



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JULIANA ISA PEREIRA ALVES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS
DE POLIAMIDA 6 E ARGILA A PARTIR DE SOLVENTE AQUOSO**

Natal-RN
Abril 2021

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 E ARGILA A PARTIR DE SOLVENTE AQUOSO

JULIANA ISA PEREIRA ALVES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Amanda Melissa Damião
Leite

Coorientador: Prof. Dr. Marciano Furukava

Natal-RN

Abril 2021

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Alves, Juliana Isa Pereira.

Obtenção e caracterização de membranas de nanocompósitos de poliamida 6 e argila a partir de solvente aquoso / Juliana Isa Pereira Alves. - 2021.

69f.: il.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Graduação em Engenharia de Materiais, Natal, 2021.

Orientadora: Dra. Amanda Melissa Damião Leite.

Coorientador: Dr. Marciano Furukava.

1. Poliamida 6 - Monografia. 2. Nanocompósito - Monografia.
3. Ácido fórmico 85% - Monografia. 4. Inversão de fases -
Monografia. I. Leite, Amanda Melissa Damião. II. Furukava,
Marciano. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.1

Trabalho de Conclusão de Curso sob o título Obtenção e Caracterização de Membranas de Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila a Partir de Solvente Aquoso, apresentado por Juliana Isa Pereira Alves, para conclusão do curso de Engenharia de Materiais, sendo aprovada por todos os membros da banca examinadora abaixo especificada.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Amanda Melissa Damião Leite
(Orientador)
Escola de Ciência e Tecnologia
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marciano Furukava
(Co-Orientador)
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof^a. Dr^a. Kaline Melo do Souto Viana
(Avaliador)
Escola de Ciência e Tecnologia
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Pesquisador Dr. Renê Anísio da Paz
(Avaliador)
Universidade Federal de Campina Grande

NATAL/RN

Abril 2021

Dedico este trabalho a minha avó Ivanise (*in memoriam*) que foi a minha maior incentivadora e apoiadora. Que enxergou em mim um potencial que eu muitas vezes descreditei. Você foi luz na minha vida! E a finalização deste ciclo é mérito seu também.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me presentear com o dom da vida, sabedoria e saúde para superar as dificuldades e chegar até aqui. Peço que Ele continue sendo o meu guia e a minha luz e que me dê ânimo para enfrentar os novos desafios que virão.

A minha orientadora, a Prof^a. Dr^a. Amanda Leite, que sempre me ajudou durante todo o meu percurso acadêmico, que além de me orientar, foi uma amiga e a quem eu tenho guardada no meu coração com muito carinho. Obrigada pela paciência, por sempre me ajudar a buscar uma solução e por conseguir me entender (o que não é nada fácil). Você é mil!

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Marciano Furukava, que aceitou embarcar comigo neste trabalho. Muito obrigada por toda a paciência e pela orientação. O senhor é um querido e não tenho como agradecer por tudo.

A Prof^a Dr^a. Kaline (que junto com Amanda formam a melhor dupla dinâmica da UFRN) por ter aceitado o convite de avaliar o TCC e por toda a colaboração durante a graduação, apoio na monitoria e pelo auxílio nos momentos que precisei.

A minha família que sempre foi o meu alicerce, que acreditou e confiou em mim, sem nunca exigir ou julgar. Sem vocês nada seria! Um agradecimento especial a minha mãe, Joseane, por todo seu amor e confiança. Digo e repito: se eu for um terço da mulher que a senhora é, sei que serei uma boa pessoa, forte e batalhadora.

Ao meu amado esposo, Jádilon, que é a pessoa mais paciente do mundo! Foi a minha força e motivação. Que me ajudou e ajuda em todos os momentos, aguenta as minhas crises de: não vou conseguir e me mostra todos os dias que eu posso ir além do que acredito. Deus me presenteou com você!

As minhas amigas Aline, Mariana e Neide, que sempre estiveram comigo durante todo o meu percurso e me impulsionaram. Vocês foram muito importantes: Aline com a sua paz e dedicação, Mariana com a sua alegria e apoio e Neide com a sua força e incentivo. Muito obrigada por tudo, meninas!

Aos meus amigos, que conheci dentro da UFRN e que quero levar para vida, obrigada por todo apoio e fortaleza. Vocês tornaram os meus anos de faculdade incríveis.

Aos meus queridos professores, pelos inúmeros aprendizados e pela paciência! Ao pessoal do LAMMEN, da ECT, por toda a ajuda, em especial a Marcos

por sempre ter sido solícito e por toda colaboração. Agradeço também a Rodolfo e René, da UFCG, pela ajuda e presteza nos momentos necessários. Especialmente, agradeço a Renê por ter aceitado o convite de participar da banca.

E a todas as pessoas que direta e indiretamente me ajudaram na conclusão deste trabalho e na finalização deste ciclo.

RESUMO

O número de pesquisas na área de membranas vem aumentando constantemente por ser um material que exerce um importante papel na área de separação. As membranas podem ser divididas em dois grandes grupos: as densas e porosas e, de acordo com as suas características morfológicas, elas ainda podem ser divididas em anisotrópicas ou isotrópicas. Como objeto de estudo desta pesquisa, foram analisadas as membranas sintéticas de poliamida 6 (PA6) e de nanocompósito de PA6 com diferentes teores de argila nacional (1%, 3% e 5%), obtidas através do método de inversão de fases por precipitação de solvente. O solvente usado foi o ácido fórmico 85%, que possui um maior teor de água em sua composição. As amostras foram caracterizadas a partir das análises de Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Permeação a Vapor. Através do método de DRX, foi possível observar o pico característico do material, referente a poliamida 6, que é considerado um polímero semicristalino. Observou-se também que algumas amostras apresentaram uma estrutura esfoliada ou parcialmente esfoliada. Com os dados do MEV, pôde-se analisar como estava a distribuição dos poros e o impacto que a concentração de argila teve na morfologia da membrana. Por meio dos dados do FTIR, foi possível detectar a presença de argila e analisar se ela modificou a banda característica do polímero. Por último, com o ensaio de permeação a vapor, observou-se que a presença da argila foi favorável para o aumento da permeabilidade. Sendo assim, através das análises realizadas, foi possível identificar a composição que teve um melhor desempenho.

Palavras-chave: Poliamida 6, nanocompósito, ácido fórmico 85%, inversão de fases.

ABSTRACT

The number of research on membranes has been constantly increasing as it is a material that plays an important role in the separation area. Membranes are divided into two large groups: dense and porous and, according to their morphological characteristics, they can also be divided into anisotropic or isotropic. As the object of study of this research, the synthetic membranes of polyamide 6 (PA6) and PA6 nanocomposite with different contents of natural clay (1%, 3%, and 5%) were analyzed, which were obtained through the phase inversion method by solvent precipitation. The solvent used was formic acid 85%, which has a higher water content in its composition. The samples were characterized using Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), X-Ray Diffraction (DRX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Steam Permeation. By the DRX method, it was possible to observe the characteristic peak of the material relating to polyamide 6, which is considered a semi-crystalline polymer. Also, it was observed that some samples showed an exfoliated or partially exfoliated structure. With the SEM data, it was possible to analyze how the pore distribution was and the impact that the clay concentration had on the membrane morphology. Through the FTIR data, it was possible to detect the presence of clay and to analyze whether it modified the polymer's characteristic band. Finally, with the steam permeation test, it was observed that the presence of the clay was favorable for increasing the permeability. As a result, through the analyzes performed, it was possible to identify the composition that had the best performance.

Keywords: Polyamide 6, nanocomposite, formic acid 85%, phase inversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural da ligação do hidrocarboneto Etileno.....	21
Figura 2 - Exemplo de moléculas bifuncional.....	21
Figura 3 - Exemplo de moléculas polifuncional.....	22
Figura 4 - Cadeia a) Linear, b) Ramificada e c) Com ligações cruzadas.....	22
Figura 5 - Estrutura das Poliamidas.....	24
Figura 6 - Estrutura molecular da PA6. Sendo os átomos azuis de nitrogênio; de vermelho os átomos de oxigênio; na cor cinza os átomos de carbono; em branco, os átomos de hidrogênio.....	25
Figura 7 - Esquema de polimerização da Poliamida 6, através da abertura do anel.....	26
Figura 8 - Disposição geométrica das formas a) α , b) γ e c) β	27
Figura 9 - Ilustração do esquema de empilhamento de uma argila do tipo 2:1.....	29
Figura 10 - Esquema da estrutura em camada da Montmorilonita (filossilicatos).....	30
Figura 11 - Esquema de obtenção de nanocompósito através do processo de polimerização “in situ”.	33
Figura 12 - Esquema de obtenção de nanocompósito através do processo de intercalação por solvente.....	34
Figura 13 - Esquema de obtenção de nanocompósito através do processo de intercalação por fusão.....	34
Figura 14 - Esquema de representação dos tipos de nanocompósitos obtidos a partir da mistura de polímero com silicato laminado.....	35
Figura 15 - Esquema de como ocorre o processo de separação através de uma membrana.....	36
Figura 16 - Esquema de representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia da membrana.....	38
Figura 17 - Esquema de obtenção de membrana pela técnica de inversão de fases.....	39
Figura 18 - Esquema de obtenção de membranas.....	43
Figura 19 - Espectro de infravermelho da PA6 Pura.....	44

Figura 20: Espectro de infravermelho das membranas de PA6 pura, PA6 com 1%, 3% e 5% de argila.....	46
Figura 21 - Difratoograma de Raio-x das amostras de PA6, dos nanocompósitos de PA6 com 1%, 3% e 5% de argila e da argila.....	48
Figura 22 - Fotomicrografia obtidas do MEV de: A) seção transversal e B) da superfície de topo da Poliamida 6 pura.....	49
Figura 23 - Fotomicrografia obtidas do MEV de: A) seção transversal e B) da superfície de topo da Poliamida 6 com 1% de argila.....	49
Figura 24 - Fotomicrografia obtidas do MEV de: A) seção transversal e B) da superfície de topo da Poliamida 6 com 3% de argila.....	49
Figura 25 - Fotomicrografia obtidas do MEV de: A) seção transversal e B) da superfície de topo da Poliamida 6 com 5% de argila.....	50
Figura 26 - Gráfico de permeação a vapor d'água para as membranas de poliamida 6 pura e nanocompósitos de poliamida 6 pura com 1%, 3% e 5% de argila.....	52
Figura 27 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 1 da membrana de Poliamida 6 Pura.....	62
Figura 28 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 2 da membrana de Poliamida 6 Pura.....	63
Figura 29 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 3 da membrana de Poliamida 6 Pura.....	63
Figura 30 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 1 da membrana de Poliamida 6 com 1% de argila.....	64
Figura 31 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 2 da membrana de Poliamida 6 com 1% de argila.....	64
Figura 32 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 3 da membrana de Poliamida 6 com 1% de argila.....	65
Figura 33 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 1 da membrana de Poliamida 6 com 3% de argila.....	65
Figura 34 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 2 da membrana de Poliamida 6 com 3% de argila.....	66
Figura 35 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 3 da membrana de Poliamida 6 com 3% de argila.....	66
Figura 36 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 1 da membrana de Poliamida 6 com 5% de argila.....	67

Figura 37 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 2 da membrana de Poliamida 6 com 5% de argila.....	67
Figura 38- Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 3 da membrana de Poliamida 6 com 5% de argila.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura usada para diferenciar as membranas.....	42
Tabela 2 – Bandas de absorção encontradas nas membranas a base de Poliamida.....	45
Tabela 3 – Medidas de espessura da camada porosa da membrana de PA6 pura e de seus nanocompósitos.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

DRX - Difração de Raio-X

FTIR -Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PA6 - Poliamida 6

PSM - Processo de Separação por Membranas

LAMMEN - Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 OBJETIVO GERAL	19
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 POLÍMEROS	20
2.1.1. Poliamida	23
2.1.1.1 Poliamida 6	25
2.2 ARGILAS	28
3.2.1 Argila Bentonita	30
2.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	31
2.3.1 Intercalação por polimerização “in situ”	32
2.3.2 Intercalação por solução	33
2.3.2 Intercalação por fusão	34
2.4 MEMBRANAS	36
2.4.1 Características das Membranas	37
2.4.2 Técnica de Inversão de Fases	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 MATERIAIS	41
3.1.1 Poliamida 6 (PA6)	41
3.1.2 Argila	41
3.1.3 Solvente	41
3.2 MÉTODOS	41
3.2.1 Obtenção de Nanocompósitos	41
3.2.1 Obtenção das Membranas	41
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
3.3.1 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.3.2 Difração de Raio-X (DRX)	43
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.3.4 Permeação a Vapor	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	44
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	46
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	48
4.4 PERMEAÇÃO A VAPOR	51
6 CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS	55

Procedimento para cálculo da transmissão de vapor d'água segundo a norma ASTM E96.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitos trabalhos e pesquisas têm sido realizadas na área de membranas. Isso porque, de acordo com Anadão *et al.* (2009), elas exercem um importante papel no ramo da separação. Sendo assim, as membranas podem ser empregadas em diversas áreas como: tratamento de água e esgoto, nas indústrias do petróleo, química, metalúrgica e alimentícia e ainda podem ser usadas na área de biomateriais. Porém, para atender aos requisitos de um processo, é necessário um tipo adequado de membrana com propriedades aprimoradas.

Nesse contexto, pesquisas sobre diversos materiais para obtenção de membrana vêm sendo estudados. Um desses estudos envolve membranas que possuem uma de suas dimensões em escala nanométrica. Alexandre *et al.* (2008) e Alexandre e Dubois (2000) dizem que as membranas de nanocompósitos de polímero/argila são as que têm recebido maior atenção, tanto na área industrial como na científica devido às suas propriedades mecânicas aprimoradas, ópticas e de barreira.

Ainda de acordo com Anadão *et al.* (2009), nesses compósitos, os polímeros atuam como hóspedes das partículas inorgânicas, que possuem dimensões na ordem da nanoescala e a interação entre esses materiais proporcionam uma maior variação nas propriedades, se comparado com o polímero primitivo.

Contudo, Souza *et al.* (2006) diz que os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com materiais orgânicos. Para se obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as mesmas devem ser transformadas em organofílicas. Barbosa *et al.* (2006) diz que isso pode ser feito através da reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário.

Para isso, a adição de menor teor de argila apresenta implicações significantes, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves. Segundo Barbosa *et al.* (2006) e Geier e Bonten (2013), que um percentual de carga inferior a 10% de argilas organofílicas são ideais para se obter melhoras significativas nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância a chama e resistência a agentes químicos. Assim como, também podem

fornecer materiais de alto desempenho a um menor custo. Isso é devido à elevadíssima razão de aspecto da carga, ou seja, a relação comprimento/diâmetro que é alto e que aumenta a interação da argila com o polímero.

De acordo com Habert (2006), além de novos materiais, também houve a necessidade de desenvolver novos métodos. Além dos métodos de separação clássicos que são: destilação, filtração, centrifugação e entre outros. Em meados da década de 70, surge uma nova classe de métodos de separação denominado de processos de separação por membranas (PSM) e envolve o uso de membranas sintéticas que funcionam como barreiras seletivas e de permeabilidade.

Medeiros (2014) fala que, dentre os processos de obtenção de membranas, o método de inversão de fases é o mais utilizado. Nele, a solução polimérica é espalhada em uma placa como um filme fino ou pode ser extrudado como uma fibra oca. Uma das técnicas que pode ser empregada é a precipitação por evaporação de solvente, em que se utiliza um solvente volátil e a medida que a solução espalhada fica em exposição, o solvente evapora e a concentração de polímero na solução irá aumentar até que ocorra a precipitação.

Medeiros (2014) ainda complementa dizendo que dentre os polímeros sintéticos, os mais utilizados na obtenção das membranas de nanocompósito são: a poliamida, polissulfona, poliacrilonitrila, policarbonato, polieterimida, poli (fluoreto de vinilideno), dentre outros. E segundo Anadão (2010), as membranas preparadas com estes polímeros apresentam melhor resistência química, mecânica e térmica. Além de apresentar uma boa resistência aos compostos clorados, podendo assim ser utilizado com solventes não aquosos.

Dentre esses materiais, a Poliamida é um dos mais utilizados por apresentar propriedades muito boas, tais como: propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga. Vários estudos mostram resultados promissores quanto ao uso da poliamida e de seus nanocompósitos com carga de argila bentonítica. Entre os estudos estão os de: (CHENG, 2000), (ALEXANDRE, 2009), (AGRAWAL *et al.*,2010), (PAZ, 2011), (LEITE, 2011) e (MEDEIROS, 2014).

