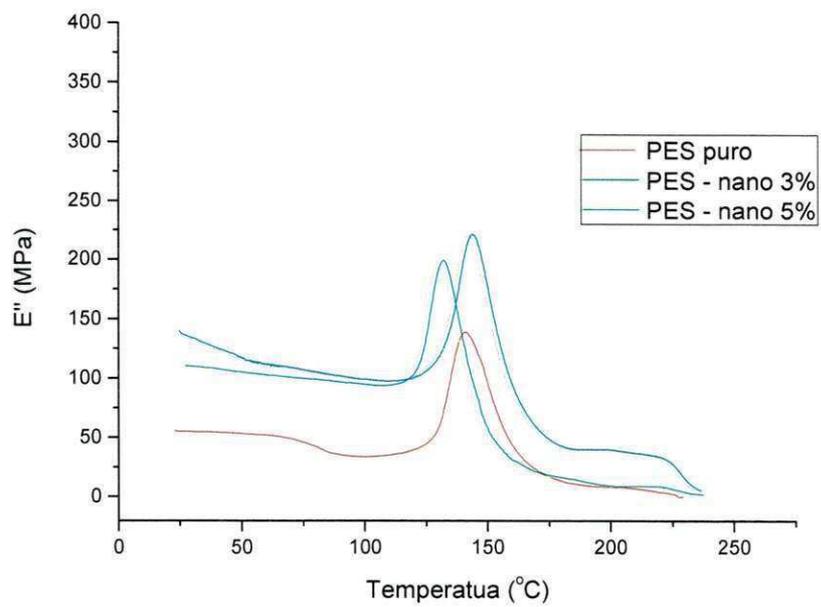
(a)



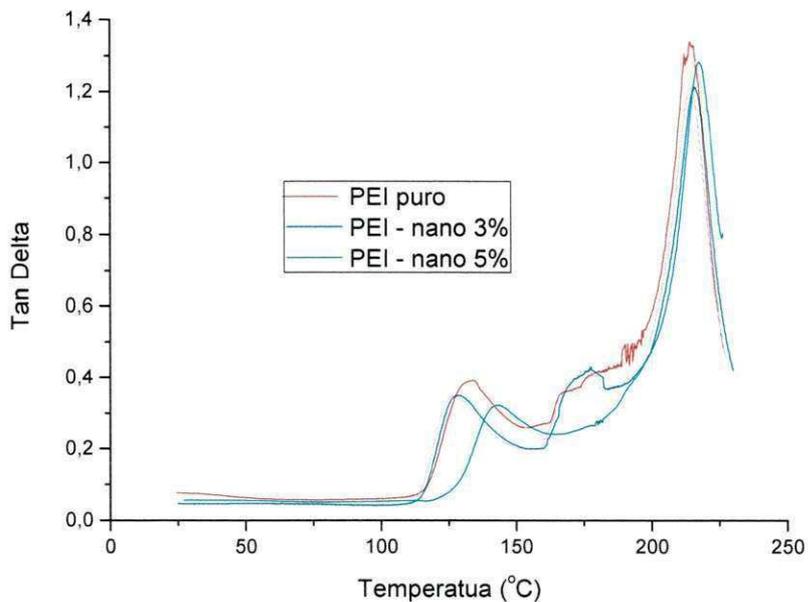
(b)



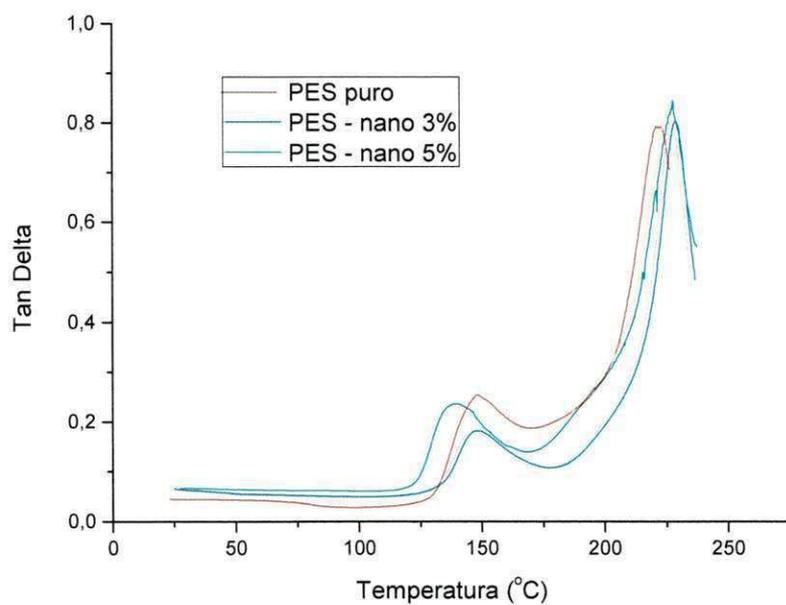
(c)



(d)



(e)



(f)

Foi verificado também que a T_g de ambos os polímeros aumentou com a introdução da argila. Praticamente todas as membranas de nanocompósitos mostraram um aumento no módulo (E') em todas as temperaturas, ou seja, este comportamento indica uma melhora na estabilidade mecânico-térmica

destes materiais em altas temperaturas, sendo mais destacado para as composições com 3% de argila. Este comportamento, provavelmente pode ser atribuído a uma maior interação entre as cadeias do polímero com as lamelas de argila. A Tabela 1 mostra os valores das T_g 's das membranas dos polímeros puros e de seus nanocompósitos. Os picos apresentados nos gráficos de $\tan \delta$ definem as temperaturas de transições dos componentes, sendo a mais intensa a transição vítrea do polímero (T_g) e a de menor intensidade uma transição secundária. Com a incorporação da argila, elas ainda se mantiveram na faixa de temperatura da T_g , como reporta a literatura, para o caso da poli(éter imida) na faixa de 216°C e para a poli(éter sulfona) na faixa de 230°C (HABERT et al., 2006; LAROCCA, 1999).

Tabela 1: Transições das membranas dos polímeros puros e de seus nanocompósitos, obtidos através do ensaio de DMTA

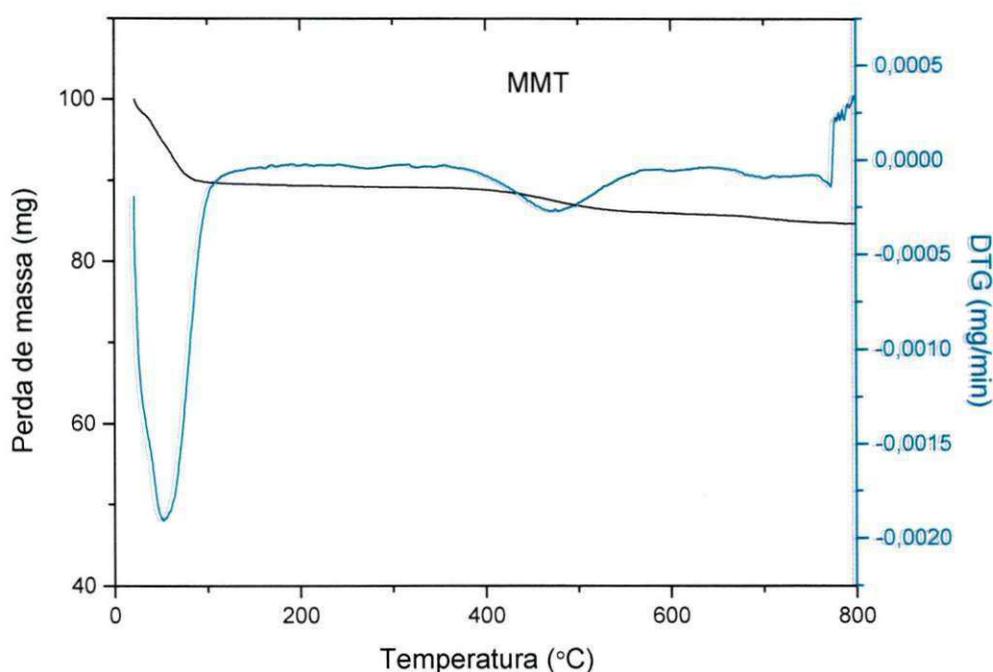
Material	Teor de Argila (%)	Temperatura de transição secundária (°C)	Temperatura de transição vítrea – T_g (°C)
PEI puro	0	132,76	215,92
PEI – arg 3%	3	127,53	216,14
PEI – arg 5%	5	141,97	226,53
PES puro	0	149,49	224,07
PES – arg 3%	3	147,33	229,11
PEI – arg 5%	5	136,14	227,96

Segundo Simons et al. (2010), a temperatura de transição vítrea, T_g , de um polímero é uma importante propriedade e está relacionada com a rigidez e o excesso de volume livre do polímero. Para estruturas relacionadas com polímeros que apresentam séries de poliéter, segue que menor movimento molecular e maior rigidez podem ser esperados para polímeros com uma maior T_g .

