

RAFAEL REZENDE MONTES

**INVESTIGAÇÃO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS DE ULTRAFILTRAÇÃO PARA
APLICAÇÃO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

Projeto de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo, no Curso de Engenharia de
Materiais

São Paulo
2010

RAFAEL REZENDE MONTES

**INVESTIGAÇÃO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
MEMBRANAS NANOCOMPÓSITAS DE ULTRAFILTRAÇÃO PARA
APLICAÇÃO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA**

Projeto de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo, no Curso de Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck

São Paulo
2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por permitir-me apresentar este trabalho.

Agradeço aos meus pais por tudo que fizeram, por serem o que mais amo nesta terra.

Agradeço à minha irmã pela paciência e pelos conselhos que sempre me ajudaram.

Agradeço às minhas amigas, Priscila e Laís, pela amizade e ajuda no desenvolvimento neste trabalho.

Agradeço ao professor Hélio Wiebeck, por acreditar neste trabalho e por apoiar o mesmo.

RESUMO

Os processos de separação por membranas podem ser extremamente úteis na solução de problemas críticos, como problemas energéticos, rápido aumento na escassez de espécies químicas, tratamento de efluentes industriais, desenvolvimento de uma indústria baseada na química verde, produção de novos organismos, dentre outros. Membranas de polissulfona e argila foram preparadas, utilizando N-metil-2-pirrolidona, montmorilonita e água destilada. Além disto, as mesmas foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), técnicas de TG/DTG e DSC e ensaio de resistência à tração. A partir destes resultados, foram estudadas as propriedades destas membranas, com 25% de polissulfona e 0, 2 ou 5% em massa de argila.

ABSTRACT

The processes of separation by membranes can be extremely useful in the solution of critical problems, such as energy problems, fast increase in the scarcity of chemical species, treatment of industrial effluents, development of an industry based on green chemistry, production of new organisms, among others. Membranes of polysulfone and clay have been prepared, using N-Methyl-2-Pyrrolidone, montmorillonite and distilled water. Moreover, the same ones have been studied by scanning electronic microscopy (SEM), techniques of TG/DTG and DSC and of tensile strenght. Using these results, the properties of these membranes have been studied, with 25% of polysulfone and 0, 2 and 5% of clay in mass.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1	Polissulfona	2
2.2	N-Metil-2-Pirrolidona	4
2.3	Bentonita	4
2.4	Método da inversão de fases	6
2.5	Ultrafiltração	8
2.6	Nanocompósitos	9
3	MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1	Materiais	11
3.2	Preparo das membranas	11
3.3	Difração de raios-X	12
3.4	Microscopia eletrônica de transmissão	12
3.5	Microscopia eletrônica de varredura	12
3.6	Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG)	12
3.7	Calorimetria diferencial exploratória	13
3.8	Ensaio de tração e resistência mecânica	13
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4.1	Difração de raios-X	13
4.2	Microscopia eletrônica de transmissão	16
4.3	Microscopia eletrônica de varredura	17
4.4	Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG)	21
4.5	Calorimetria diferencial exploratória	23
4.6	Ensaio de tração e resistência mecânica	24
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Síntese da polissulfona.....	2
Figura 2- Fórmula química do NMP.....	4
Figura 3- Bentonita.....	5
Figura 4- Estrutura química da montmorilonita.....	6
Figura 5- Diagrama binário de fases.....	7
Figura 6 – Morfologias floculada, intercalada e esfoliada.....	10
Figura 7 – Difratoograma para a argila bentonita sódica.....	14
Figura 8 – Difratoograma para uma membrana resultante da solução de PSf Udel® P-1700/ NMP.....	14
Figura 9 – Difratoograma para uma membrana resultante da solução de PSf Udel® P-1700/ 2% argila/ NMP...15	15
Figura 10 – Difratoograma para uma membrana resultante da dispersão de 25% PSf Udel® P-1700/ 5,0 % argila/NMP.....	15
Figura 11 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de uma membrana de 25% PSf Udel® P-1700/ 2,0 % argila/NMP.....	16
Figura 12 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de uma membrana de 25% PSf Udel® P-1700/ 5,0 % argila/NMP.....	17
Figura 13 – Micrografia MEV da seção transversal da membrana preparada a partir da solução de PSf P-1700/ NMP.....	18
Figura 14 – Micrografia MEV da seção transversal da membrana preparada a partir da dispersão de PSf P-1700 contendo 2,0% em massa de argila.....	18
Figura 15 – Micrografia MEV da seção transversal da membrana preparada a partir da dispersão de PSf P-1700 contendo 5,0% em massa de argila.....	19
Figura 16 – Análise EDS da superfície da membrana preparada a partir da solução de PSf P-1700/ NMP.....	19
Figura 17 – Análise EDS da superfície superior da membrana preparada a partir da dispersão de PSf P-1700 contendo 2,0% em massa de argila.....	20
Figura 18 – Análise EDS da superfície superior da membrana preparada a partir da dispersão de PSf P-1700 contendo 5,0% em massa de argila.....	20
Figura 19 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-1700/ 0,0 % argila.....	21
Figura 20 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-1700/ 2,0 % argila.....	22
Figura 21 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-1700/ 5,0 % argila.....	22
Figura 22 - Curva típica tensão versus deformação para uma membrana resultante da solução de PSf P-1700/NMP e para membrana nanocompósita.....	24

LISTA DE TABELAS

Tabela I -Propriedades da polissulfona Udel.....	3
Tabela II -Propriedades do NMP.....	4
Tabela III – Temperatura de transição vítrea para cada membrana.....	23
Tabela IV – Alongamento para cada membrana.....	25
Tabela IV – Limite de resistência para cada membrana.....	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MPa – Mega Pascal

GPa – Giga Pascal

g – grama

cm³ – centímetros cúbicos

L - Litro

mm – milímetro

Hg – Mercúrio

PSf - Polissulfona

NMP – N-2-Metil-Pirrolidona

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, é inegável que o uso de membranas vem adquirindo notória importância. Isto se deve aos muitos benefícios decorrentes da utilização desta tecnologia, da sua versatilidade, eficiência, aplicabilidade nas mais diversas áreas da ciência, considerável simplicidade de uso e por ser um processo barato e limpo, quando comparado a outras técnicas. Os resultados recentes, obtidos mediante pesquisa e desenvolvimento de operações por membranas, justificam a busca do aperfeiçoamento destas operações para um assunto tão importante para a sociedade em geral. Essencialmente, a ciência de membranas estuda processos de separação diferentes, porém homogêneos e com uma diversa gama de aplicações, sendo assim uma alternativa sustentável e versátil.

Os processos de separação por membranas podem ser extremamente úteis na solução de problemas críticos, como problemas energéticos, rápido aumento na escassez de espécies químicas, tratamento de efluentes industriais, desenvolvimento de uma indústria baseada na química verde, produção de novos organismos, dentre outros.

Particularmente, um uso de extrema importância, com amplo potencial de aplicação desta técnica é a área de saneamento básico e tratamento de água. Dentre as inúmeras vantagens desta técnica, pode-se citar o barateamento proporcionado pelo uso de membranas nas estações de tratamento; outro fator que torna preferível o uso desta aplicação é o limite de contaminantes às águas de uso domiciliar, uma vez que o tratamento por membranas é extremamente eficiente para assegurar esta exigência; a extinção da maioria dos recursos hídricos próximos aos grandes centros requer uma maior eficiência no tratamento dos recursos disponíveis para abastecimento da população em geral.

O impacto social da implantação desse processo é de infindável valor. O processo é simples, barato, com condições de ser aplicado nos grandes centros, proporciona um alcance a uma maior parcela da população desse recurso indispensável, que é a garantia de água de qualidade, através da filtração da água imprópria para uso. O uso de membranas nanocompósitas de polímero e argila nesta aplicação, os parâmetros envolvidos na sua síntese, bem como sua caracterização, serão objeto de estudo do presente trabalho.

No Brasil, as membranas utilizadas no processo de filtração são importadas, tornando os preços muito variáveis devido ao câmbio, o que é extremamente inconveniente em projetos de larga escala, já que esta oscilação nos preços impede de fazer-se uma previsão do orçamento necessário. Para evitarem-se problemas como este, torna-se necessário o desenvolvimento de processos de obtenção de membranas, para que as mesmas possam

abastecer o mercado local. Assim, o objetivo deste trabalho foi procurar conhecer mais sobre esta tecnologia e estudar maneiras que viabilizem a produção de membranas que atendam aos requisitos listados acima.

Vale ressaltar também o estudo da tecnologia de nanocompósitos, assunto este que tem sido bastante pesquisado por apresentar aplicações nos mais diversos campos da ciência e tecnologia, desde aplicações em eletrônica, como em materiais nanocompósitos. A distância nanométrica entre as camadas de montmorilonita é o que confere a propriedade de nanocompósitas a estas membranas. A montmorilonita fica dispersa na matriz polimérica, como uma espécie de aditivo, que aumenta as propriedades de filtração da membrana, tornando a mesma apta para fazer a filtração adequada em meios onde a concentração do soluto é maior.

Neste trabalho, o objetivo é a obtenção de uma membrana nanocompósita de polissulfona e argila, pelo método da inversão de fases, com características adequadas para uso em microfiltração e ultrafiltração em tratamento de água. Parâmetros como microestrutura, propriedades térmicas e mecânicas, a dispersão da argila na matriz polimérica são fundamentais nos estudos destas membranas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polissulfona

O polímero utilizado como matriz da membrana nanocompósita, a polissulfona, apresenta o grupo sulfona como monômero que origina sua estrutura final. A polissulfona apresenta propriedades térmicas[1], mecânicas[2] e químicas interessantes para ser utilizada como membrana. A obtenção da polissulfona ocorre da reação de 4,4'- dihalodifenilsulfona (DCDPS) com um bisfenol na presença de uma base (fig. 1) [1] sendo este o procedimento utilizado na indústria para obtenção deste material

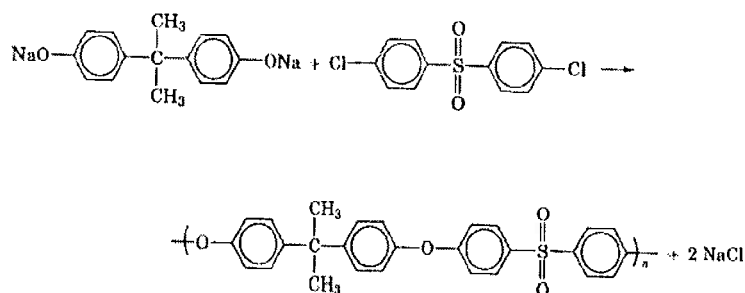


Figura 1- Síntese da polissulfona[1]

O desempenho da polissulfona, no que se refere a comportamento mecânico, térmico, óptico, resistência à corrosão e química, etc, está associado à sua estrutura. O átomo de enxofre ligado aos dois anéis aromáticos está com suas ligações completas, fazendo duas duplas ligações com o oxigênio. Sendo assim, ele não está suscetível à reação com o oxigênio, garantindo ao polímero boa estabilidade à oxidação térmica.[1]

Os átomos de oxigênio entre os anéis aromáticos conferem ao polímero maior flexibilidade quando este é sujeito a esforços mecânicos. Sendo assim, o material apresenta considerável estabilidade e resistência mecânica[1].