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo principal a obtenção de membranas poliméricas, de poliamida 6 (PA 6) e poliamida 6 com cargas de argila variando entre 1%, 3% e 5%, a partir da técnica de inversão de fases por precipitação de solvente e utilizando como solvente o ácido fórmico 85%, como um

substituto ao ácido fórmico 99% que tem um alto custo comercial e por isso torna o processo de obtenção de membranas caro. Após a obtenção das membranas, elas foram submetidas a algumas análises, como: Difração de Raio-X (DRX), Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Permeação à Vapor.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de um solvente aquoso nas propriedades das membranas poliméricas formados por nanocompósitos de Poliamida 6 com Argila Montmorilonita.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obter membranas poliméricas a partir da técnica de evaporação de solventes.
2. Avaliar a influência de diferentes percentuais de argila na obtenção e morfologia da membrana.
3. Avaliar a dispersão da argila na matriz polimérica através da técnica de Difração de Raio-X (DRX).
4. Utilizar a técnica de FTIR para avaliar a influência da argila nas bandas características da Poliamida 6.
5. Avaliar a eficiência da membrana através do teste de permeabilidade a água destilada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Nos dias de hoje, os polímeros são uma das classes de materiais mais utilizadas pelo homem, devido a sua versatilidade e baixo custo de produção. Contudo, de acordo com Callister (2002), não é só de agora que esse material é usado pelo homem. Desde a antiguidade os polímeros fazem parte do cotidiano das pessoas, uma vez que estão presentes na natureza e advém das plantas e animais. Como exemplo de polímeros naturais, utilizados pelos homens, tem-se: a lã, o couro, a borracha, o algodão e a seda. Existem também os polímeros naturais que são importantes para os processos biológicos e fisiológicos (levando em consideração que os polímeros estão presentes nas estruturas de DNA presentes no organismo), que são: as proteínas, aminoácidos, enzimas e a celulose.

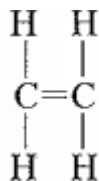
Sendo assim, segundo Canevarolo (2006), os polímeros podem ser definidos como macromoléculas formada por milhares de dezenas de meros (unidades de repetição). A palavra vem do grego e significa: poli (muitos) e meros (unidade de repetição). Colombi (2016) complementa que sua estrutura é baseada em átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, flúor e em outros materiais não metálicos. No qual a sua fórmula molecular pode ser descrita por $[-R - R -]_n$.

Colombi (2016) ainda afirma que foi graças aos avanços, feito pelo homem, alcançados pela descoberta das macromoléculas e pelo desenvolvimento das técnicas de polimerização que permitiram, ao homem, a possibilidade de criar os polímeros sintéticos. A matéria prima para criação do polímero é o monômero, que nada mais é que uma molécula com uma unidade de repetição. Canevarolo (2006) diz ainda que, dependendo do tipo de monômero, do tipo de ligação e do número médio de meros por cadeia, esses materiais podem ser divididos em três tipos: plásticos, borrachas e fibras.

Callister (2002) e Canevarolo (2006) afirmam que a maior parte dos polímeros sintéticos são obtidos industrialmente, através da petroquímica. Logo, eles são formados por hidrocarbonetos que possuem ligações intramoleculares (ligações primárias fortes) do tipo covalente. Nesse caso, cada átomo de carbono possui quatro elétrons que podem participar em ligações covalentes, enquanto cada átomo

de hidrogênio possui apenas um elétron de ligação. Um esquema da ligação feita pelos hidrocarbonetos está apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural da ligação do hidrocarboneto Etileno.



Fonte: Callister (2002).

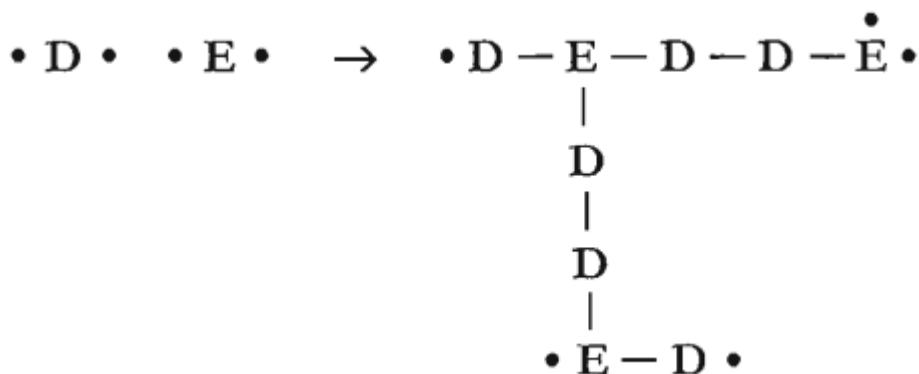
Em comparação com as moléculas dos hidrocarbonetos, as moléculas dos polímeros são gigantescas. Mas para que um hidrocarboneto se torne um polímero é preciso realizar um processo chamado polimerização. Onde uma molécula precisa ter pontos reativos (passíveis de reações). Segundo Canevarolo (2006), para que uma molécula de baixo peso molecular produza polímeros, ela precisa ter no mínimo funcionalidade igual a dois (bifuncionalidade). Mas uma molécula também pode ter polifuncional ($f \geq 3$), nesse caso, essa molécula produz uma rede tridimensional (termorrígida). A bifuncionalidade pode ser obtida quando a molécula possui dupla ligação reativa ou dois radicais funcionais reativos. Abaixo podem ser vistos exemplos.

Figura 2 - Exemplo de molécula bifuncional.



Fonte: Adaptada de Canevarolo (2006).

Figura 3 - Exemplo de molécula polifuncional.



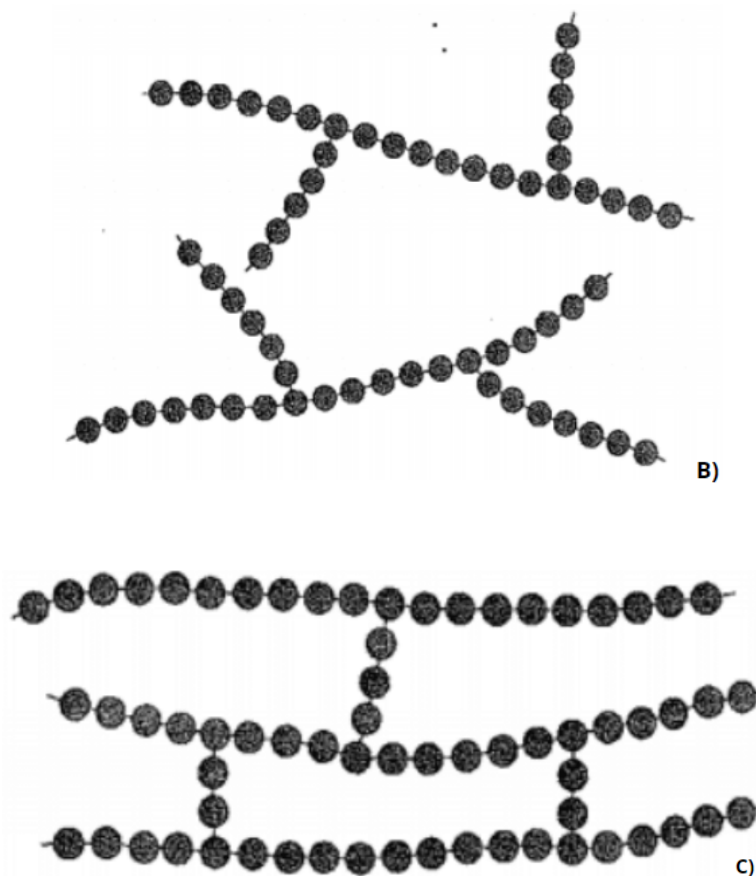
Fonte: Canevarolo (2006).

De acordo com Colombi (2016), um polímero pode ser classificado quanto ao seu tipo de cadeia. Podendo ser: linear, ramificada e com ligações cruzadas. Cadeia linear é aquela que é constituída de uma cadeia principal, é formada pela polimerização de monômeros bifuncionais. Já uma cadeia ramificada, é aquela no qual, a partir da cadeia principal saem ramificações (prolongamentos) que podem ser curtos ou longos que são formados pelo mesmo mero da cadeia principal. Por fim, uma cadeia com ligações cruzadas é aquela cuja cadeias lineares adjacentes estão conectadas umas às outras através de ligações do tipo covalentes, formando o que se chama de ligações cruzadas.

Figura 4 - Cadeia a) Linear, b) Ramificada e c) Com ligações cruzadas.



Figura 4 - Cadeia a) Linear, b) Ramificada e c) Com ligações cruzadas.



Fonte: Callister (2006)

Além disso, os polímeros ainda podem ser classificados quanto à sua estrutura química. Sendo possível duas subdivisões: polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea. Como exemplos de polímeros de cadeias carbônicas têm-se: as poliolefinas (Polietileno: PE), os polímeros de dieno (Polibutadieno - BR), polímeros estirênicos (ABS: acrilonitrila-butadieno-estireno), polímeros clorados (Policloreto de vinila - PVC), entre outros. Já como exemplo de polímeros heterogêneos têm-se as poliamidas, que será tratada no próximo tópico.

2.1.1. Poliamida

Até o final da Primeira Guerra Mundial, as descobertas na área dos polímeros aconteceram meio que por acaso. Apenas em 1920, um cientista alemão chamado Hermann Staudinger sugeriu uma teoria que falava sobre as macromoléculas. Contudo, sua teoria não foi bem aceita inicialmente, levando algumas décadas para ser reconhecida. Em contrapartida, nos Estados Unidos, um químico de nome

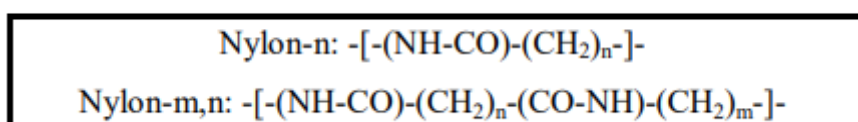
Wallace H. Carothers, que trabalhava na empresa DuPont, protocolou em 1929 as reações de condensação que deram origem aos polímeros poliésteres e poliamidas. A primeira poliamida sintética recebeu o nome de Nylon.

As poliamidas são polímeros termoplásticos de engenharia que possuem o grupo amida (-NH-CO-) na sua estrutura molecular. De acordo com Maia (2012), foi o primeiro polímero semicristalino sintético produzido e por causa de suas propriedades possui a capacidade de substituir alguns metais em componentes e conexões. Também podem ser usadas nas indústrias automobilística, eletrônica, elétrica, de construção e móveis.

Esses polímeros têm como propriedades: serem tenazes em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g), possuem elevada temperatura de fusão (aproximadamente 220 °C) (PAZ,2011). Segundo Medeiros (2014), esse aumento na temperatura de fusão (T_m) ocorre devido a polaridade da carbonila (-C = O), produzindo pontes de hidrogênio entre ela e o hidrogênio do grupo amida (-NH) na cadeia vizinha. Ocasionalmente assim ligações secundárias fortes, o que aumenta as forças intramoleculares, gerando cristalinidade e conseqüentemente aumentando a T_m .

Canevarolo (2006) fala que esse material possui alta resistência mecânica e estabilidade dimensional. Eles possuem alta resistência mecânica devido às ligações do tipo ponte de hidrogênio entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia. Contudo, a presença desse tipo de ligação favorece a permeação da molécula de água entre as cadeias, fazendo com que esse polímero tenha a capacidade de absorver água e tornando-se assim higroscópico. Abaixo é possível ver a estrutura da poliamida.

Figura 5 - Estrutura das Poliamidas.



Fonte: Colombi (2016).

As poliamidas alifáticas são diferenciadas por números de acordo com a quantidade de átomos de carbono que cada monômero possui. Sendo assim,

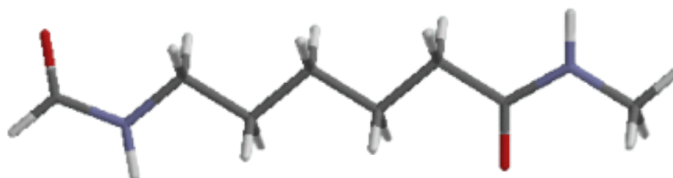
existem vários tipos de poliamidas comerciais: PA6, PA9, PA11, PA12, PA66, PA69, PA610, PA612, etc.

2.1.1.1 Poliamida 6

Dentre os polímeros existentes, a poliamida 6 (PA6) é um dos mais importantes plásticos de engenharia. De acordo com Geier e Boten (2013), ela é amplamente utilizada e isso se deve à notável combinação de propriedades mecânicas, térmicas e químicas e processabilidade. Além disso, eles complementam dizendo que a PA6, por causa dos seus grupos amidos de carbono polares, ainda possui boa resistência química a óleos, combustíveis e gorduras.

A poliamida 6 é um polímero que contém o grupo amida em sua estrutura. Possui seis átomos dispostos ao longo da sua cadeia. Ela pode ser encontrada na natureza na forma de lã ou seda, por exemplo; ou podem ser sintéticas como o nylon e o Kevlar. Sua estrutura molecular pode ser vista na Figura abaixo.

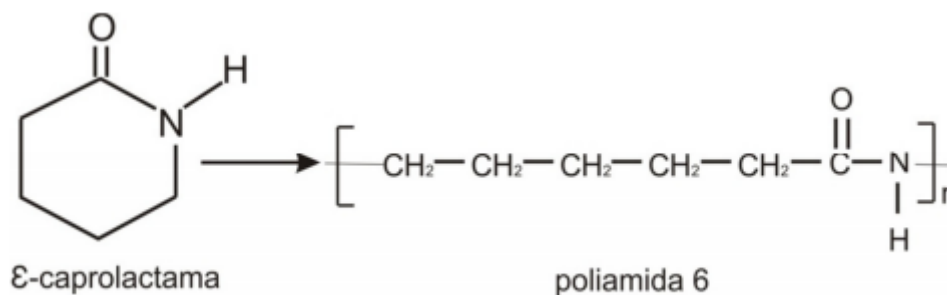
Figura 6 - Estrutura molecular da PA6. Sendo os átomos azuis de nitrogênio; de vermelho, tem-se os átomos de oxigênio; na cor cinza são os átomos de carbono; em branco são os átomos de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Medeiros (2014).

De acordo com Leite (2011) a polimerização da poliamida 6 é feita pela abertura do anel, a partir do monômero ϵ - caprolactama (Figura 7). Sob determinadas condições, o monômero é aquecido para que haja a abertura do anel e a formação de uma cadeia linear.

Figura 7 - Esquema de polimerização da Poliamida 6, através da abertura do anel.



Fonte: Leite (2011).

Quando se fala em poliamida 6, Leite (2011) e Medeiros (2014) falam que os solventes mais comuns são: o ácido fórmico, ácido acético glacial, fenóis e cresóis. Isso ocorre devido a semelhança química e estrutural, onde o semelhante dissolve o semelhante. Desta forma, por causa da sua viscosidade baixa no estado fundido, a PA6 torna-se um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos.

Oliveira (2011) ainda fala que Poliamida 6 possui três estruturas cristalinas, sendo as fases α , γ e β . Sendo que, segundo Gonella (2007), a predominância é da forma cristalina α e que menos de 3% das formas cristalinas estão no arranjo γ . Já a forma β é formada em amostras que sofreram resfriamento rápido. Essa fase se caracteriza por ser metaestável com graus variáveis de desordem ou defeitos.

De acordo com Gonella (2007), a estrutura cristalina da poliamida 6 vai depender das condições térmicas, presença de cargas, das condições de processamento e da cristalização. O tempo de cristalização e a temperatura influenciam na formação de arranjos cristalinos do tipo α e γ . Essas formas podem coexistir na PA6. Contudo, a forma α é a mais estável e predomina em resfriamentos lentos e altas temperaturas. Já a fase γ é menos estável e é formada em resfriamentos mais rápidos e em baixas temperaturas. Quando tem um aumento de temperatura, a fase γ vai se transformar em α .

Medeiros (2014) fala que é através da técnica de espectroscopia do infravermelho que fica claro a formação completa das pontes de hidrogênio na estrutura geométrica. A disposição das geometrias das cadeias de cada fase pode ser vista na Figura 7. Sendo que para a estrutura cristalina γ da poliamida 6 se

modifica na direção em que se formam as pontes de hidrogênio, sendo assim obtém-se um empacotamento pseudo-hexagonal, na forma γ .

Figura 8 - Disposição geométrica das formas a) α , b) γ e c) β .