5.2.4. Termogravimetria (TG)

A Figura 31 ilustra as curvas TG/DTG da argila. É possível observar duas etapas de decomposição: a primeira etapa ocorre na faixa de 30°C a 150°C que provavelmente é correspondente à perda de água adsorvida, e a outra etapa de decomposição na faixa de 380°C a 580°C correspondente à deshidroxilação do argilomineral, conforme também reportado por Leite (2008).

Figura 31: Curvas TG da argila utilizada nas membranas



A Figura 32a apresenta as curvas TG das membranas de PEI pura e das obtidas a partir dos seus nanocompósitos e, para a Figura 32b, as curvas das membranas de PES puro e das com os nanocompósitos. A Tabela 2 apresenta os dados das propriedades térmicas dos mesmos.

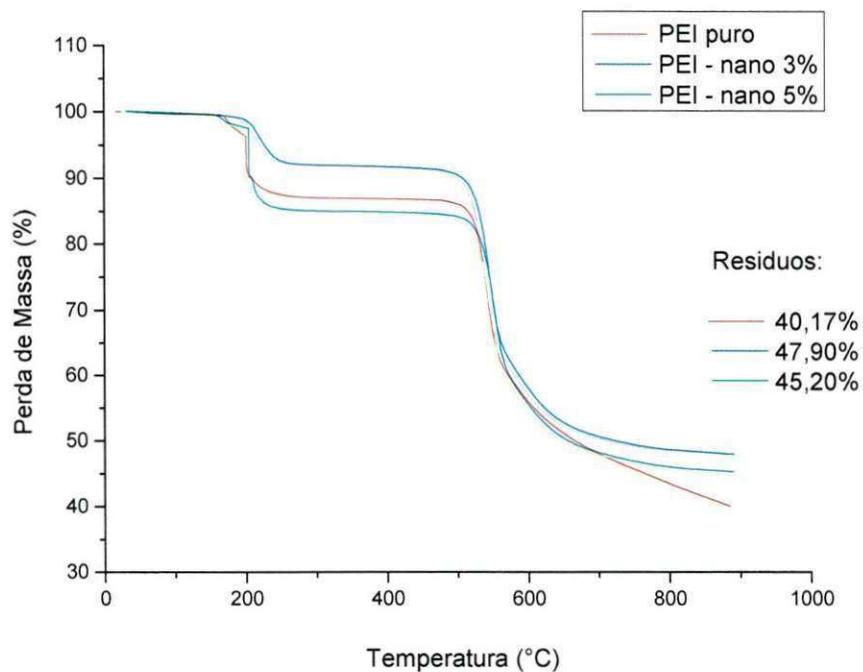
Percebe-se que para ambos os polímeros tem-se praticamente o mesmo comportamento, com duas etapas de decomposição: sendo a primeira etapa, na faixa de 150°C a 210°C, referente ao solvente residual e, a segunda etapa, é referente à decomposição do polímero. Ambos os polímeros

apresentaram as suas decomposições na faixa de 500°C o que era esperado, segundo a literatura (KLAYSOM, 2011; LAROCCA, 1999)

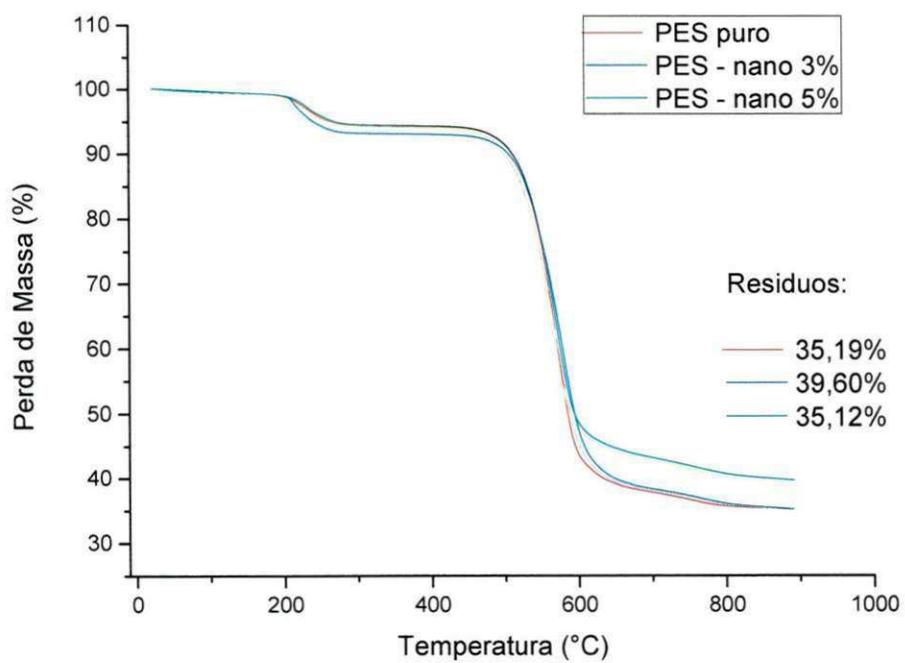
Para as membranas produzidas com o PEI, observa-se que a argila afetou a estabilidade térmica, aumentando o início da sua temperatura de decomposição para a membrana com 3% de argila. Isto provavelmente devido a uma maior interação entre polímero/argila/solvente. Já para as membranas com o PES, a presença da argila também aumentou a temperatura inicial de decomposição, tornando-as mais estáveis termicamente. Este efeito é mais pronunciado também para a composição com 3% de argila, estes efeitos podem ser atribuídos provavelmente a uma melhor dispersão da argila nas matrizes poliméricas, conforme reportado nos resultados de DRX's.

Foi verificado que para todas as membranas não houve a total decomposição da amostra. Em todos os ensaios, o resíduo teve um valor considerável, principalmente para as membranas com a matriz de poli(éter imida), correspondente a mais de 40% da massa inicial da amostra analisada. Isto correspondente, provavelmente, a uma cadeia molecular maior e mais rígida, devido a grande quantidade de anéis aromáticos e insaturação, que durante a decomposição gera compostos derivados do polímero.

Figura 32: Curvas TG das membranas e seus nanocompósitos: a) PEI e, b) PES



(a)



(b)

Tabela 2: Propriedades térmicas das membranas obtidas a partir da curvas TG

Material	1ª Decomposição (°C)	2ª Decomposição (°C)	Resíduos a 900°C (%)
PEI Puro	170,03	521,71	40,17
PEI/Arg 3%	204,39	513,07	47,90
PEI/Arg 5%	154,57	519,54	45,20
PES Puro	210,56	481,97	35,19
PES/Arg 3%	211,81	503,48	39,60
PES/Arg 5%	206,55	502,17	35,12

5.2.5. Análises de Transporte ou Barreira

5.2.5.1. Permeação a vapor d'água

Os resultados da análise de permeação a vapor d'água, realizada de acordo com a norma da ASTM E96 e descrita no item 4.2.2.7, estão apresentados na figura 33 para as membranas de poli(éter imida) puro. Os dados foram apresentados graficamente por meio da variação de massa em função do tempo. Os demais gráficos referente as outras composições estão no Apêndice A.

Na tabela 3 estão os valores da espessura e da área do filme, da inclinação da reta ($\Delta m/\Delta t$), da transmissão (WVT) e da permeação em ($g/(Pa \cdot s \cdot m)$) e em Barrer para a membrana de PEI puro, com temperatura constante de 23°C. Os demais dados das demais composições também estão apresentados no Apêndice A.

Figura 33: Variação da massa(g) em função do tempo (min) para as membranas de PEI puro, denominadas de amostras 1, 2 e 3.

