

Avaliação do comportamento térmico de membranas planas de poliamida/argila obtidas pela técnica de inversão de fases

K. M. de Medeiros*, D. D. S. Morais, L. R. Kojuch, E. M. Araújo, H. L. Lira

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba

(Recebido em 28/08/2012; revisado em 01/05/2013; aceito em 04/05/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Membranas planas foram obtidas pela técnica de inversão de fase a partir dos nanocompósitos de poliamida66 (PA66) com 3 e 5% de argila bentonítica. A argila foi tratada com um sal quaternário de amônio a fim de torná-la organofílica. As argilas com tratamento (ACT) e sem tratamento (AST) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e termogravimetria (TG). Enquanto que, as membranas foram caracterizadas por DRX, TG e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O resultado de DRX das argilas confirmou a presença do sal quaternário de amônio na estrutura da argila organofílica. Por TG, observou-se que a argila organofílica apresentou melhor estabilidade térmica quando comparada com a argila bentonítica. Os difratogramas de DRX das membranas obtidas com 3 e 5% de ACT sugerem uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Por TG, foi observado que as membranas de PA66 com 3 e 5% de ACT apresentaram maior estabilidade térmica quando comparada com os mesmos percentuais de AST. Por DSC, observou-se que praticamente não houve alteração da temperatura de fusão das membranas de nanocompósitos em relação à membrana de poliamida66 pura.

Palavras-chave: Membranas; nanocompósitos; poliamida66; argila bentonítica.

Abstract:

Flat membranes were obtained by phase inversion technique from polyamide 66 (PA66) with 3 and 5% of bentonite clay nanocomposites. The clay was treated with ammonium quaternary salt with the aim to become organophilic. Treated (ACT) and untreated (AST) clays were characterized by X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG). The membranes were characterized by XRD, TG and scanning differential calorimetry (DSC). The result of XRD of the clays confirmed the presence of quaternary ammonium salt in the organoclay structure. From TG, it was observed that the organoclay showed better thermal stability when compared with bentonite clay. The XRD patterns of the membranes with 3 and 5% of organoclay suggest an exfoliated and/or partially exfoliated structure. The results of TG indicated that the membranes of PA66 with 3 and 5% of ACT presented great thermal stability when compared with the membranes with 3 and 5% of AST. The results of DSC suggest that practically not occur change in the melt temperature of the membranes in relation to pure PA66 membrane.

Keywords: Membranes; nanocomposites; polyamide66; bentonite clay.

1. Introdução

Membranas são meios filtrantes que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares. Como barreiras seletivas que atuam como uma espécie de filtro, as membranas são capazes de promover separações em sistemas onde os filtros comuns não são eficientes [1].

Um processo de tratamento de efluentes que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética, facilidade de operação e vasta aplicabilidade, entre

outras vantagens, são os que utilizam membranas de separação como princípio ativo de seu funcionamento [2].

A principal característica dos processos de separação por membranas (PSM) está relacionada ao fato de a maioria das separações ocorrerem sem a mudança de fase dos componentes, sendo, assim, energeticamente mais vantajosos quando comparados com os processos térmicos convencionais. Adicionalmente, o fato de ser uma tecnologia limpa, a simplicidade de operação, a possibilidade de combinação com outros processos, os equipamentos compactos e a facilidade de aumento na escala de produção tornam os PSM mais atrativos na competição com as técnicas clássicas de separação [3].

*Email: keilamm@ig.com.br (K. M. Medeiros)

Os PSM têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da estrutura de membranas e sua relação com as propriedades de transporte são importantes para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação, permitindo selecionar a melhor estrutura para uma dada separação [4].

A técnica de inversão de fase, através da precipitação por imersão é um processo que vem se destacando recentemente na manufatura de membranas. Uma solução polimérica é espalhada como um filme fino ou extrudada e, subseqüentemente, imersa em um banho de não solvente, e pode ser dividido em seis etapas: preparação de uma solução polimérica, espalhamento de um filme fino de solução sobre um suporte adequado, exposição do filme formado ao ambiente, imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada e secagem da membrana obtida. A precipitação ocorre porque o solvente é trocado por um não solvente na solução polimérica [5]. A transferência de massa entre a solução polimérica e o banho promove a separação das fases, dando origem a uma fase rica e a outra pobre em polímero. O aumento da concentração da fase rica em polímero leva à formação do suporte poroso. Esta concepção é muito flexível e permite obter suportes com diferentes morfologias, dependendo da escolha do solvente e do não solvente ao polímero, da utilização de aditivo na solução polimérica, como também da composição do banho de precipitação [1-6].

