

Avaliação das Propriedades de Barreira de Membranas Obtidas a partir de Dispersões Aquosas à Base de Poliuretanos e Argila

Elaine M. Barboza, Marcia C. Delpech
Instituto de Química, UERJ

Maria Elizabeth F. Garcia
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação Pesquisa de Engenharia (COPPE), UFRJ

Flávia Duta Pimenta
Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil, CETIQT, SENAI

Resumo: Formulações de aplicação não-poluente à base de poliuretanos em dispersão aquosa (WPU), com adição de argila montmorilonita hidrofílica (CWPU), foram sintetizadas. A permeabilidade ao dióxido de carbono (CO₂) de membranas densas obtidas a partir do espalhamento das dispersões foi avaliada. Os reagentes empregados na síntese dos materiais foram: poli(glicol propililênico) (PPG), copolímero em bloco à base de segmentos de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propililênico) (EG-b-PG), ácido dimetilolpropilônico (DMPA), diisocianato de isoforona (IPDI) e etilenodiamina (EDA), como extensor de cadeia, levando à formação de ligações de ureia. Diferentes formulações foram obtidas variando-se a proporção de segmentos à base de poli(glicol etilênico) (PEG) e o teor de argila (0,5 e 1 %). As dispersões foram avaliadas em termos de teor de sólidos e viscosidade aparente. As membranas foram caracterizadas por espectrometria na região do infravermelho (FTIR) e permeabilidade ao dióxido de carbono (CO₂). A influência nas propriedades de barreira, conferida pela presença da argila e do copolímero em bloco, foi verificada por ensaios de permeabilidade. A permeabilidade ao CO₂ aumentou com o aumento no teor segmentos de PEG e diminuiu com a inserção da argila, uma vez que esta é impermeável a gases, formando caminhos preferenciais na matriz polimérica que retardam a difusão das moléculas de gás.

Palavras-chave: *Poliuretanos, dispersões aquosas, argila, montmorilonita, membranas, permeabilidade a gases, propriedades de barreira.*

Evaluation of Carbon Dioxide Gas Barrier Properties of Membranes Obtained from Aqueous Dispersions Based on Polyurethane and Clay

Abstract: Non-polluting aqueous polyurethane-based dispersions were synthesized in the presence and absence of montmorillonite hydrophilic clay (WPU and CWPU, respectively). The permeability of carbon dioxide (CO₂) through dense membranes obtained from the dispersions was evaluated. The reagents used in the synthesis of the materials were: poly(propylene glycol) (PPG), block copolymer of poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol) (EG-b-PG), dimethylolpropionic acid (DMPA), isophorone diisocyanate (IPDI) and ethylene diamine (EDA) as chain extender, leading to the formation of urea linkages. The proportion of poly(ethylene glycol) (PEG) segments and clay content (0.5 and 1%) was varied in the formulations. The dispersions were evaluated in terms of solids content and apparent viscosity. The membranes were characterized by infrared spectrometry (FTIR) and permeability to carbon dioxide (CO₂). The influence on the gas barrier properties, imparted by different contents of PEG segments in polyurethane chains, and by the clay in the formulations was verified. The permeability of CO₂ increased with increasing amounts of PEG segments and decreased with the insertion of clay, since the latter is impermeable to gas and forms, in the polymeric matrix, tortuous pathways that retard gas diffusion.

Keywords: *Polyurethane, aqueous dispersions, clay, montmorillonite, membranes, gas permeability, barrier properties.*

Introdução

Formulações à base de polímeros obtidos a partir de dispersões aquosas vêm assumindo uma crescente importância em relação às equivalentes em solventes orgânicos, pela eliminação das emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC's) gerando materiais de aplicação não-poluente. Os sistemas poliuretânicos

se destacam, devido à grande versatilidade e ampla diversidade de aplicações^[1-4]. As cadeias apresentam uma alternância, determinada na etapa da síntese, entre segmentos flexíveis e rígidos. Os primeiros são obtidos a partir de polióis de alta massa molar e os segundos são formados a partir do diisocianato e do extensor de

cadeia. Esse último pode ser hidroxilado, dando origem a mais ligações uretânicas, ou aminado, que formará ligações ureicas, resultando em cadeias de poli(uretano-ureia). Essa ampla gama de monômeros disponíveis proporciona a grande versatilidade desses materiais, descrita extensivamente na literatura^[5-7].