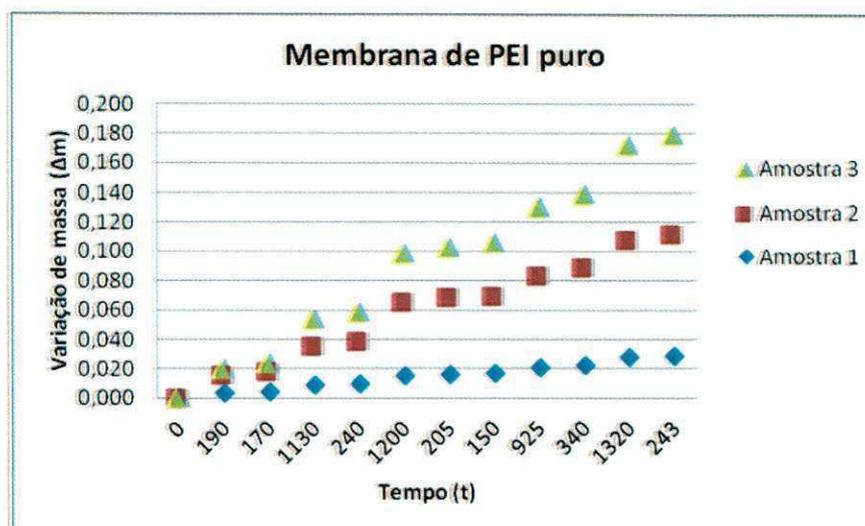


Tabela 3: Dados obtidos durante o ensaio de permeação a vapor d'água para a membrana de PEI puro.

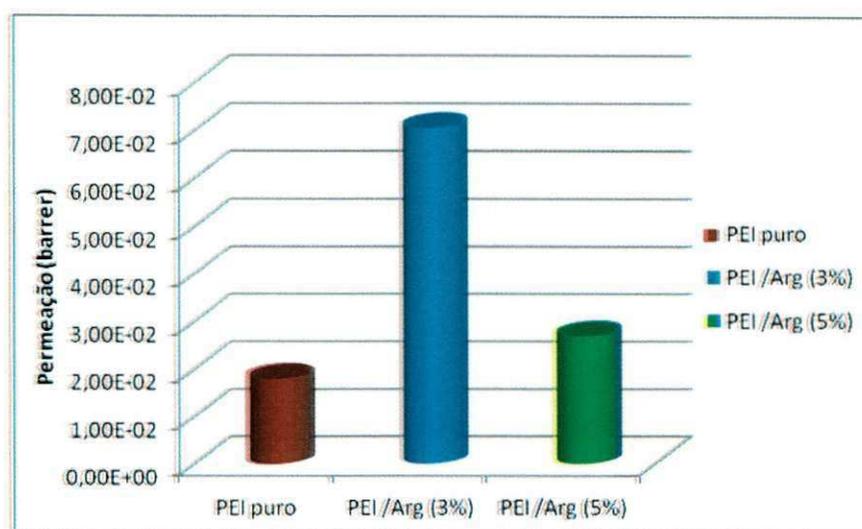
Amostra	Espessura (mm)	Área (m ²)	$\Delta m/\Delta t$ (g/min)	WVT (g/(dia*m ²))	Permeação - P (g/(Pa*s*m))	Permeação - P (barrer)
PEI puro	0,23	786,10	$4,82 \times 10^{-6}$	8,84	$1,02 \times 10^{-9}$	$1,01 \times 10^{-2}$
	0,24	792,56	$1,50 \times 10^{-5}$	27,19	$3,18 \times 10^{-9}$	$3,14 \times 10^{-2}$
	0,13	786,10	$1,08 \times 10^{-5}$	19,70	$1,29 \times 10^{-9}$	$1,28 \times 10^{-2}$
Média				18,58	$1,83 \times 10^{-9}$	$1,14 \times 10^{-2} \pm 1,9 \times 10^{-3}$

Barrer = unidade de medida de permeabilidade (cm³.cm)/(s.cm².cmHg) x10⁻¹⁰

As figuras 34 e 35 apresentam as curvas de permeação a vapor d'água em Barrer, obtidas a partir dos dados da tabela 3 e das tabelas de 5 a 9 do apêndice A.

Observa-se que nas membranas de poli(éter imida) a adição da argila aumentou a permeabilidade a vapor d'água, sendo este aumento considerável na composição com 3% de argila (figura 34). Este aumento pode ter sido influenciado pela natureza da argila, que é hidrofílica, e a sua melhor dispersão dentro do polímero. Conforme observado por DRX, a membrana de PEI com 3% de argila foi a que obteve uma maior dispersão desta na matriz polimérica, o que provavelmente está favorecendo a este aumento na permeabilidade, devido a sua afinidade com a água.

Figura 34: Permeação a vapor d'água para as membranas de PEI puro e PEI/argila.



Já para as membranas produzidas com poli(éter sulfona) este fato não aconteceu. Ao contrário, a inclusão de argila na matriz polimerica diminuiu a permeabilidade, melhorando assim as propriedades de barreira, ou seja, as membranas com 5% de argila apresentaram uma maior barreira, como pode ser visualizado na figura 35.

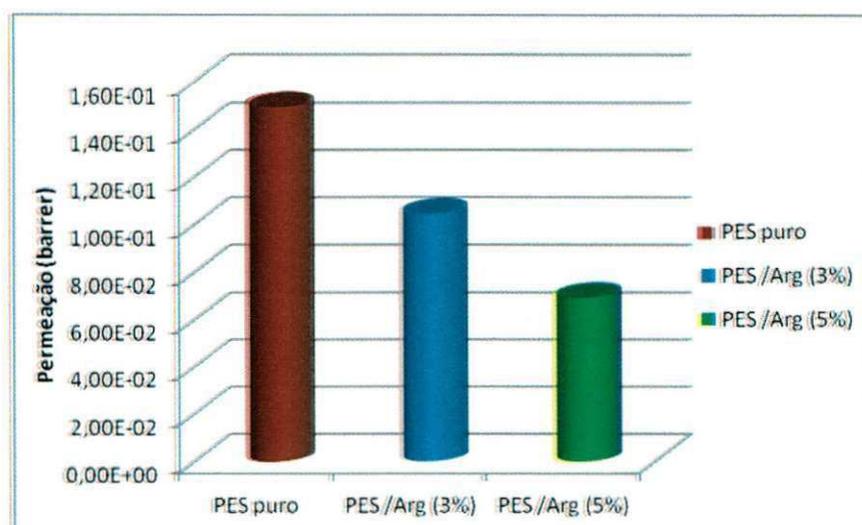
Aparentemente, a interação polímero/argila/solvente e a morfologia da membrana influenciam na permeabilidade desta. Além disso, as estruturas moleculares dos polímeros são diferentes. Estes fatores podem ter interferido na permeabilidade. Outro fator importante pode ser a dispersão da argila na matriz.

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

Outro fator que deve ser levado em consideração é o fato das membranas de PES apresentarem alguns vazios, observados por MEV. Isto

pode ter influenciado o aumento da permeabilidade quando comparada com as membranas de PEI.

Figura 35: Permeação a vapor d'água para as membranas de PES puro e PES/argila.



5.2.5.2. Permeação ao gás O₂

A propriedade de permeação ao gás O₂ das membranas de PEI e PES puro e de seus nanocompósitos foi analisada e se encontra na tabela 4. Os valores apresentados na tabela foram obtidos considerando a espessura de cada membrana.

As figuras 36 e 37 ilustram os gráficos da permeabilidade, em barrer, do O₂ para todas as membranas. Observa-se, em geral, que para ambos os polímeros a adição da argila na matriz polimérica diminuiu a permeabilidade ao gás, o que já era esperado, pois a literatura reporta vários casos em que a argila atua como barreira, reduzindo assim a permeabilidade (SINHÁ RAY e OKAMOTO, 2003; LOW et al., 2004; OSMAN e ATALLAH, 2004; GARCIA et al., 2007).

Conforme reportado por Sinhá Ray & Okamoto (2003), a incorporação da argila cria um “caminho tortuoso” que retarda a difusão das moléculas de

gás através da matriz polimérica, diminuindo a permeabilidade e com isto, aumentando a propriedade de barreira.

Outra explicação para essa redução da permeabilidade é que a argila em tamanho nanométrico restringe a dinâmica molecular das cadeias poliméricas em torno dela, retardando a relaxação das cadeias do polímero. A relaxação retardada, por sua vez, reduz a difusão de pequenas moléculas através dos nanocompósitos, conforme também visto por Low et al. (2004).

Tabela 4: Dados obtidos durante o ensaio de permeação ao gás O₂ para todas as membranas.

Material	Espessura mm	Transmissão cc / [m ² - dia]	Permeabilidade cc - mil / [m ² - dia]	Permeabilidade Barrer
PEI Puro	0,21	319,51	2644,17	1,02
PEI/Arg 3%	0,14	460,23	2616,42	1,01
PEI/Arg 5%	0,19	324,82	2539,70	0,98
PES Puro	0,27	3300,77	35645,73	13,79
PES/Arg 3%	0,19	3683,09	27521,66	10,65
PES/Arg 5%	0,37	651,82	9450,18	3,66

Fazendo a comparação da permeabilidade entre os dois polímeros, pode-se observar que a membrana de PES apresentou uma permeação bem maior que a da membrana de PEI. Isto pode ser atribuído à estrutura molecular do polímero, visto que a estrutura do PEI apresenta muitos anéis aromáticos, dificultando assim a sua dinâmica molecular da cadeia, e restringindo a passagem das moléculas do gás.