A polissulfona Udel®, utilizada neste trabalho, é resistente à hidrólise, apresenta propriedades térmicas e mecânicas adequadas à sua utilização em projetos de engenharia[3]. A tabela abaixo apresenta algumas propriedades dessa resina:

Tabela I-Propriedades da polissulfona Udel®[3]

Propriedades	Valor
Resistência mecânica(MPa)	70,3
Módulo de elasticidade(GPa)	2,48
Temperatura de deflexão de calor(°C)	174
Densidade(g/cm ³)	1,24

A polissulfona é, provavelmente, o polímero mais adequado à produção de membranas, já que, conforme exposto anteriormente, apresenta propriedades térmicas, mecânicas e químicas ideais ao processo de filtração de efluentes[4]. Pode-se citar também a propriedade excelente de formação de filme. Dentre as principais vantagens para este uso são:

- grande tolerância a diferentes pHs, o que facilita a limpeza;
- boa resistência a cloro, sendo permitido o uso de mais de 200 ppm para limpeza, desde que a exposição não seja prolongada.
- facilidade de fabricação com diferentes configurações e módulos
- grande faixa de tamanhos de poros, variando de 0,01 a 200 nm
- boa resistência química a ácidos, álcoois, hidrocarbonetos alifáticos e hidrogenados
- alta seletividade e permeabilidade
- estabilidade térmica e mecânica

- resistência química[5]
- baixo custo

2.2 N-Metil-2-Pirrolidona

É o solvente utilizado nas dispersões de polissulfona e argila. É também conhecido por N-metil-2-pirrolidinona, metil-2-pirrolidinona, M-Pirrol ou NMP.

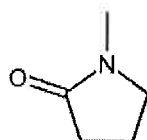


Figura 2- Fórmula química do NMP[6]

É usado principalmente na indústria em processos de polimerização e na agricultura, em emulsões. A tabela a seguir apresenta as propriedades do NMP[1]:

Tabela II-Propriedades do NMP[7]

Propriedades	Valor
Massa molecular	99,133
Temperatura de ebulição(°C)	202
Temperatura de fusão(°C)	-24
pH em solução aquosa 100g/L	7,78
Pressão de vapor(mm Hg a 20°C)	0,3
Densidade de vapor	3,4
Taxa de evaporação	<0,01
Densidade do líquido(g/cm ³)	1,028
Solubilidade	Miscível em água

2.3 Bentonita

A bentonita pode ser definida como uma mistura de argilas, de grãos muito finos, cuja origem do nome remete à região onde estão as maiores reservas deste material, em Fort Benton, nos Estados Unidos. Seu principal constituinte é a montmorillonita, podendo apresentar algumas outras argilas, quartzo, feldspatos, piratas, etc.

Essa argila é muito pegajosa, apresenta alto grau de encolhimento (as ligações entre as camadas permite uma entrada de uma maior quantidade de água que na caolinita), apresentando tendência de fratura nos tratamentos térmicos. Devido a esse fato, não é conveniente que ela seja a matéria predominante de uma amostra. Pela sua alta plasticidade, pode ser útil em objetos de porcelana e suspensão de vernizes.

A montmorilonita pertence ao grupo das esmectíticas e possui como principal característica a capacidade de expandir-se em volume muito mais que a maioria das outras argilas. Outra característica apreciável desta argila é a distância interplanar de até 100 Ângstroms, sua elevada superfície com capacidade de troca iônica, além de tixotropia, ou seja, a capacidade do colóide de mudar sua viscosidade e passar do estado de gel para sol ou para sol gel.[8] Estas propriedades coloidais tornam a montmorilonita muito interessante para utilização em lodo bentonítico, em graxas e lubrificantes, e no preparo do solo da construção de grandes fundações para melhorar o aterramento das redes de energia elétrica.[9]



Figura 3- Bentonita[10]

O inchamento que esse material sofre torna-o apto a ser muito útil como selante, especialmente para a vedação de sistemas de dispositivos subsuperficiais para deposição de combustível nuclear e para quarentenas de poluentes metálicos de águas de subsolo. Outras aplicações estão fortemente relacionadas à propriedade de inchar quando em contato com a água e servir como proteção contra a umidade.

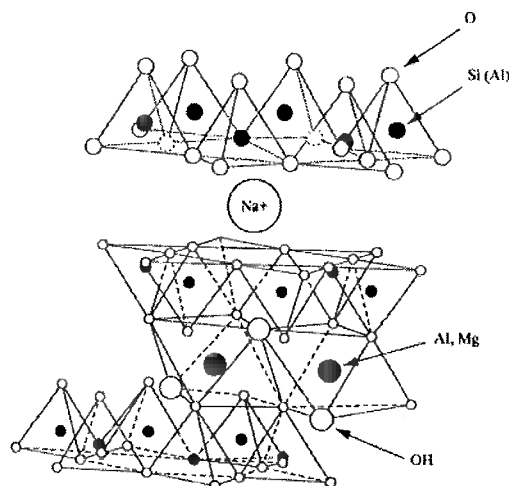


Figura 4- Estrutura química da montmorilonita[11]

2.4 Método da inversão de fases

As membranas que fazem parte deste estudo foram produzidas através do método da inversão de fases. Este método pode ser descrito pela separação controlada de soluções poliméricas em duas fases, uma delas apresentando alta concentração polimérica enquanto a outra apresenta baixa concentração.

Durante este processo, a fase rica em polímero sofre a solidificação depois da separação de fases, formando a membrana.[12] Apesar da dificuldade existente na análise deste método, os estudiosos no assunto acreditam que dois são os responsáveis na formação das membranas por este método, que são a termodinâmica e cinética, que controlam diversas etapas do processo, como a solidificação da fase rica, ou mesmo a separação das duas fases existentes, além da proporção entre elas na solução e o tempo necessário para que esta separação se complete e a fase rica solidifique-se originando a membrana, ou seja, a velocidade com que o processo ocorre.[13] Estes fatores são de extrema importância, tanto no que se refere à qualidade do processo e da membrana, já que o ideal é que a fase rica tenha a maior quantidade de polímero possível e que a membrana formada após a solidificação apresente características que permitam sua utilização.[12]

O método da precipitação por imersão é o utilizado no processo estudado, sendo o filme depositado por espalhamento regular em uma superfície plana. Quanto ao método da inversão de fases, é importante citar também que a solução empregada neste trabalho é um sistema ternário, composto de polímero, solvente e não-solvente.[13] Como a separação de fases tem forte influência com a termodinâmica e com a cinética, a variação de uma das principais

propriedades termodinâmicas, a temperatura, induz a ocorrência deste fenômeno. A variação na composição é outra característica que pode induzir este fenômeno, pelo mesmo motivo que a temperatura.

O diagrama exposto abaixo (Figura 5), que apresenta a energia livre em função da concentração para duas temperaturas diferentes, apresenta o princípio básico do método da inversão de fases. De acordo com o diagrama, temos a energia livre para duas temperaturas diferentes. Na temperatura T_0 , podemos observar que a solução é estável, uma vez que, para nenhuma concentração, observa-se inflexão no gráfico e, conseqüentemente, um mínimo de energia.[12] Contudo, na temperatura T_1 , observa-se que para o intervalo entre as concentrações a e b , existe um mínimo de energia livre, portanto, qualquer solução cuja concentração estiver nesta faixa de temperatura tende a solidificar-se, formando as duas fases com composições a e b , sendo a proporção de cada uma das fases na solução dada pela regra das alavancas.

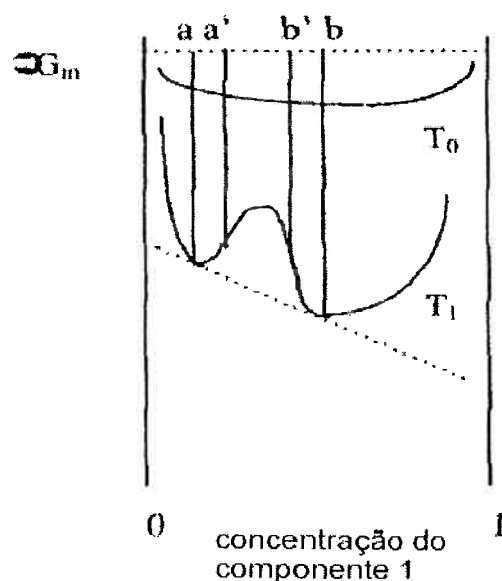


Figura 5- Diagrama binário de fases[12]

A separação entre as fases rica em polímeros (PR) e pobre em polímeros (PP) pode ocorrer por nucleação e crescimento, sendo que estes núcleos se formam na solução polimérica e crescem até o fim da solidificação[12] ou por decomposição espinodal, que ocorre para velocidades altíssimas do não-solvente, a ponto de não dar tempo de iniciar a nucleação. Neste caso, a separação entre as fases é imediata, e não atrasada, como no caso anterior.

A separação de fases atrasada das duas fases líquidas de solvente e não-solvente determina a morfologia celular da membrana. Outros tipos de morfologia comum às membranas são a morfologia esponjosa, onde os poros ficam difusos, adquirindo aspecto muito semelhante ao de esponjas mesmo. Ainda há a possibilidade da existência de membranas de morfologia digitiforme. Neste caso, os poros são grandes, com o aspecto de dedos, e a sua formação está associada à separação instantânea, pois esta ocorre a altas taxas de troca de solvente e não-solvente, e o solvente e o não-solvente tendem a se misturar nesta etapa. Uma possível alternativa para evitar a criação destes “grandes” poros é a adição de insolúveis, como inorgânicos e cerâmicas.

2.5 Ultrafiltração

A ultrafiltração é, sem dúvida, um dos mais importantes processos de filtração. Trata-se de um processo que se baseia na seleção pelo tamanho das partículas, que devem ter tamanho menor que o de seus poros. Neste processo, ocorre o bombeamento do concentrado, que passa através da membrana e, como seus poros são da ordem de nanômetros, é possível reter partículas de tamanho similar ao dos poros.[13]

Assim, a ultrafiltração pode ser considerada um processo de peneiramento molecular[13], sendo que a teoria por trás deste processo, envolve conceitos importantes da membranologia, fenômenos de transporte de massa e de físico-química, como a dimensão das partículas e dos poros, a pressão osmótica, a temperatura absoluta, o coeficiente de transferência de massa, o número de Reynolds, a velocidade e a viscosidade do fluido, fluxo volumétrico, dentre outros[13].

Dentre as principais aplicações e tendências existentes para a ultrafiltração estão a indústria alimentícia, principalmente na produção de leite e queijos, na clarificação de sucos de frutas, no refinamento de óleos vegetais e no refinamento de açúcar; no setor de biotecnologia, ela é usada na purificação de vacinas e antibióticos, na separação e colheita de células microbianas e na recuperação de enzimas industriais[14]; em processos químicos e metalúrgicos, as aplicações mais importantes são a recuperação de tintas de eletrodeposição, a utilização na indústria têxtil, na quebra de emulsões de óleo e água e concentrar emulsões de látex[15, 16]; na produção de água potável, quando conjugada com sistemas de osmose reversa, podendo ser empregada tanto no tratamento de efluentes domésticos como industriais, sendo diversas as pesquisas realizadas e alguns casos de utilização desta técnica com sucesso em alguns países como Espanha e principalmente China.