Dispersões aquosas poliuretânicas (WPU) obtidas com a incorporação de micro- ou nanopartículas têm sido alvo de grande interesse na atualidade, já que esses materiais são adequados às exigências ambientais e ainda apresentam propriedades aprimoradas em relação aos polímeros convencionais. Materiais particulados influenciam expressivamente as propriedades dos compósitos, devido à possibilidade de melhora significativa na resistência mecânica, em parâmetros como módulo de elasticidade, resistência e alongamento, bem como na resistência térmica e na redução da inflamabilidade, propriedades de barreira a gases, e resistência a solventes^[8,9].

Pequenas quantidades de micro- ou nanocarga, são suficientes para agregar ao polímero uma melhora expressiva em suas propriedades, reduzindo o custo e o peso dos artigos acabados em comparação aos compósitos convencionais^[10].

Membranas poliméricas densas têm sido extensivamente estudadas para o emprego em separação de gases, incluindo: o enriquecimento de nitrogênio e de oxigênio; a recuperação de hidrogênio; a remoção de gases ácidos (CO₂, H₂S) do gás natural e de voláteis orgânicos; a desidratação de ar e do gás natural, além de outras aplicações, nas áreas química, têxtil, biomédica, petroquímica, farmacêutica e alimentícia^[11-20].

Os poliuretanos (PU) são materiais que têm sido investigados na utilização em membranas densas permeáveis a gases devido à possibilidade de adequação de suas propriedades de transporte através da variação da microestrutura do polímero^[15,21-26].

Fatores como o tipo de monômeros, a massa molar do poliol, o extensor de cadeia (aminados ou hidroxilados) e o método de síntese, podem ser planejados para controlar a estrutura e a morfologia dos poliuretanos resultantes. Isto, por sua vez altera as propriedades de transferência de massa, taxa de penetração das moléculas de gás ou líquidos através da membrana, a qual é regida pela estrutura química e dinâmica das cadeias moleculares^[27-29]. A presença de argilas dispersas na matriz polimérica é uma maneira de controlar a permeabilidade e/ou seletividade da membrana. A montmorilonita (MMT) é o tipo mais comum utilizado na formação de nano- e microcompósitos com poliuretanos^[30].

Este trabalho teve por objetivo: (1) sintetizar formulações não-poluentes à base de dispersões aquosas poliuretânicas, contendo segmentos hidrofílicos nas cadeias poliméricas e argila adicionada ao meio aquoso, e (2) testar a permeabilidade ao dióxido de carbono (CO₂) de membranas densas obtidas a partir do espalhamento das dispersões.

Experimental

Materials

Os seguintes reagentes, utilizados na síntese das dispersões aquosas e membranas, foram usados como recebidos: diisocianato de isoforona (IPDI),

doação do Centro Técnico Aeroespacial (CTA), ácido dimetilolpropilônico (DMPA), procedência: Aldrich Chemical Company Inc.; etilenodiamina (EDA), procedência: Acros Organics; poli(glicol propilênico) (PPG) ($M_n = 1300$ g/mol), e copolímero em bloco base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico) (EG-b-PG) ($M_n = 1850$ g/mol), contendo 7% de poli(glicol etilênico) (dados fornecidos pelo fabricante), doados pela Dow Brasil SA; trietilamina (TEA), procedência: Vetec Química Fina Ltda; argila Volclay (montmorilonita sódica), doação da Bentonit União Nordeste SA.

Síntese das dispersões aquosas poliuretânicas (WPU) e dispersões aquosas poliuretânicas com argila (CWPU)

O método de síntese empregado foi baseado em trabalhos anteriores^[1-4,6-8,23,26,31-36]. Em reator de três vias, a mistura de DMPA, PPG e EG-b-PG foi seca a 90°C, por 40 minutos, sob agitação. IPDI foi então adicionado ao sistema dando início à síntese do prepolímero, a 100°C, por 30 minutos, com agitação de 350 rpm. Em seguida, os sítios carboxílicos do DMPA foram neutralizados com TEA, a 60°C, durante 1h.

Antes das reações de polimerização, a argila com percentual de 0,5% e 1% (m/m) em relação à massa de prepolímero previamente calculada, foi dispersa em água destilada e deionizada, por 12 horas, em temperatura ambiente e com velocidade de agitação de 1000 rpm^[8].

A etapa seguinte da síntese, portanto, consistiu na dispersão do prepolímero em água destilada e deionizada, contendo ou não argila (CWPU e WPU, respectivamente). Para as formulações WPU, água foi adicionada à velocidade de agitação de 550 rpm, e para as formulações CWPU, água com argila foi adicionada à velocidade de agitação de 1000 rpm. Os sistemas foram submetidos a alta agitação por 1h, a 30°C.