A poliamida66 (PA66) é um exemplo de polímero sintético, sendo considerado um importante termoplástico de engenharia, possuindo alta resistência à tração, resistência à abrasão, excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade. As poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado boas propriedades, tais como: melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais [7]. As poliamidas vêm sendo utilizadas em matrizes de nanocompósitos, onde têm boas propriedades a baixos níveis de carga quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais. A dispersão uniforme da nanocarga de argila no polímero produz uma larga interação interfacial, representando uma característica peculiar do nanocompósito polimérico [8].

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma classe de materiais híbridos, compostos por uma matriz polimérica nas quais as partículas inorgânicas, com dimensões nanométricas, são dispersas [9-12]. Neste caso, as cargas (fase dispersa) apresentam dimensões nanométricas e interação com a matriz polimérica em escala nanométrica. Esta nova variedade de cargas favorece o melhoramento de propriedades

empregando quantidades muito baixas (1-5% em peso). Até o momento, os resultados de maior sucesso têm sido conseguidos com o emprego de silicatos em camadas (argilas) como nanocargas para fabricação de nanocompósitos poliméricos [13-19].

Esta pesquisa tem como objetivo obter membranas na forma de filmes finos por meio da técnica de inversão de fase a partir dos nanocompósitos de poliamida 66/argila bentonítica. As argilas tratada (organofílica) e sem tratamento foram caracterizadas para que fosse determinado o espaçamento interplanar basal entre as camadas de argila, bem como a estabilidade térmica dessas argilas. Enquanto que, as membranas foram caracterizadas com o intuito de avaliar o seu comportamento térmico e a formação dos nanocompósitos obtidos

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Argila bentonítica BRASGEL PA, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN). Para produção das argilas organofílicas e, torná-las assim compatível com o polímero, foi realizado um tratamento específico com o sal Cetremide® (brometo de hexadeciltrimetil amônio), fabricado pela Vetec, São Paulo/SP. A matriz polimérica empregada foi a poliamida66 (PA66) com massa molar média de 8.500 g.mol⁻¹, sob o código de Technyl® A216 (Technyl® A216) fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca. O ácido fórmico com 98-100% de pureza, fabricado pela Labsynth Produtos para Laboratório Ltda, foi utilizado como solvente para dissolver a poliamida pura e os seus nanocompósitos para a obtenção das membranas.

2.2. Métodos

2.2.1 Preparação da argila organofílica

A argila sem tratamento (AST) foi modificada organicamente através de uma reação de troca iônica em meio aquoso, usando o sal quaternário de amônio Cetremide® e de acordo com a capacidade de troca de cátions (CTC) da argila. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem expandir em meio orgânico. Neste caso, são denominadas de argilas com tratamento (ACT) [20-22].

Para efeito de comparação, foi utilizada 3 e 5% de argila tratada (organofílica) e sem tratamento. A incorporação de 3 e 5% de argilas em matrizes poliméricas tem diversificado ainda mais a utilização de polímeros, pois a formação de nanocompósitos polímero/argila organofílica tem mostrado melhorias das propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama, estabilidade dimensional, entre outras pelo uso de baixos níveis de carga (1-5% em massa), quando comparados com os compósitos convencionais. Isto ocorre, devido à utilização de nanocargas dispersas proporcionar uma boa interação com a matriz polimérica nos nanocompósitos [18,19].

2.2.2 Preparação dos nanocompósitos e das membranas

Depois de realizada a modificação orgânica da argila, partiu-se para a preparação dos nanocompósitos pelo método de intercalação por solução, que se baseia na preparação de uma solução de polímero, com o intuito de dissolver o polímero na forma de grânulos com um solvente que seja compatível e outra de silicato, utilizando o mesmo solvente da matriz polimérica, para posteriormente misturar as soluções preparadas de polímero e de silicato, possibilitando o afastamento das camadas do silicato (inorgânico) na matriz polimérica (orgânico), através do solvente utilizado. Utilizou-se como solvente o ácido fórmico para dissolver a poliamida pura e os nanocompósitos com um tempo de reação pré-determinado de 2h, para a obtenção das membranas.

A produção das membranas foi realizada utilizando a técnica de inversão de fase através da precipitação por imersão da solução em um banho de não-solvente, no caso água destilada, na temperatura ambiente, observada pela medição realizada em um termômetro, de forma que as membranas permanecem no banho até que sua precipitação fosse concluída, ou seja, em torno de 3 min. conduzindo a barreiras seletivas microporosas planas [23].

As espessuras das membranas obtidas foram de aproximadamente 200 μm , as medições foram realizadas com um aparelho Digimatic Micrometer.