2.6 Nanocompósitos

A nanotecnologia tem ganhado grande notoriedade em pesquisa e desenvolvimento ultimamente, devido à ampla gama de aplicações da mesma, sendo que neste ramo, destaca-se a tecnologia de nanocompósitos, que busca desenvolver materiais que combinem propriedades desejáveis dos materiais empregados na produção do compósito, sendo as mais interessantes as propriedades mecânicas, físicas, estruturais, além do arranjo atômico no material[17].

Assim, busca-se a associação entre os altos módulos de elasticidade e resistência mecânica, típicas de materiais cerâmicos, com a tenacidade, baixa densidade e facilidade de processamento, típico de polímeros na produção destes materiais que apresentam desempenho superior aos materiais que o originaram quando estão isolados[18].

Nestes materiais, destaca-se sua estrutura, onde a argila apresenta-se como uma fase dispersa ao longo da matriz polimérica. As argilas mais comumente usadas nesta aplicação são as esmectíticas, particularmente a montmorilonita, a saponita e a hectonita. As argilas apresentam propriedades muito interessantes a esta aplicação como a morfologia lamelar, que permite uma distribuição mais homogênea ao longo da matriz, além de espessura entre estas camadas da ordem de nanômetros. Basicamente, é a presença da argila que permite que estes materiais adquiram propriedades de nanocompósitos[19].

Dentre outras vantagens da substituição de materiais poliméricos ou argilosos para compostos nanométricos é a maior resistência a temperaturas, a ultravioleta, a alta permeabilidade a gases, a baixa expansibilidade da membrana, o aumento da resistência mecânica, principalmente devido às interações entre a matriz polimérica e as camadas de argila dispersas, o aumento da resistência química e a facilidade de processamento, podendo ser obtida a membrana por diversos métodos, como imersão, extrusão, espalhamento, dentre outros, além da melhoria em muitas das propriedades térmicas[20,21].

A principal aplicação destes materiais é a indústria automotiva[22], com destaque também para aplicações da membrana como barreira física, em embalagens, em situações onde o meio pode danificar sensivelmente o produto protegido pela embalagem, como, por exemplo, na indústria alimentícia, ou mesmo de fármacos. Nesta aplicação de embalagens, a demanda ainda é baixa, e é um campo que apresenta diversas perspectivas para a pesquisa e desenvolvimento, pois devido à baixa demanda, esta alternativa não tem sido considerada como viável, apesar de sua comprovada eficiência e eficácia nas aplicações citadas.

Dentre as principais morfologias de nanocompósitos de polímero e argila, destacam-se principalmente três: a intercalada, a floculada e a esfoliada[23]. A menos comum destas três é a floculada, sendo que neste caso, a argila apresenta-se dispersa ao longo da matriz em pequenos blocos, igual à estrutura de fase separada da figura 6, devido às interações entre os grupos hidroxila da argila. Ainda na figura 6 temos, respectivamente, as morfologias mais comumente encontradas em nanocompósitos de polímero e argila: a intercalada e a esfoliada.

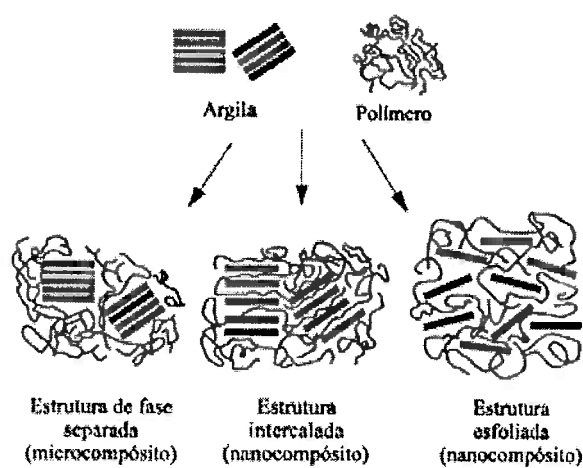


Figura 6 – Morfologias floculada, intercalada e esfoliada[24]

A morfologia intercalada confere ao nanocompósito o aspecto muito similar ao de materiais cristalinos, pois se formam grupos de lamelas na mesma direção, sendo que estes grupos possuem direções diferentes, lembrando os materiais policristalinos[25]. Porém, tal morfologia não é desejável na obtenção de nanocompósitos de polímero e argila, pois não é possível reproduzir esta “cristalinidade” e, assim, não é possível controlar as propriedades do material.

A morfologia mais desejada é, sem dúvida, a esfoliada, já que as lamelas dispõem-se sem nenhuma ordem ao longo da matriz polimérica, dispersas ao acaso, conferindo maior estabilidade e homogeneidade ao material[26]. Portanto, é o tipo de membrana que apresenta as melhores propriedades[27], como mecânicas, de filtração, dentre outras, já que estas e muitas outras dependem da interação do polímero com as lamelas de argila em todo o material.

Dentre as maneiras de obter-se nanocompósitos de polímero e argila, três são os principais:

- polimerização “in situ”, que ocorre pela dispersão de monômero na argila, sendo que estes monômeros unem-se, originando os polímeros nas camadas de argila e, conseqüentemente, as membranas nanocompósitas;
- intercalação por fusão, onde o polímero que constitui a matriz polimérica do nanocompósito funde-se, juntamente com o silicato, sendo que as cadeias poliméricas unem-se em torno das camadas da argila, dando origem aos nanocompósitos;
- dispersão em solução, onde adicionam-se polímero e argila no solvente, sendo que as forças que mantêm a argila unida são rompidas pela agitação, e as cadeias poliméricas se infiltram entre as camadas de argila.

Assim, o estudo e pesquisa de nanocompósitos ganha destaque devido à série de características que o diferencia de compósitos comuns[27], como, por exemplo, o reforço de matrizes poliméricas superior ao obtido por métodos convencionais, como adição de carga. O fato de apresentar interface difusa entre as fases orgânicas (polímero) e inorgânica (argila), existentes no nanocompósito, é outra característica que o diferencia dos compósitos comuns, o que possibilita sua utilização em diversas aplicações, sendo esta versatilidade outra vantagem desta classe mais nobre de compósitos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Utilizou-se a polissulfona da marca Udel® P-1700, gentilmente fornecida pela Solvay Advanced Polymers. Estes grânulos de polissulfona foram moídos para facilitar a solubilização do polímero no solvente durante a síntese da membrana. O solvente NMP foi comprado da Arino's Química Ltda. O não-solvente utilizado no banho de coagulação da solução foi água destilada, empregada também na eliminação de solvente residual na superfície das membranas já sintetizadas. Já a fase dispersa na matriz polimérica é constituída de montmorilonita.

3.2 Preparo das membranas

Foram preparadas dispersões de PSf em NMP com diferentes conteúdos de argila (0,0; 2,0 e 5,0% em massa de argila) na qual a concentração mássica de polissulfona era mantida

constante, como 25%. Tais dispersões eram espalhadas em uma placa de vidro e imersas em um banho de não-solvente, água destilada.

3.3 Difração de raios-X

As curvas de difração de raios-X das amostras de membranas nanocompósitas foi obtida utilizando um difratômetro de raios-X Rigaku, sob as seguintes condições: 40 kV – 30 mA; radiação Cu K α ($\lambda=0,154$ nm) a uma taxa de 0,6 °/min em uma faixa de 1,5 a 25° (2 θ).

3.4 Microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia das membranas nanocompósitas foi estudada por microscopia eletrônica de transmissão. Antes da análise no microscópio eletrônico de transmissão, as membranas foram encapsuladas em resinas epóxi e as amostras para o ensaio foram cortadas deste bloco à temperatura ambiente utilizando um ultramicrotomo e uma lâmina de diamante. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM120 a 120kV.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As superfícies das membranas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, tanto a face em contato com o banho de coagulação como a face em contato com o vidro, no microscópio LEO 440 Stereoscan (alto vácuo). Para a análise, foi necessária a metalização de ambas as superfícies com carbono em metalizador Baltec SCD 050. Posteriormente, as membranas foram ancoradas em “stub” de alumínio com fita de carbono dupla face.

3.6 Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG)

As análises de termogravimetria/termogravimetria derivada foram obtidas de 25°C até 900°C, em atmosfera de ar, a uma vazão de 50 mL/min, sendo utilizada na análise uma termobalança Shimadzu, modelo TGA-50, sendo o material aquecido a uma taxa de 10°C/min, e a massa utilizada nesta análise em torno de 5 miligramas em cadinho de platina.

3.7 Calorimetria diferencial exploratória

Estas análises foram realizadas para as membranas sendo que a faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 300°C, sendo utilizada uma célula DSC-50, Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, a uma vazão de 100 mL/min, e as amostras sendo aquecidas a uma taxa de 20°C/min, e as massas utilizadas em torno de 10 miligramas em cápsulas de alumínio totalmente fechadas.

3.8 Ensaios de tração e resistência mecânica

De cada um dos tipos de membrana foram cortadas cinco amostras para a realização do ensaio de tração, para a análise de propriedades mecânicas essencialmente, sendo este ensaio realizado de acordo com a norma ASTM D 882-02, que trata do ensaio de tração para filmes finos. O ensaio foi realizado em uma Máquina Universal de ensaios mecânicos Instron do Centro de Tecnologia de Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), sendo a velocidade empregada no ensaio de 5,00 mm/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X é realizada para averiguar a estrutura do material e, assim, determinar-se o comportamento do mesmo, uma vez que a estrutura do material determina propriedades importantes do material. Abaixo, têm-se os resultados obtidos na difração de raios-X:

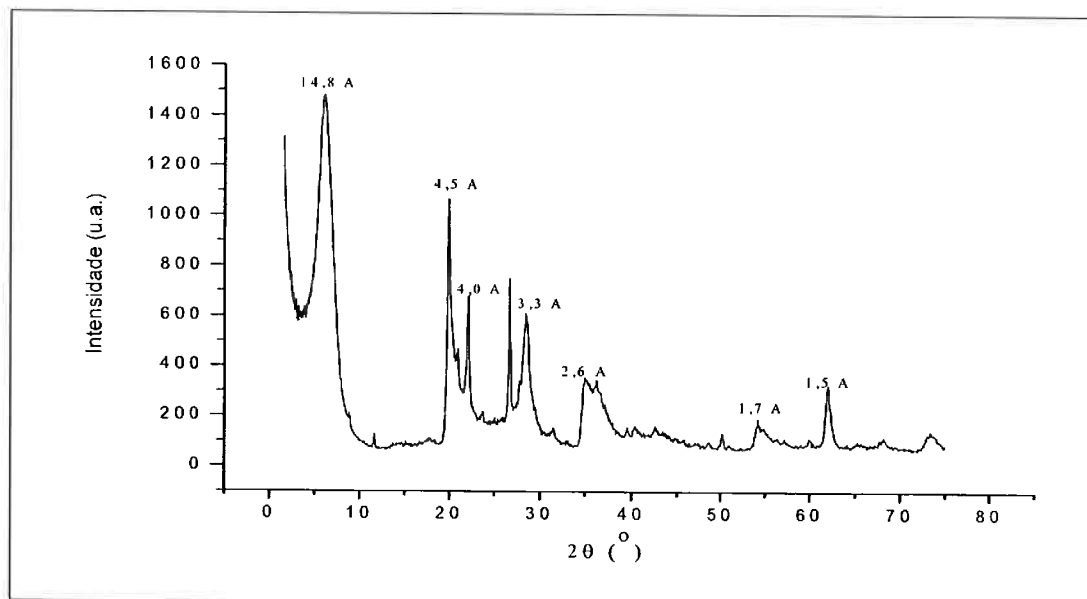


Figura 7 – Difratoograma para a argila bentonita sódica

A curva de raio-X acima se refere à bentonita sódica, e o resultado encontrado está dentro do esperado, uma vez que a maior distância encontrada foi de 14,5 Ângstroms, que é a distância média entre as camadas de montmorilonita, além de serem encontrados vários picos, representando alta cristalinidade, típica de materiais cerâmicos. Abaixo, têm-se as demais curvas de difração de raios-X:

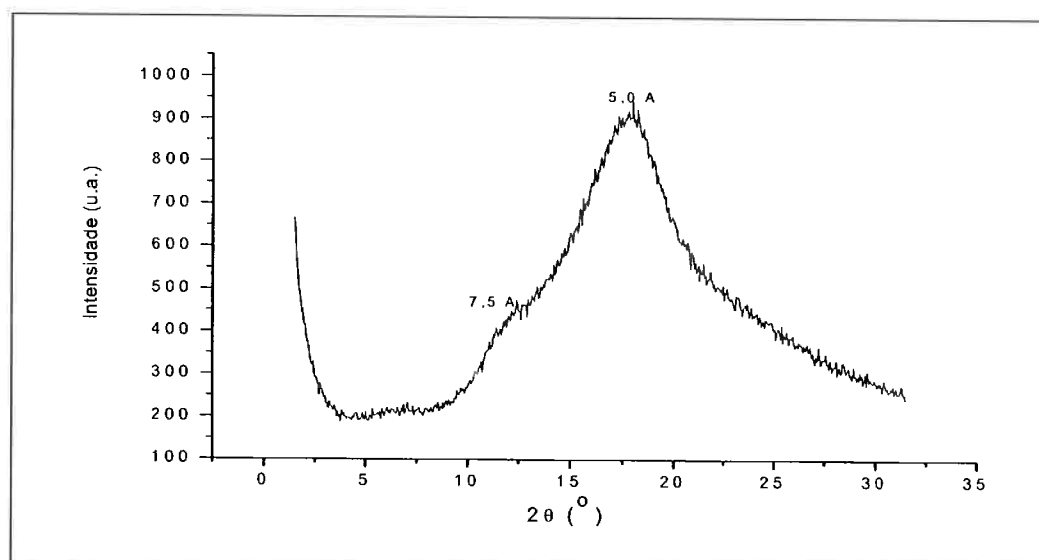


Figura 8 – Difratoograma para uma membrana resultante da solução de PSf Udel® P-1700/ NMP

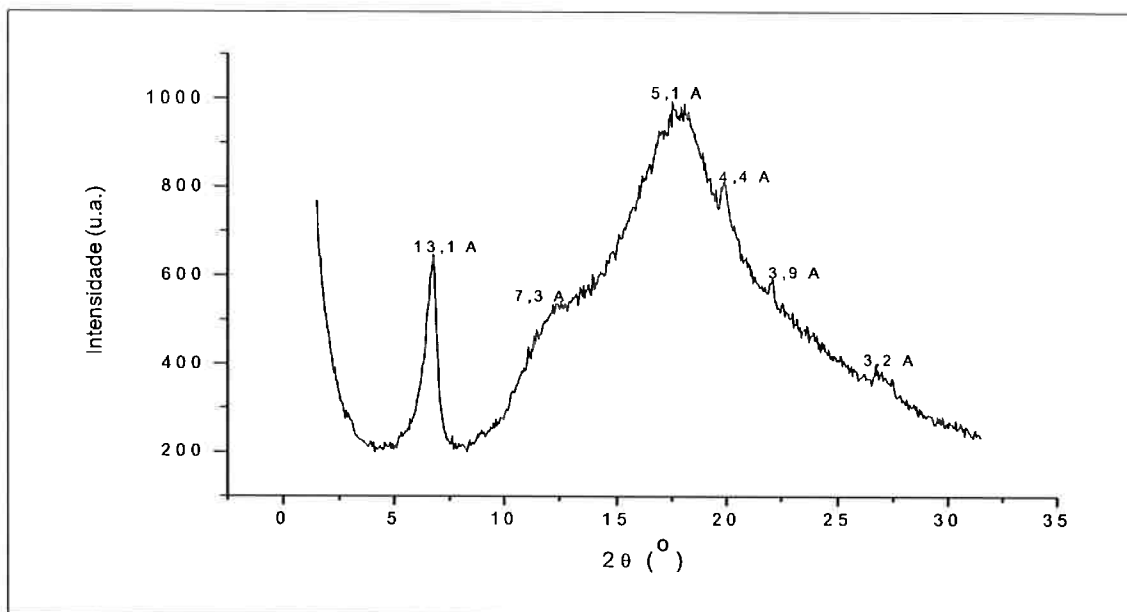


Figura 9 – Difratoograma para uma membrana resultante da dispersão de 25% PSf Udel® P-1700/ 2,0 % argila/NMP

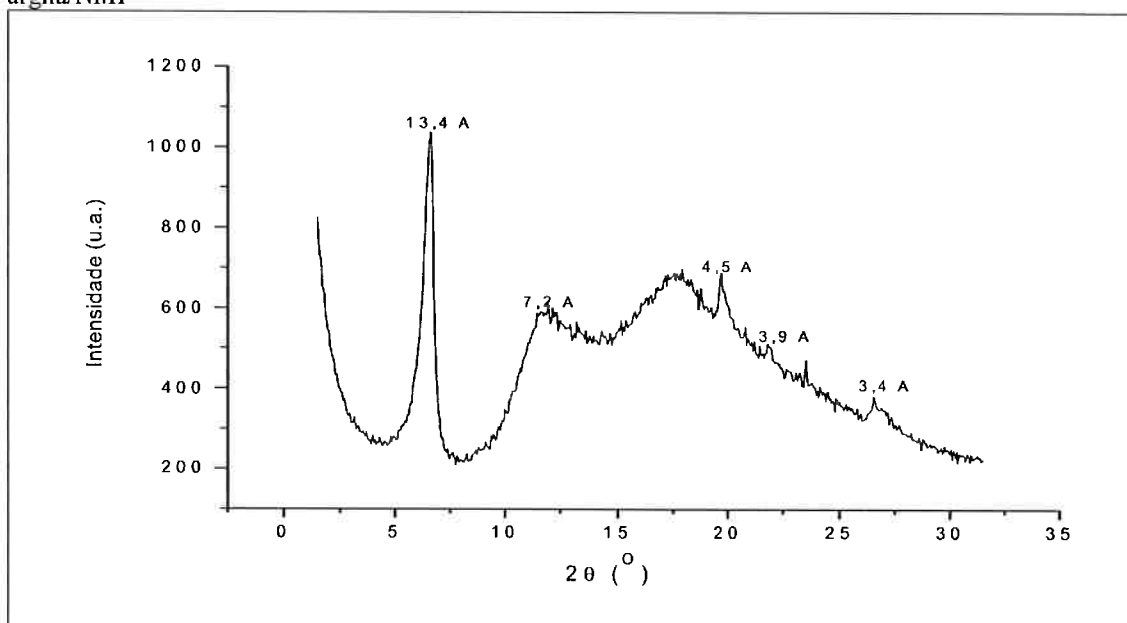


Figura 10 – Difratoograma para uma membrana resultante da dispersão de 25% PSf Udel® P-1700/ 5,0 % argila/NMP

As distâncias de 5 a 7,5 Ângstrons encontradas nas curvas de difração de raios-X da figura 8 estão relacionadas à estrutura da polissulfona. Para as demais curvas de difração de raio-X, encontram-se distâncias de aproximadamente 13 Ângstrons. Portanto, esta distância não está associada à distância encontrada entre as camadas de polissulfona, mas sim à distância entre as camadas de montmorilonita e a polissulfona já que estas membranas estão calcinadas e, portanto, não poderia ser água entre estes espaços. Contudo, estes resultados não são suficientes para determinar-se a estrutura das membranas. Sendo assim, realizou-se a

microscopia eletrônica de transmissão para se obter informações mais precisas a respeito das membranas.

4.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Conforme exposto no capítulo acima, a microscopia eletrônica de transmissão foi realizada para determinar-se precisamente a microestrutura das membranas. As figuras 11 e 12 apresentam a morfologia típica de membranas com 2,0% e 5,0% de argila:

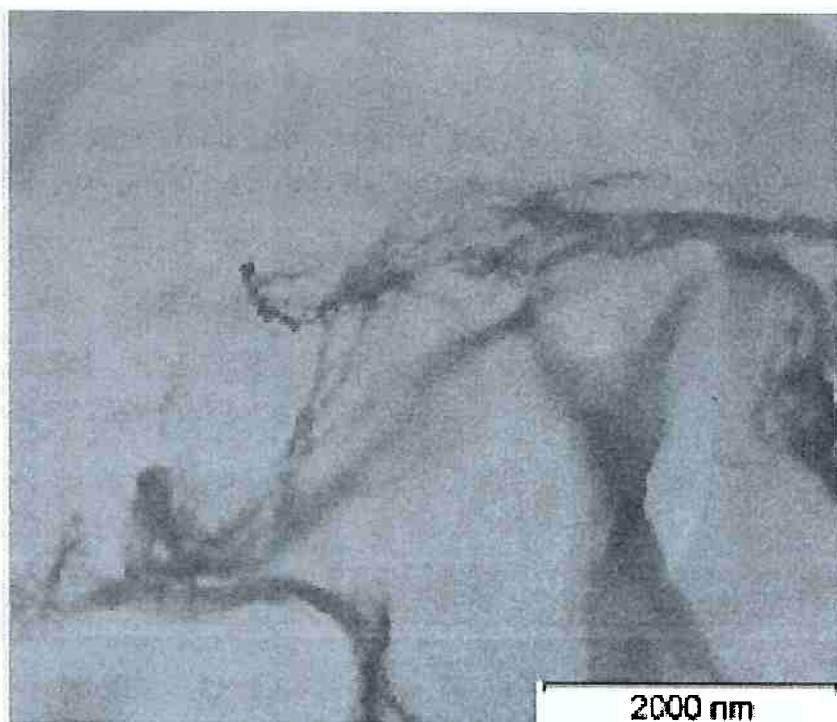


Figura 11 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de uma membrana de 25% PSf Udel® P-1700/ 2,0 % argila/NMP