A etapa subsequente foi a reação de extensão de cadeia com etilenodiamina (EDA), realizada a 25°C, por 30 minutos, formando grupamentos ureia ao longo das cadeias.

Nas formulações sintetizadas, a proporção em equivalentes-grama de DMPA foi fixada em 50% em relação ao número total de equivalentes-grama dos compostos hidroxilados, ou seja, 50% eq.g DMPA + 50% eq.g Poliós (PPG+EG-b-PG) = eq.g compostos hidroxilados. A proporção entre os polióis (homo- e copolímero) foi variada, levando a um incremento no teor de segmentos hidrofílicos à base de PEG na cadeia, e o teor de argila, com base na massa de prepolímero, foi variado, conforme apresentado na Tabela 1. A relação em equivalentes-grama entre os grupos isocianato e hidroxila, razão (NCO/OH), foi fixado em 1,5 e o teor de sólidos totais teórico, em 25%.

Obtenção das membranas

Membranas densas foram preparadas por espalhamento das dispersões aquosas em superfícies de teflon niveladas. O material foi seco em temperatura ambiente por 7 dias e submetido a secagem em estufa a 60°C, durante 2 horas^[8]. Depois de secas, as membranas

Tabela 1. Formulações de poliuretano sem e com argila (WPU e CWPU, respectivamente).

Formulação	PPG / (EG-b-PG) (%) ^a	Argila (%) ^b
WPU 100/0	100 / 0	0,0
WPU 25/ 75	25 / 75	0,0
CWPU100 / 0 / 0,5	100 / 0	0,5
CWPU100 / 0 / 1,0	100 / 0	1,0
CWPU 75 / 25 / 0,5	75 / 25	0,5
CWPU 75 / 25 / 1,0	75 / 25	1,0
CWPU 50 / 50 / 0,5	50 / 50	0,5
CWPU 25/ 75 / 1,0	25 / 75	1,0

^a - Em termos de equivalentes-grama de polióis. ^b - Baseado na massa de prepolímero.

foram desmoldadas e cortadas na dimensão das células de permeação (8,04 cm²).

Métodos

As dispersões foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos e viscosidade aparente. As membranas foram caracterizadas por espectrometria na região do infravermelho (FTIR) e a permeabilidade ao CO₂ foi avaliada. Os ensaios foram feitos em duplicata e os resultados reprodutíveis são apresentados a seguir.

O teor de sólidos das dispersões foi determinado como segue: 1 g de cada amostra foi pesado e colocado em estufa durante 3 horas, a 100°C. O processo de pesagem foi finalizado quando foi atingida massa constante. Para cada dispersão avaliada foram realizadas triplicatas e registrado o valor médio^[8,21,33-36].

A análise viscosimétrica das dispersões foi realizada em um viscosímetro Brookfield digital usando rotor SCA-18, a 25°C, para determinação da viscosidade aparente da dispersão e o perfil de escoamento em função da taxa de cisalhamento aplicada.

As membranas foram analisadas em espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum One, pelo método de refletância total atenuada (ATR), com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras, com faixa de aquisição de bandas entre 650 a 4000 cm⁻¹.

A permeação do CO₂ através de membranas foi medida com o dispositivo mostrado na Figura 1^[23,26]. As células de permeabilidade consistiam de duas placas com uma área fixa de 8,04 cm², entre as quais a membrana foi inserida. O CO₂ foi alimentado a uma pressão de 3 bar na célula superior, com a quantidade de gás que passava sendo medida na célula inferior através de um transdutor de pressão. A permeabilidade (P/l) foi determinada a partir da inclinação (dP/dt), da porção linear da pressão versus tempo usando a Equação 1^[21].

$$\frac{P}{l} = \frac{dP}{dt} \cdot \left(\frac{V_{sistema}}{A \cdot \Delta P} \right) \cdot \left(\frac{T_{CNTP}}{T_{CNTP} \cdot P_{CNTP}} \right) \quad (1)$$

Onde: l é a espessura da membrana; P é a permeabilidade e ΔP , a diferença de pressão entre os dois lados da membrana; A corresponde à área de membrana; $V_{sistema}$ é o volume da célula de permeação (17,397 cm³); T_{amb} é a temperatura ambiente; T_{CNTP} e P_{CNTP} são, respectivamente, a temperatura e a pressão nas