2.3 Caracterizações

As argilas (organofílica e sem tratamento) e as membranas de poliamida66 pura e seus nanocompósitos foram caracterizadas por DRX e TG. As análises de DRX foram realizadas em um aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As análises de TG foram analisadas em um aparelho TGA 51H da Shimadzu (CTGÁS-RN), empregando-se em torno de 5 mg de amostra, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de calor de 50 mL/min, temperatura de aquecimento variando de 20 a 800°C para a argila e de 20 a 1000°C para membranas de poliamida66 pura e seus nanocompósitos, ambos materiais sob atmosfera de ar utilizando um porta amostra de alumina. As membranas de poliamida66 pura e seus nanocompósitos foram caracterizadas por DSC em um equipamento DSC-50 da Shimadzu (CTGÁS-RN), com varreduras partindo-se da temperatura de aquecimento variando de 20 a 300°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de calor de 50 mL/min, sob atmosfera de nitrogênio utilizando um porta amostra de alumínio.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das argilas

3.1.1. Difração de raios X (DRX)

A Figura 1 apresenta o resultado de DRX para a AST e ACT.

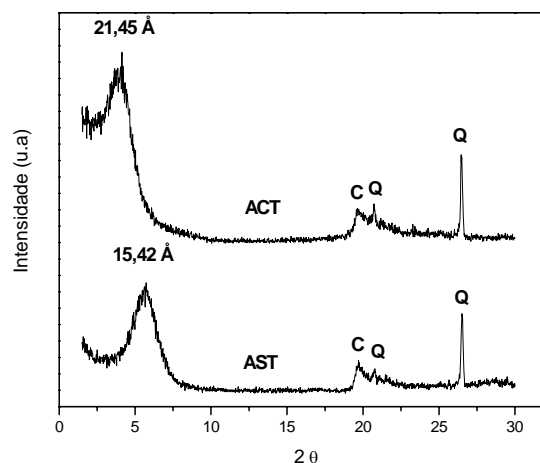


Figura 1. Difratomogramas de DRX da AST e ACT.

A Figura 1 apresenta o difratograma da AST com picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios, como caulinita (C) e quartzo (Q), no intervalo de $18,5\text{-}30^\circ$, que ocorrem para as duas amostras, e também um pico em $5,74^\circ$ indicando a distância interplanar basal, d_{001} , de $15,42 \text{ \AA}$, que é característico da argila contendo íons Na^+ na estrutura com uma pequena hidratação [24]. Para a ACT, verifica-se o espaçamento interplanar basal (d_{001}) de aproximadamente $21,45 \text{ \AA}$. Pode-se visualizar o deslocamento do ângulo 2θ para um ângulo menor de 4° , além da eficiência do processo de organofiliação da bentonita utilizada, através do aumento da distância interplanar basal (d_{001}) da ACT em relação à AST, devido à penetração das cadeias carbônicas associadas ao sal, o que provavelmente irá favorecer a interação com a matriz polimérica [10,13,25,28-31].

3.1.2. Termogravimetria (TG)

As Figuras (2a) e (2b) ilustram as curvas TG para AST e ACT.

Na Figura 2, verifica-se que o teor de água para a argila sem tratamento foi superior ao teor da argila após organofiliação. Estes resultados evidenciam que o caráter hidrofílico da argila foi reduzido. As curvas de termogravimetria evidenciam também perdas totais de massa de 12,5% para AST e 27,5% para ACT. Para AST, observa-se a ocorrência de duas etapas de decomposição: uma referente à perda de água adsorvida entre 30°C e 100°C e a outra entre

360 °C a 580 °C, correspondente à desidroxilação do argilomineral. Para ACT, ocorre uma pequena perda de massa na faixa de 30 °C a 100 °C que pode estar relacionada à perda de água adsorvida. Uma nova perda de massa ocorre na faixa de 144 a aproximadamente 400 °C, correspondente à decomposição do sal quaternário de amônio e, acima dessa temperatura ocorre a desidroxilação do argilomineral. Com base nos resultados obtidos foi possível confirmar a presença do sal na argila organofílica pela diminuição da perda de massa de água adsorvida e seu caráter hidrofóbico em relação à AST [26-30].