Figura 36: Permeação a oxigênio para as membranas de PEI e PEI/argila.

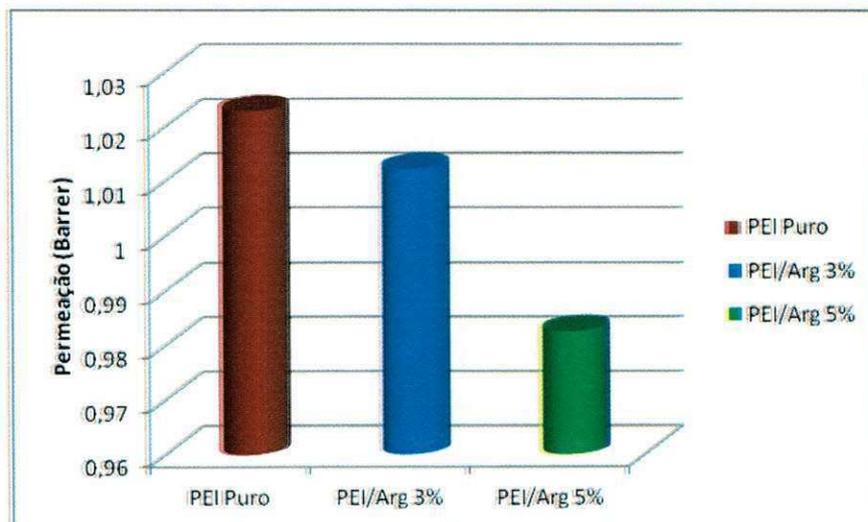
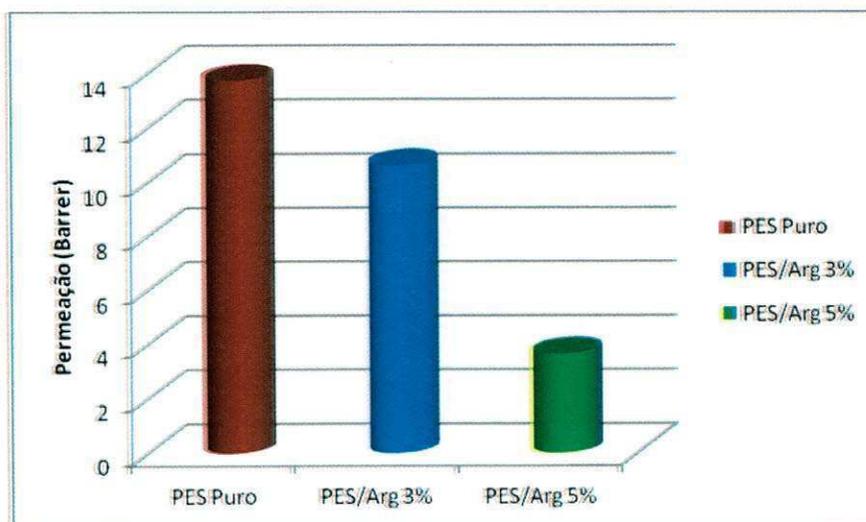


Figura 37: Permeação a oxigênio para as membranas de PES e PES/argila.



6. CONCLUSÕES

- ✓ As membranas apresentaram estrutura de um microcompósito, menos a de PEI com 3% de argila, que é parcialmente esfoliada;
- ✓ Todas as membranas apresentaram estruturas densas, com partículas de polímero ou argila na superfície, as membranas de PES pura apresentaram pequenos poros e macroporos não conectados e a composição PES com 5% de argila apresentou uma concentração de argila na parte inferior da membrana
- ✓ A incorporação da argila aumentou a rigidez do sistema, sendo mais evidenciado nas composições com 3% em argila, indicando uma maior estabilidade térmica. Observaram-se também, que as membranas apresentaram duas transições, evidenciadas nas curvas de $\tan \delta$.
- ✓ A argila apresentou duas etapas de decomposição: a primeira, na faixa de 30 °C a 150 °C, correspondente à perda de água adsorvida e a outra etapa, na faixa de 380 °C a 580 °C, correspondente à deshidroxilação do argilomineral.
- ✓ As membranas apresentaram também duas etapas de decomposição: sendo a primeira etapa na faixa de 150 °C a 210 °C referente ao solvente residual e a segunda etapa é referente a decomposição do polímero. A incorporação da argila no polímero, afetou a estabilidade térmica das membranas, sendo mais acentuado para as composições com 3% de argila.
- ✓ Na permeação a vapor d'água a membrana de PEI com 3% de argila apresentou maior permeabilidade que a membrana de PEI puro e com 5% de argila, Já para as membranas produzidas com o PES a inclusão de argila na matriz polimérica diminui a permeabilidade, melhorando assim as propriedades de barreira.
- ✓ Já para a permeação a O_2 , em todas as membranas a adição da argila na matriz polimérica diminuiu a permeabilidade ao gás. A membrana de PES apresenta uma permeação bem maior que a da membrana de PEI, isto pode ser atribuído a estrutura molecular do polímero.

De uma maneira geral, membranas de PEI e PES foram obtidas a partir de nanocompósitos com argila bentonítica. Verificou-se que: as membranas de

PES apresentaram uma maior permeabilidade que as de PEI; a estrutura do polímero, a afinidade com o tipo de gás utilizado, a morfologia e a interação polímero/argila/solvente influenciam diretamente na permeabilidade e, além disso, a adição de argila proporcionou o efeito de barreira.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Analisar as membranas obtidas na permeação com outros gases puros e, posteriormente, com mistura de gases.
- Obter membranas de fibra oca de PES e de PEI e investigar suas aplicações.
- Fazer um estudo termodinâmico das soluções de cada polímero.
- Escolher um dos polímeros, PES ou PEI, baseando-se nos estudos realizados e, aprofundar quanto às suas aplicações.
- Avaliar o efeito de outros percentuais de argila e a introdução de argilas organofílicas.
- Realizar um estudo morfológico por microscopia eletrônica de transmissão para estabelecer as relações entre permeabilidade e dispersão da argila.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AMARAL, R. A., **Remoção de CO₂ e H₂S do gás natural por contactores com membranas.** 2009. 104f. Dissertação de Mestrado, COPPE, Rio de Janeiro.

ANADAO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas.** Editora Artliber, São Paulo, 2010, 199p.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. **Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, n.1, p. 38-45, 2006.

ANANTH, A.; ARTHANAREESWARAN, G.; WANG, H.; **The influence of tetraethylorthosilicate and polyethyleneimine on the performance of polyethersulfone membranes;** *Desalination*, 2011.

ARTHANAREESWARAN, G.; STAROV, V. M. **Effect of solvents on performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes: Investigation of metal ion separations,** *Desalination*, v.267, p.57-63, 2011.

BACKER, R.W.; **Membrane technology and applications**, 2nd ed., editor Wiley; p. 552, 2004.

BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD).** 2005.101f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

BARRER, R.M., **Diffusion In and Through Solids**, Cambridge University Press, London, 1941.

BEYER, G. **Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers.** *Plastics Additives & Compounding*, p. 22-28, 2002.

BOURBIGOT, S.; DEVAUX, E.; FLAMBARD, X. **Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposites textiles.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 75, p. 397-402, 2002.

CHANG, J. H.; AN, Y. U.; SUR, G. S. **Poly (lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I: Thermomechanical properties, morphology and**

gas permeability. Journal Polymer Science. Part B: Polymer Physics. v.41, p. 94-103, 2003.

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

CHOUDHURY, A. **Dielectric and piezoelectric properties of polyetherimide/BaTiO₃ nanocomposites,** Materials Chemistry and Physics, v.121, p.280–285, 2010.

CLÉMENSON S.; ESPUCHE, E., DAVID, L.; LÉONARD, D. **Nanocomposite membranes of polyetherimide nanostructured with palladium particles: Processing route, morphology and functional properties.** Journal of Membrane Science, v.361, p.167–175, 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), Bentonita Sumário Mineral Brasileiro, 2008.

DUARTE, L. T., HABERT, A. C., BORGES, C. P.; **Preparation and morphological characterization of polyurethane/polyethersulfone composite membranes,** Desalination, v145, p53-59, 2002.

ESTEVES, A. C., TIMMONS, A. B., TRINDADE, T. **Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos.** Química Nova. v. 27, n° 5, p. 798-806, 2004.