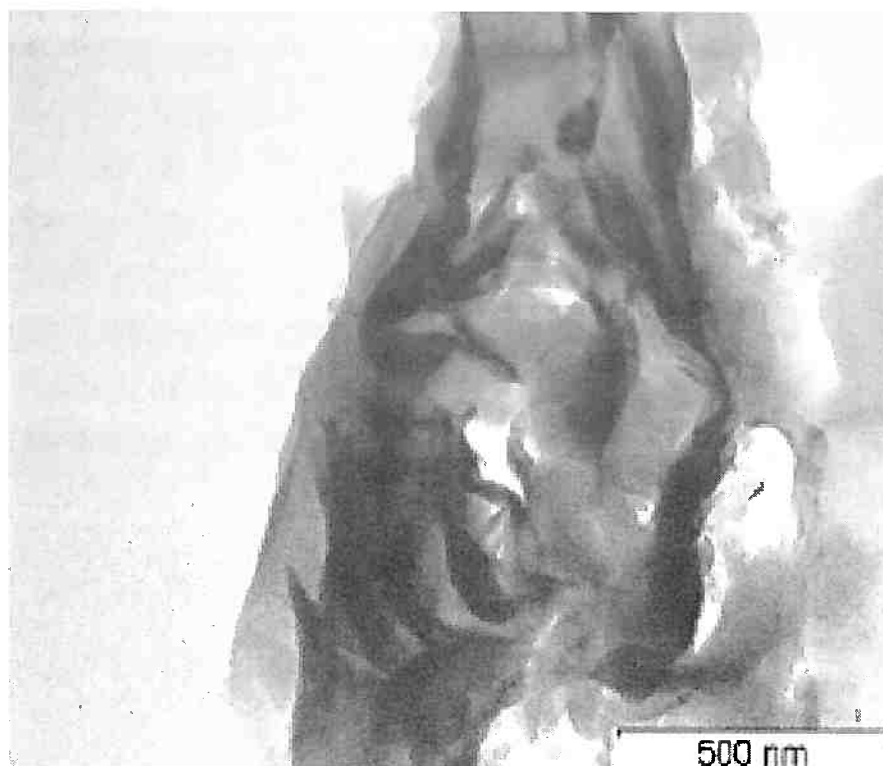


Figura 12 – Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de uma membrana de 25% PSf Udel® P-1700/ 5,0 % argila/NMP

De acordo com as micrografias acima, temos, para as membranas contendo 2,0% de argila, uma estrutura com as partículas de argila dispersas na matriz de polissulfona, ou seja, uma estrutura tipicamente esfoliada. Já na figura 12, as cadeias de polissulfona encontram-se intercaladas entre as camadas de montmorilonita. Contudo, a estrutura obtida para membranas com 5% de argila é complexa, sendo uma estrutura intercalada/esfoliada.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas para determinar a dispersão da argila na matriz de polissulfona e averiguar se os poros atendem a nanofiltração[28]. A intenção é que a argila esteja dispersa de maneira mais homogênea possível e, conforme as imagens abaixo, a presença de argila não é visível na secção transversal, o que evidencia uma boa dispersão da argila na polissulfona. Abaixo estão também os resultados obtidos da composição química das membranas:

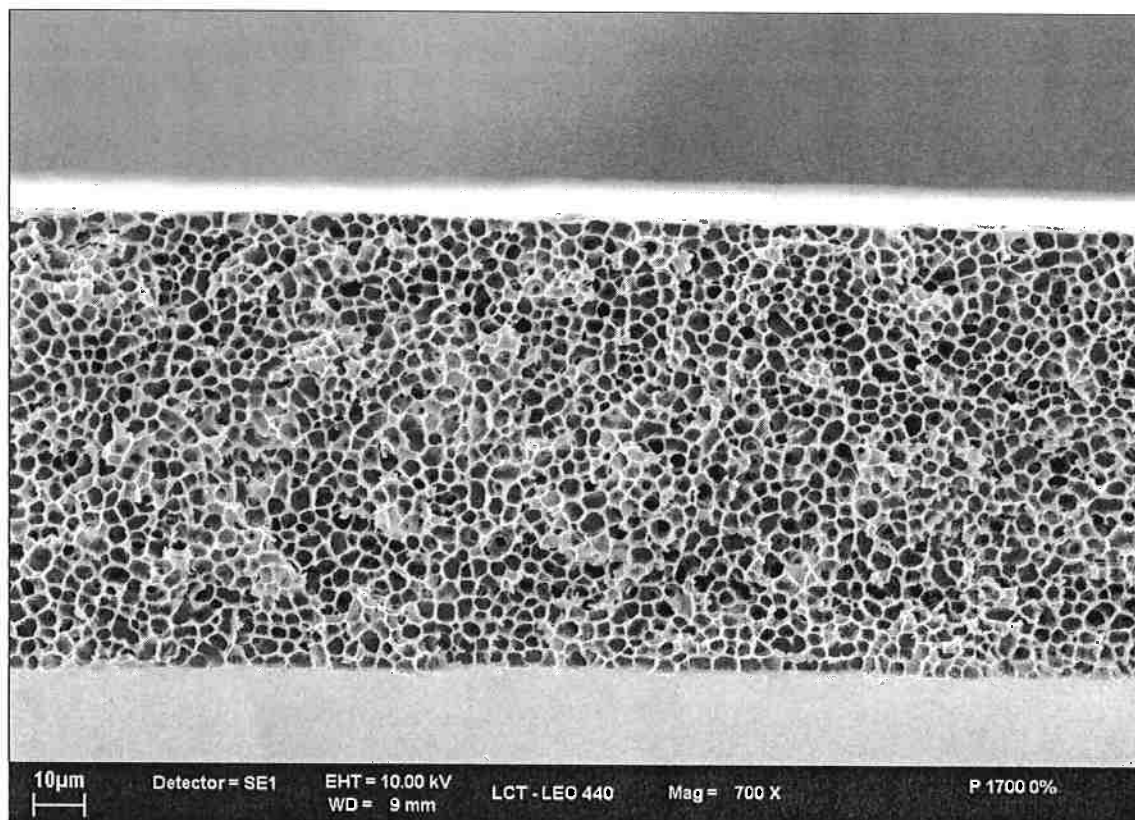


Figura 13 – Micrografia MEV da seção transversal da membrana preparada a partir da solução de PSf P-1700/NMP.

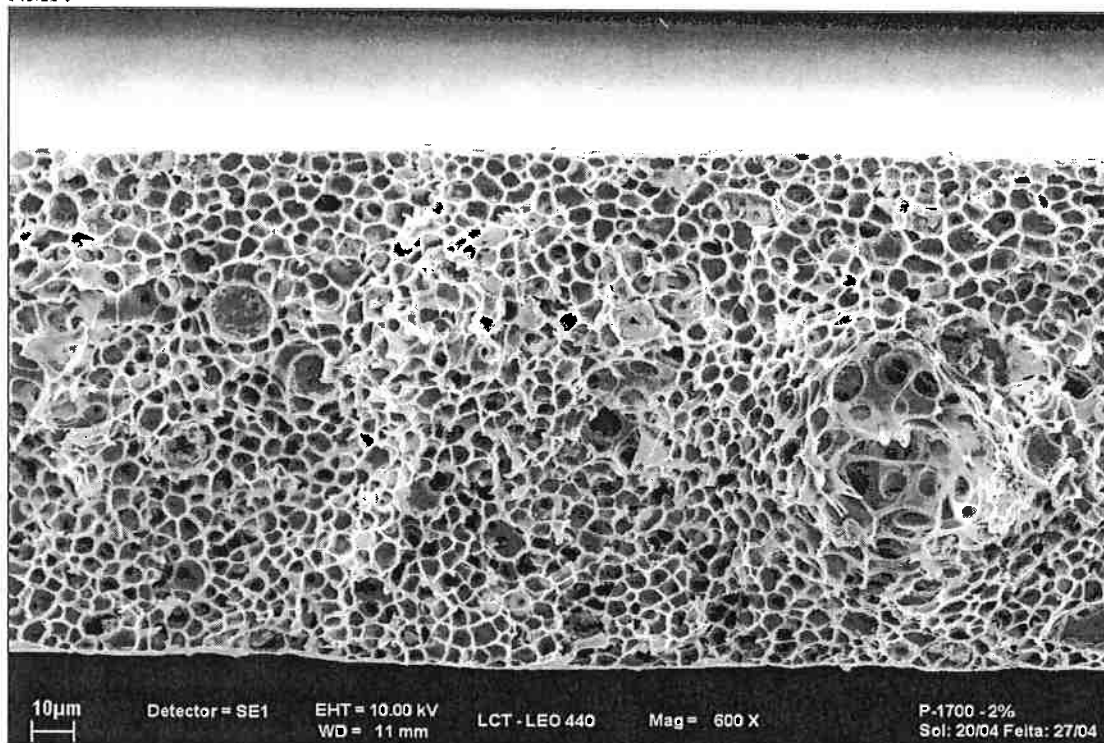


Figura 14 – Micrografia MEV da seção transversal da membrana preparada a partir da dispersão de PSf P-1700 contendo 2,0% em massa de argila.

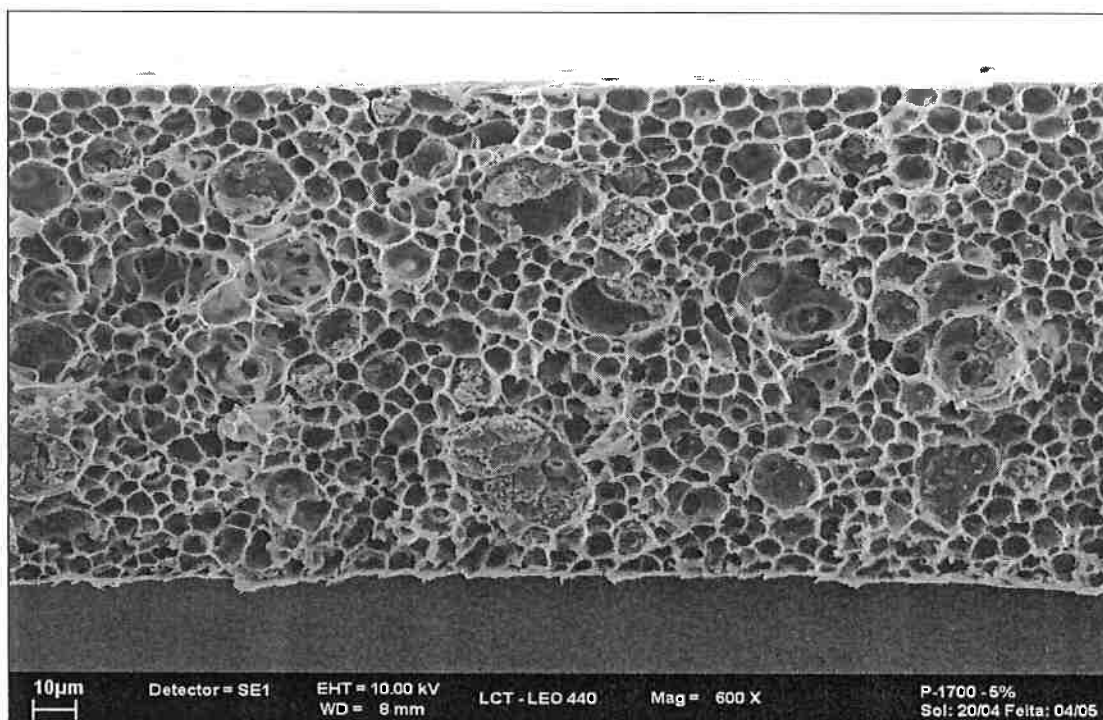


Figura 15 – Micrografia MEV da seção transversal da membrana preparada a partir da dispersão de PSf P-1700 contendo 5,0% em massa de argila.