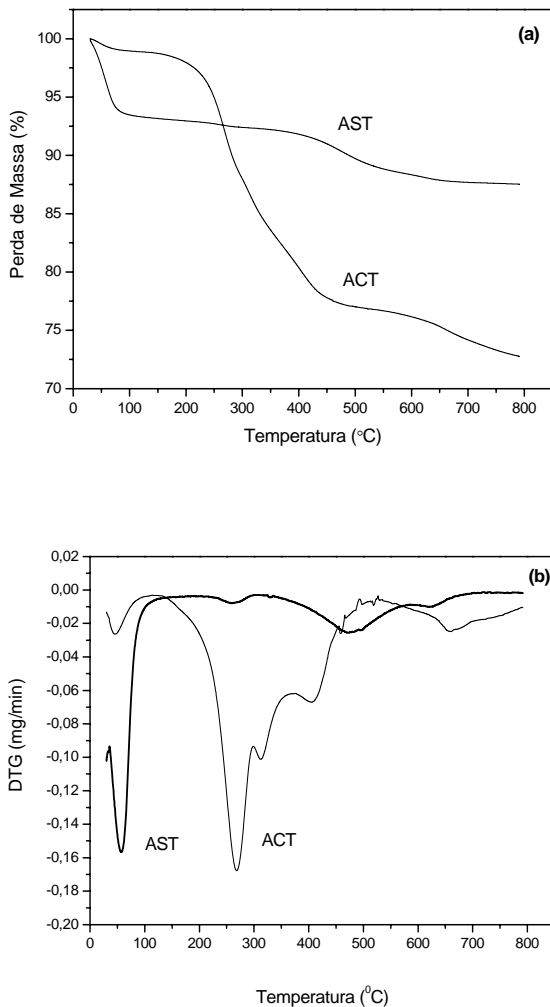


Figura 2. Curvas de (a) TG e (b) DTG das AST e ACT.

3.2. Caracterização das membranas

3.2.1. Difração de raios X (DRX)

As Figuras (3a) e (3b) apresentam os difratogramas de DRX das membranas PA66 pura e PA66 com 3 e 5% de AST e ACT.

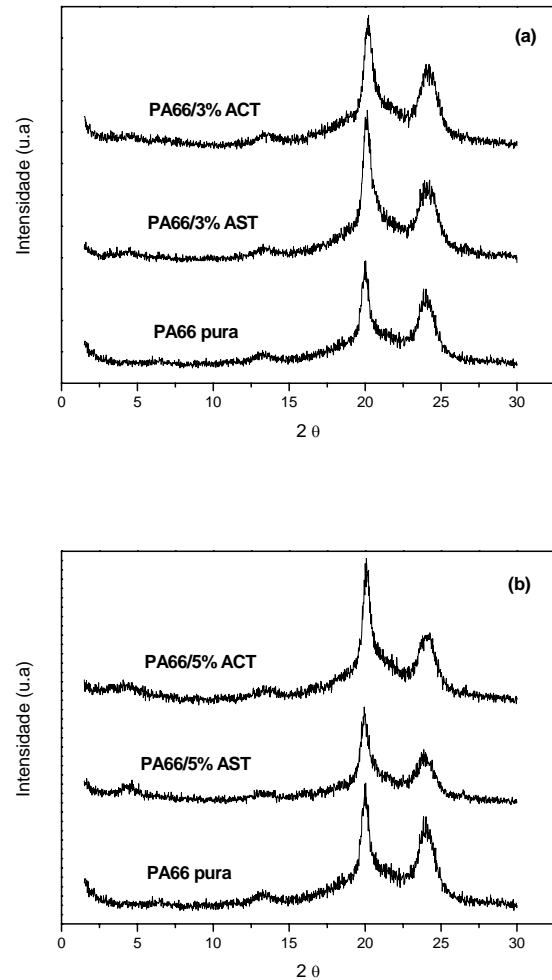


Figura 3. Difratogramas de DRX das membranas de PA66 pura e PA66 com (a) 3% e (b) 5% de AST e ACT.

Nas Figuras (3a) e (3b) observa-se a presença de dois picos, cujos valores são de aproximadamente 20° e 24°, para todas as composições. O aparecimento de ambos os picos deve-se à formação de uma fase cristalina característica das poliamidas, denominada de fase α_1 e α_2 (alfa) [31-40]. É interessante observar também a alteração na intensidade e no formato dos picos característicos da cristalinidade das poliamida66 na faixa de aproximadamente 20° e 24°. Aparentemente, a presença da AST e ACT, independente do percentual, altera o comportamento cristalino da poliamida utilizada. Para todos os difratogramas, observa-se o aparecimento de um pico discreto em 13°, que pode estar relacionado à recristalização da PA66 como resultado do processo de dissolução no ácido fórmico [35]. É possível observar ainda nas membranas de PA66 com 3% de AST e ACT, a ausência dos picos característicos da argila, indicando a possível esfoliação e/ou esfoliação parcial das lamelas da argila. Entretanto, para a membrana de PA66 com 5% da AST

e ACT, aparece um pequeno ombro no intervalo entre 2,5 a 4,0°, o que se deve a uma provável intercalação parcial das lamelas da argila. Logo, a presença das argilas (sem tratamento e tratada) e do solvente (ácido fórmico), altera o comportamento cristalino da poliamida utilizada [35-40].