GAIN, O.; ESPUCHE, E.; POLLET, E. O.; ALEXANDRE, M.O ; DUBOIS.O. **Gas barrier properties of poly (ϵ -caprolactone)/ clay nanocomposites: influence of the morphology and polymer/clay interactions.** Journal Polymer Science. Part B: Polymer Physics. v. 43-2, p. 205-2140, 2005.

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

GUAN, R., DAI, H., LI, C., LIU, J, XU, J. **Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes,** Journal of Membrane Science, v.277, p.148–156, 2006.

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

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de separação por membranas.** Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1997. Apostila.

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

HASHEMIFARD, S.A., ISMAIL, A.F, MATSUURA, T., **Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO₂ removal,** *Chemical Engineering Journal*, v.170, p.316–325, 2011.

HUSAIN, S.; KOROS, W. J. **Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation,** *Journal of Membrane Science*, v.288, p.195–207, 2007.

ITURBE EK, J. **Nanocompósitos de Mezclas de Almidón com Hule Natural,** 2007. 102f. Dissertação de mestrado, Instituto Politécnico Nacional, Altamira, Tamaulipas, México.

JULIANO, L. N. **Preparação, Caracterização e Utilização de Membranas Poliméricas no Reuso de Água da Indústria Têxtil.** 2004. 155f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina.

KATO, M.; USUKI, A.; OKADA, A. **Shynthesis of Polypropylene Oligomer-Clay Intercalation Compounds.** *Journal of Applied Polymer Science*. v.66, p.1781-85, 1997.

KAWASUMI, M.; HASEGAWA, N.; KATO, N. M.; OKADA, A. **Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids.** *Macromolecules*. v. 30, p. 6333-38, 1997.

KHAYET, M., FENG, C.Y., MATSUURA, T. **Morphological study of fluorinated asymmetric polyetherimide ultrafiltration membranes by surface modifying macromolecules,** *Journal of Membrane Science* v.213, p 159–180, 2003.

KHAYET, M., PAYO M.C. G., **X-Ray diffraction study of polyethersulfone polymer, flat-sheet and hollow fibers prepared from the same under different gas-gaps,** *Desalination*, v.245, p.494–500, 2009.

KLAYSOM, C.; LADEWIG, B. P.; LU, G. Q. M.; WANG, L. **Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone for cation-exchange membranes,** *Journal of Membrane Science*, v. 368, p.48–53, 2011.

KOHAN, I. M. **Nylon Plastics.** Ed., Wiley, New York, 1973, p 683.

Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom), Universidade Federal de Minas Gerais; disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/nanocomposito.htm>>. Acesso em 03/08/2009 às 02:24.

LAROCCA, N. M. **Efeito da antiplastificação na mobilidade molecular e nas propriedades de sorção e transporte de gases em poliéterimida (PEI)**, 1999. 134f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases**. 2011. 136f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de membranas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com argila**. 2008. 128f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

LI, Y., CAO, C., CHUNG, T.S., PRAMODA, K. P. **Fabrication of dual-layer polyethersulfone (PES) hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer for gas separation**, Journal of Membrane Science, v.245, p. 53–60, 2004.

LINS, A. M. D. L.; BRITO, G. F.; PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. **Rheological Behavior of Polyamide 6 Nanocomposites Containing Bentonite Clay**, The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, Salvador-BA, may, 2007.

LOW, H.; LIU T.; LOH, W. **Moisture sorption and permeation in polyamide 6/clay nanocomposite films**, Polym. Int., v.53, p. 1973-81. 2004.

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 Julho de 2007.

MEDEIROS, V. N. **Obtenção de argila organofílica para preparação de nanocompósitos de poliamida 6.6 para aplicações em membranas para separação de água-óleo**. 2009. 84f. Monografia. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. **Synthesis and barrier properties of poly (ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites**. Journal Polymer Science., Part A: Polymer Chemistry. v.33, p.1047-57, 1995.

MITSUI CHEMICALS, Inc, **Polyethersulfone (PES)**, Technical Literature. Acesso dia 30 de janeiro de 2012, às 14:48.

MORELLI, F. C. **Nanocompósitos de PP/PP-g-AM/argila organofílica: procesamento, propriedades mecânicas, termo-mecânicas e de permeação de gás**. 2009. 120f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

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

OSISIK, R.; YANG, K. **Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites**. *Polymer*. v.47, p.2849-55, 2006.

OSMAN M A; ATALLAH A, **High-density polyethylene micro- and nanocomposites: effect of particle shape, size and surface treatment on polymer crystallinity and gas permeability**, *Macromol. Rapid Commun.*, v. 25 p. 1540-44. 2004

PARK, Y. I., LEE, K. H.; **The permeation of CO₂ and N₂ gases through asymmetric polyetherimide membrane**. *Energy Convers Mgmt*, Vol. 36, No. 6-9, pp. 423-426, 1995.

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

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

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

PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W., **Polymer-Clay Nanocomposites**. Toronto. John Wiley & Sons, 2000.349p.

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

ROBESON, L. M., SMITH, C. D., LANGSAM, M.; **A group contribution approach to predict permeability and permselectivity of aromatic polymers**. *Journal of Membrane Science*, 132, 33-54, 1997.

SHIEH, J-J. Chung, T.-S.; WANG, R.; SRINIVASAN, M.P., PAUL, D. R.; **Gas separation performance of poly(4-vinylpyridine)/polyetherimide composite hollow fibers**, *Journal of Membrane Science*, v.182, p.111-123, 2001.

SIMONS, K.; NIJMEIJER, K.; SALA, J. G.; WERF, H. V. D.; BENES, N. E.; DINGEMANS, T. J.; WESSLING, M. **CO₂ sorption and transport behavior of ODP- based polyetherimide polymer films**, *Polymer*, v.51, p. 3907-3917, 2010.

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

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

SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol 1 e Vol 3, São Paulo, 1989.

TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. **Photo-Oxidation of Polymeric-organic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations.** *Polymer Degradation and Stability.* v. 74, p. 33-37, 2001.

UTRACKI, L. A, **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites.** United Kingdom, Rapra Technology Limited, 2004.

VALADARES, Leonardo F.; **Nanocompósitos de borracha natural e argila: preparação a partir de látex**, UNICAMP, São Paulo, 2005

VAN AMERONGEN, G.J., **Influence of Structure of Elastomers on their Permeability to Gases**, *J. Appl. Polym. Sci.* 5, 307 (1950).

WANG, D., LI, K., TEO, WK; **Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems.** *Journal of Membrane Science*, v.115, p. 85-108,1996.

WANG, D., LI, K., TEO, WK. **Preparation and characterization of polyetherimide asymmetric hollow fiber membranes for gas separation;** *Journal of Membrane Science*, Volume 138, p. 193-201, 1998.

WANG, D., LI, K., TEO, WK, **Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive**, *Journal of Membrane Science*, v.176, p.147–158, 2000

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

WANG, X. L.; QIAN, H. J.; CHEN, L. J.; LU, Z. Y; LI, Z. S., **Journal of Membrane Science.** v. 311, p. 251, 2008.

ZHAO C., LI J., CHEN J., QI R., LUAN Z. **Separation of Sulfur/Gasoline Mixture with Polydimethylsiloxane/ Polyetherimide Composite Membranes by Pervaporation**, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.17, p.707-710, 2009.

ZHANG, L., HE, G., ZHAO, W., NIE, F., LI, X., TAN, M., **Studies on the coating layer in a PTFPMS/PEI composite membrane for gaseous separation**, Journal of Membrane Science, v.371, p.141–147, 2011

ANEXO 1

Ficha técnica da Poli(éter imida)