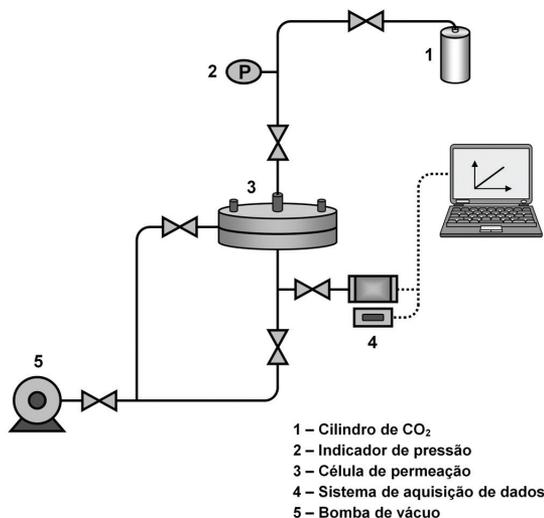


Figura 1. Sistema de permeação de gases.

condições normais; e dP/dt = variação da pressão com o tempo (determinada a partir da curva de calibração do equipamento).

Resultados e Discussão

A faixa de teor de sólidos calculado variou entre 24 e 26% para as dispersões com e sem argila e sofreu pouca variação em relação ao percentual teórico (25%), que foi perfeitamente adequado para a fabricação de membranas finas. As dispersões analisadas se mostraram estáveis após a síntese, sem apresentar sedimentação ao longo do período anterior ao espalhamento das membranas.

Todas as dispersões mostraram comportamento de fluido não-newtoniano pseudoplástico, apresentando diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, conforme pode ser observado na Figura 2. Esse comportamento é ideal para aplicações como, por exemplo, revestimentos e foi adequado para a manufatura das membranas espalhadas em placas anti-aderentes.

Para uma taxa de cisalhamento fixada (132 s⁻¹), comportamentos diversos foram observados entre os sistemas. Para as dispersões sem a adição de argila (WPU 100/0 vs WPU 25/75) observou-se que houve um pequeno aumento da viscosidade com o aumento do conteúdo de copolímero incorporado na matriz polimérica. Esse aumento ocorreu possivelmente devido a um maior inchamento das partículas, promovido pela presença dos segmentos à base de poli(glicol etilênico) (PEG), de conhecido caráter hidrofílico, já descrito e caracterizado em trabalhos anteriores^[34,35].

A literatura sugere a possibilidade de um aumento na viscosidade do sistema com a adição de argila, pois os sítios carregados presentes, de um modo geral, tendem a diminuir a mobilidade das cadeias, em função das interações físico-químicas polímero/argila^[8]. A presença da argila MMT sódica elevou a viscosidade da dispersão sem copolímero (CWPU 100/0/1,0), em relação à correspondente, WPU 100/0, e mais marcadamente a viscosidade da dispersão com baixo teor de segmentos EG (CWPU 75/25/1,0) em relação a todas as formulações

testadas. No entanto, um comportamento oposto foi observado para as formulações com e sem argila, de proporção 25/75, tendo a amostra CWPU 25/75/1,0, inesperadamente apresentado a maior tendência à redução da viscosidade, o que pode sugerir um efeito de interação preferencial entre os segmentos PEG e a argila, ambos de caráter hidrofílico, porém em detrimento da água.

A Tabela 2 indica as principais bandas de absorção na região do infravermelho dos poliuretanos e da argila. A Figura 3 mostra espectros de FTIR de membranas obtidas a partir das dispersões sem argila, a Figura 4 mostra o espectro da argila pura e a Figura 5 apresenta uma comparação entre espectros de amostras com e sem argila.

Na Figura 3 pode-se observar que a inserção do copolímero provocou algumas mudanças no perfil de absorção do poliuretano, mesmo sendo baixo o teor de segmentos PEG (7% em relação à massa molar total de copolímero, de acordo com o fabricante). Diferenças podem ser observadas em algumas bandas de absorção. Na região da carbonila, a banda em torno de 1550 cm^{-1} teve sua intensidade ampliada sugerindo uma maior associação por ligações de hidrogênio, possivelmente promovida pela presença dos segmentos PEG. Proporcionalmente, a banda correspondente aos grupos carbonila não-associados, em frequência superior, em torno de 1700 cm^{-1} , sofreu uma redução na intensidade. Isso pode ser uma indicação de que os grupos éter dos