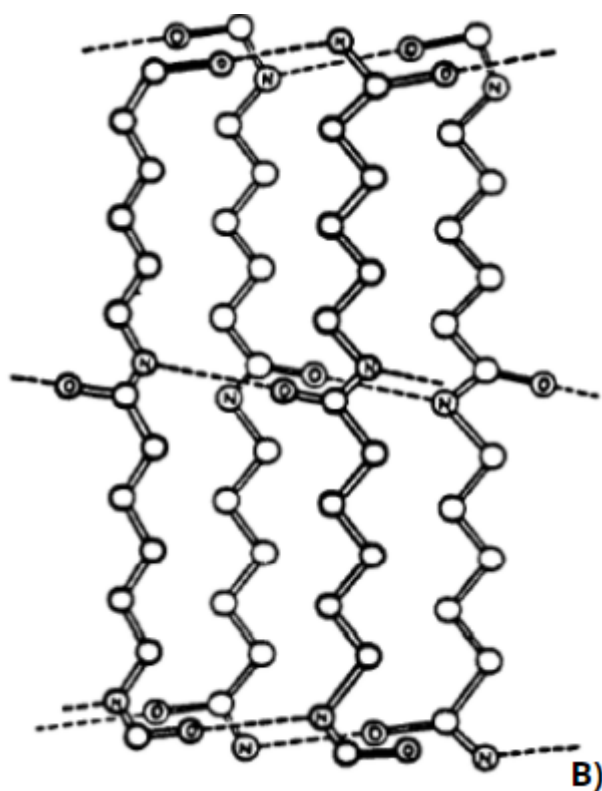
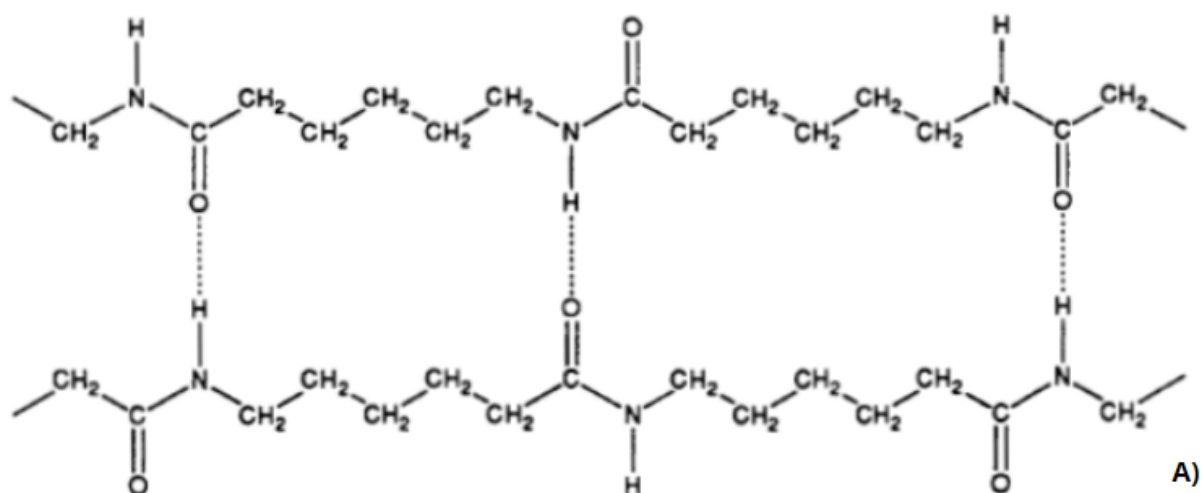
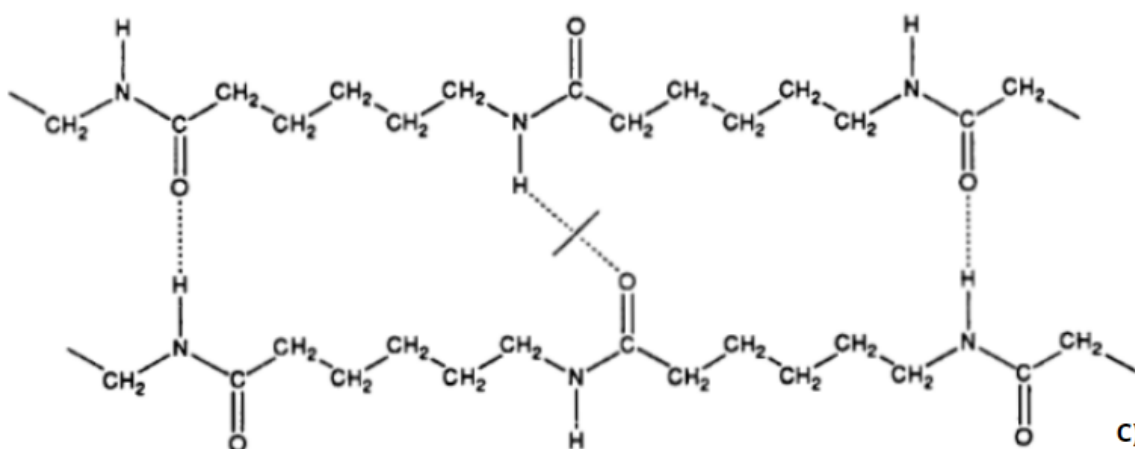


Figura 8 - Disposição geométrica das formas a) α , b) γ e c) β



Fonte: Medeiros (2014) adaptado de Garcia, 1994.

2.2 ARGILAS

De acordo com Santos (1989) as argilas podem ser definidas como: um material natural, terroso, de granulação fina (com diâmetro, geralmente, inferior a 2 μm), que quando umedecido com água, adquire plasticidade. As argilas são constituídas quimicamente por minerais conhecidos como argilominerais. Esses minerais são formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Eles apresentam ainda algum teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais, ainda podem conter matéria orgânica, sais solúveis e partículas de outros minerais como pirita, quartzo, mica, calcita e também minerais não cristalinos e amorfos. Medeiros (2014) fala que uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura deles.

A argila é utilizada em diversos setores industriais, sendo eles, segundo Santos (1989): na fabricação de cerâmica vermelha (tijolos, telhas, etc.) e cerâmica branca (material sanitário, louça, porcelana, entre outros); indústria do plástico ou borracha como cargas ativas e inertes; indústria do papel e papelão como carga ou cobertura; na indústria metalúrgica como aglomerantes de areia de moldagem para a fundição; como diluentes primários ou secundários para inseticidas e pesticidas; entre outras indústrias.

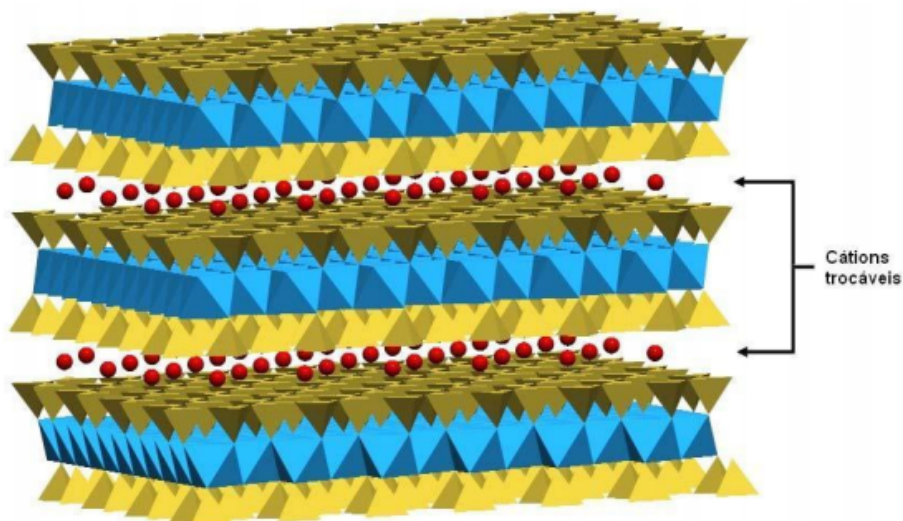
Souza (2019) fala que diversas argilas podem ser encontradas, e estas possuem diversas propriedades e características diferentes. Contudo, Medeiros (2014) afirma, com base em Santos (1989), que os principais fatores que controlam

as propriedades das argilas são as composições mineralógica, distribuição granulométrica das suas partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

Santos (1989) mostra que existem duas subdivisões para os argilominerais, sendo elas: silicatos cristalinos de estrutura lamelar ou em camadas; e silicatos cristalinos com estruturas fibrosas. A maior parte se enquadra no primeiro tipo, por isso recebem o nome de filossilicatos. Os silicatos cristalinos com estrutura lamelar ainda podem ser divididos em dois grupos: camada 1:1 ou difórmicos e camada 2:1 e trifórmicos. A nomenclatura 1:1 se refere ao número de camadas de tetraedros de SiO_4 . Já a nomenclatura 2:1 está relacionado ou número de camadas de octaedros de hidróxidos.

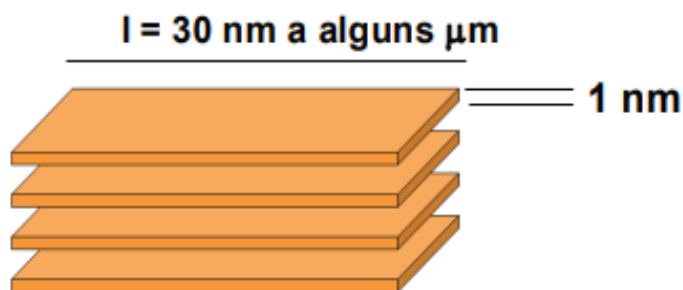
Medeiros (2014) afirma que para a obtenção de nanocompósitos, os argilominerais utilizados pertencem à família dos filossilicatos 2:1. A estrutura cristalina desses argilominerais é constituída por duas folhas (planos) de tetraedros de sílica, com um plano central formado de octaedro de hidróxido de alumínio e que são unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. Estas três folhas constituem uma camada, que possui aproximadamente 1 nm. Já as suas dimensões laterais variam de 30 nm até alguns poucos micrômetros, e isso depende do tipo de argilomineral. Na Figura 8 é possível ver a estrutura.

Figura 9 - Ilustração do esquema de empilhamento de uma argila do tipo 2:1.



Fonte: Medeiros (2014).

Figura 10 - Esquema da estrutura em camada da Montmorilonita (filossilicatos).



Fonte: Gonella (2007).

De acordo com Souza (2019), nas estruturas do tipo 1:1, estão presentes os grupos: caulinita, serpentinas e os argilominerais ferríferos. Já nas estruturas do tipo 2:1 estão os grupos: esmectitas, do talco-pirofilita, micas, das vermiculitas, cloritas e da paligorsquita (atapulgita). E ele complementa falando que apenas um pequeno número de argilominerais são componentes das Argilas Industriais, sendo eles: caulinita, montmorilonita, talco, vermiculita, e amianto crisotila. Medeiros (2014) fala que os argilominerais mais utilizados em nanocompósitos pertencem aos grupos da esmectitas e como exemplo tem-se a Montmorilonita (MMT).

3.2.1 Argila Bentonita

De acordo com Paz (2011), o nome bentonita surgiu pela primeira vez em 1898, em Wyoming (EUA). Essa denominação foi aplicada a uma argila plástica coloidal encontrada no depósito Fort Benton. A bentonita tem como uma de suas propriedades a capacidade de aumentar o seu volume inicial quando umedecida com água. Também possui a capacidade formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações de aproximadamente 2%, atingindo assim espaços interplanares de até 100 Å, têm elevada área superficial e capacidade de troca catiônica.

Segundo Santos (1989), as argilas bentonitas são argilas constituídas, em maior parte, de minerais do tipo esmectitas. São formadas principalmente de montmorilonita, que é um aluminossilicato do tipo trifórmico. Ainda de acordo com Santos (1989), a MMT apresenta em sua estrutura cristalina uma camada de octaedros de alumina entre duas camadas de sílica com margens adjacentes (Figura 8). Sua fórmula teórica é: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Maia (2012) ainda afirma que a montmorilonita possui forma variável devido a sua facilidade de substituição

isomórfica, podendo conter FeO, CaO, Na₂O e K₂O. O que provoca uma alta densidade de cargas negativas na superfície dos argilominerais esmecíticos, fazendo com que haja a necessidade de cátions para compensar as cargas.

De acordo com Maia (2012) e Medeiros (2014) a bentonita mais utilizada é a sódica. Ela possui alta capacidade de absorção, alto teor de material coloidal e a propriedade de inchar em água. Esse tipo de bentonita é a mais utilizada na fabricação de nanocompósitos e ainda é empregada na remoção de poluentes de água e em catálise.

2.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A nanotecnologia é um dos campos mais estudados nos últimos tempos. É uma área multidisciplinar de conhecimento que engloba vários outros campos tais como: física, química, biologia e engenharia. De acordo com a formação da palavra, nano é um prefixo de origem grega e se refere a algo muito pequeno, de tamanho reduzido. Desta forma, nanomateriais são materiais que possuem uma de suas estruturas em ordem nanométrica, na ordem de 10⁻⁹ (MEDEIROS, 2014; SARBANDI, 2011).

De acordo com Maia (2012), por volta de 1950 surge uma classe de materiais que começa a ser estudada por Carter *et al.*, que foi citado por Cho e Paul (2001, p. 1083), que foi citado por Maia (2012), que foram responsáveis por desenvolver argilas organofílicas que foram incorporadas como reforços em elastômeros.

Desta forma, os nanocompósitos poliméricos são materiais formados por uma matriz polimérica onde são incorporados materiais inorgânicos que possuem dimensões nanométricas, tais como: argilas e outros minerais (LEITE *et al.* (2011); MAIA (2012); MEDEIROS (2014); SARBANDI (2011)). Segundo Leite *et al.* (2011), esses materiais vêm sendo estudados desde o desenvolvimento de um nanocompósito criado pela Toyota, formado por poliamida e argila.

O grande objetivo por trás do estudo dos materiais nanocompósitos está relacionado ao fato dessa classe de materiais unir as propriedades dos componentes envolvidos. Sarbandi (2011) fala que os polímeros são conhecidos por possuírem uma alta tenacidade e baixas densidades, em contrapartida possuem baixa dureza. Já as cerâmicas são famosas por dispor de uma alta dureza e fragilidade, possuem resistência a altas temperaturas. Quando é feita uma

associação desses materiais, tendo as cerâmicas como carga e o polímero como matriz, pode-se obter um material com propriedades melhoradas.

Leite *et al.* (2011) destaca que ocorre melhoria em algumas propriedades tais como: transparência, propriedades mecânicas, resistência ao calor, redução da inflamabilidade, estabilidade dimensional, propriedades de barreira (para gases e líquidos), condutibilidade térmica e elétrica. Contudo, de acordo com Medeiros (2014) e Sarbandi (2011), essa melhoria dependerá de muitos fatores, sendo alguns deles: tamanho, forma, composição, estado de aglomeração, razão de aspecto das cargas, seu grau de dispersão, orientação da carga na matriz e a adesão na interface carga-matriz.

Os nanocompósitos poliméricos são formados de uma matriz polimérica onde as partículas inorgânicas estão dispostas, na sua estrutura, e possuem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (100 nm). Desta forma, a fase que está dispersa possui dimensão nanométrica e irá relacionar-se com a matriz em escala nanométrica (FERREIRA (2014); MEDEIROS (2014)).

Contudo, segundo Sarbandi (2011), um dos maiores desafios encontrado na preparação dos nanocompósitos está em incorporar efetivamente nanopartículas monodispersas dentro da matriz polimérica, tendo em vista que uma das desvantagens das partículas pequenas é a tendência de se agregar, principalmente quando há uma altas concentrações de partículas. Além disso, Medeiros (2014) ainda relata que os polímeros não possuem uma boa interação com os materiais inorgânicos. E para que haja adesão entre eles, é necessário fazer um tratamento da superfície de argila com os sais quaternários. Uma vez que os sais reduzem a energia superficial da argila, contribuindo para o aumento da adesão.

