

## **COMPORTAMENTO VISCOSIMÉTRICO DA POLIAMIDA 66 COMERCIAL EM ÁCIDO FÓRMICO Y ÁCIDO CLORÍDRICO**

**Joceli Duarte\*, Venina dos Santos, Mára Zeni**

Laboratório de Pesquisa de Química dos Materiais, Centro de Ciências Exatas e Tecnologias,  
Universidade de Caxias do Sul (UCS), Correio electrónico: [jduarte@ucs.br](mailto:jduarte@ucs.br)

*Recibido: Abril 2016; Aceptado: Septiembre 2016*

### **RESUMO**

Neste trabalho foi determinado a massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) de uma poliamida 66 (PA66) comercial e avaliado o comportamento viscosimétrico das soluções de PA66 utilizando ácido fórmico 90% (FA) e ácido clorídrico 37–38% (HCl) como solventes. As medidas foram realizadas em viscosímetro de *Ubbelohde* a temperatura de  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , e usadas as equações de *Huggins* e de *Kraemer* na determinação das viscosidades intrínsecas  $[\eta]$  para ambos os sistemas binários (PA66/FA e PA66/HCl). Os valores da viscosidade intrínseca encontrados para a PA66 em FA foi de  $0,555 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$  e em HCl foi de  $0,185 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ . O raio viscosimétrico médio ( $R_v$ ) da molécula de PA66 em solução é aproximadamente 30% menor em HCl do que quando em FA, o que pode estar relacionado com o parâmetro de interação polímero–solvente.

**Palavras-chave:** PA66, ácido fórmico, ácido clorídrico, viscosímetro de *Ubbelohde*, viscosidade intrínseca.

### **ABSTRACT**

In this study the viscosity average molecular weight ( $M_v$ ) of a commercial polyamide 66 (PA66) was determined and the viscometric behavior of PA66 solutions using 90% formic acid (FA), and 37–38% hydrochloric acid (HCl) as solvents were evaluated. The measurements were performed in the *Ubbelohde* Viscometer at  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ , and the equations of *Huggins* and *Kraemer* were used in order to determine the intrinsic viscosity  $[\eta]$  for both binary systems (PA66/FA and PA66/HCl). The intrinsic viscosity values for PA66 in FA was  $0.555 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$  and in HCl was  $0.185 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ . The average viscometric radius ( $R_v$ ) of PA66 molecule in solution is about 30% lower in HCl than when FA was employed, which may be related to the polymer–solvent interaction parameter.

**Keywords:** PA66, formic acid, hydrochloric acid, *Ubbelohde* Viscometer, intrinsic viscosity.

## **INTRODUÇÃO**

A poliamida 66 (PA66) derivada da 1,6-hexametilenodiamina e do ácido adípico é um polímero semicristalino, o qual possui boa estabilidade térmica e resistência mecânica, e é considerado um importante termoplástico de engenharia [1]. Membranas de poliamida possuem excelente estabilidade química, são resistentes ao ataque biológico e tem elevada retenção salina, podendo operar em uma faixa de temperatura entre 0 e  $35^\circ\text{C}$  e pH entre 4 e 11 [2]. Podendo ser aplicadas em processos que operam a altas pressões, como por exemplo, a osmose inversa (OI).

A viscosidade em polímeros baseia-se na propriedade dos polímeros de produzirem soluções fluidas (viscosas), mesmo a grandes diluições. Esse fato depende do maior ou menor espaço ocupado pelas macromoléculas, decorrentes das interações polímero–solvente e da temperatura. A conformação resultante causa maior ou menor resistência ao escoamento laminar. Esse comportamento pode ser medido pela diferença de tempo entre o escoamento de volumes

iguais de uma solução de polímero e de seu solvente puro, à temperatura constante, por meio de um capilar [3]. De acordo com a ISO 307:2007 (E) [4], a determinação da viscosidade de uma poliamida, por exemplo, deve ser realizada em um viscosímetro de *Ubbelohde*. A forma, a massa e o tamanho das ramificações presentes na cadeia macromolecular têm papel importante, assim como as ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de *van der Waals*, que atuam nessas moléculas no estado sólido e em solução, criando maior resistência do que moléculas de cadeia curta. As propriedades viscosimétricas de polímeros permitem conhecer inúmeros parâmetros macromoleculares como: massa molar, raio viscosimétrico, parâmetro de interação polímero-solvente e entre outros [5]. Tais propriedades são importantes não só do ponto de vista macromolecular, mas também para otimização e controle de qualidade de síntese e processamento de polímeros.

Para a determinação experimental da viscosidade, utiliza-se método gráfico de extrapolação de dados experimentais, empregando-se a semi empírica Equação de *Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada* (Equação 1), a qual é válida somente para polímeros lineares [3, 6-7]:

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad (1)$$

Sendo  $[\eta]$  = viscosidade intrínseca;  $K$  = constante empírica (é um parâmetro determinado pela combinação do polímero com o solvente a uma temperatura constante);  $M_v$  = massa molar viscosimétrica média. O expoente  $\alpha$  é uma função da forma da molécula do polímero em solução, e uma medida de interação do polímero com solvente, o qual aumenta à medida que a molécula se expande em bons solventes. O valor de  $\alpha$  geralmente situa-se entre,  $0,5 < \alpha < 0,8$  para novelos moleculares flexíveis em um bom solvente;  $0,8 < \alpha < 1,0$  para as moléculas inherentemente rígidas;  $1,0 < \alpha < 1,7$  para cadeias altamente longas,  $1,8 < \alpha < 2,0$  para uma cadeia polimérica rígida estendida a todo o seu comprimento e, igual à zero para uma esfera [8].