segmentos PEG estão mais disponíveis para interagir por ligações de hidrogênio do que aqueles provenientes dos segmentos à base de PPG. Esses últimos contêm metilas substituintes, que podem dificultar a interação com as ligações uretânicas e ureicas. A presença de segmentos PEG também reduziu a intensidade da banda na região de 1370 cm^{-1} , correspondente aos grupamentos metila, presentes no PPG. Alterações na região de 2860 a 2960, correspondentes a ligações C-H de metila e de metileno também podem ser observadas. Por último, ressalta-se a formação de uma pequena banda em torno de 1000 cm^{-1} , dentro da região de absorção de C-O de éter, no espectro da amostra contendo segmentos PEG, em comparação ao ombro observado no espectro contendo somente segmentos PPG, sugerindo que os grupos éteres dos diferentes segmentos são influenciados pela presença ou ausência de substituintes nas vizinhanças.

A Figura 4 mostra que a argila montmorilonita sódica apresenta bandas na região de 3626-3400 cm^{-1} , correspondentes à vibração de estiramento (axial) do grupo hidroxila referente à água adsorvida entre as lamelas. A região espectral entre 1650-1620 cm^{-1} é relacionada à deformação angular da água de hidratação. A banda em 1453 cm^{-1} é característica de argila sódica. Bandas características das ligações Si-O-Si foram observadas em 1116 cm^{-1} , e entre 915 e 523 cm^{-1} , faixa essa correspondente às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al^[8].

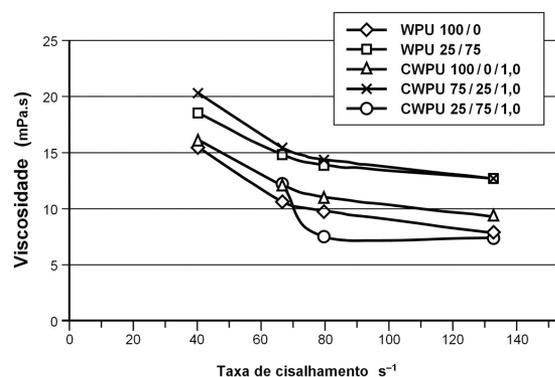


Figura 2. Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para as dispersões aquosas e sistemas com argila na proporção de 1%.

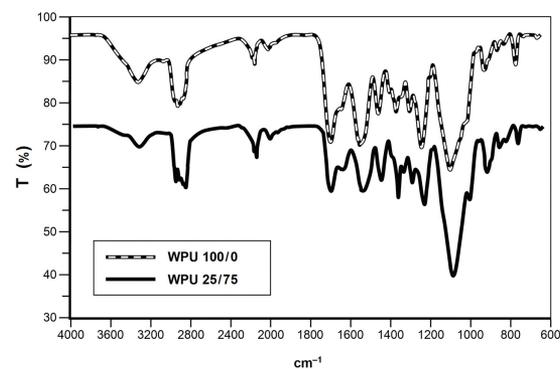


Figura 3. Espectros de FTIR das membranas obtidas a partir de dispersões WPU com e sem a presença de copolímero.

Tabela 2. Principais bandas de absorção principais observadas nos espectros dos poliuretanos^[8,33,38-40].

Número de ondas (cm^{-1})	Grupamento	Modo vibracional
3322-3331	N-H (uretano e ureico) em ligações de hidrogênio	Deformação axial
2869-2969	C-H (metil e metileno)	Deformações axiais simétricas e assimétricas
1698-1704 (amida I)	C=O uretânica e ureica	Deformação axial
1548-1552 (amida II)	C-N-H (uretânica)	Deformação axial (C-N) e angular (N-H)
1458-1461 (amida II)	C-N-H (ureica)	Deformação axial (C-N) e angular (N-H)
1372-1373	CH ₃ (metila)	Deformação angular simétrica
1241 (amida III)	C-O-C (éter)	Deformação axial assimétrica
	N-H	Deformação axial
	C-N	Deformação angular
1098-1100	C-O (uretânico e éter)	Deformação axial
800-400 (amida IV,V e VI)	N-H	Deformação axial

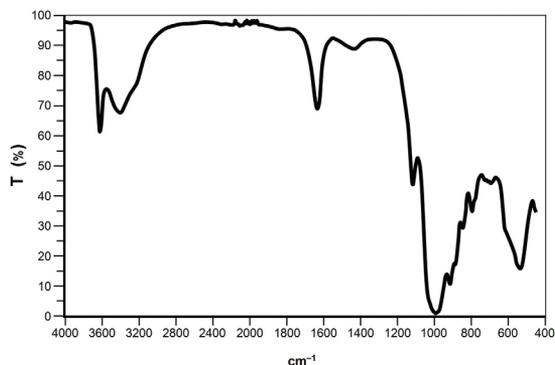


Figura 4. Espectro de FTIR da argila montmorilonita sódica Volclay.