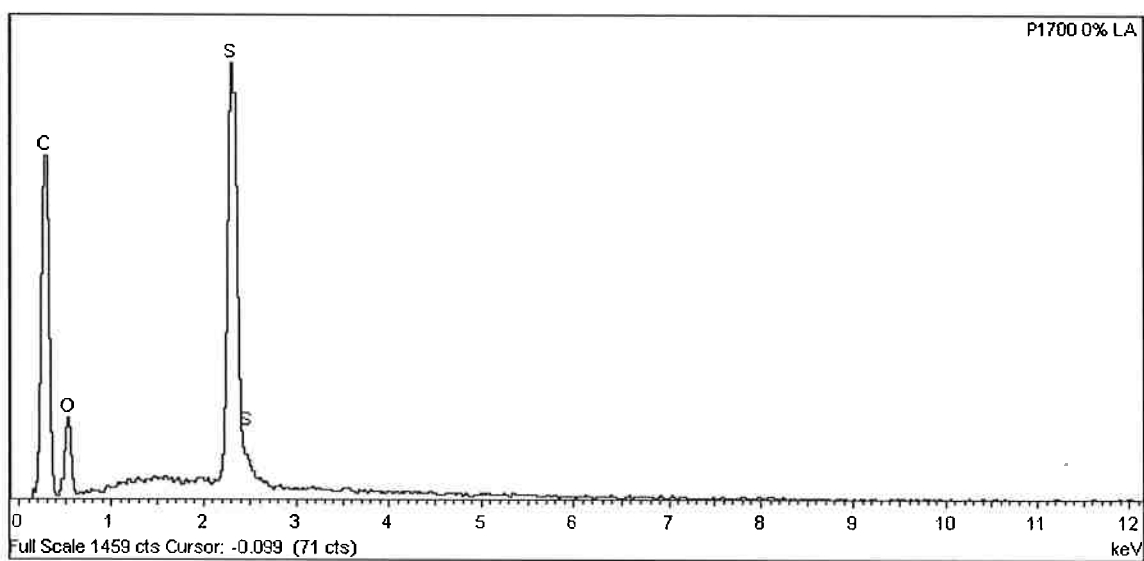


Figura 16 – Análise EDS da superfície da membrana preparada a partir da solução de PSf P-1700/ NMP.

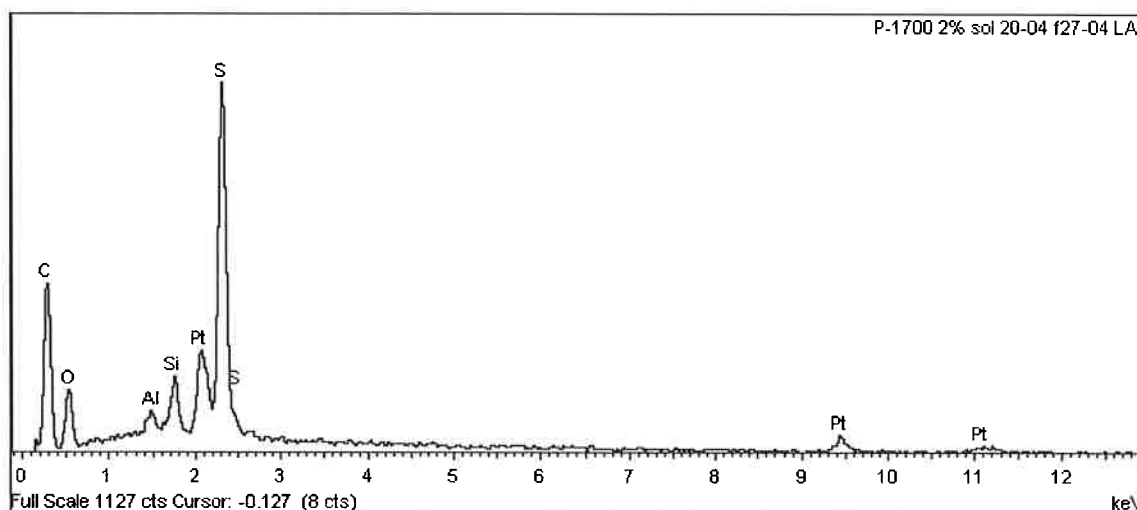


Figura 17 – Análise EDS da superfície superior da membrana preparada a partir da dispersão de PSf P-1700 contendo 2,0% em massa de argila.

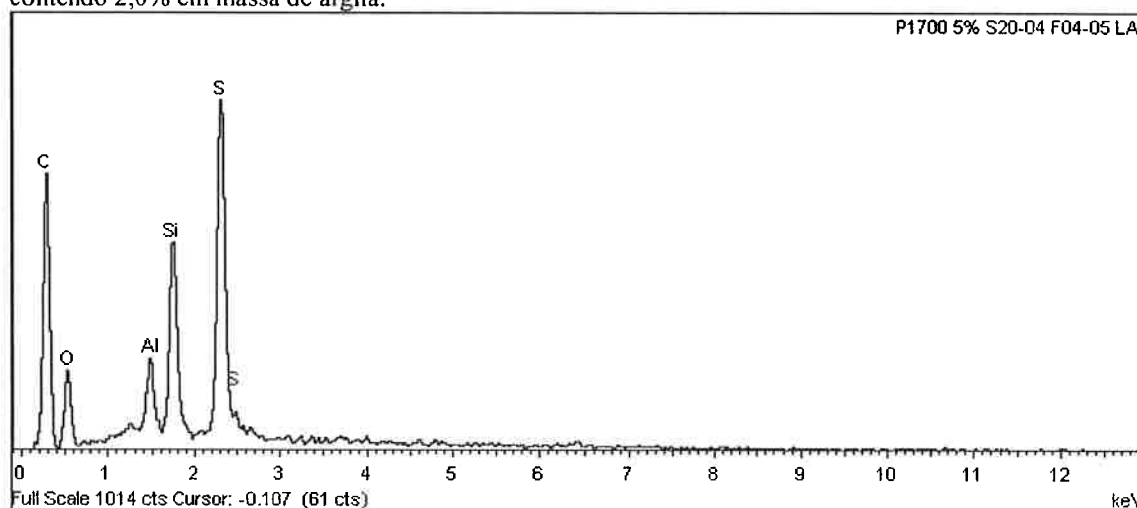


Figura 18 – Análise EDS da superfície superior da membrana preparada a partir da dispersão de PSf P-1700 contendo 5,0% em massa de argila.

As análises no microscópio eletrônico de varredura permitem fazer aferições mais precisas sobre a microestrutura e a morfologia das membranas, além de tornar a compreensão da formação de nanocompósitos mais fácil. Na montmorilonita pura, a principal interação que ocorre entre as camadas de argila é a interação íon-dipolo, entre os íons de sódio e o dipolo pelas moléculas de água. Quando a argila é colocada na mistura entre polissulfona e solvente, a mesma passa a ficar dispersa na solução, já que isto diminui a energia livre da solução, uma vez que a entropia da argila aumenta neste estado. Portanto, a desorganização da argila na solução é espontânea. Durante a agitação, as cadeias poliméricas interagem e envolvem estas camadas de argila. Quando o filme de solução é imerso no banho de não-solvente, o solvente é expelido, e este espaço entre as camadas de argila passa a ser ocupado pelas cadeias poliméricas e, assim, tem-se uma estrutura intercalada/esfoliada na membrana. Assim, com as análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia

eletrônica de varredura, foi possível determinar-se a estrutura e a morfologia das membranas nanocompósitas de polissulfona e argila.

Nas figuras 16, 17 e 18, temos o EDS das membranas de polissulfona, de polissulfona e 2% de argila e de polissulfona e 5% de argila, respectivamente. Na figura 16, tem-se os elementos carbono e oxigênio, típicos de estruturas orgânicas, e o enxofre, encontrado na polissulfona. Nas figuras 17 e 18 vemos o aumento de elementos inorgânicos presentes na montmorilonita, como alumínio e silício. Portanto, a composição química encontrada está de acordo com o esperado antes de sua análise.

4.4 Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG)

A termogravimetria e a termogravimetria derivada são ensaios realizados para determinar-se a estabilidade térmica das membranas, uma vez que estas propriedades são fundamentais no estudo da determinação da temperatura de transição vítrea, de degradação da mesma, para determinar o ponto em que a polissulfona se decompõe, etc. Assim, as figuras 19, 20 e 21 abaixo, apresentam a termogravimetria / termogravimetria derivada das membranas de polissulfona, com 2% e com 5% de polissulfona respectivamente.

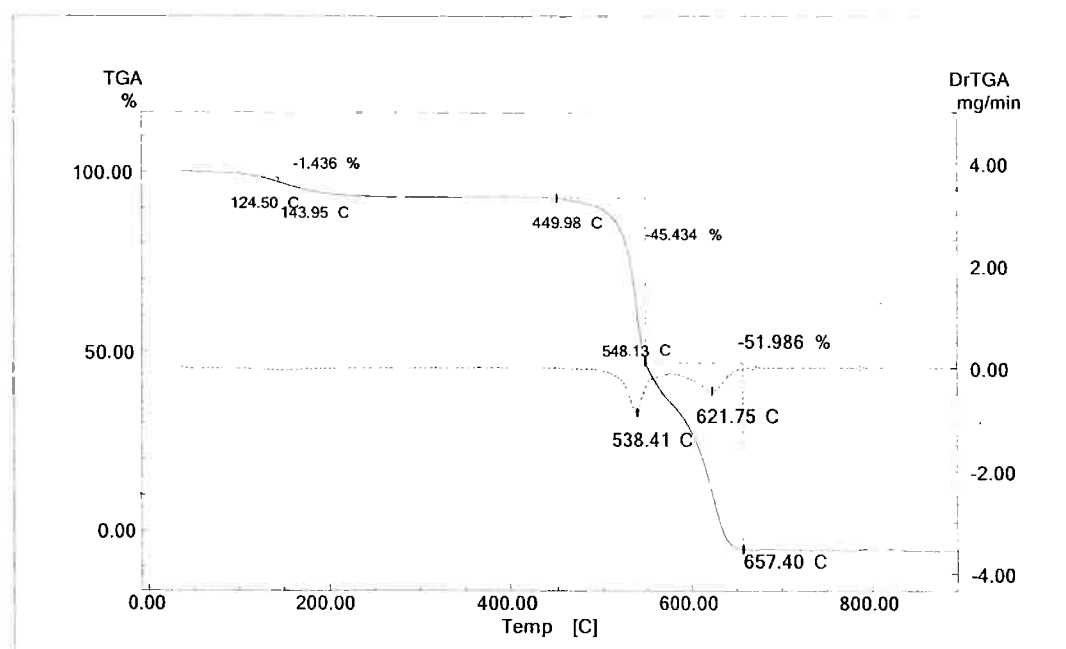


Figura 19 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-1700/ 0,0 % argila.