GE Plastics ULTEM* 1000 Resin Polyether Imide		
		
Wednesday, March 07, 2007		
ULTEM* 1000 Resin		Unit System: <input type="text" value="English"/>
GE Plastics - Polyether Imide		Legend Open
Actions   		
General Information		
Product Description		
Transparent, standard flow Polyetherimide (Tg 217C), ECO Conforming, UL94 V0 and 5VA listing, US FDA and EU Food Contact compliant, NSF 51 listing, ISO 10993 compliant in natural color.		
General		
Material Status	. Commercial: Active	
Availability	. North America	
Test Standards Available	. ASTM	
Features	. Food Contact Acceptable	
Agency Ratings	. EU Eco . EU Food Contact, Unspecified Rating . FDA Food Contact, Unspecified Rating . ISO 10993 . NSF 51	
Automotive Specifications	. FORD WSK-M4D716-A . GM GMP.PEI.001	
Appearance	. Transparent	
Forms	. Pellets	
Processing Method	. Extrusion Blow Molding . Injection Molding	
Multi-Point Data	. Coefficient of Thermal Expansion vs. Temperature (ASTM E831) . Compressive Stress vs. Strain (ASTM D695) . Elastic Modulus vs Temperature (ASTM D4065) . Flexural DMA (ASTM D4065) . Instrumented Impact (Energy) (ASTM D3763) . Instrumented Impact (Load) (ASTM D3763) . Pressure-Volume-Temperature (PVT - Zoller Method) . Shear DMA (ASTM D4065) . Specific Heat vs. Temperature (ASTM D3417) . Tensile Creep (ASTM D2990) . Tensile Fatigue . Tensile Stress vs. Strain (ASTM D638) . Thermal Conductivity vs. Temperature (ASTM E1530) . Viscosity vs. Shear Rate (ASTM D3835)	
ASTM and ISO Properties ¹		
Physical	Nominal Value Unit	Test Method
Density -Specific Gravity	1.27 sp gr 23/23°C	ASTM D792
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (337°C/6.6 kg)	9.0 g/10 min	ASTM D1238
Mold Shrink, Linear-Flow (0.126 in)	0.0050 to 0.0070 in/in	ASTM D955
Water Absorption @ 24 hrs	0.25 %	ASTM D570
http://catalog.ides.com/datasheet.aspx?I=60955&E=4195 (1 of 4) [07/03/07 09:41:34]		

GE Plastics ULTEM® 1000 Resin Polyether Imide

Water Absorption @ Equil (73 °F)	1.3 %	ASTM D570
Mechanical	Nominal Value Unit	Test Method
Tensile Modulus ²	520000 psi	ASTM D638
Tensile Strength @ Yield ³	16000 psi	ASTM D638
Tensile Elongation @ Yld ³	7.0 %	ASTM D638
Tensile Elongation @ Brk ³	60 %	ASTM D638
Flexural Modulus (3.94 in Span) ⁴	510000 psi	ASTM D790
Flexural Strength @ Yield (3.94 in Span) ⁴	24000 psi	ASTM D790
Poisson's Ratio	0.36	ASTM E132
Taber Abrasion Resistance (1000 Cycles) ⁵	10.0 mg	ASTM D1044
Impact	Nominal Value Unit	Test Method
Notched Izod Impact (73 °F)	1.00 ft-lb/in	ASTM D256
Unnotched Izod Impact (73 °F)	25.0 ft-lb/in	ASTM D256
Reverse Notch Izod Impact (0.126 in)	25 ft-lb/in	ASTM D256
Gardner Impact (73 °F)	324 in-lb	ASTM D3029
Hardness	Nominal Value Unit	Test Method
Rockwell Hardness (M-Scale)	109	ASTM D785
Thermal	Nominal Value Unit	Test Method
DTUL @66psi - Unannealed (0.252 in)	410 °F	ASTM D648
DTUL @264psi - Unannealed (0.252 in)	394 °F	ASTM D648
Vicat Softening Point (Rate B, Loading 2 (50 N))	426 °F	ASTM D1525
CLTE, Flow (TMA) (-4 to 302°F (-20 to 150°C))	0.000031 in/in/°F	ASTM E831
CLTE, Transverse (TMA) (-4 to 302°F (-20 to 150°C))	0.000030 in/in/°F	ASTM E831
Thermal Conductivity	1.5 Btu-in/hr/ft ² /°F	ASTM C177
Electrical	Nominal Value Unit	Test Method
Volume Resistivity	1.0E+17 ohm-cm	ASTM D257
Dielectric Strength		ASTM D149
(0.0630 in, in Air)	831 V/mil	
(0.0630 in, in Oil)	710 V/mil	
(0.126 in, in Oil)	500 V/mil	
Dielectric Constant		ASTM D150
(100 Hz)	3.150	
(1000 Hz)	3.150	
Dissipation Factor		ASTM D150
(100 Hz)	0.0015	
(1000 Hz)	0.0012	
(2E+9 Hz)	0.0025	
Arc Resistance (PLC) (Tungsten Electrode)	PLC 5	ASTM D495
Flammability	Nominal Value Unit	Test Method
Limiting Oxygen Index	47 %	ASTM D2863
UL 746	Nominal Value Unit	Test Method
RTI Str	338 °F	UL 746
RTI Imp	338 °F	UL 746
RTI Elec	338 °F	UL 746

GE Plastics ULTEM® 1000 Resin Polyether Imide

Comparative Tracking Index (CTI) (PLC)	PLC 4	UL 746
High Voltage Arc Tracking Rate (HVTR) (PLC)	PLC 2	UL 746
Hot-wire Ignition (HWI) (PLC)	PLC 1	UL 746
High Amp Arc Ignition (HAI) (PLC)	PLC 3	UL 746

Additional Properties

The value listed as Poisson Ratio, ASTM E132, was tested in accordance with ASTM D638.
 The value listed as Unnotched Izod Impact, ASTM D256, was tested in accordance with ASTM D4812.
 CSA File No. (See File for Complete Listing): LS88480
 NBS Smoke Density, ASTM E862, Flaming, Ds 4 min: 0.7

Processing Information

Injection	Nominal Value	Unit
Drying Temperature	300	°F
Drying Time	4.0 to 6.0	hr
Drying Time, Maximum	24	hr
Suggested Max Moisture	0.020	%
Suggested Shot Size	40 to 60	%
Rear Temperature	630 to 750	°F
Middle Temperature	640 to 750	°F
Front Temperature	650 to 750	°F
Nozzle Temperature	650 to 750	°F
Processing (Melt) Temp	660 to 750	°F
Mold Temperature	275 to 325	°F
Back Pressure	50.0 to 100.0	psi
Screw Speed	40 to 70	rpm
Vent Depth	0.0010 to 0.0030	in
Extrusion	Nominal Value	Unit
Drying Temperature	280 to 300	°F
Drying Time	4.0 to 6.0	hr
Suggested Max Moisture	0.0100 to 0.020	%
Cylinder Zone 1 Temp.	615 to 660	°F
Cylinder Zone 2 Temp.	625 to 675	°F
Cylinder Zone 3 Temp.	625 to 675	°F
Cylinder Zone 4 Temp.	625 to 675	°F
Adapter Temperature	625 to 675	°F
Die Temperature	620 to 675	°F

Extrusion Notes

Extrusion Blow Molding Parameters:
 -Drying Time (Cumulative): 24 hrs
 -Head - Zone 6 - Top Temperature: 329 to 357°C
 -Head - Zone 7 - Bottom Temperature: 329 to 357°C
 -Melt Temperature (Parison): 321 to 357°C
 -Mold Temperature: 66 to 177°C
 -Screw Speed: 10 to 70 rpm

Notes

¹ Typical properties: these are not to be construed as specifications.

<http://catalog.ides.com/datasheet.aspx?I=60955&E=4195> (3 of 4) [07/03/07 09:41:34]

GE Plastics ULTEM® 1000 Resin Polyether Imide

2 0.20 in/min

3 Type I, 0.20 in/min

4 0.10 in/min

5 1000 gm, CS-17 Wheel



Powered by Copyright ©, 2007 [IDES - The Plastics Web®](http://www.ides.com)

The information presented on this data sheet was acquired by IDES from various sources, including the producer of the material and recognized testing agencies. In some cases, material updates have been integrated directly into the IDES Plastics Database by the material producer utilizing the Data Maintenance Tool. IDES makes substantial efforts to assure the accuracy of this data. However, IDES assumes no responsibility for the data values and urges that upon final material selection, data points are validated with the manufacturer.

Ficha técnica da Poli(éter sulfona)

Technical Data

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS
More Products with More Performance™

Veradel® 3000P

polyethersulfone

Veradel 3000P, 3100P, 3200P, 3400P and 3600P are polyethersulfone (PESU) powders for dissolving or dispersing into solutions. They can also be ground to smaller particle size or blended with other solid particles. The grades differ by their molecular weights, with 3000P the highest and 3600P the lowest. There is a direct correlation between molecular weight and solution viscosity.

PESU offers excellent toughness and outstanding hydrolytic resistance. It resists attack from steam, boiling water, and

mineral acids. Cast films or coatings of PESU are transparent and have additional desirable properties including long term thermal stability, excellent metal adhesion and formability and inherent flame resistance.

Typical applications include high-temperature coating formulations, membranes, advanced high-temperature composites, and specialty adhesives.