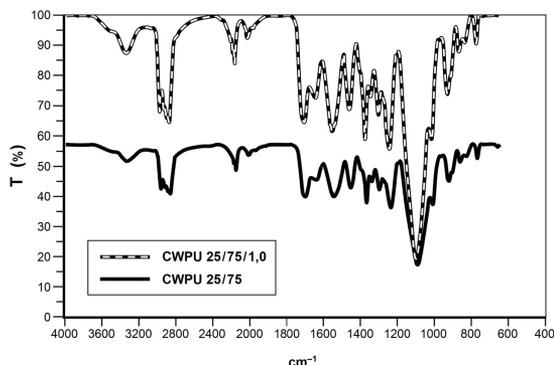


Figura 5. Espectros de FTIR de membranas obtidas com e sem argila.

A influência da inserção de argila no espectro FTIR é apresentada na Figura 5, que representa o sistema WPU 25/75 e seu correspondente CWPU 25/75/1,0. Não foram observadas variações significativas, como aparecimento de novas bandas de absorção ou deslocamentos de bandas, sugerindo que não ocorreram novos tipos de ligações químicas com a inserção de 1,0% de argila.

Pattanayack & Jana^[39] verificaram por FTIR um desdobramento marcante da banda da carbonila, com a incorporação de argila em nanocompósitos de poliuretanos. A presença da nanocarga deslocou parte do desdobramento para valores mais elevados de número de onda, correspondente a região de carbonila não-associada. Foi evidenciada uma diminuição na capacidade de formação de ligações hidrogênio entre os segmentos rígidos, provocado pela presença da argila. Este comportamento foi também observado no trabalho de Delpech e colaboradores^[8]. A Figura 5 mostra que esse comportamento não foi evidenciado, indicando a possibilidade da não-formação de nanocompósitos. No entanto, houve alto nível de dispersão da argila na matriz polimérica, confirmada pela estabilidade das dispersões frente à sedimentação durante estocagem e também pela homogeneidade visual das membranas obtidas.

Elastômeros termoplásticos poliuretânicos consistem em seqüências alternadas de segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos flexíveis são responsáveis pelas características elastoméricas e são formados por polióis. Segmentos rígidos são formados por grupamentos uretano derivados de isocianatos e também podem conter grupos ureia. Neste trabalho, as dispersões apresentaram segmentos flexíveis à base de DMPA e de PPG ou da mistura de PPG com o copolímero EG-b-PG. Os segmentos rígidos foram derivados do IPDI e EDA, formando poli(uretano-ureia)s.

Os resultados obtidos para os ensaios de permeabilidade mostraram que a presença do copolímero e da argila influenciaram marcadamente a permeabilidade das membranas ao dióxido de carbono.

A composição dos segmentos flexíveis influencia diretamente a permeabilidade ao CO₂^[23,26]. Vários estudos indicaram que a permeabilidade das membranas de poliuretano a gases aumenta com a diminuição do teor de segmentos rígidos e com aumento da massa molar do segmento flexível. As propriedades de transporte

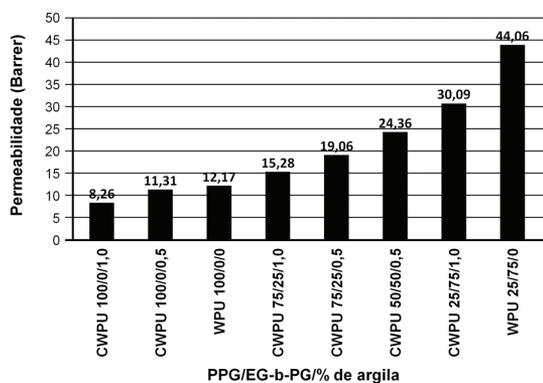


Figura 6. Permeabilidade das membranas obtidas a partir das dispersões (WPU e CWPU).

também são influenciadas pela natureza química de polióis e extensores de cadeia. Dentre outros fatores que influenciam a permeabilidade das membranas podem ser citados a morfologia, a densidade, o grau de cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) do segmento flexível^[20].