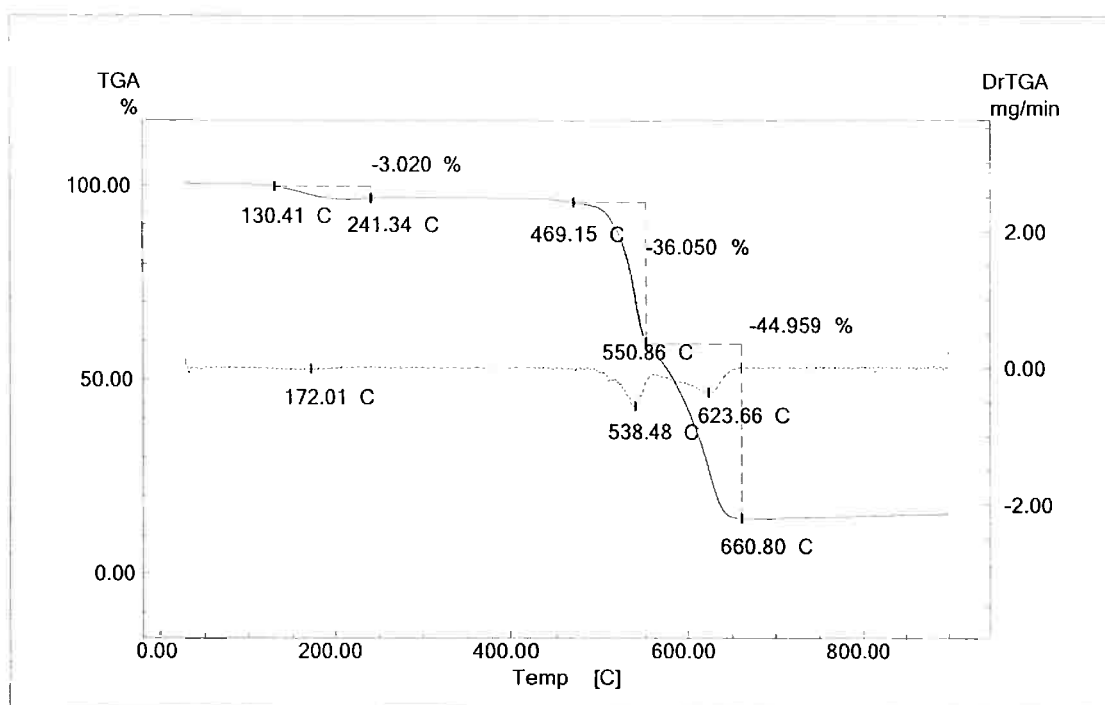


Figura 20 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-1700/ 2,0 % argila.

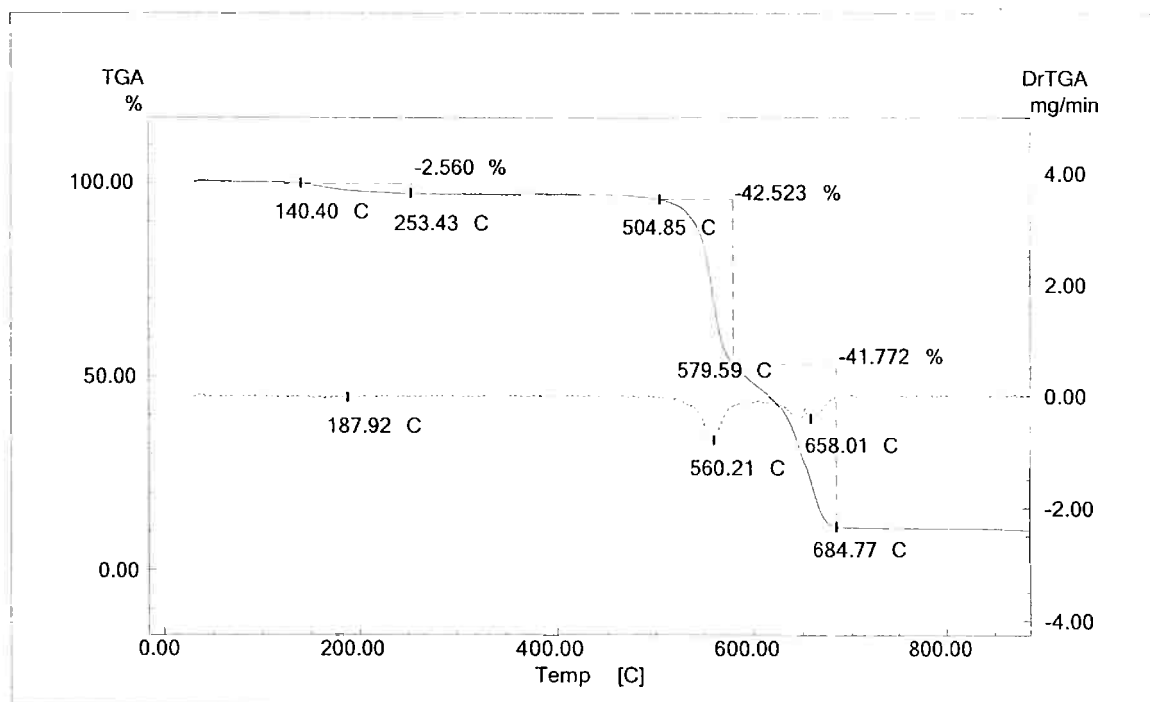


Figura 21 – Curva TG/DTG para membrana de PSf Udel® P-1700/ 5,0 % argila.

De acordo com as imagens acima, percebe-se um aumento nas temperaturas de decomposição térmica da polissulfona da mesma. Ou seja, a partir dos ensaios de termogravimetria, é possível concluir que a presença de argila melhora a estabilidade térmica das membranas nanocompósitas.

Nota-se que todas as transições térmicas ocorreram em temperaturas maiores para maiores teores de argila. A primeira transição que encontramos é a perda da água, numa temperatura entre 100 e 200°C. Posteriormente, a aproximadamente 450°C, tem-se a decomposição térmica da polissulfona, seguida imediatamente da fusão da mesma.

Todos estes fenômenos retardaram a ocorrer com a maior presença de argila, devido à estrutura da membrana com maiores teores de argila, uma vez que estas camadas de argila encontram-se dispersas ao longo da matriz de polissulfona, com estas camadas de argila interagindo com as cadeias de polissulfona, mantendo-as presas, ou seja, a intensidade destas ligações é maior que entre as cadeias de polissulfona e, portanto, mais difícil é quebrar as mesmas quando sujeitas a altas temperaturas. Isto explica a maior estabilidade térmica das membranas com maior teor de argila.

4.5 Calorimetria diferencial exploratória

Outro ensaio realizado para determinar a estabilidade térmica das membranas é o ensaio de calorimetria exploratória diferencial. Neste ensaio, determina-se a temperatura de transição vítrea das membranas. Pelos resultados da tabela III, que estão de acordo com a literatura[29,30] percebe-se que, quanto maior o teor de argila, maior a temperatura de transição vítrea. Isto ocorre porque a argila interage com as cadeias de polímero, conferindo maior estabilidade às mesmas. Sendo assim, a interação das camadas de argila com as cadeias poliméricas dificulta a rotação das mesmas, assegurando maior estabilidade térmica e, conseqüentemente, uma maior temperatura de transição vítrea. Estes resultados estão coerentes com os da termogravimetria, ou seja, maiores teores de argila conferem maior estabilidade térmica às membranas e dificulta as transições térmicas, provocando um acréscimo na temperatura para que estas transições ocorram.

Tabela III – Temperatura de transição vítrea para cada membrana

% em massa de argila	T _g P-1700 (°C)
0,0	158,15
2,0	143,88
5,0	174,05

4.6 Ensaios de tração e resistência mecânica

O ensaio de tração foi realizado para todas as membranas para determinar-se as propriedades mecânicas da mesma. Para as aplicações típicas das membranas, e principalmente neste estudo em questão, na aplicação em estações de tratamento de água, as principais propriedades associadas às membranas que nos interessam são o alongamento na ruptura e a resistência à tração. Estes resultados estão apresentados na figura 22 e nas tabelas IV e V. A primeira figura apresenta o comportamento geral de uma membrana quando realizado o ensaio de tração, comportamento similar à maioria dos materiais: em um primeiro momento, a resposta à tensão é linear, ou seja, esta primeira deformação que as membranas sofrem é reversível, até que se atinja a tensão de escoamento, tipicamente 6 MPa. A partir deste momento, ela passa a deformar-se plasticamente, ou seja, a deformação não é mais reversível, e o ensaio prossegue até o rompimento da membrana, normalmente 7 MPa.

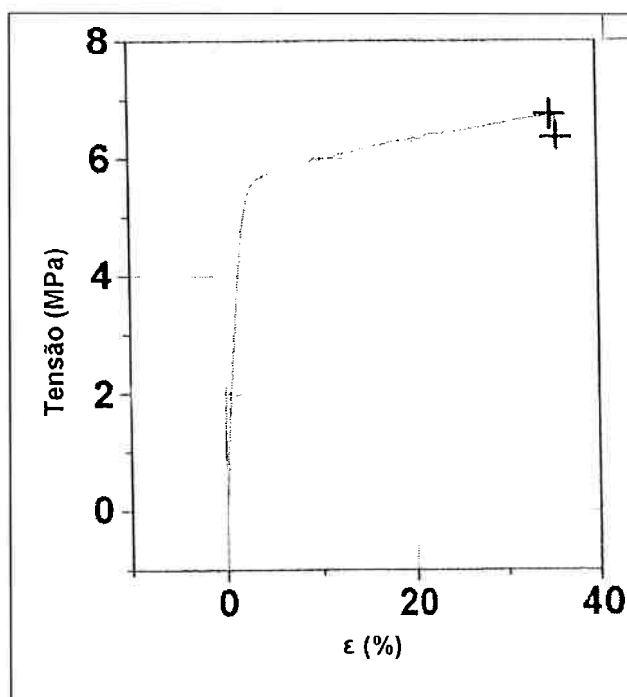


Figura 22 - Curva típica tensão versus deformação para uma membrana resultante da solução de PSf P-1700/NMP e para membrana nanocompósita.

As tabelas seguintes apresentam o alongamento na ruptura e o limite de resistência em função do teor de argila. Observa-se nas tabelas que ambas as propriedades são crescentes em função do teor de argila, até que as mesmas atingem um máximo quando o teor de argila na

membrana é de 2%. A partir deste momento, há um decréscimo considerável em ambas as propriedades, sendo que os valores encontrados são inferiores aos das membranas de polissulfona apenas. Dentre as causas prováveis para o aumento no limite de resistência e do alongamento na ruptura é o rearranjo das camadas de argila, na direção em que a tensão está aplicada, permitindo assim apresentar uma maior deformação quando sujeito à tração. Outra provável explicação são as interações entre as camadas de argila e as cadeias poliméricas, havendo um entrelaçamento entre elas, aumentando assim a resistência do material e dificultando o rompimento do mesmo.

Tabela IV – Alongamento para cada membrana

% em massa de argila	Alongamento na ruptura(%)
0,0	34,07
2,0	54,91
5,0	19,17

Tabela V – Limite de resistência para cada membrana

% em massa de argila	Limite de resistência à tração (MPa)
0,0	7,84
2,0	9,29
5,0	4,91

Já a queda abrupta nas propriedades mecânicas das membranas com 5% de argila, podem ser atribuídas ao fato de as mesmas, a partir deste momento, apresentarem uma maior fragilidade, propriedade típica das cerâmicas. Assim, a partir deste ponto, as membranas tendem a comportar-se como materiais cerâmicos, pelo menos no que se refere às propriedades mecânicas das mesmas.