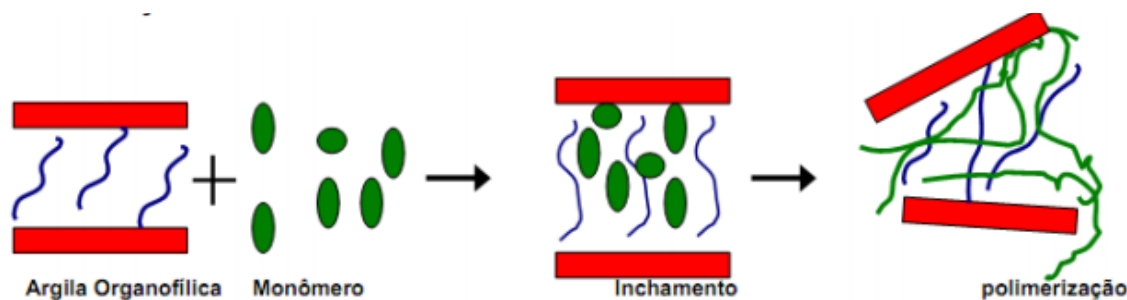
Desta forma, os nanocompósitos de polímero e argila podem ser produzidos através de três métodos, e são classificados de acordo com o método de preparação. Sendo assim, as formas de se preparar nanocompósitos poliméricos são: intercalação por polimerização “in situ”, intercalação por solução e intercalação por fusão. Eles estão descritos abaixo.

2.3.1 Intercalação por polimerização “in situ”

A polimerização “in situ” é um processo no qual o silicato em camada é disperso e expandido em monômero líquido ou em uma solução monomérica. Esse

tipo de polimerização pode ser iniciado por calor ou radiação, e acontece através da difusão de um iniciador orgânico ou catalisador que é inserido entre as camadas da argila por troca de cátions, antes do seu inchamento (MEDEIROS, 2014; SARBANDI, 2011). Desta forma, a sintetização do polímero ocorrerá entre as camadas de argila, dispersando-as e formando o nanocompósito. Este foi o primeiro método usado para sintetizar nanocompósitos polímero e argila em camadas. É um processo convencional utilizado para termofixos e termoplásticos (FERREIRA, 2014). Na Figura 11 é possível ver um esquema de como ocorre a intercalação por polimerização “in situ”.

Figura 11 - Esquema de obtenção de nanocompósito através do processo de polimerização “in situ”.

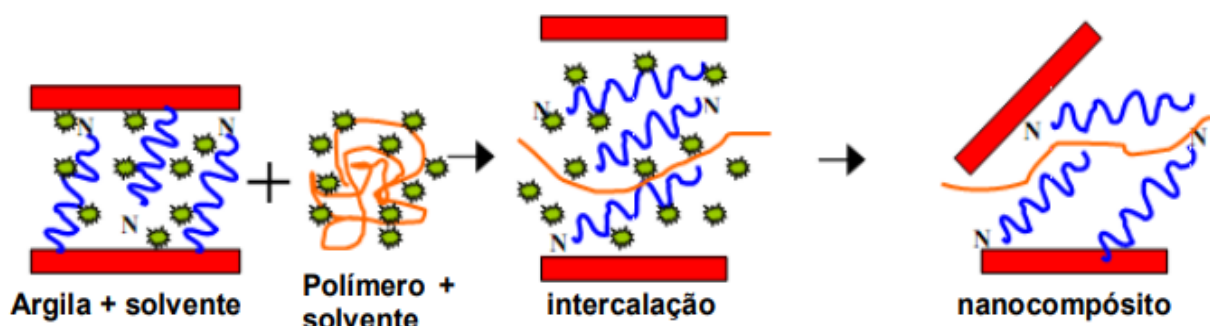


Fonte: MEDEIROS, 2014, adaptado de RODRIGUES, 2009.

2.3.2 Intercalação por solução

O processo de intercalação por solução se baseia na obtenção de nanocompósitos, no qual consiste na preparação de uma solução pré-polímero ou de polímero e uma outra de silicato que usa um solvente que é compatível com a matriz polimérica, fazendo com que as argilas sejam esfoliadas ou parcialmente esfoliadas. Nesse caso, o enchimento é suspenso em solvente adequado sob condição de agitação vigorosa. Quando a dispersão é satisfatória e o polímero é formado, o solvente é evaporado para produzir o polímero preenchido. Este método permite a intercalação de polímeros com baixa ou nenhuma polaridade (MEDEIROS, 2014; SARBANDI, 2011). Abaixo é possível ver um esquema do processo de obtenção de intercalação por solução.

Figura 12 - Esquema de obtenção de nanocompósito através do processo de intercalação por solução.



Fonte: MEDEIROS, 2014, adaptado de RODRIGUES, 2009.

2.3.2 Intercalação por fusão

Esse método é o mais utilizado, com potencial de aplicação industrial. Ele possui uma vantagem em relação aos outros métodos, não utiliza solvente. Através desse método, o polímero é fundido e misturado sob cisalhamento, por recozimento ou estaticamente. É um processo compatível com técnicas industriais como extrusão e injeção (MEDEIROS, 2014; SARBANDI, 2011). O esquema de obtenção por intercalação por fusão pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 - Esquema de obtenção de nanocompósito através do processo de intercalação por fusão.

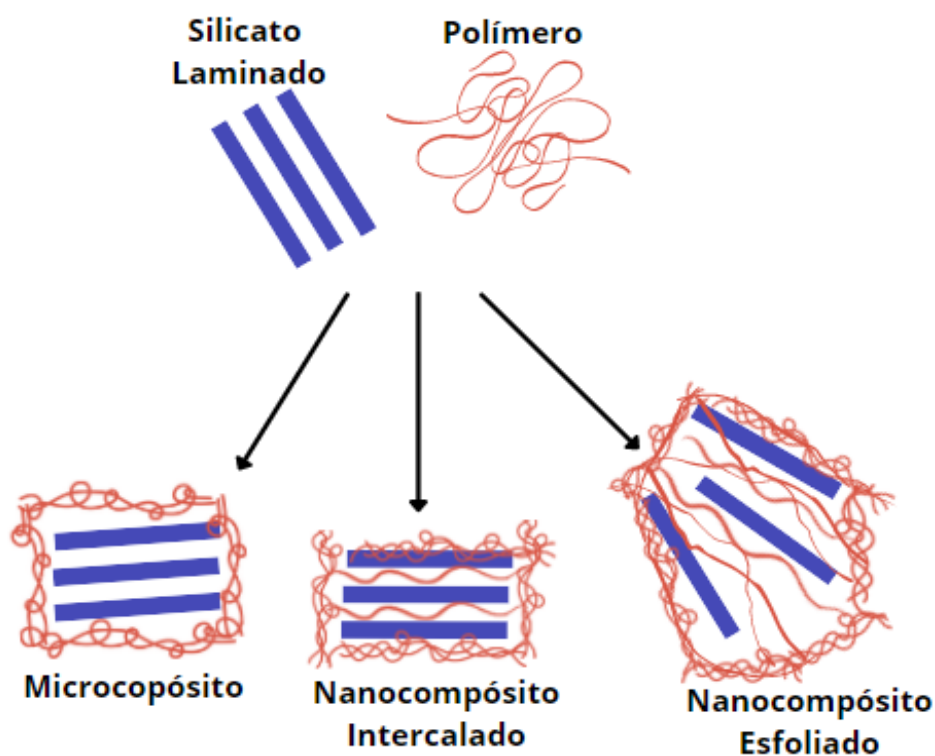


Fonte: MEDEIROS, 2014, adaptado de RODRIGUES, 2009.

Os nanocompósitos podem apresentar três tipos de estruturas diferentes, de acordo com a dispersão das partículas de argila no polímero, isso vai depender do tipo de componentes utilizados, da intensidade da interação entre polímero e argila e

do método utilizado. Na Figura 14 é possível ver os três tipos de nanocompósitos que podem ser obtidos.

Figura 14 - Esquema de representação dos tipos de nanocompósitos obtidos a partir da mistura de polímero com silicato laminado.



Fonte: Adaptação de Medeiros, 2014.

Os microcompósitos, também conhecidos como compósitos convencionais, são formados quando as moléculas de polímeros não conseguem intercalar entre as lamelas de argila. Nesse caso há pouquíssima ou nenhuma melhoria nas propriedades do polímero. Sendo assim, não têm formação do nanocompósito e a argila funciona como uma carga normal. Já o nanocompósito intercalado ocorre quando há uma pequena inserção dos polímeros entre as camadas da argila. Isso provoca um aumento da distância interplanar basal entre as lamelas de argila, sem que haja a destruição do empilhamento natural delas, que continuam mantidas pelas forças de Van der Waal. Os nanocompósitos esfoliados ou delaminados, ocorrem quando há uma grande quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar, nesse caso, ocorre o aumento da distância basal, anulando assim as forças de Van der Waal entre as lamelas. Desta forma, as lamelas passam a se comportar como

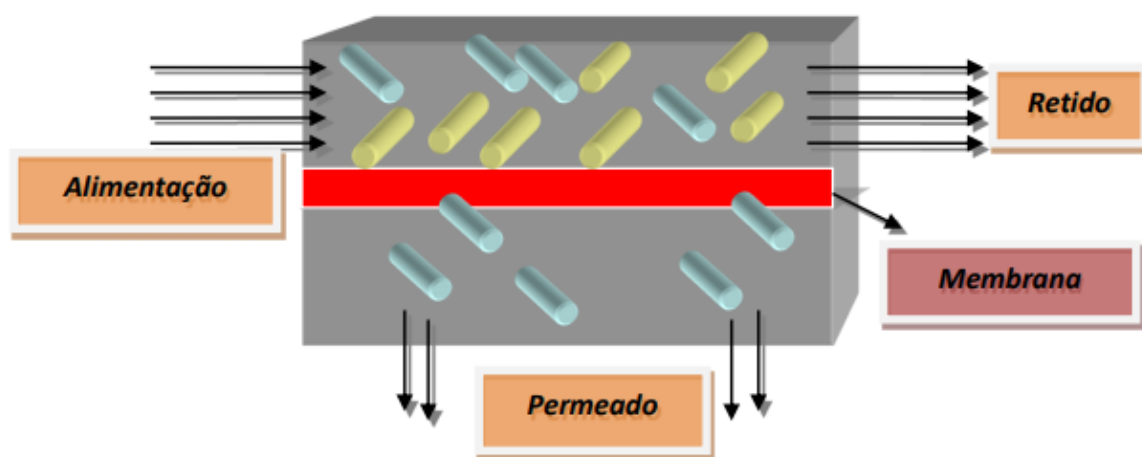
entidades isoladas umas das outras. Elas são homogeneamente dispersas na matriz polimérica (FERREIRA, 2014; MEDEIROS, 2014; PAZ, 2011).

2.4 MEMBRANAS

Segundo Oliveira (2015), por volta de 1748 tem-se os primeiros indícios de estudos realizados na área de membranas. Ele foi realizado por um francês chamado Abade Nollet. Em sua pesquisa, Nollet imergiu em água um copo contendo vinho que estava fechado com um pedaço de bexiga, de origem animal. Certo tempo depois, ele observou que algumas bexigas estufou e outras romperam, evidenciando ali, as características das membranas que são: permeabilidade e a seletividade. Mas é apenas na década de 70 que surge uma classe nova de processo denominado de processo de separação por membranas (PSM), que utilizam as membranas sintéticas como uma barreira seletiva.

Desta forma, as membranas podem ser definidas como uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe parcialmente ou totalmente espécies químicas que serão transportadas através de uma força motriz (HABERT *et al.*, 2006). Na Figura 15 é possível ver um esquema de como ocorre o transporte. A parte da corrente de alimentação que permeia a membrana é chamada de permeado e a parte que não atravessa a membrana é conhecida como não permeado, concentrado ou retido. Por causa disso, as membranas irão atuar como uma espécie de filtro que podem separar materiais que não seriam possíveis em um filtro normal (FERREIRA, 2011).

Figura 15 - Esquema de como ocorre o processo de separação através de uma membrana.



Fonte: Oliveira, 2015.

Segundo NG YOUNG (2013), as principais vantagens de utilizar membranas poliméricas, em comparação com os métodos convencionais, estão relacionadas ao baixo custo de operação, pegada relativamente pequena e por estarem em acordo com as regulamentações ambientais. Além disso, Souza (2019) complementa dizendo que as membranas estão sendo alvo de grande atenção e estudo por suas características de seletividade, separação de gases e líquidos e propriedades de barreira para embalagens.

Os PSM estão sendo utilizados como processos de separação, purificação, fracionamento e concentração em várias indústrias, tais como: indústrias químicas, farmacêuticas, têxteis, de papel e alimentícias (LEITE *et al.*, 2009). Conhecer a estrutura da membrana e a relação com as propriedades de transporte é extremamente importante para entender como ocorrem todos os fenômenos relacionados aos problemas de separação. Além disso, ainda fornece informações que permitem determinar qual a melhor estrutura para cada tipo de separação (MEDEIROS *et al.*, 2014; FERREIRA, 2014).

Para obtenção das membranas, os materiais mais utilizados são os polímeros líquidos, substâncias orgânicas, metais ou cerâmicas. Sendo que as membranas de material orgânico possuem facilidade de formação de um filme fino, o que faz com elas tenham uma alta taxa de permeabilidade. Contudo, em contrapartida, possuem uma baixa seletividade, instabilidade a altas temperaturas, dilatação e decomposição em solvente (SOUZA, 2019). Hoje em dia, as membranas mais utilizadas são as denominadas membranas de segunda geração. Elas são obtidas a partir de polímeros sintéticos, tais como: poliamida, polissulfona, policarbonato, poliacrilonitrila (FERREIRA, 2014).

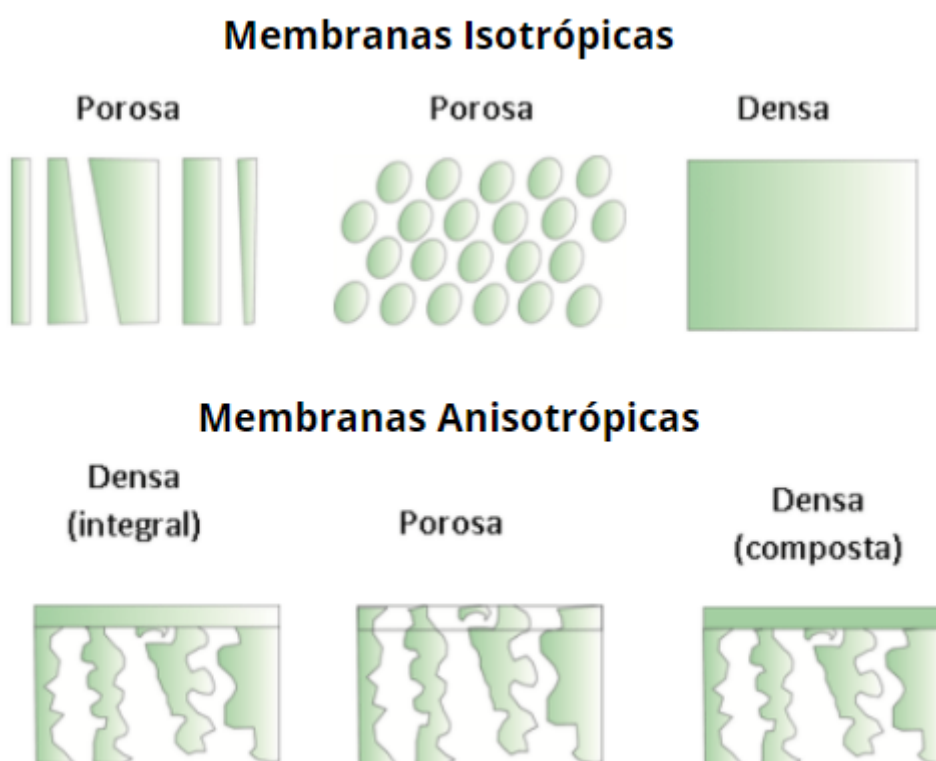
2.4.1 Características das Membranas

As membranas podem apresentar diferentes morfologias, e isto está ligado a alguns fatores, sendo um deles o modo de obtenção das membranas e a sua aplicação. De maneira geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. O que vai definir se a membrana é densa ou porosa são as características da superfície da membrana que estará em contato com a solução de alimentação. Na Figura 16 podem ser vistas as morfologias mais

comuns para as membranas (SOUZA, 2019; FERREIRA, 2014; HEBERT *et al.*, 2006).

Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. Sendo que as membranas isotrópicas são conhecidas por apresentar uma estrutura ou densa ou porosa, com poros de diâmetros regulares ao longo da membrana. Já as membranas anisotrópicas são conhecidas por possuir uma região superior muito fina, denominada de “pele” (que é uma camada seletiva), com poros ou não (mais fechada), e essa camada é responsável pela seletividade e sustentada por uma estrutura porosa de suporte que proporciona resistência mecânica à “pele” e oferece pouca resistência ao transporte. Se as duas regiões forem constituídas por um único material, a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso sejam compostas por materiais diferentes, a membrana será do tipo anisotrópica composta (CARVALHO, 2001, citado por MEDEIROS, 2014).