Com o aumento do teor de copolímero EG-b-PG, ou seja, de segmentos à base de poli(glicol etilênico), houve um aumento na permeabilidade das membranas. Há um efeito a ser considerado que é o tamanho do segmento flexível. As massas molares numéricas médias do PPG e do copolímero (EG-b-PG) utilizados na síntese foram de 1300 g/mol e 1850 g/mol, respectivamente. O aumento no teor de copolímero na formulação levou um aumento no tamanho do segmento flexível, o que refletiu em um maior aumento do volume livre promovido pela porção flexível.

O bloco de poli(glicol etilênico) (EG) poderia, a princípio, oferecer um maior empacotamento aos segmentos flexíveis, reduzindo a permeabilidade, contudo, o teor de EG presente (7%) pode ter sido baixo o suficiente para não influenciar qualquer aumento de ordenação nos domínios flexíveis.

Segundo Ray & Okamoto^[37], a presença dos silicatos influencia as propriedades de barreira, pois as moléculas do permeante precisam se desviar das camadas de silicato para permear, diminuindo assim a permeabilidade desses materiais. Conforme elucidado na Figura 6, esse

comportamento foi observado em todas as membranas analisadas, ocorrendo a diminuição da permeabilidade ao CO₂ com o aumento do percentual de argila nos sistemas, para uma mesma composição PPG/EG-b-PG. Este comportamento corrobora com o descrito na literatura que evidencia as propriedades de barreira em membranas conferidas pela presença de partículas em escala micrométrica^[37].

Conclusão

As dispersões aquosas, com e sem argila incorporadas, comportaram-se como fluido pseudoplástico, o que é desejável para a confecção das membranas visto que há uma diminuição da viscosidade com o aumento da tensão de cisalhamento, comportamento que facilita o processo de espalhamento em placas.

A partir dos resultados de FTIR foi possível concluir que não foram evidenciadas modificações nos espectros com a adição de segmentos à base de poli(glicol etilênico), nem interações de natureza química entre a argila e os poliuretanos, o que foi verificado pela ausência tanto de deslocamentos químicos das bandas quanto de novas bandas de absorção.

Os resultados obtidos nos ensaios de permeabilidade ao CO₂ das membranas poliuretânicas, revelaram que esta propriedade é influenciada tanto pela composição da matriz polimérica quanto pela concentração de argila adicionada.

Foi observado que a permeabilidade ao CO₂ aumentou com o aumento do percentual de copolímero nas cadeias poliméricas, ou seja, com o aumento do tamanho dos segmentos flexíveis. Apesar de o segmento de poli(glicol etilênico) (PEG) possibilitar a formação de conformações mais organizadas, em face das características amorfas do poli(glicol propilênico) (PPG), a presença das pequenas proporções do PEG no copolímero não foi suficiente para promover ordenação significativa nos domínios flexíveis das cadeias uretânicas. O aumento do percentual de argila incorporada reduziu a permeabilidade das membranas promovendo, dessa forma, melhores propriedades de barreira às mesmas.

Agradecimentos

As autoras agradecem à Bentonit União Nordeste S.A., ao Centro Técnico Aeroespacial (CTA) e à Dow Química S.A., pela doação dos reagentes, e à FAPERJ, pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C.; Alves, T. L. & Gomes, A. S. - *Polímeros*, **12**, p.248 (2002). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000400007>
2. Delpech, M. C. & Coutinho, F. M. B. - *Polímeros*, **9**, p.41 (1999).
3. Coutinho, F. M. B.; Alves, L. S. & Delpech, M. C. - *An. Acad. Bras. Ciênc.*, **47**, p.255(1998).
4. Coutinho, F. M. B. & Delpech, M. C. - *Polym. Test.*, **15**, 2, p.103 (1996). [http://dx.doi.org/10.1016/0142-9418\(95\)00016-X](http://dx.doi.org/10.1016/0142-9418(95)00016-X)