Como este fenômeno foi observado apenas para o teor de 5% de argila, seria interessante a análise de membranas com maior teor de argila, para ver se o comportamento persistia com estas membranas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo tratou de membranas nanocompósitas de polissulfona e argila, preparadas por uma dispersão de N-metil-2-pirrolidona, polissulfona e montmorilonita. Os primeiros ensaios realizados com estas membranas estão associados à determinação da estrutura e morfologia da mesma, ou seja, inicialmente realizou-se os ensaios de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

Foi realizada a difração de raios-X da montmorilonita para determinar-se também a distância entre camadas consecutivas de argila. De acordo com a difração de raios-X, chegou-se à conclusão de que as cadeias poliméricas estavam entre camadas consecutivas de argila, uma vez que a água existente havia sido eliminada e a distância entre camadas consecutivas estava próxima do valor encontrado na montmorilonita. Contudo, para determinar-se como as camadas estavam dispostas no material, era necessária a realização de ensaios de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura. De acordo com a microscopia eletrônica de transmissão, as membranas apresentaram uma estrutura predominantemente intercalada. Contudo, para teores maiores de argila, a estrutura apresentava um aspecto intercalado / esfoliado.

Conforme exposto no início deste trabalho, o ideal é que a estrutura seja esfoliada, já que confere um aspecto mais homogêneo à mesma, ou seja, todas as regiões da membrana apresentam comportamento similar às demais. Provavelmente, este aspecto intercalado deve-se à agitação não ter sido suficiente para separar estas camadas de argila, ou o tempo de agitação não ter sido suficiente para que isto ocorresse. Para trabalhos futuros, a sugestão é que a dispersão esteja sob agitação por mais tempo.

A microscopia eletrônica de varredura da secção transversal da membrana foi importante para mostrar que a argila estava dispersa na membrana e que, apesar da estrutura encontrada na membrana ser predominantemente intercalada, estas fases estavam dispostas homogeneamente ao longo da membrana. Assim, as camadas de argila estavam dispersas adequadamente na matriz de polissulfona.

A estabilidade térmica das membranas foi analisada através de ensaios de termogravimetria, termogravimetria derivada e calorimetria exploratória diferencial. Nestes ensaios foi analisado o comportamento das membranas quanto às diferentes transições térmicas sofridas pela mesma, em função do teor de argila na membrana. Constatou-se que, para maiores teores de argila, mais elevadas eram as temperaturas para as quais ocorriam as transições térmicas nas membranas. Portanto, o teor de argila aumentava a estabilidade

térmica da membrana. Isto se deve às interações íon-dipolo entre as camadas de argila dispersas na matriz de polissulfona e entre as cadeias do polímero. Estas interações conferem maior estabilidade à estrutura da membrana, o que requer maior energia para o rompimento, ou mesmo modificações na estrutura do material. Sendo assim, quanto maior o teor de argila, mais estável a membrana termicamente.

As propriedades mecânicas das membranas também foram analisadas, sendo que para sua determinação, as membranas foram sujeitas a ensaios de tração para avaliar propriedades importantes às mesmas como, alongamento na ruptura e resistência à tração. De acordo com os resultados obtidos, as membranas nanocompósitas apresentaram propriedades similares à maioria dos materiais, apresentando regime plástico e elástico de deformação quando sujeitos a tração. Observou-se que o alongamento na ruptura e a resistência à tração aumentaram com o aumento do teor de argila, atingindo valores máximos para o teor de argila de 2%. Para o teor de argila de 5%, houve uma queda abrupta nas propriedades mecânicas da membrana. Esta queda pode estar associada ao fato de a membrana apresentar comportamento frágil a partir deste ponto, comportamento este típico de materiais cerâmicos. Ou seja, acredita-se que, a partir deste ponto, a membrana tende a comportar-se como material cerâmico.

Portanto, este estudo foi realizado com o intuito de desenvolver membranas nanocompósitas, que apresentassem as melhores propriedades possíveis para que fossem utilizadas na ultrafiltração de água. De acordo com os ensaios realizados, tudo leva a crer que, quanto maior o teor de argila, melhor a qualidade da membrana, uma vez que a mesma apresenta uma estrutura intercalada / esfoliada para maiores teores de argila, além de apresentar maior estabilidade térmica. Contudo, as propriedades mecânicas, a partir de certo ponto, passam a apresentar um decréscimo considerável em função do teor de argila. Sendo assim, dentre os valores encontrados, a membranas mais recomendada para o uso adequado em aplicações de tratamento e esgoto é a membrana de polissulfona e 2% em massa de argila.

Contudo, para uma caracterização completa desta membrana, alguns outros ensaios seriam importantes, como, por exemplo: a análise do tamanho dos poros de cada membrana, para determinar se a permeabilidade da membrana estava adequada; a porosimetria, para determinar a quantidade de “vazios” existentes no material; a hidrofiliicidade e a hidrofobicidade, para determinar o comportamento das membranas quando em contato com a água, e a medição do ângulo de contato entre a água e as membranas; um ensaio de filtração, para determinar a qualidade dos efluentes filtrados pelas mesmas; ensaios de microscopia óptica durante a formação da membrana, para determinar como ocorre a formação da membrana; ensaios de titulação para obtenção de um diagrama ternário com os principais

pontos do mesmo; a análise de membranas com maior teor de argila; a substituição da montmorilonita por outros elementos inorgânicos.

Muitas são as alternativas para a completa caracterização das membranas, e para a determinação de qual delas é a mais adequada. Contudo, o presente trabalho tem o intuito de apresentar uma ideia de como proceder para a determinação destas propriedades, e sugerir uma nova alternativa, frente as já existentes na obtenção de água potável e no tratamento de efluentes. Portanto, este é apenas um início de um tema de profundo interesse da sociedade em geral, já que atende à demanda cada vez maior de recursos hídricos, sendo que cada vez mais exige-se que estes recursos apresentem maior qualidade. Que este trabalho impulse trabalhos vindouros que completem este estudo, e atendam plenamente a esta demanda.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EL-HIBRI, M. J. Polymers containing sulfur (Polysulfones). In: HOWEGRANT, M. (Ed.) Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 945-968. 19 v.
- [2] CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. 589 p.
- [3] SOLVAY ADVANCED POLYMERS. Udel® Polysulfone Design Guide. Georgia.
- [4] CHERYAN, M. Ultrafiltration and microfiltration handbook. Illinois: Technomic Publishing Company Inc., 1998.
- [5] RAUNTENBACH, R.; ALBRECHT, R. Membrane processes. Wiltshire: John Wiley & Sons Ltd., 1989.
- [6] MP Biomedical LLC , acessado em 29/11/2010 e disponível em {http://www.mpbio.com/product_info.php?open=&cPath=6_38_323_249&selecttab=&family_key=02300152&country=223}

- [7] ANDERSON, L. R.; LIU, K. C. Pyrrole and pyrrole derivatives. In: HOWEGRANT, M. (Ed.) Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. p. 697-720. 20 v.
- [8] DNPM , acessado em 29/11/2010 e disponível em {<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2004/BENTONITA%202004.pdf>}
- [9] ODOM, I.E. (1984) Smectite clay minerals: properties and uses. Philisophical Transactions Royal Society, London, A., 311, 391-409.
- [10] MARIO PILATO BLAT, S.A., Minerales y materia prima para la industria, disponivel em {<http://www.mariopilato.com/bentonita-sodica.htm>} e acessado em 29 de novembro de 2010
- [11] ARÃO P. COSTA FILHO; AILTON S. GOMES; ELIZABETE F. LUCAS, Preparation and characterization of aliphatic ionene-modified organobentonite, acessado em 29 de novembro de 2010 e disponível em {http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282005000300012}
- [12] ANADÃO, P., Mestrado, Estudo e caracterização de membranas de polissulfona para micro e ultrafiltração de água potável , Brasil, EPUSP, 2006.
- [13] ANADÃO, P. et al., Ciência e Tecnologia de Membranas, Brasil, ArtLiber, 2010.
- [14] LI, S. Z. et al., Application of ultrafiltration to improve the extract of antibiotics, Separation and Purification Technology, v. 34, p. 115-123, 2004.
- [15] BELKACEM M. et al., Treatment of oil-water emulsion by ultrafiltration: A numerical approach. Desalination, v.206, p. 433-439, 2007.
- [16] TSHCHENKO, G. et al., Ultrafiltration and microfiltration membranes in latex purification by diafiltration with suction. Separation and purification Technology, v.30, p. 57-68, 2002.

- [17] ALEXANDRE, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mat. Sci. Eng. R* 28, 1–63.
- [18] Cong, H., RADOSZ, M., TOWLER, B.F., SHEN, Y., 2007. Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation. *Sep. Purif. Technol.* 55, 281–291.
- [19] KIM, S., MARAND, E., 2008. High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix. *Micropor. Mesopor. Mat.* 114, 129–133.
- [20] LESZCZYŃSKA, A., NJUGUNA, J., PIELICHOWSKI, K., BANERJEE, J.R., 2007. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. *Thermochim. Acta* 454, 1–22.
- [21] LISA, G., AVRAM, E., PADURARU, G., IRIMIA, M., HURDUC, N., AELENEI, N., 2003. Thermal behaviour of polystyrene, polysulfone and their substituted derivatives. *Polym. Degrad. Stabil.* 82, 73–79.
- [22] Okada, A., FUKUSHINA, Y., KAWASUMI, M., INAGAKI, S., USUKI, A., SUGIYAMA, S., KURAUCHI, S., KAMIGAITO, T., 1988. Composite material and process for manufacturing same, U.S. Patent 4739007, Toyota Motor Co.
- [23] MONDRAGÓN, I., SOLAR, L., VALLO, C.I., GÓMEZ, C.M., 2006. Properties and structure of cyanate ester/polysulfone/organoclay nanocomposites. *Polymer* 47, 3401–3407.
- [24] LUCILENE B. DE PAIVA; ANA R. MORALES; THIAGO R. GUIMARÃES, Mechanical properties of polypropylene and organophilic montmorillonite nanocomposites, acessado em 29 de novembro de 2010 e disponível em {http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282006000200014&script=sci_arttext}
- [25] ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mat. Sci. Eng. R* 28, 1–63.

- [26] ANADÃO, P. et al., Montmorillonite as a component of polysulfone nanocomposite membranes, Brasil, Applied Clay Science, 2010.
- [27] PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C.D., 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Prog. Polym. Sci. 33, 1119–1198.
- [28] ZEMAN, R.; ZYDNEY, P. Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications. New York: Marcel Dekker Inc., 1996.
- [29] SUMMERS, G. J.; NDAWUNI, M. P.; SUMMERS, C. A. Dipyranyl functionalized polysulfones for membrane production. Journal of Membrane Science, n. 226, p. 21-33, 2003. Disponível em: <<http://webofscience.com>>. Acesso em: 14 Jan. 2006.
- [30] KIM, J. Y. et al. Vitrification phenomena in polysulfone/NMP/water system. Journal of Applied Polymer Science, n. 71, p. 431-438, 1999.