Figura 16 - Esquema de representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia da membrana.



Fonte: Adaptado de Souza, 2019, que foi adaptado por Leite, 2008. Retirada de Habert et al, 2006.

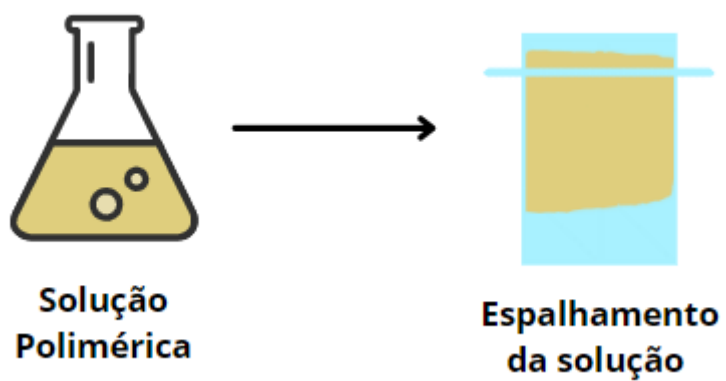
2.4.2 Técnica de Inversão de Fases

Existem várias técnicas de obtenção de membranas, sendo uma das mais utilizadas a técnica de inversão de fases. Esta técnica se caracteriza pela desestabilização de uma solução polimérica, que é obtida com indução de um estado de supersaturação; onde são promovidas alterações na natureza química, composição, pressão e temperatura. Sendo assim, a solução irá se tornar instável ou metaestável e vai se separar em, no mínimo, duas fases líquidas e de composição diferente. Uma fase é rica em polímero e a outra pobre. A fase rica formará a estrutura da membrana, enquanto a fase pobre dará origem aos poros. A técnica de inversão de fase pode ser obtida de diversas formas, sendo elas: precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente, precipitação na presença de vapores ou através de precipitação por imersão (MEDEIROS, 2014; MAIA, 2012; HEBERT *et al.*, 2006).

A técnica de inversão de fases na precipitação por evaporação de solvente, o polímero será dissolvido em uma mistura que envolve um solvente volátil e um não-solvente menos volátil e que irá induzir a queda da solubilidade do polímero, acarretando na separação de fase (PEREIRA e CARVALHO, 2007 citado por MEDEIROS, 2014).

Nesta técnica, o polímero é dissolvido até a obtenção de uma solução homogênea que é espalhada sobre um suporte, normalmente uma placa. Há um aumento da concentração de polímero, quando o solvente é evaporado a partir desta solução, isso irá aumentar a concentração do polímero até a obtenção da membrana na forma de um filme fino. Esse método é usado para obter membranas assimétricas (BELLICANTA *et al.*, 2011). Na Figura 17 é possível ver um esquema do processo de obtenção.

Figura 17 - Esquema de obtenção de membrana pela técnica de inversão de fases.



Fonte: Autoria própria (2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Poliamida 6 (PA6)

Para obtenção da matriz polimérica usou-se poliamida 6 B300 da Polyform, com viscosidade IV = 140-160 mL/g, sob a forma de grânulos de coloração branca.

3.1.2 Argila

A argila utilizada foi a Brasgel PA, CTC = 90 meq/100g, fornecida pela *Bentonit União Nordeste* (BUN), situada em Campina Grande-PB.

3.1.3 Solvente

Para dissolver o polímero e os nanocompósitos para obtenção das membranas, foi usado o ácido fórmico com 85% de pureza, fabricado pela *NEON*.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Obtenção de Nanocompósitos

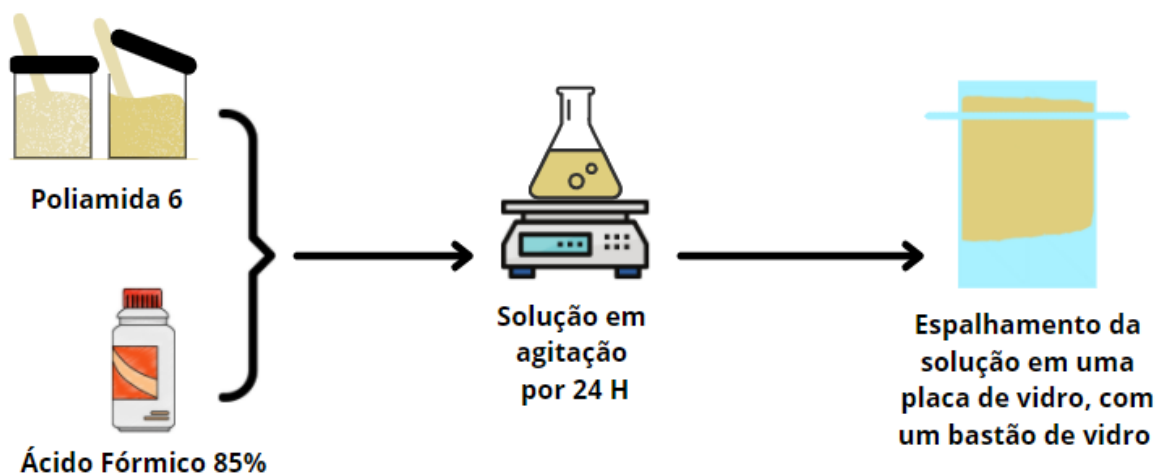
Para obtenção da matriz de nanocompósitos, foi utilizado grânulos de nanocompósitos, fornecidos pela Universidade Federal de Campina Grande - PB, obtidos a partir do processamento da Poliamida 6 com argila. As composições de PA6 com argila, são as seguintes: Poliamida 6 com 1% em peso de argila, Poliamida 6 com 3% em peso de argila e Poliamida 6 com 5% em peso de argila.

3.2.1 Obtenção das Membranas

Para obtenção das membranas, foi utilizado o método de inversão de fases pela técnica de precipitação por evaporação de solvente. A poliamida e os nanocompósitos foram secos em estufa por 24 h à 80°C. Depois foram dissolvidos, numa proporção de 1:4, sendo 20% de polímero ou nanocompósito para 80% de ácido em peso. A solução foi colocada em agitação constante por um período de 24 h, para que houvesse a dissolução completa. Após o período, parte dessa solução foi derramada sobre uma placa de vidro e com o auxílio de um bastão de vidro, ela

foi espalhada manualmente. Em seguida, a placa contendo a solução espalhada ficou em temperatura ambiente dentro de uma capela, com o exaustor ligado, até que formasse um filme polimérico (o que levou cerca de 30 minutos). Na Figura 18 é possível ver o esquema de obtenção de membranas.

Figura 18 - Esquema de obtenção de membranas.



Fonte: Autoria própria (2021).

Após a formação do filme, a membrana foi retirada da placa de vidro, com cuidado para que não quebrasse, e guardada para posteriormente ser submetida à caracterização. Para diferenciar os filmes, foi utilizado a nomenclatura descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Nomenclatura usada para diferenciar as membranas.

Composição da Membrana:	Nomenclatura:
Poliamida 6 Pura	PA6
Poliamida 6 com 1% de Argila	PA6 - 1%
Poliamida 6 com 3% de Argila	PA6 - 3%
Poliamida 6 com 5% de Argila	PA6 - 5%

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As membranas poliméricas e nanocompósitos foram caracterizadas através do teste de Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o equipamento VERTEX 70 da marca BRUKER. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN), que se encontra na Escola de Ciência e Tecnologia (ECT) da UFRN.

3.3.2 Difração de Raio-X (DRX)

As membranas poliméricas e nanocompósitas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA. As membranas foram submetidas a ângulos do feixe de raios-X, no intervalo de $1,5-30^\circ$, utilizando a lei de Bragg para obter o cálculo da distância interplanar basal. A caracterização foi realizada no LAMMEN, na UFRN.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na Paraíba. As análises de MEV foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, nele foram observados a seção transversal das membranas obtidas. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, evitando-se assim que houvesse deformação plástica. As membranas foram recobertas com ouro (“sputtering” – Metalizador Shimadzu –IC-50), utilizando-se uma tensão de 15 kV e corrente de 4 mA por um período de 3 minutos.

3.3.4 Permeação a Vapor

O ensaio de Permeação a Vapor de água foi realizado de acordo com a norma ASTM E96. Para o teste utilizou-se recipientes contendo água destilada, em seu interior, com as membranas fixadas em sua superfície. Estes foram colocados dentro de uma caixa, com temperatura e umidade controladas, durante um período de 20 dias.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os resultados obtidos na análise de FTIR para a poliamida 6 pura podem ser vistos na Figura 19. Já na Figura 20 podem ser vistos os resultados das análises para as amostras que contém argila, em comparação com a membrana de PA6 pura. As bandas de absorção típicas encontradas, para a PA6, podem ser vistas na Tabela 2.

Figura 19 - Espectro de infravermelho da PA6 Pura.

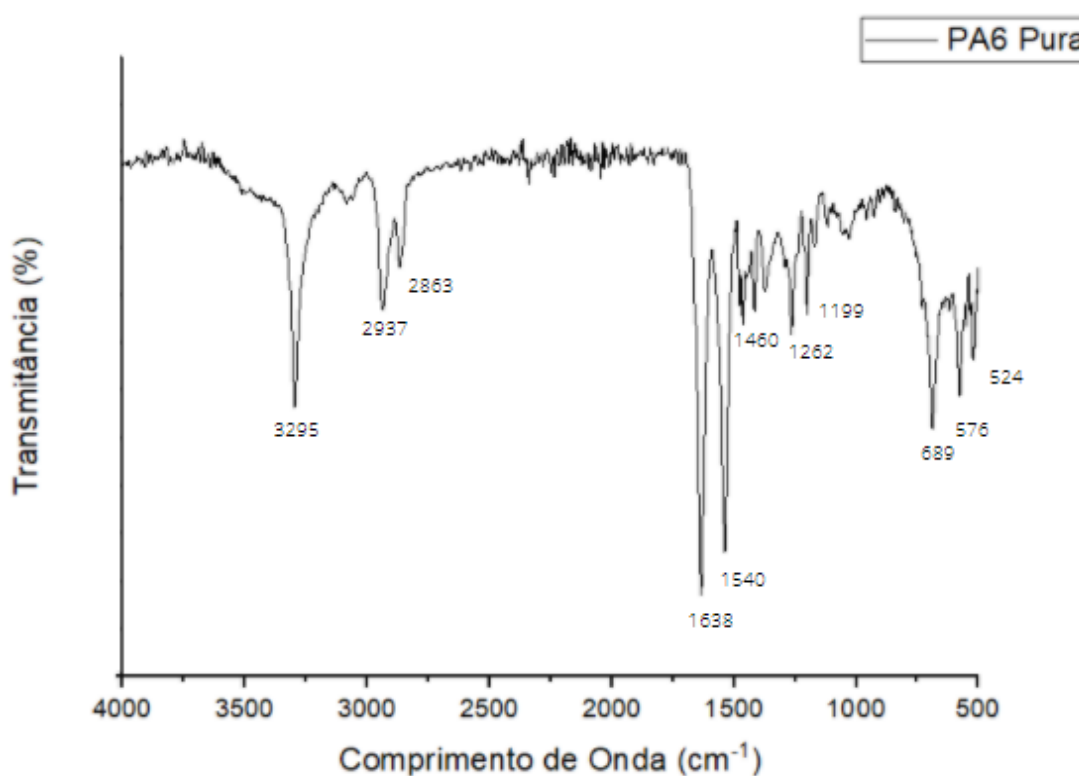


Tabela 2 - Bandas de absorção encontradas nas membranas a base de Poliamida 6.

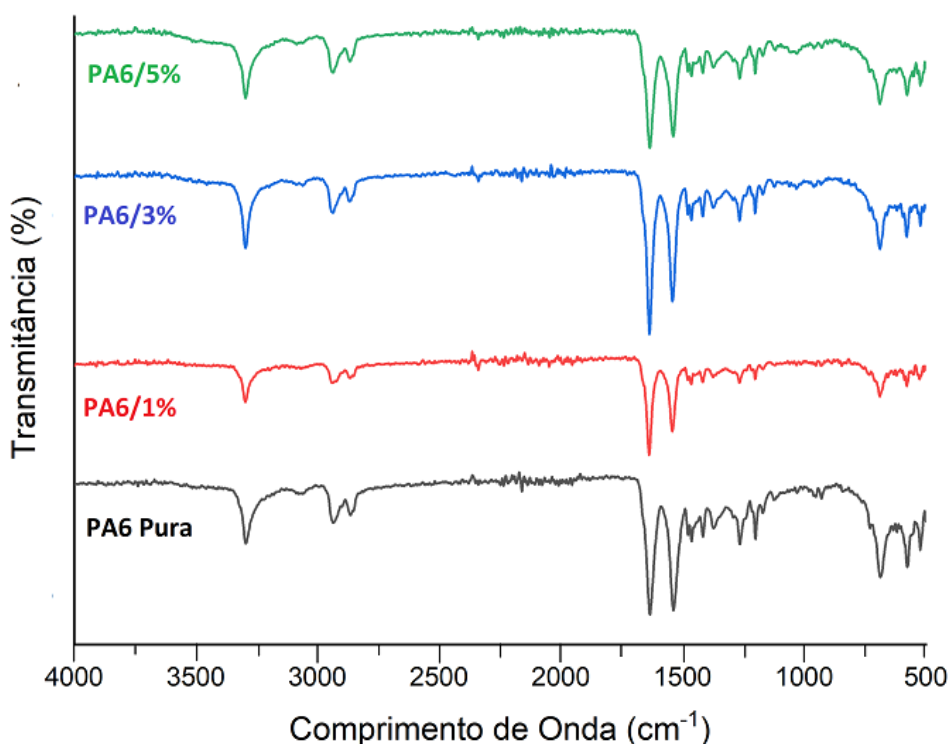
Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Característica das Ondas
3300	Estiramento simétrico e assimétrico do grupo N-H (Amida I)
2940	Estiramento assimétrico C-H no CH ₂
2860	Estiramento simétrico do grupo C-H no CH ₂

Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Característica das Ondas
1640	Estiramento do grupo C=O ou C-N (Amida I)
1540	Estiramento C-N e deformação do grupo N-H (Amida II)
1460	Deformação assimétrica C-H no CH ₃
1420	Deformação do grupo C-H
1262	Deformação do grupo N-H
1200	Deformação do grupo N-H (amida III)
1169	Vibração do grupo C-N
690	Estiramento do grupo C-N (Amida IV)

Fonte: Adaptado de Medeiros 2012; Maia, 2012 e Silverstein, 2005.

A partir da análise de FTIR para a Poliamida 6 pura, pode ser visto as bandas típicas para esse polímero. Em cerca de 3300 cm⁻¹ tem o estiramento da ligação de hidrogênio; já em aproximadamente 1640 cm⁻¹, tem o estiramento da ligação do C=O; e em 1540 cm⁻¹ tem o estiramento do C-N e a deformação do grupo N-H. Que, de acordo com Medeiros (2012) e Maia (2012), são características da conformação trans e planar do grupo amida. Também foi observado a formação de bandas em 2940 e 2860 cm⁻¹ que correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, do CH₂. De acordo com a literatura, aproximadamente em 1200 cm⁻¹ tem a presença do pico referente a fase α da poliamida. Em 1460 cm⁻¹ há a presença do estiramento assimétrico do grupo CH₃. Resultados semelhantes a esse foram relatados por Medeiros (2014), Maia (2012) e Paz (2011).

Figura 20 - Espectro de infravermelho das membranas de PA6 pura, PA6 com 1%, 3% e 5% de argila.