3.2.2 Termogravimetria (TG)

As Figuras (4a), (4b), (5a) e (5b) ilustram as curvas TG e DTG, obtidas por termogravimetria para as membranas de PA66 pura e PA66 com 3 e 5% de AST e ACT.

As curvas TG e DTG (Figuras 4 e 5) para todas as membranas analisadas, apresentam três perdas de massa que

compreendem as seguintes faixas: de 20 a 100 °C, referente à volatilização da água e do ácido fórmico com temperatura máxima de 50 °C; de 100 a 280 °C, provavelmente devido à decomposição do sal utilizado no processo e com temperatura máxima de aproximadamente 200 °C; e de 320 a 620 °C, referente à decomposição das membranas, com temperatura máxima de aproximadamente 470 °C. Pode-se perceber que para as composições de PA66 com 3 e 5% de ACT, as faixas referentes às suas decomposições foram superiores quando comparadas com a AST, evidenciando assim uma maior estabilidade térmica da ACT [35-38].

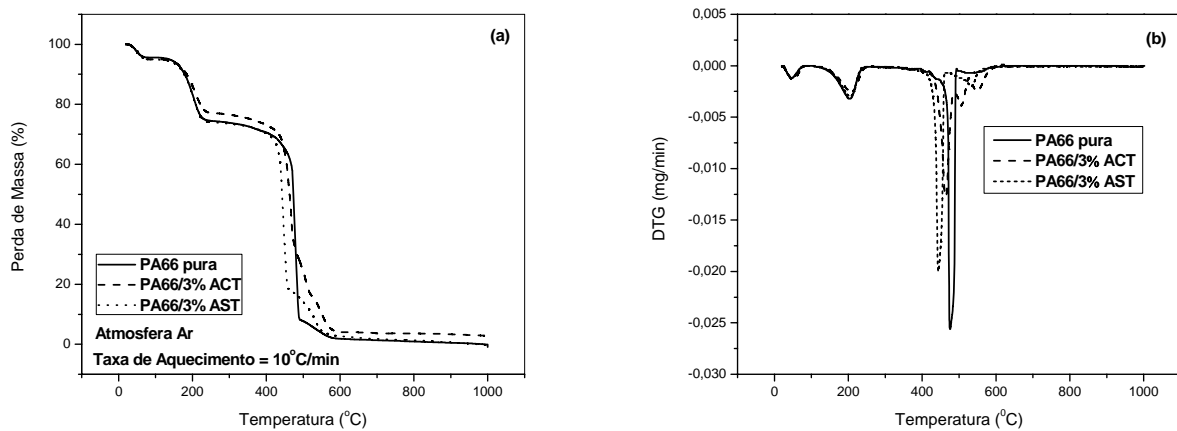


Figura 4. Curvas de (a) TG e (b) DTG das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de AST e ACT.

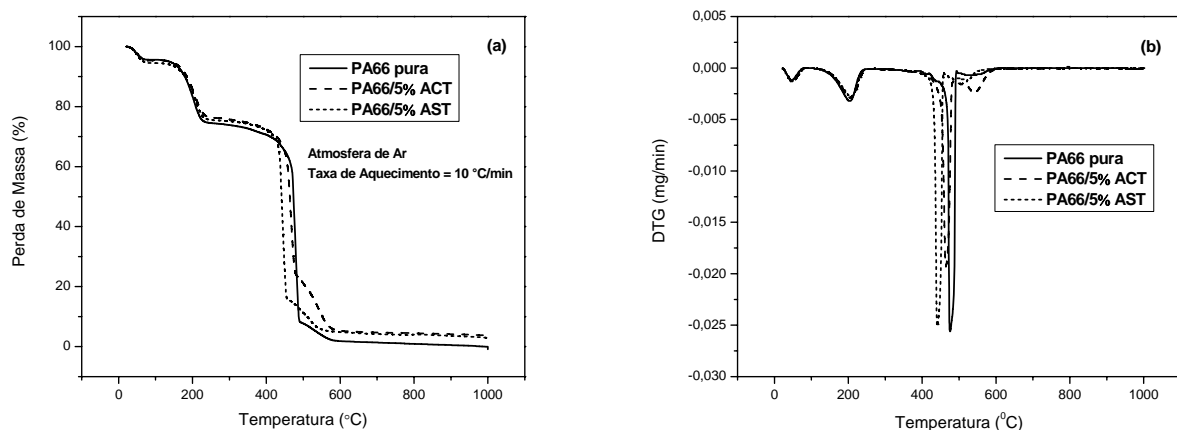


Figura 5. Curvas de (a) TG e (b) DTG das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de AST e ACT

3.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 6 e 7 apresentam as curvas DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 3 e 5% de AST e ACT.