This grade was formerly marketed as Gafone™ PESU

General

Material Status	• Commercial: Active		
Availability	• Africa & Middle East • Asia Pacific	• Europe • North America	• South America
Features	• Acid Resistant • Flame Retardant • Food Contact Acceptable • Good Adhesion • Good Chemical Resistance	• Good Creep Resistance • Good Dimensional Stability • Good Thermal Stability • Good Toughness • High Heat Resistance	• High Molecular Weight • High Tensile Strength • Hydrolysis Resistant • Low Flow • Medium Rigidity
Uses	• Membranes		
Agency Ratings	• NSF 61 ¹		
RoHS Compliance	• Contact Manufacturer		
Appearance	• Transparent - Slight Yellow		
Forms	• Granules	• Powder	
Processing Method	• Cast Film • Coating	• Solution Processing • Spraying	

Physical	Typical Value	Unit	Test Method
Specific Gravity	1.37	g/cm ³	ASTM D792
Water Absorption (24 hr)	0.60	%	ASTM D670
Solution Viscosity ²	1450	mPa·s	Internal Method
Residual Solvent	0.50	%	Internal Method
Thermal	Typical Value	Unit	Test Method
Glass Transition Temperature	220	°C	ASTM E1356
CLTE - Flow	0.000049	cm/cm/°C	ASTM D696

Notes

Typical properties: these are not to be construed as specifications.

¹ Tested at 82 °C (180 °F) (Commercial Hot). Only products bearing the NSF Mark are Certified.

² 2.6% in dimethylacetamide at 40°C

Technical Data

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS
More Products with More Performance™

www.SolvaySpecialtyPolymers.com

Contact Solvay Specialty Polymers

Europe, Middle East and Africa: SpecialtyPolymers.EMEA@solvay.com

Americas: SpecialtyPolymers.Americas@solvay.com

Asia and Australia: SpecialtyPolymers.Asia@solvay.com

For assistance with an emergency involving this product, such as spill, leak, fire or explosion, call day or night:

Emergency Health Information

USA +1.800.821.4590

International +1.770.772.8577

Emergency Spill Information

USA +1.800.424.9800

+1.703.527.9887 (CHEMTREC)

Europe +44.208.782.8322 (CARECHEM)

China +86.10.5100.8039

All other Asian countries +65.633.44.177

For additional product information, technical assistance and Material Safety Data Sheets (MSDS), call:

USA + 1.800.821.4557 / +1.770.772.8760

Europe +49.211.5185.9000

Japan +81.3.5425.4300

China & Southeast Asia +86.21.5080.5080

Material Safety Data Sheets (MSDS) for products of Solvay Specialty Polymers are available upon request from your sales representative or by emailing us at specialtypolymers@solvay.com. Always consult the appropriate MSDS before using any of our products.

Solvay Specialty Polymers is comprised of the activities of the Solvay Adhesives Polymers, Solvay Solids and Solvay Plastics companies along with the Inco® and DuPont® PVC products lines. To our actual knowledge, the information contained herein is accurate as of the date of this document, however, the companies that comprise Solvay Specialty Polymers and none of their affiliates make any warranty, express or implied, or accept any liability in connection with this information or its use. Only products designed as part of the Solvay® family of trademarks may be considered as candidates for implantable medical devices. Solvay Specialty Polymers does not allow or support the use of any other products in any implant applications. This information is for use by technically skilled persons at their own discretion and risk and does not relate to the use of this product in combination with any other substance or any other process. This is not a license under any patent or other proprietary right. The user alone must finally determine suitability of any information or material for any contemplated use in compliance with applicable law, the manner of use and whether any patents are infringed. This information gives typical properties only and is not to be used for specification purposes. All companies comprising Solvay Specialty Polymers reserve the right to make additions, deletions or modifications to the information at any time without prior notification.

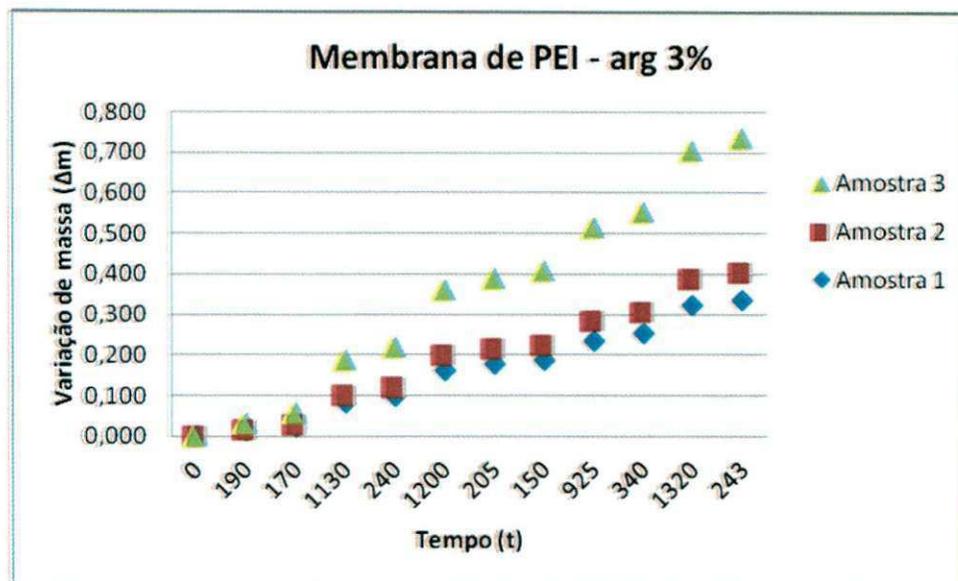
All trademarks and registered trademarks are property of the companies that comprise Solvay Specialty Polymers or their respective owners. © 2012 Solvay Specialty Polymers. All rights reserved.



a Passion for Progress™

APÊNDICE A

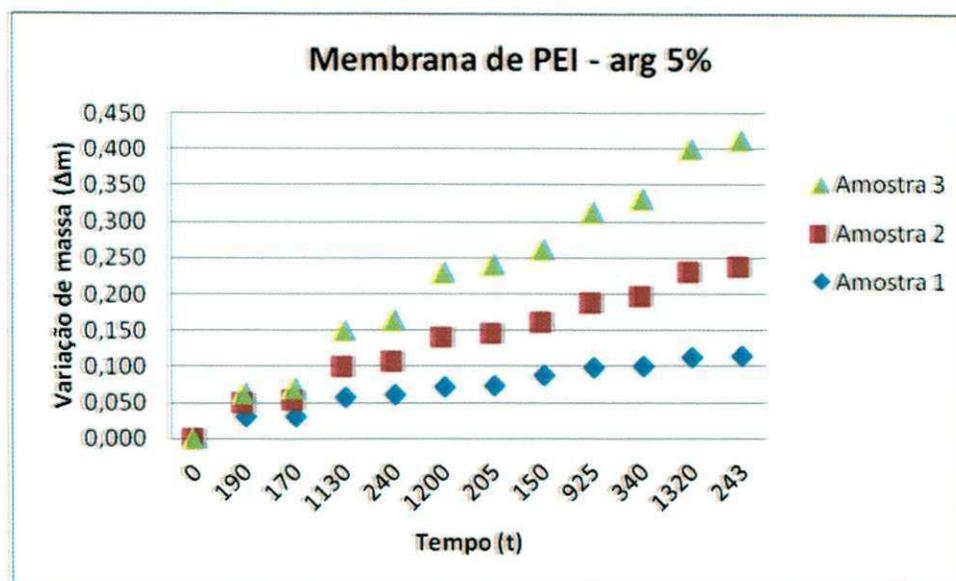
Variação da massa(g) em função do tempo (min) para as membranas de PEI - arg 3%, denominadas de amostras 1, 2 e 3



Dados obtidos durante o ensaio de permeação a vapor d'água para a membrana de PEI - arg 3%.