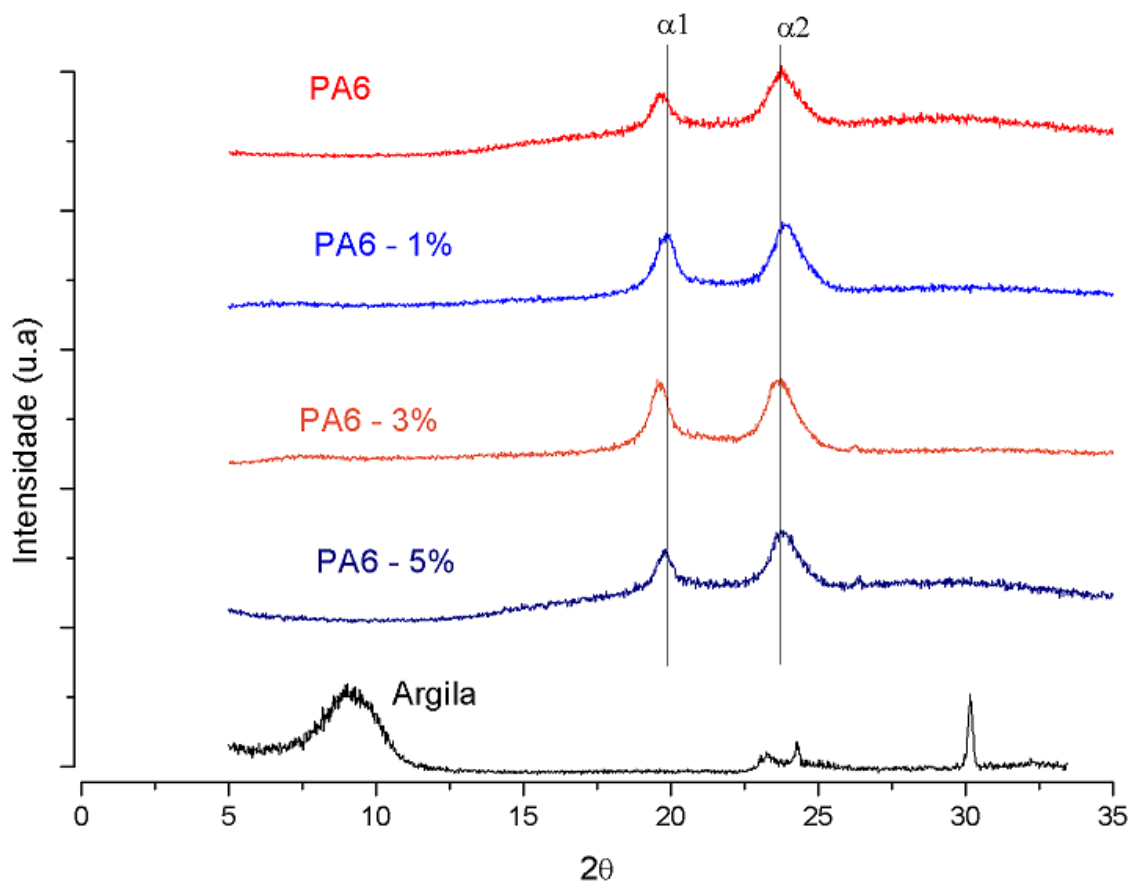


A partir da análise da Figura 20, foi observado que mesmo com a adição da argila, em diferentes concentrações, os perfis dos espectros de infravermelho continuam praticamente inalterados, havendo apenas alteração na intensidade de alguns picos, o que pode ser caracterizado pela presença da argila. Dessa forma, pode ser visto uma pequena alteração nas bandas, que estão localizadas entre 500 e 1000 cm⁻¹, onde houve uma redução da intensidade desses picos. Ocorreu também uma redução da intensidade dos picos localizados em 1640 e 1540 cm⁻¹ para os nanocompósitos de PA6 com 1% e 5% de argila. Já para o nanocompósito de PA6 com 3% de argila, houve um aumento da intensidade do pico.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

Os resultados das análises de difração de raio-x, das membranas de poliamida 6 e dos nanocompósitos de poliamida 6 com 1%, 3% e 5% de argila, podem ser vistas na Figura 21.

Figura 21 - Difratoograma de Raio-x das amostras de PA6, dos nanocompósitos de PA6 com 1%, 3% e 5% de argila e da argila.



A partir do difratograma é possível ver, para as membranas, a presença de dois picos cujo valores são, aproximadamente, 20° e 23° . O aparecimento desse pico, de acordo com Kohan citado por Medeiros *et al* (2017), é proveniente da formação de uma fase cristalina que é característica da poliamida. Esses picos são denominados de fase α_1 e α_2 . Os planos cristalinos, referentes à fase α_1 e α_2 da poliamida 6, de difração são os (100) e (002) / (202), respectivamente.

A poliamida 6 é um polímero semicristalino, o que explica o alargamento dos picos que é decorrente da região amorfa que também está presente nesse material. Já a presença da argila altera um pouco o formato e intensidade dos picos característicos dentro da faixa de 20° a 25° .

No difratograma da argila é possível ver um pico característico que fica entre 5° e 10° , contudo para as membranas de nanocompósito, há o desaparecimento desse pico e o aparecimento de um ombro tanto para a amostra de PA6 com 1% de argila como para a amostra de PA6 com 3% de argila, sendo nesta última mais

intenso. Já para a membrana de PA6 com 5% de argila não é visto a formação desse ombro. De acordo com as análises pode ser dito que para as membranas de nanocompósitos, por apresentar um resultado semelhante ao da poliamida 6 pura, houve uma esfoliação total ou parcial da argila. Estes resultados estão em acordo com outros resultados encontrados na literatura: (BARBOSA, 2006), (GONELLA, 2007), (LEITE, 2011), (PAZ, 2011), (MEDEIROS, 2014), (FERREIRA, 2014) e (MEDEIROS *et. al.*, 2017).

Além disso, para as amostras de PA6 com 3% e 5% de argila foi observado a formação de um pico discreto em aproximadamente 26° a 27°. E de acordo com Medeiros (2014) este pico está relacionado a presença de quartzo na argila.

A partir dos resultados de DRX e FTIR pode ser visto que, dentre as composições, que contém argila, a de 3% é a que obteve os melhores resultados. No FTIR, o espectro teve um comportamento semelhante ao da poliamida 6 pura, contudo, pode ser visto um aumento na intensidade dos picos entre 1640 cm⁻¹ e 1540 cm⁻¹, o que está relacionado a presença da argila. Já no DRX, a aparição do ombro, bem expressivo, entre 5° e 10°, o que caracteriza a argila na amostra. Através disso, pode ser inferido que para essa composição a argila foi mais bem esfoliada.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Nas Figuras 22, 23, 24 e 25 estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV da seção transversal das membranas de poliamida 6 e de seus nanocompósitos com 1%, 3% e 5% de argila, respectivamente. As imagens foram obtidas com um aumento fixo de 300x e de 1500x.

Figura 22 - Fotomicrografia obtidas do MEV da seção transversal da Poliamida 6 pura, com aumento de 300x e 1500x respectivamente.

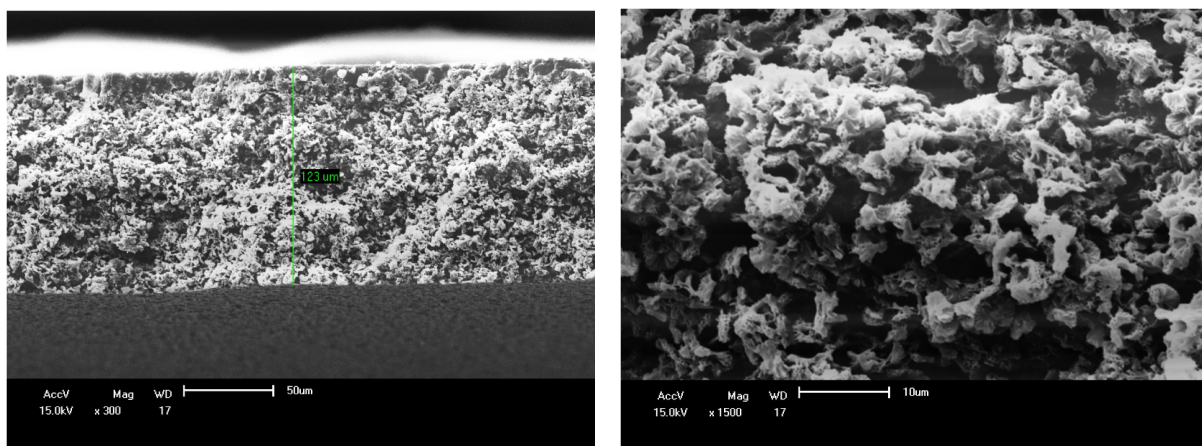


Figura 23 - Fotomicrografia obtidas do MEV da seção transversal com 1% de argila, com aumento de 300x e 1500x respectivamente.

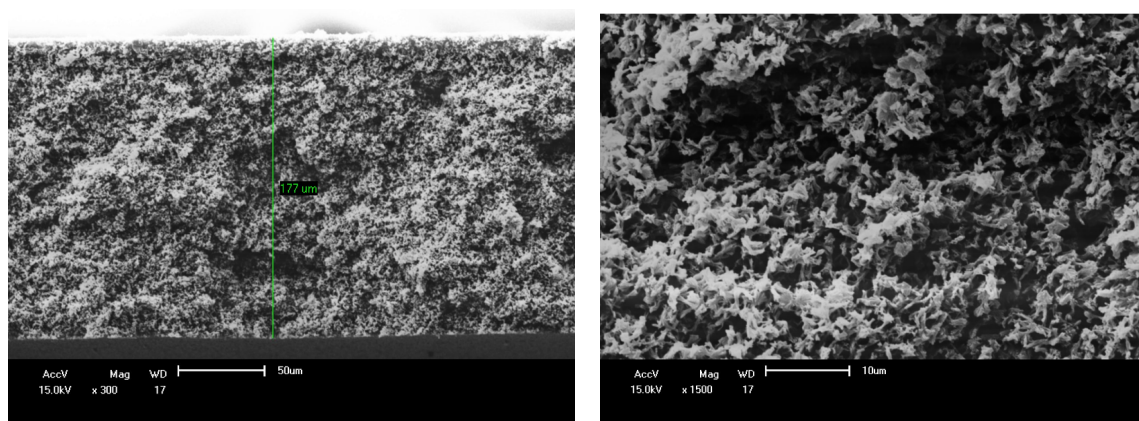


Figura 24 - Fotomicrografia obtidas do MEV da seção transversal da Poliamida 6 com 3% de argila, com aumento de 300x e 1500x respectivamente.

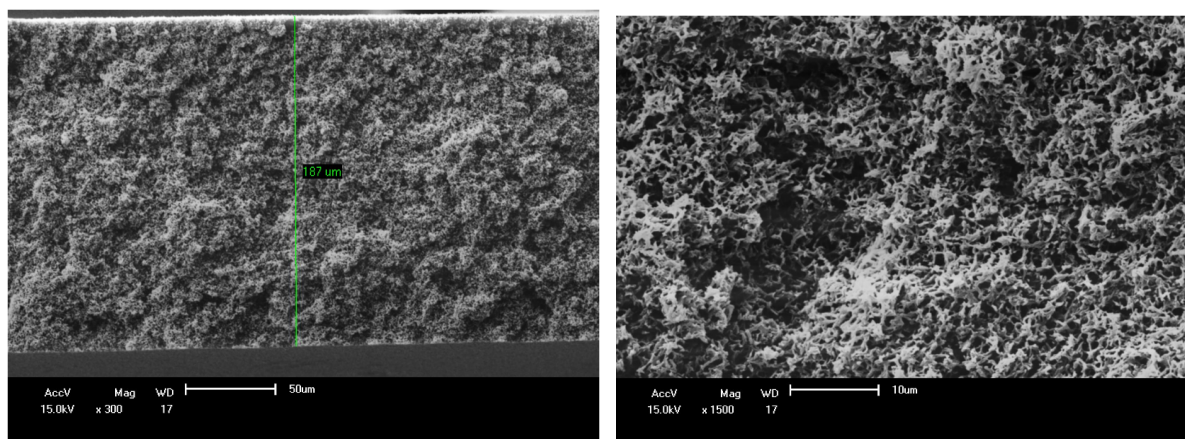
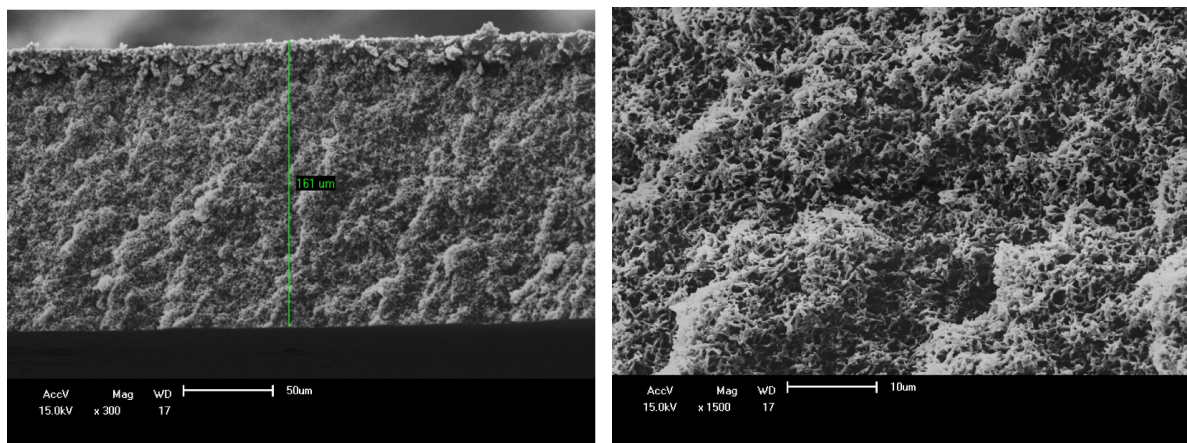


Figura 25 - Fotomicrografia obtidas do MEV da seção transversal da Poliamida 6 com 5% de argila, com aumento de 300x e 1500x respectivamente.



Através da análise das imagens é possível observar que as membranas apresentam uma morfologia semelhante e podem ser consideradas assimétricas, isso porque possuem em sua seção transversal um aumento progressivo na distribuição dos poros. De acordo com Medeiros (2014), é a diferença da morfologia da seção transversal que surge a seletividade da membrana. Contudo, as membranas apresentaram uma camada seletiva muito fina e inexpressiva, o que pode estar relacionado ao uso de um solvente mais aquoso, que provocou uma redução no tamanho dessa camada seletiva. Esse resultado difere do esperado pela literatura e pelos outros trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa, de membranas de Poliamida 6, que usou um solvente menos aquoso (ácido fórmico 99%).

De acordo com as imagens, é possível ver que com o aumento na porcentagem de argila, há uma redução no tamanho dos poros, mas eles permanecem interconectados. Esse resultado está de acordo com o esperado na literatura: (BARBOSA, 2006), (LEITE, 2011), (MEDEIROS, 2014) e (MEDEIROS et. al., 2017).

A viscosidade da solução aumenta com o aumento do teor de argila, o que dificulta a troca de solvente e não solvente durante o processo de precipitação, ocasionando assim uma redução no tamanho dos poros.

Na Tabela 3 é possível verificar o tamanho aproximado da espessura da camada porosa observado nas membranas.

Tabela 3 - Medidas de espessura da camada porosa da membrana de PA6 pura e de seus nanocompósitos.

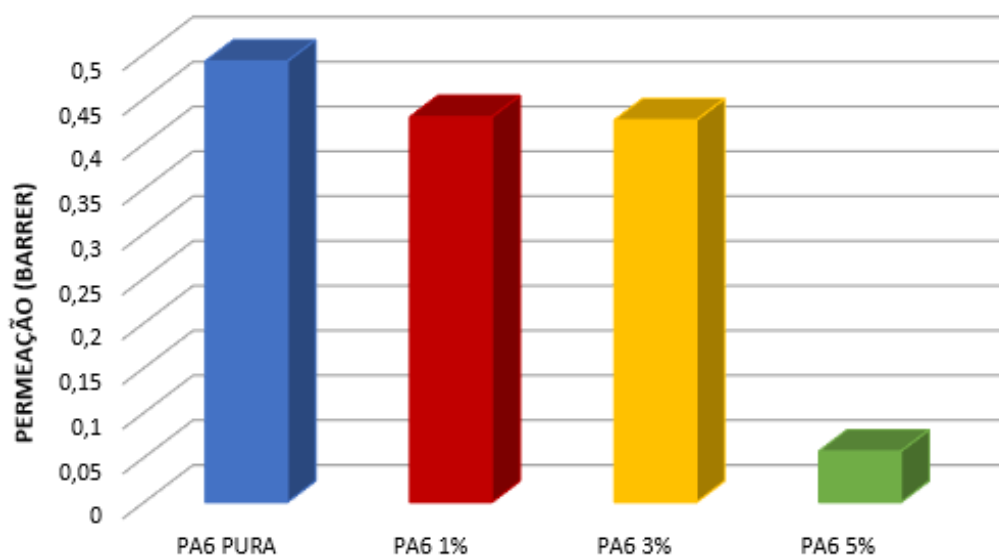
Membranas	Espessuras (μm)
PA6 Pura	123
PA6 - 1%	177
PA6 - 3%	187
PA6 - 5%	161

Dentre as membranas, a de PA6 com 3% de argila é que apresenta a maior espessura e o filme de poliamida 6 pura é a que possui uma menor seção transversal, quando comparada com as outras. Todas as membranas apresentam uma boa distribuição de poros. As membranas com argila possuem uma maior espessura quando comparadas com a PA6 pura e isto pode estar relacionado com a presença da argila que promove um aumento da viscosidade e, conseqüentemente, uma maior espessura. Contudo, a membrana que possui 5% de argila teve uma diminuição na espessura, e teve o menor valor quando comparado com as outras membranas que possuem argila em sua composição, isso pode estar relacionado a uma possível precipitação da argila ou também ao fato do processo de obtenção ser todo manual o que pode ter acarretado uma maior pressão na hora de puxar o filme, ocasionando uma redução da espessura. O que difere do resultado esperado, visto que, por possuir uma solução mais viscosa, a membrana deveria possuir uma maior espessura.