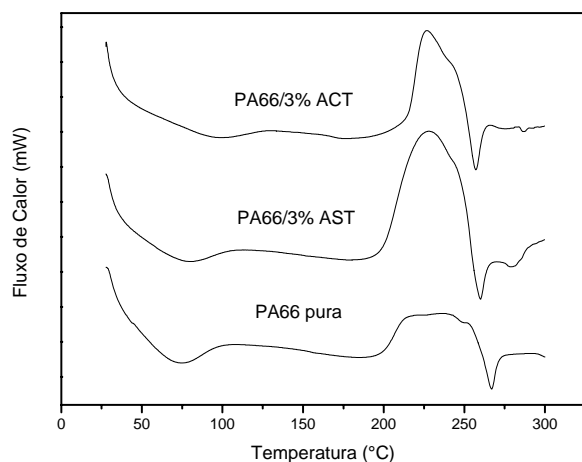


Figura 6. Curvas DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 3% de AST e ACT.

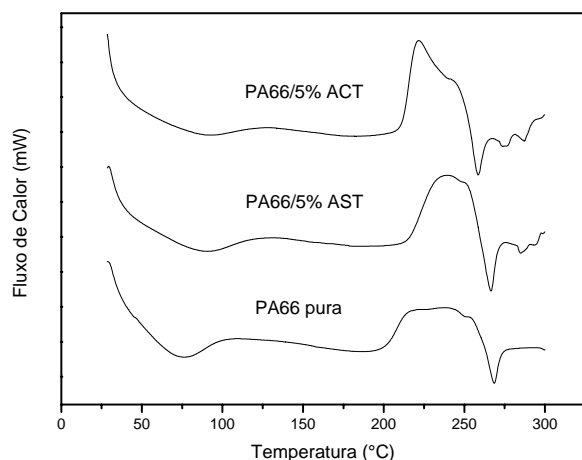


Figura 7. Curvas DSC das membranas de PA66 pura e PA66 com 5% de AST e ACT.

Nas Figuras 6 e 7 pode-se verificar um pico endotérmico na faixa entre 30 e 105°C, provavelmente referente à volatilização da água proveniente do banho de precipitação por imersão que as membranas foram submetidas e do ácido fórmico utilizado para dissolver a poliamida pura e os seus nanocompósitos. Observa-se que a temperatura de fusão cristalina (T_m) típica da poliamida66 e que apareceu em todas as curvas das membranas se posiciona no intervalo 257 e 268 °C, aproximadamente. Além disso, os termogramas apresentam pequenas variações de temperatura e de entalpia de fusão, ou seja, ilustram mudanças no formato dos picos de

fusão das membranas de nanocompósitos em comparação com a membrana de PA66 pura. Porém, essa mudança foi mais pronunciada na faixa exotérmica entre 200 e 250°C das membranas de PA66 com ACT, independente do percentual adicionado, podendo ser atribuído à atuação do ácido fórmico nas membranas [32, 35-38, 42-45].

Na Tabela 1 são apresentados os valores de temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_F) e o grau de cristalinidade (X_c) para a poliamida66 pura, poliamida66 com 3 e 5% de AST e ACT, obtidas a partir dos termogramas anteriormente apresentados.

Tabela 1. Parâmetros de fusão com os valores de T_m , ΔH_F e X_c para as membranas de PA66 pura e PA66 com 3 e 5% de argila AST e ACT.

Membranas	T_m (°C)	ΔH_F (J/g)	X_c (%)
PA66 pura	268,2±0,7	26,7±0,4	13,6
PA66/3%AST	259,9±0,7	28,6±1,1	14,1
PA66/3%ACT	257,2±1,2	30,1±1,1	14,8
PA66/5%AST	266,6±0,8	28,0±0,3	13,5
PA66/5%ACT	258,3±1,1	30,4±0,7	14,6

O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado por $\Delta H_F/\Delta H_{F100\%}$, onde $\Delta H_{F100\%}$ é a entalpia de fusão da PA66, 100% cristalina, ou seja, 197 J/g [32]; os valores de entalpia foram normalizados em relação à PA66 pura.

Analisando a Tabela 1, verifica-se a adição de argila na poliamida66 não promoveu alteração significativa na temperatura de fusão cristalina (T_m) e no grau de cristalinidade (X_c) das membranas obtidas. No entanto, quando pequenas percentagens de argila são adicionadas em matrizes poliméricas, o grau de cristalinidade, do nanocompósito aumenta o que pode evidenciar um efeito nucleante da argila [30, 35-38, 41]. Provavelmente, este fato pode não ter ocorrido de maneira expressiva devido à presença do solvente (ácido fórmico) no processo de dissolução e preparação das membranas [35-38]. Além disso, é importante destacar que por DRX não foi observada esfoliação para todas as membranas, o que poderia contribuir para o efeito de nucleação da argila.