5. Oprea, S. & Ciobanu, C. - *High Perform. Polym.*, **20**, p.208(2008). <http://dx.doi.org/10.1177/09544008307080102>
6. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C.; Alves, T. L. & Ferreira, A. A. - *Polym. Degrad. Stabil.*, **81**, p.19 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00058-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00058-2)
7. Delpech, M. C. & Coutinho, F. M. B. - *Polym. Test.*, **19**, p.939 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00066-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00066-5)
8. Delpech, M. C.; Miranda, G. S. & Santo, W. L. E. - *Polímeros*, **21**, p.315 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000054>
9. Mishra, J. K.; Kim, I. & Ha, C. S. - *Macromol. Rapid Comm.*, **25**, p.1851 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200400364>
10. Ayres, E. & Oréface, R. L. - *Polímeros*, **17**, p.339 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000400015>
11. Ravanchia, M. T.; Kaghazchia, Y. & Kargarib, A. - *Desalination*, **235**, p.199 (2009).
12. Jiang, X.; Ding, J. & Kumar, A. - *J. Membrane Sci.*, **323**, p.371 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.048>
13. Sridhar, S.; Suryamurali, R.; Smitha, B. & Aminabhavi, T. M. - *Colloid Surface A*, **297**, p.267 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.054>
14. Das, S.; Banthia, A. K. & Adhikari, B. - *Chem. Eng. Sci.*, **61**, p.6454 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2006.06.014>
15. Mondal, S.; Hu, J. L. & Yong, Z. - *J. Membrane Sci.*, **280**, p.427 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.01.047>
16. Tremblay, P.; Savard, M. M.; Vermette, J. & Paquin, R. - *J. Membrane Sci.*, **282**, p.245 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.030>
17. Ulbricht, M. - *Polymer*, **47**, p.2217 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>
18. Baker, R. W. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, p.1393 (2002)
19. Park, H. B. & Lee, Y. M. - *J. Membrane Sci.*, **197**, p.283 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00663-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00663-9)
20. Koros, W. J. & Mahajan, R. - *J. Membrane Sci.*, **175**, p.181 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00418-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00418-X)
21. Weia, X.; Liua, X.; Zhua, B. & Xua, Y. - *Desalination*, **247**, p.647(2009).
22. Gomes, D.; Peinemann, K. V.; Nunes, S. P.; Kujawski, W. & Kozakiewicz, J. - *J. Membrane Sci.*, **281**, p.747 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.002>
23. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C. & Garcia, M. E. F. - *Polímeros*, **14**, p.230 (2004). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282004000400007>
24. Cheng, L.; Huang, Y. & Young, T. - *Eur. Polym. J.*, **39**, p.601 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00235-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00235-5)
25. Wang, Z. F.; Wang, B.; Yang, Y. R. & Hu, C. P. - *Eur. Polym. J.*, **39**, p.2345 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(03\)00181-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(03)00181-2)
26. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C. & Garcia, M. E. F. - *Polym. Test.*, **21**, p.719 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00147-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00147-7)
27. Chen, Y.; Liu, Y.; Fan, H.; Li, H.; Shi, B.; Zhou, H. & Peng, B. - *J. Membrane Sci.*, **287**, p.192 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.028>

28. Wolínska-Grabczyk, A. & Jankowski, A. - Sep. Purif. Technol., **57**, p.413 (2007).
29. Mondal, S. & Hu, J. L. - J. Membrane Sci. , **276**, p.16 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.09.029>
30. Chattopadhyay, D. K. & Raju, K. V. S. N. - Prog. Polym. Sci., **32**, p.352 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>
31. Delpech, M. C.; Magalhães, M. L. & Coutinho, F. M. B. - Polímeros, **17**, p.212 (2007).
32. Delpech, M. C.; Moura, P. M. Q. & Mello, S. D. S. - Polym. Bull., **37**, p.1 (1996).
33. Delpech, M. C. & Miranda, G. S. - Eur. J. Eng., **2**, p.231 (2012). <http://dx.doi.org/10.2478/s13531-011-0060-3>
34. Santos, C. C.; Delpech, M. C. & Coutinho, F. M. B. - J. Mater. Sci., **44**, p.1317 (2009). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3272-7>
35. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C.; Santos, C. C. & Almeida, R. B. L. - Quím. Nova, **31**, p.1437 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000600030>
36. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C. & Alves, L. S. - Polímeros, **10**, p.49 (2000). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282000000100009>
37. Ray, S. S. & Okamoto, M. - Prog. Polym. Sci., **28**, p.1539 (2003).
38. Silverstein, R. M.; Webster, F. X. & Kiemle, D. J. - “Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”, LTC, Rio de Janeiro (2007).
39. Pattanayak, A. & Jana, S. C. - Polymer, **46**, p.3275 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.081>
40. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C. & Alves, L. S. - J. Appl. Polym. Sci., **80**, p.566 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628\(20010425\)80:4<566::AID-APP1131>3.0.CO;2-H](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628(20010425)80:4<566::AID-APP1131>3.0.CO;2-H)

Enviado: 10/09/12
Reenviado: 06/12/12
Aceito: 25/03/13