4.4 PERMEAÇÃO A VAPOR

Na figura 26 é mostrado o gráfico com os valores de permeação a vapor d'água para as membranas de poliamida 6 pura e com 1%, 3% e 5% de argila, em Barrer.

Figura 26 - Gráfico de permeação a vapor d'água para as membranas de poliamida 6 pura e nanocompósitos de poliamida 6 pura com 1%, 3% e 5% de argila.



A partir do gráfico, é possível ver que a membrana de poliamida 6 pura é a que apresenta uma maior permeação a vapor d'água, isso pode ter ocorrido por sua susceptibilidade a absorção de água (GEIER; BONTEN, 2013). Já as membranas de nanocompósito de poliamida 6 com 1% e 3% de argila tiveram um valor menor, mas próximo do obtido para a PA6 pura. Neste caso, para esse nanocompósitos esse comportamento deve estar relacionado ao caráter hidrofílico da argila.

Em contrapartida, a membrana de poliamida 6 com 5% de argila apresentou uma baixa permeação ao vapor quando comparada às outras membranas. Isto pode ter ocorrido devido a presença de argila aglomerada, que resultou na formação de um caminho mais tortuoso no interior da membrana e dificultou a permeação do vapor d'água. E, de acordo com Garcia citado por Ferreira (2014), a dispersão da argila é um dos fatores que irão influenciar diretamente na permeabilidade. O aumento da propriedade de barreira, das membranas, está ligado ao fato das moléculas que permeiam serem forçadas a seguir um caminho tortuoso, o que irá reduzir o coeficiente de difusão.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos e analisados, foi constatado que:

- O trabalho cumpre com todos os objetivos (geral e específicos) propostos.
- Foram obtidas membranas poliméricas de PA6 pura e nanocompósitos com 1%, 3% e 5% de argila.
- Foi observado que o uso de um solvente aquoso influenciou na microestrutura da membrana.
- Pode-se concluir que a presença da argila na composição das membranas influenciou tanto na microestrutura como na morfologia desses filmes;
- Para as membranas com 5% de argilas os resultados obtidos não foram satisfatórios, o que pode ser um indício de aglomeração da argila na composição;
- Através dos gráficos de DRX, foi visto que a argila ficou esfoliada ou praticamente esfoliada;
- Avaliou-se que a argila influencia na intensidade das bandas características do polímero, a partir do FTIR;
- Na análise do MEV, foi visto que as membranas apresentaram formação de uma camada seletiva muito fina, o que pode estar relacionado ao uso de um solvente mais aquoso e esse resultado difere do esperado pela literatura.
- A partir do teste de permeação a vapor, a membrana que obteve melhor eficiência foi a PA6 pura e a que obteve a pior eficiência foi a membrana com 5% de argila.

Através das considerações feitas acima, pode-se concluir que a presença da argila na composição das membranas influenciou tanto na microestrutura como na morfologia desses filmes. Sendo assim, das composições analisadas, o nanocompósito com 3% de argila foi o que obteve os melhores resultados. Essa membrana apresentou uma esfoliação da argila, comprovados pela técnica de FTIR e DRX, e teve resultados satisfatórios de permeação a vapor. No MEV, foi visto que o teor de argila, para essa amostra, reduziu o tamanho dos poros, mas esses estavam bem interconectados. Além disso, para essa amostra, foi visto que a camada seletiva foi bem pequena e inexpressiva.

Desta forma, pode-se concluir que este trabalho cumpre com todos os objetivos (geral e específicos) propostos. Foram obtidas as membranas poliméricas

de poliamida 6 pura e poliamida 6 com 1%, 3% e 5% de argila. A partir das análises foi visto que o teor de argila influenciou na morfologia e microestrutura, bem como o uso de um solvente aquoso.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, P.; BRITO, G. F.; CUNHA, C. T. C.; ARAUJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.. **Propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6/compatibilizante/argila**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Cbecimat, Campos do Jordão, p. 9068-9075, 2010. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/056/42056401.pdf?r=1&r=1. Acesso em: 11 fev. 2021.

ALEXANDRE, B.; LANGEVIN, D.; MÉDÉRIC, P.; AUBRY, T.; COUDERC, H.; NGUYEN, Q.T.; SAITER, A.; MARAIS, S.. **Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: structure and volume fraction effects**. Journal Of Membrane Science, [S.L.], v. 328, n. 1-2, p. 186-204, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738808010338?via=ihub#!>. Acesso em: 12 fev. 2021.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. Materials Science And Engineering: R, [S.L.], v. 28, n. 1-2, p. 1-63, jun. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x\(00\)00012-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x(00)00012-7). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X00000127?via=ihub>. Acesso em: 13 fev. 2021.

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

ANADÃO, P.; SATO, L. F.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes**. Applied Clay Science, [S.L.], v. 48, n. 1-2, p. 127-132, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.12.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169131709003640?via=ihub>. Acesso em: 11 fev. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM E96/E96M, **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**, 2016.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. a F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. de; ITO, E. N.. **Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional**. Polímeros, [S.L.], v. 16, n. 3, p. 246-251, 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282006000300016>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010414282006000300016&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 11 fev. 2021.

BELLINCANTA, T. et al. **Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/poliuretano**. Polímeros, [S.L.], v. 21, n. 3, p. 229-232, 8 jul. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282011005000045>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282011000300012&script=sci_abstract&tlng=pt#:~:text=Membranas%20de%20polisulfona%2Fpoliuretano%20foram,o%20suporte%20de%20poli%C3%A9ster%20utilizado.. Acesso em: 14 fev. 2021.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 8ª Edição, LTC, 2012. ISBN 97-885-2162-124-9.

CHENG, L. **Formation of mica-intercalated-Nylon 6 nanocomposite membranes by phase inversion method**. Journal Of Membrane Science, [S.L.], v. 172, n. 1-2, p. 157-166, 1 jul. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)00340-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0376-7388(00)00340-9). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738800003409?via=ihub>. Acesso em: 11 fev. 2021.

COLOMBI, B. L. **Polimerização da poliamida 6,6: uma breve revisão**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, [s. l], v. 11, n. 3, p. 121-129, abr. 2016. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/580/402>. Acesso em: 11 fev. 2021.

GEIER, S.; BONTEN, C. **Mechanical and morphological properties of a ternary polyamide 6 nanocomposite with optimized stiffness/toughness performance**. Polymer Engineering & Science, [S.L.], v. 54, n. 2, p. 247-254, 25 mar. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23558>. Disponível em:

<https://onlinelibrary-wiley.ez18.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/pen.23558>.

Acesso em: 22 fev. 2021.

GONELLA, L. B. **Nanocompósito de poliamida 6 com montmorilonita e xistos**. 2007. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em:

<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13677/000648839.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 12 fev. 2021.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., **Processo de separação com membranas**, 1 ed., E-Papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, 2006.

Disponível em

<https://www.passeidireto.com/arquivo/25044224/livro---processos-de-separacao-por-membranas>. Acesso em 13 fev. 2021.

LEITE, A. M. D. **Desenvolvimento de membranas assimétricas de nanocompósitos de poliamida 6/argila por inversão de fases**. 2011. 136 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/7159>. Acesso em: 12 fev. 2021.

LEITE, Amanda M. D. et al. **Efeito Da Presença De Água Na Preparação De Membranas Obtidas A Partir De Nanocompósitos De Poliamida6/Argila Bentonita Regional**. *Polímeros*, [S.L.], v. 19, n. 4, 13 out. 2009. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/555.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2021.

LEITE, Amanda M. D. et al. **Obtenção de membranas microporosas a partir de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional. Parte 1: influência da presença da argila na morfologia das membranas**. *Polímeros*, [S.L.], v. 19, n. 4, p. 271-277, 13 out. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282009000400005>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282009000400005&script=sci_arttext. Acesso em: 02 mar. 2021.

MAIA, L. Fs. **Preparação e caracterização de membranas microporosas obtidas de nanocompositos de poliamida 6**. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/7719>. Acesso em: 12 fev. 2021.

MEDEIROS, K. M. de. **Membranas microporosas híbridas de poliamida aplicadas no tratamento de emulsões oleosas da indústria petrolífera**. 2014. 190 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/7198>. Acesso em: 12 fev. 2021.

MEDEIROS, K. M. de *et al.* **Membranas microporosas híbridas assimétricas: influência da argila na morfologia das membranas**. Revista Matéria, Campina Grande, v. 22, n. 2, p.1-13, out. 2017. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762017000200420&script=sci_abstrac. Acesso em: 10 fev. 2021.

MEDEIROS, P. S. S. et al. **Avaliação da permeabilidade de membranas microporosas de poliamida 6/argila bentonítica para separação água-óleo**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande, v. 9, n. 1, p.28-39, maio 2014. Disponível em: www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/418/305. Acesso em: 14 fev. 2021.

NUNES, R. F. **Utilização De Processos de Separação Com Membranas para Purificação e Reúso da Água De Lavadoras de Roupa**. 2018. 158 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, A Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/12811>. Acesso em: 24 fev. 2021.

NG YONG, L.; MOHAMMAD, A. W.; LEO, C. P.; HILAL, N. **Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review**. Desalination, [S.L.], v. 308, p. 15-33, jan. 2013. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.033>. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez18.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0011916410008611?via%3Dihub>. Acesso em: 15 fev. 2021.

OLIVEIRA, M. F. L. de; OLIVEIRA, M. G. de; LEITE, M. C. A. M.. **Nanocompósitos de poliamida 6 e argila organofílica**: estudo da cristalinidade e propriedades mecânicas. *Polímeros*, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 78-82, 25 fev. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282011005000015>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282011000100016&script=sci_arttext. Acesso em: 14 mar. 2021.

OLIVEIRA, C. S. de. **Aplicação da tecnologia de membranas e microencapsulamento para obtenção de produtos ricos em licopeno a partir de suco de melancia**. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <https://www.iq.ufrj.br/arquivos/2016/06/Disserta%C3%A7%C3%A3o-C%C3%A1sia-Soares-de-Oliveira.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2021.

PASSOS, A. A.; TAVARES, M. I. B.; P. NETO, R. C.; MOREIRA, L. A.; FERREIRA, A. G. **Obtenção de nanocompósito de EVA/sílica e caracterização por ressonância magnética nuclear no estado sólido**. *Polímeros*, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 98-102, 13 maio 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282011005000023>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282011000200005. Acesso em: 22 fev. 2021.

PAZ, R. A. da. **Desenvolvimento de nanocompositos de poliamida 6 com argila organofílica**. 2011. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/11333>. Acesso em: 11 fev. 2021.

SARBANDI, M. R. **Study of the influence of nanoparticles on the performance and the properties of polyamide 6**. 2011. 187 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Naturwissenschaften, Institut Für Polymerchemie, Universität Stuttgart, Teheran –

Iran, 2011. Disponível em: <https://elib.uni-stuttgart.de/handle/11682/1359>. Acesso em: 24 mar. 2021.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **SPECTROMETRIC Identification of organics compounds**. USA, John Wiley & Sons, 7Th ed, 2005.

SOUZA, A. de Oa. **Avaliação das propriedades mecânicas e de barreira de filmes de eva/argila**. 2019. 98 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia, Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/27984>. Acesso em: 10 fev. 2021.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JUNIOR, A. **Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila) (pvc)/argilas organofílicas**. **polímeros**, [S.L.], v. 16, n. 4, p. 257-262, dez. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282006000400003>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282006000400003&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 11 fev. 2021.

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

APÊNDICES

Apêndice A

Procedimento para cálculo da transmissão de vapor d'água segundo a norma ASTM E96.

Para realizar o cálculo de transmissão do vapor d'água, foi utilizada a seguinte equação:

$$WVT = (G/t)/A$$

Onde:

WVT = taxa de transmissão de vapor, em: gramas/(min x m²);

G/t = Inclinação da curva que relaciona: tempo em minuto vs. perda de massa em gramas;

A = Área do teste dado em m² (área referente a boca do copo).

Nas Figuras 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 e 38 podem ser vistas as curvas: tempo em horas vs. perda de massa, para as membranas de Poliamida 6 pura e as membranas dos nanocompósitos de poliamida 6 com 1%, 3% e 5% de argila, respectivamente. Com base nisso, foi possível calcular a taxa de transmissão de vapor a partir da inclinação das curvas e dos valores de área do teste.

Figura 27 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 1 da membrana de Poliamida 6 Pura.

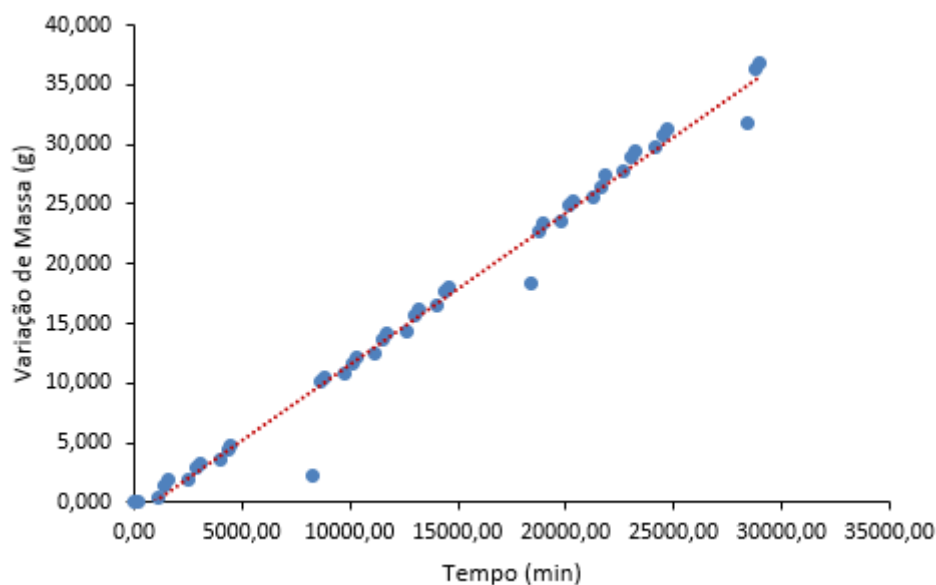


Figura 28 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 2 da membrana de Poliamida 6 Pura.

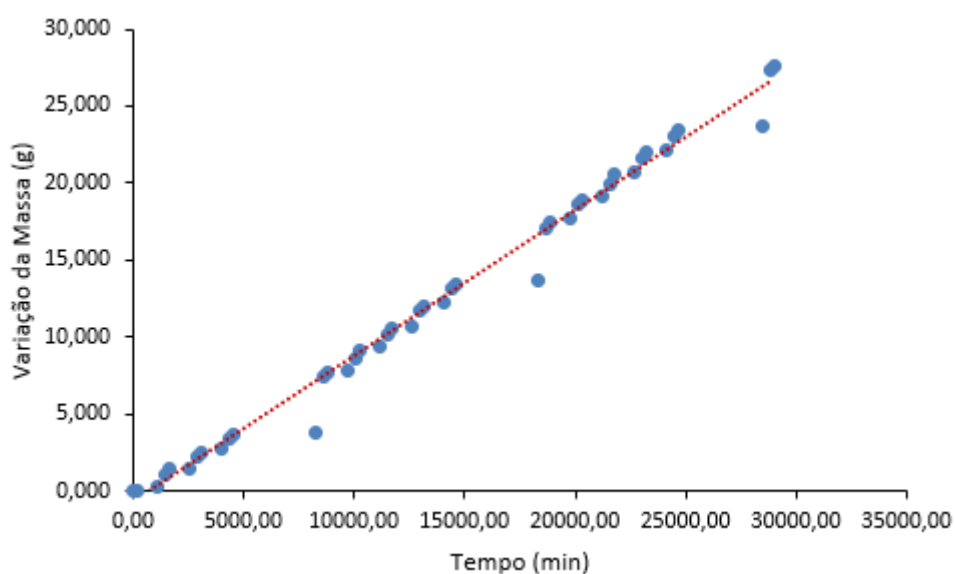


Figura 29 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 3 da membrana de Poliamida 6 Pura.