4. Conclusões

Membranas de nanocompósitos de poliamida66/argila bentonítica foram obtidas pelo método de inversão de fase e seu comportamento térmico foi avaliado. Por DRX e TG das AST e ACT, foi visto que houve modificação na sua estrutura, observada pelo aumento da distância interplanar basal e estabilidade térmica da ACT, respectivamente. Por meio do difratograma de raios-X, foi possível perceber que a membrana com 3% de ACT provavelmente permaneceu com estrutura esfoliada. Ainda por TG, observou-se que as membranas de PA66 com 3 e 5% de ACT apresentaram maior estabilidade térmica experimental quando comparada com os mesmos percentuais de AST. Por DSC, observou-se que praticamente não houve alteração da temperatura de fusão cristalina das membranas de nanocompósitos em relação à membrana de poliamida66 pura.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN), à Rhodia/SP, ao LabMat (Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG), ao MCT/CNPq, à CAPES/PROCAD-NF e ao PRH-25/ANP pelo auxílio financeiro.

Referências

- [1] Dias, T. Membranas: Meio Filtrante de Tecnologia Avançada. Revista e Portal Meio Filtrante, Ano V, Edição n. 23, 2006.
- [2] Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology. Netherlands. 2nd Editions. Kluwer Academic Publishers, 363 p., 1997.
- [3] Carvalho, R. B. Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 272 p., 2005.
- [4] Habert, A. C., Borges, C. P., Nóbrega, R. Processo de Separação com Membranas. 1^a ed. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 2006.
- [5] Anadão, P. Ciência e Tecnologia de Membranas. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- [6] Carvalho, R. B., Borges, C. P., Nóbrega, R. Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, p. 65-75, 2001.
- [7] Espeso, J., Lozano, A. E., Campa, J. G., Abajo, J. Effect of Substituents on the Permeation Properties of Polyamide Membranes. Journal of Membrane Science. EUA, v. 280, n. 77, p. 659-665, 2006.
- [8] Kaempfer, D., Thomann, R., Mulhaupt, R. Melt Compounding of Syndiotactic Polypropylene Nanocomposites Containing Organophilic Layered Silicates and “In Situ” Formed Core/Shell Nanoparticles. Polymer, v. 43, p. 2909- 2916, 2002.
- [9] Andrade, D. L. A. C. S. Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Bentonita Através da Técnica de Intercalação por Fusão. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2003.
- [10] Barbosa, R., Araújo, E. M., Maia, L. F., Pereira, O. D., Melo, T. J. A. Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 3, p. 246-251, 2006.
- [11] Araújo, E. M., Barbosa, R., Rodrigues, A. W. B., Melo, T. J. A., Ito, E. N. Processing and Characterization of Polyethylene/ Brazilian Clay Nanocomposites. Materials Science and Engineering: A, v. 445, p. 141–7, 2007.
- [12] Choudalakis, G., Gotsis, A. D. Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review. European Polymer Journal. v. 45, p. 967-984, 2009.
- [13] Paz, R. A., Leite, A. M. D., Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Pessan, L. A., Avaliação do Comportamento Térmico por DSC na Região da Pele e do Núcleo de Amostras Injetadas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica. Polímeros, v. 20, n. 4, p. 258-263, 2010.
- [14] Saujanya, C., Radhakrishnan, S. Structure Development and Crystallization Behaviour of PP/Nanoparticulate Composite. Polymer. v. 42, p. 6723-6731. 2001.
- [15] Peeterbroeck S., Alexandre M., Nagy J. B., Pirlot C., Fonseca A., Moreau N., Philippin G., Delhalle J., Mekhalif Z., Sporken R., Beyer G., Dubois PH. Polymer –Layered Silicate-Carbene Nanotube Nanocomposites: Unique Nanofiller Synergistic Effect. Composites Science and Technology. v. 64, p. 2317-2323, 2004.
- [16] Alexandre, M. & Dubois, P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. Materials Science and Engineering. v.28, p. 1-163, 2000.
- [17] Rodrigues, A. W. B. Organofiliação de Argilas Bentoníticas e Aplicação no Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matriz de Polipropileno. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2009.
- [18] Guimarães, T. R. Nanocompósitos de Elastômero SBR e Argilas Organofílicas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [19] Ray, S. S., Okamoto, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. Progress in Polymer Science, EUA, v. 28, n.11, p. 1539-1641, 2003.
- [20] Leite, A. M. D. Desenvolvimento de Membranas Assimétricas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila por Inversão de Fases. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 119 p., 2011.