Amostra	Espessura (cm)	Área (m ²)	$\Delta m/\Delta t$ (g/min)	WVT (g/(dia*m ²))	Permeação - P (g/(Pa*s*m))	Permeação - P (barrer)
PEI /Arg (3%)	0,17	770,10	$5,50 \times 10^{-5}$	102,50	$8,75 \times 10^{-9}$	$8,64 \times 10^{-2}$
	0,24	786,42	$5,40 \times 10^{-5}$	98,23	$1,14 \times 10^{-8}$	$1,13 \times 10^{-1}$
Média				73,99	$7,16 \times 10^{-9}$	$9,97 \times 10^{-2} \pm 1,88 \times 10^{-2}$

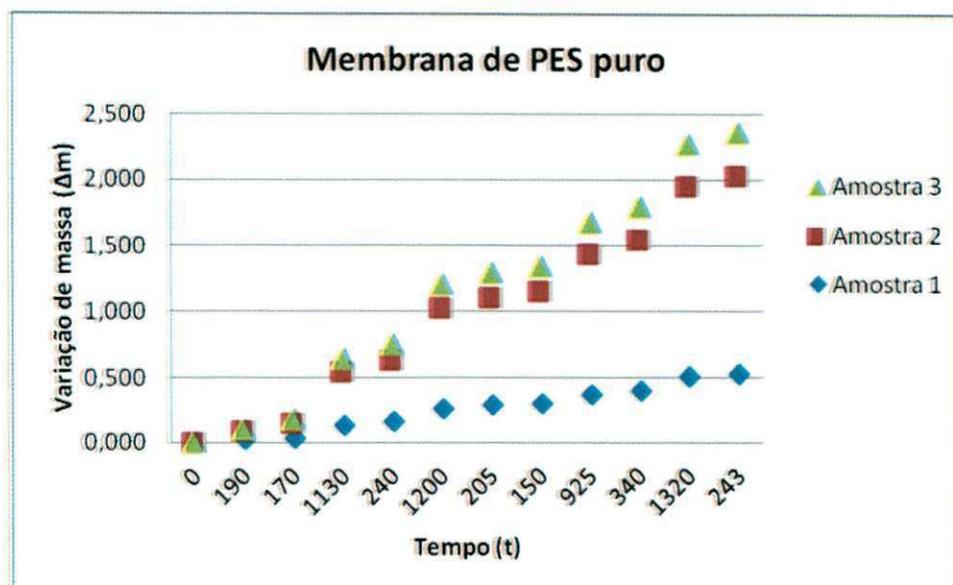
Varição da massa(g) em função do tempo (min) para as membranas de PEI - arg 5%, denominadas de amostras 1, 2 e 3



Dados obtidos durante o ensaio de permeação a vapor d'água para a membrana de PEI - arg 5%.

Amostra	Espessura (cm)	Área (m ²)	$\Delta m/\Delta t$ (g/min)	WVT (g/(dia*m ²))	Permeação - P (g/(Pa*s*m))	Permeação - P (barrer)
PEI /Arg (5%)	0,18	779,97	$2,11 \times 10^{-5}$	38,92	$3,41 \times 10^{-9}$	$3,37 \times 10^{-2}$
	0,09	782,28	$2,06 \times 10^{-5}$	37,90	$1,77 \times 10^{-9}$	$1,74 \times 10^{-2}$
	0,11	782,45	$2,90 \times 10^{-5}$	53,33	$3,02 \times 10^{-9}$	$2,98 \times 10^{-2}$
Média				43,38	$2,73 \times 10^{-9}$	$2,70 \times 10^{-2} \pm 0,85 \times 10^{-2}$

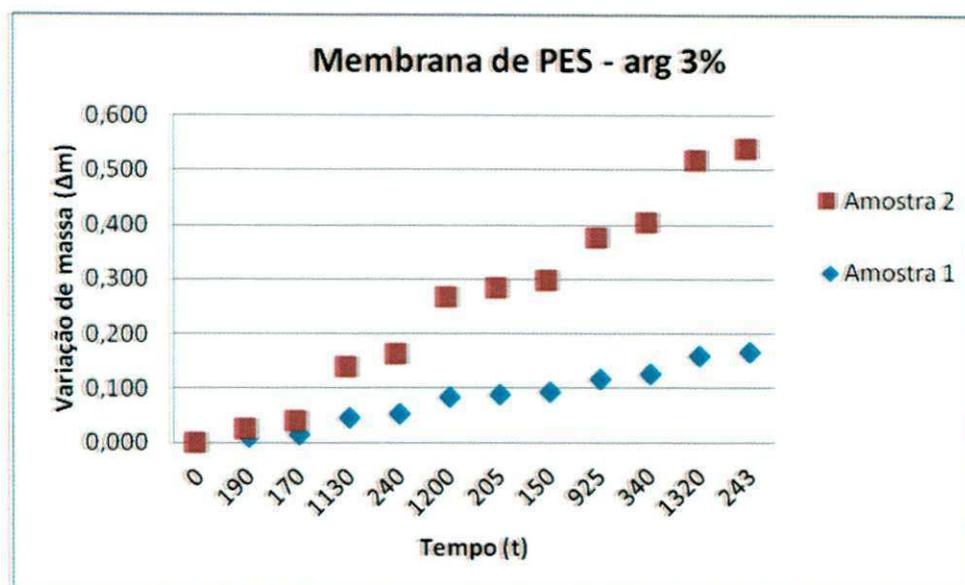
Varição da massa(g) em função do tempo (min) para as membranas de PES puro, denominadas de amostras 1, 2 e 3



Dados obtidos durante o ensaio de permeação a vapor d'água para a membrana de PES puro.

Amostra	Espessura (cm)	Área (m ²)	$\Delta m/\Delta t$ (g/min)	WVT (g/(dia*m ²))	Permeação - P (g/(Pa*s*m))	Permeação - P (barrer)
PES	0,28	790,73	$8,85 \times 10^{-5}$	161,21	$2,23 \times 10^{-8}$	$2,20 \times 10^{-1}$
puro	0,15	790,73	$6,02 \times 10^{-5}$	109,91	$8,02 \times 10^{-9}$	$7,92 \times 10^{-2}$
Média				240,96	$3,03 \times 10^{-8}$	$14,96 \times 10^{-2} \pm 0,99 \times 10^{-1}$

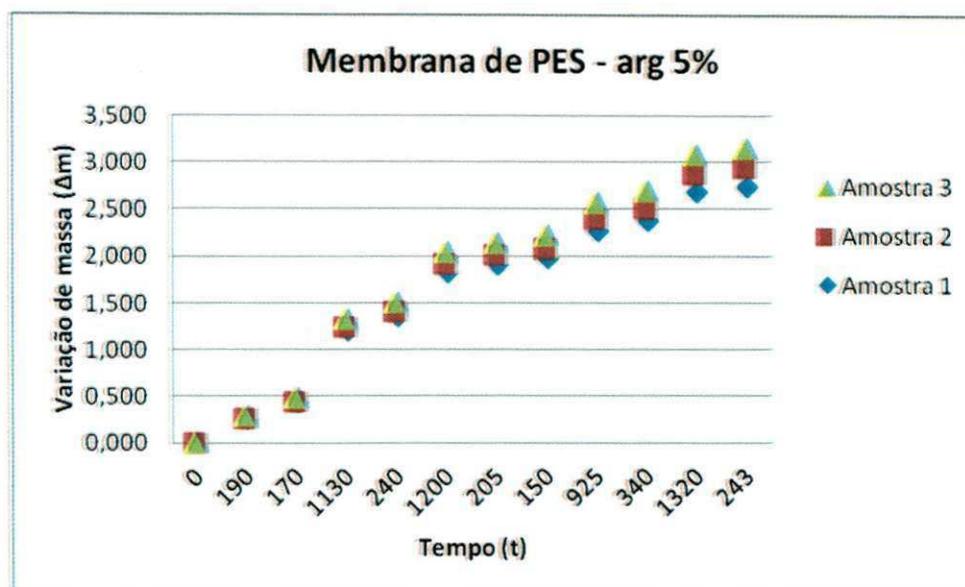
Variação da massa(g) em função do tempo (min) para as membranas de PES - arg 3%, denominadas de amostras 1, 2 e 3



Dados obtidos durante o ensaio de permeação a vapor d'água para a membrana de PEI - arg 3%.

Amostra	Espessura (cm)	Área (m ²)	Δm/Δt (g/min)	WVT (g/(dia*m ²))	Permeação - P (g/(Pa*s*m))	Permeação - P (barrer)
PES /Arg (3%)	0,19	793,89	$2,75 \times 10^{-5}$	49,80	$4,78 \times 10^{-9}$	$4,71 \times 10^{-2}$
	0,30	796,56	$6,23 \times 10^{-5}$	112,67	$1,64 \times 10^{-8}$	$1,62 \times 10^{-1}$
Média				81,24	$1,06 \times 10^{-8}$	$10,47 \times 10^{-2} \pm 0,08$

Variação da massa(g) em função do tempo (min) para as membranas de PES - arg 5%, denominadas de amostras 1, 2 e 3



Dados obtidos durante o ensaio de permeação a vapor d'água para a membrana de PES - arg 5%.

Amostra	Espessura (cm)	Área (m ²)	$\Delta m/\Delta t$ (g/min)	WVT (g/(dia*m ²))	Permeação - P (g/(Pa*s*m))	Permeação - P (barrer)
PES /Arg (5%)	0,18	800,23	$3,36 \times 10^{-5}$	60,43	$5,29 \times 10^{-9}$	$5,22 \times 10^{-2}$
	0,25	777,33	$3,82 \times 10^{-5}$	53,33	$8,77 \times 10^{-9}$	$8,65 \times 10^{-2}$
Média				56,88	$7,03 \times 10^{-9}$	$6,9 \times 10^{-2} \pm 2,42 \times 10^{-2}$