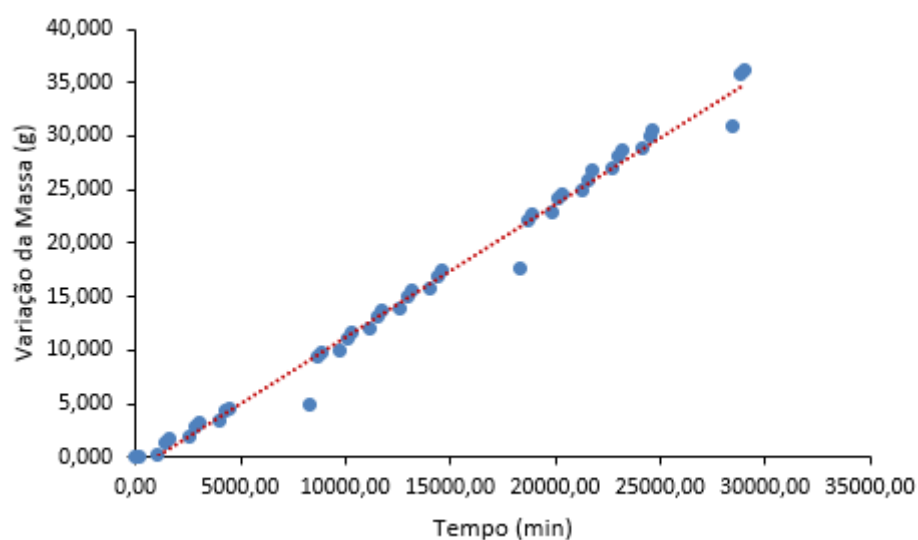


Figura 30 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 1 da membrana de Poliamida 6 com 1% de argila.

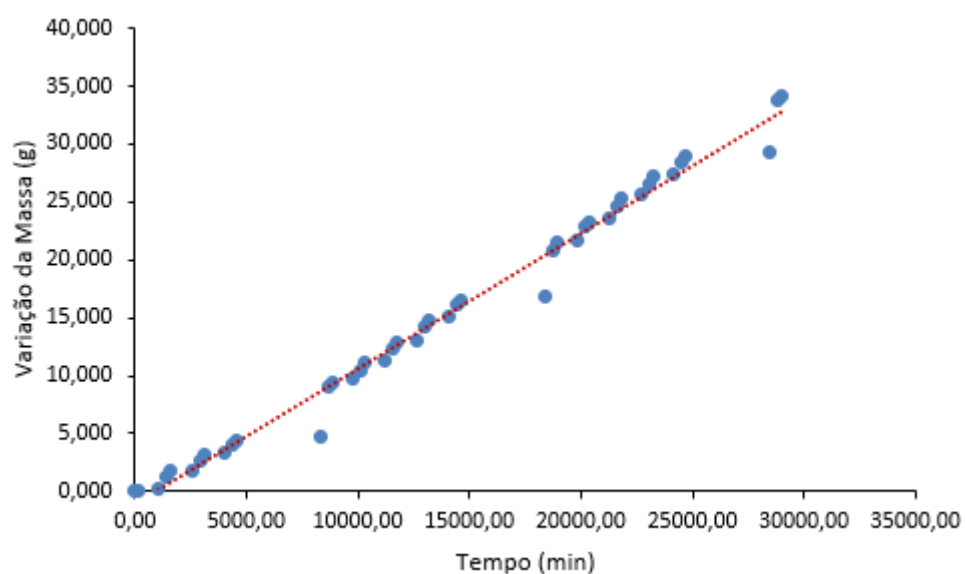


Figura 31 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 2 da membrana de Poliamida 6 com 1% de argila.

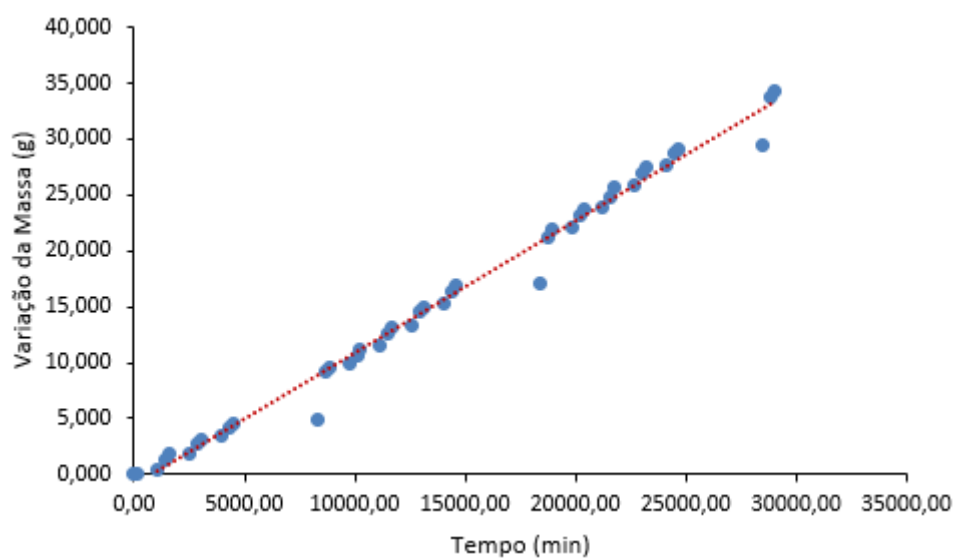


Figura 32 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 3 da membrana de Poliamida 6 com 1% de argila.

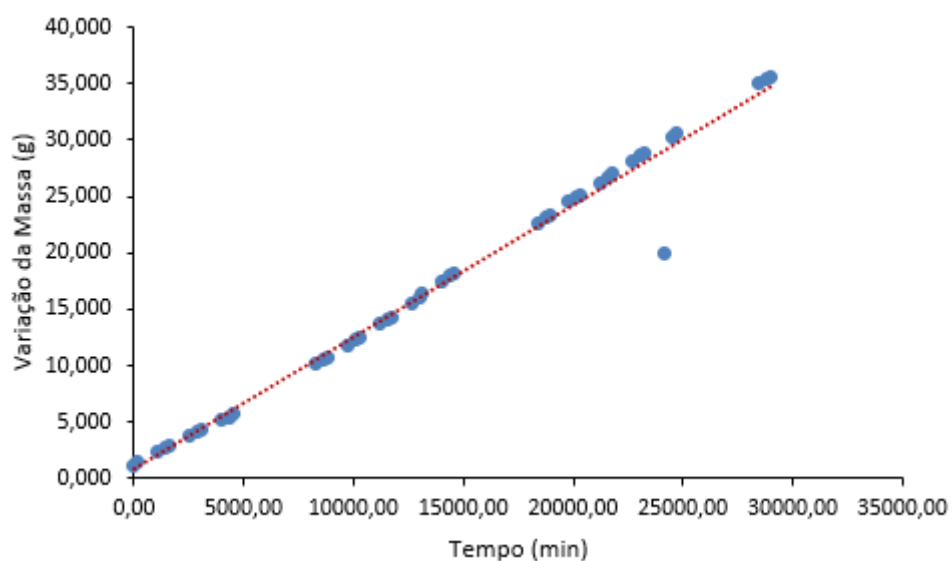


Figura 33 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 1 da membrana de Poliamida 6 com 3% de argila.

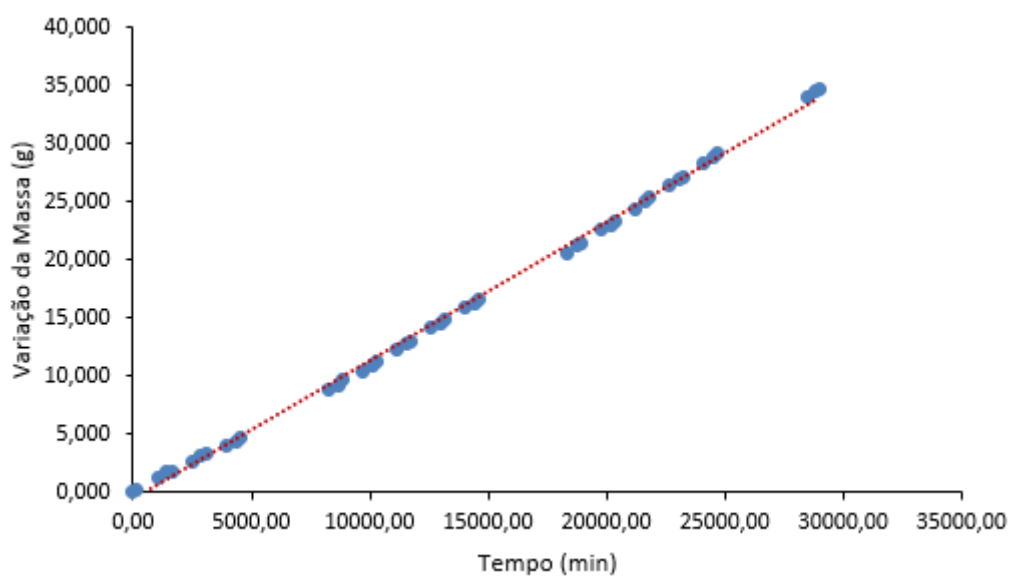


Figura 34 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 2 da membrana de Poliamida 6 com 3% de argila.

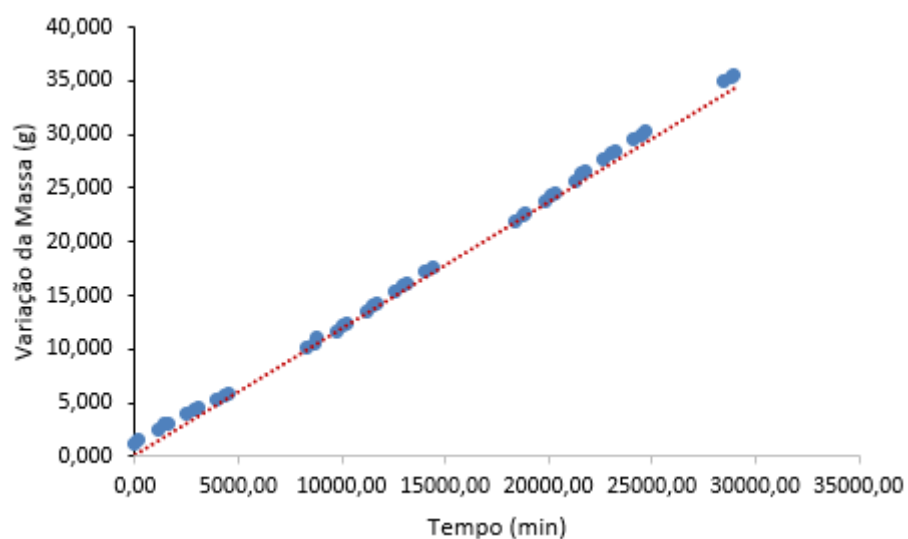


Figura 35 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 3 da membrana de Poliamida 6 com 3% de argila.

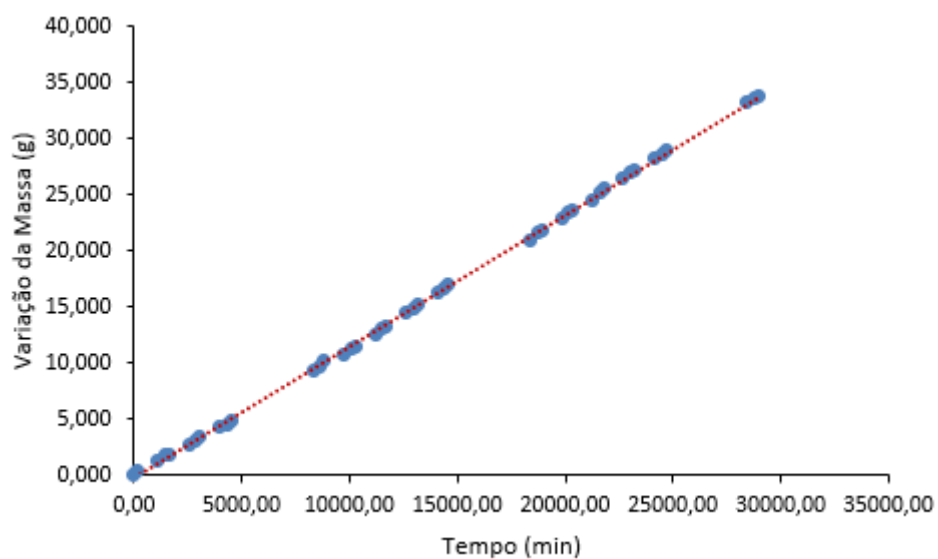


Figura 36 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 1 da membrana de Poliamida 6 com 5% de argila.

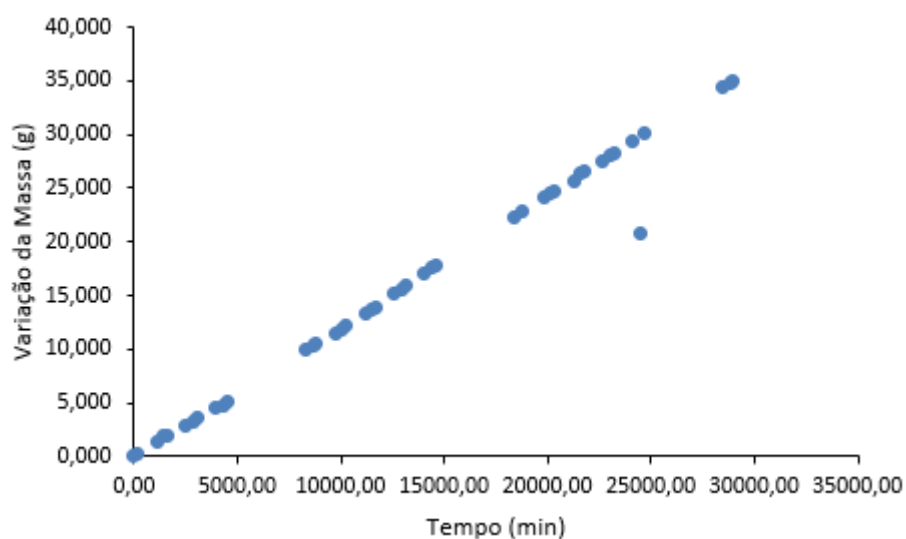


Figura 37 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 2 da membrana de Poliamida 6 com 5% de argila.

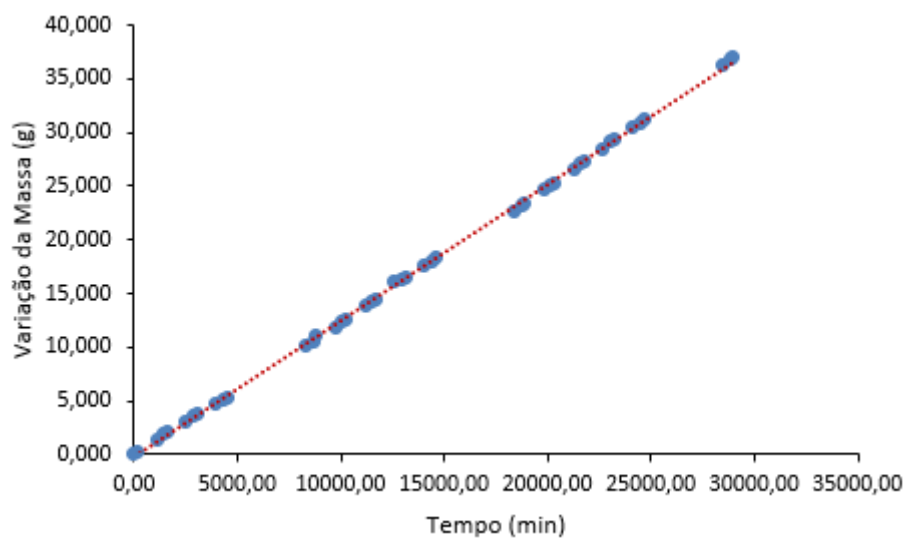


Figura 38 - Gráfico Variação da Massa (grama) vs. Tempo (minuto) para a Amostra 3 da membrana de Poliamida 6 com 5% de argila.