- [21] Leite, A. M. D., Medeiros, K. M., Araújo, E. M., Maia, L. F., Lira, H. L., Paz, R. A. Membranes from Nylon6/Regional Bentonite Clay. Materials Science Forum, v. 660-661, p. 784-787, 2010.
- [22] 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.
- [23] Leite, A. M. D., Araújo, E. M., Lira, H. L. 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*, v. 19, n. 4, p. 271-277, 2009.
- [24] Santos, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 408 p., 1989.
- [25] Barbosa, R. Efeito de Sais Quaternários de Amônio na Organofilização de uma Argila Bentonita Nacional para o Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2005.
- [26] Menezes, R. R., Melo, L. R. L., Fonseca, F. A. S., Ferreira, H. S., Martins, A. B., Neves, G. A. Caracterização de Argilas Bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil. *REMAP*, v. 3, p. 36-43, 2008.
- [27] Batista, A. P., Menezes, R. R., Marques, L. N., Campos, L. A., Neves, G. A., Ferreira, H. C. Caracterização de Argilas Bentoníticas de Cubati-PB. *REMAP*, v. 4, p. 64-71, 2009.
- [28] Barbosa, R., Araújo, E. M., Oliveira, A. D., Melo, T. J. A. Efeito de Sais Quaternários de Amônio na Organofilização de uma Argila Bentonita Nacional. *Cerâmica*, v. 52, p. 264-268, 2006.
- [29] Barbosa, R., Souza, D. D., Araújo, E. M., Nóbrega, K. C., Melo, T. J. A. Evaluation of the Behavior of Brazilian Bentonite Clays with Different Quantity of Quaternary Ammonium Salt. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 765-770, 2010.
- [30] Souza, M. A. Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida 6 / Argila Nacional com Diferentes Agentes Compatibilizantes. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Paulo, 2006.
- [31] Leite, A. M. D., Araújo, E. M., Medeiros, V. N., Paz, R. A., Lira, H. L. Abbass Hashim. (Org.). *Advances in Nanocomposite Technology*. Rijeka, Croatia: InTech Publishers, p. 115-130, 2011.
- [32] Kohan I. M. *Nylon Plastics Handbook*. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.
- [33] Oliveira, M. F. L., Oliveira, M. G., Leite, M. C. A. M. Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. *Polímeros*, v. 21, n° 1, p. 78-82, 2011.
- [34] Paz, R. A. Desenvolvimento de Nanocompósitos de Poliamida 6 com Argila Organofílica. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 138 p., 2011.
- [35] Medeiros, V. N. Obtenção de Argila Organofílica para Preparação de Nanocompósitos de Poliamida 6.6 para Aplicações em Membranas para Separação Água-Óleo. Monografia da ANP/PRH-25, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2009.
- [36] Leite, A. M. D. Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de seus Nanocompósitos com Argila. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande, 2008.
- [37] Medeiros, K. M. Desenvolvimento de Membranas de Nanocompósitos de Poliamida66/Argila Bentonítica Obtidas por Solução para Separação Água-Óleo. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2010.
- [38] Kojuch, L. R. Obtenção de Membranas para Separação de Água-Óleo a partir de Nanocompósitos de Poliamida 6.6. Monografia da ANP/PRH-25, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 71f., 2010.
- [39] Maia, L. F. Desenvolvimento de Nanocompósitos de Nylon6 para Aplicação em Membranas para Separação Óleo/Água. Monografia da ANP/PRH-25, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2008.
- [40] Cunha, C. T. C. Desenvolvimento de Membranas a partir de Blendas de PA6/PEAD/Compatibilizantes. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2011.
- [41] Paz, R. A. Efeito do Peso Molecular da Poliamida 6 no Desenvolvimento de Nanocompósitos. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, 2008.
- [42] Poletto, P. Caracterização de Membranas de Poliamida 66 Preparadas pelo Método de Inversão de Fases. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.
- [43] Zeni, M., Riveros, R., Souza, J. F., Mello, K., Meireles, C., Filho, G. R. Morphologic Analysis of Porous Polyamide 6,6 Membranes Prepared by Phase Inversion. *Desalination*. v. 221, p. 294-297, 2008.
- [44] Lin, D. J., Chang, C. L., Lee, C. K., Cheng, L. P. Fine Structure and Crystallinity of Porous Nylon 66 Membranes Prepared by Phase Inversion in the Water/Formic Acid/Nylon 66 System. *European Polymer Journal*. v. 42, p. 356-367, 2006.
- [45] Elzein, T., Brogny M. Schultz, J. Crystallinity Measurements of Polyamides Adsorbed as Thin Films. *Polymer*. v. 43, p. 4811–4822, 2002.