A viscosidade intrínseca está diretamente relacionada com a massa molar, de modo que quanto maior a viscosidade maior será a massa molar. A partir dos tempos de escoamento do solvente e da solução pode-se calcular a viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ) da solução (Equação 2), que é a viscosidade em relação ao solvente puro. A viscosidade específica ( $\eta_{esp}$ ) é calculada a partir da Equação 3, a qual é dependente da concentração e de forças de interação

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

$$\eta_{esp} = \eta_1 - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3)$$

sendo:  $t$  o tempo de escoamento da solução e  $t_0$  o tempo de escoamento do solvente.

Para a determinação da  $[\eta]$  é calculada a viscosidade específica reduzida ( $\eta_{esp\ red.}$ ) pela equação 4 e a viscosidade inerente ( $\eta_{iner}$ ) a partir da equação 5

$$\eta_{esp\ red.} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (4)$$

$$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad (5)$$

sendo:  $C$  a concentração em  $\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$ .

No método de extração de dados experimentais, a viscosidade de uma solução diluída pode ser descrita por qualquer uma ou uma combinação das seguintes equações empíricas para determinação da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , como: equação de *Huggins* (Equação 6), de *Kraemer* (Equação 7), de *Shulz-Blaschke e Martin* [5, 9]

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c \quad (6)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - K'' [\eta]^2 c \quad (7)$$

sendo  $K'$  ou  $K_H$  (constante de *Huggins*) e  $K''$  ou  $K_K$  (constante de *Kraemer*), constantes que podem ser calculadas a partir da inclinação da regressão linear dos pontos experimentais, e dependem do estado da solução, da temperatura e da estrutura polímero.

O ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) é considerado pela literatura (*Polymers Handbook*) um bom solvente para a PA66, no entanto, quando utilizado para preparar membranas microporosas, efeitos significativos são observados na estrutura das membranas, principalmente quando as membranas são obtidas pelo método de inversão de fase, devido a fatores como: o tempo de evaporação do solvente antes do banho de inversão, a presença de água no solvente, que é não-solvente para o polímero, a temperatura do banho de inversão, entre outros, que podem ser controlados.

A inovação na preparação dessas membranas, é devido ser o  $\text{HCl}$  uma solução aquosa e não possuir parâmetros estabelecidos na literatura, como: parâmetro de interação polímero/solvente, constantes de equações empíricas como as usadas neste trabalho, entre outros.

Neste trabalho foi calculada a massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) de uma poliamida 66 (PA66) comercial (sem ficha de informações) em ácido fórmico 90% (FA), determinada a viscosidade intrínseca da PA66 em FA e em  $\text{HCl}$ , e comparado o raio viscosimétrico médio ( $R_v$ ) da molécula de PA66 em ambos os solventes (FA e  $\text{HCl}$ ).

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiais:** O polímero utilizado na preparação das soluções foi a Poliamida 66 (PA66) (sem ficha de informações), fornecida pela *Alfa Chem. Co. do Brasil*, na forma de *pellets*.

O solvente utilizado para determinação da  $M_v$  da PA66 foi o ácido fórmico (FA) com pureza 90% e, para fins de comparação, a mesma análise foi realizada usando ácido clorídrico ( $HCl$ ) com pureza 37–38% separadamente, ambos os solventes foram fornecidos pela *Merck do Brasil*.

**Método.** A massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) foi determinada conforme a ISO 307:2007 (E) [4] e ASTM D446–07 [10] [7, 11], empregando a equação 1. Os valores para os parâmetros  $K$  e  $\alpha$  utilizados na determinação da  $M_v$  a 25°C, para o sistema binário PA66/FA, foram  $35,3 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  e 0,786, respectivamente [4, 12].

As viscosidades intrínsecas [ $\eta$ ] das soluções de poliamida 66 em ácido fórmico e em ácido clorídrico foram obtidas por meio de medidas de fluxo dos solventes e das soluções em um viscosímetro de nível suspenso do tipo *Ubbelohde*, à temperatura de  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  em banho termostatizado. O procedimento experimental foi realizado pela cronometragem do tempo de escoamento dos solventes, da solução mãe de PA66 para cada solvente na concentração de 1%, e de quatro diluições (para cada diluição foram adicionados 2 mL de solvente). Foram realizadas cinco medidas do tempo de escoamento para cada diluição.

Dados experimentais das viscosidades foram tratados pelo algoritmo de *Levenberg–Marquardt* [3, 13–14], utilizadas as Equações de *Huggins* (Equação 6) e de *Kraemer* (Equação 7) e o software *Data Fit Version 7.1.44*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A viscosidade intrínseca está diretamente relacionada com a massa molar. A partir da relação dada pela equação de *Mark–Houwink–Sakurada* (Equação 1) foi determinada a massa molar viscosimétrica média da PA66 em ácido fórmico (90%), sendo  $\approx 11.600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . De acordo com *Flory* [8], quando o valor do coeficiente  $\alpha$  estiver em uma faixa entre:  $0,5 < \alpha > 0,8$ , essa informação indica que o FA é um bom solvente, e as moléculas do polímero tornam-se flexíveis e expandem. Essa equação é recomendada para uma faixa entre  $1.180 \leq M_v \geq 115.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , portanto o valor de  $M_v$  encontrado está de acordo com a Equação 1 e dentro da faixa de distribuição de massa molar para PA realizada por *Taylor* [15].

A Tabela 1 mostra os valores das viscosidades em ácido fórmico (90%) em diferentes concentrações de PA66, obtidos a partir da Equação 2 (viscosidade relativa) e da Equação 3

(viscosidade específica), respectivamente.

A Figura 1 apresenta os resultados da viscosidade específica reduzida ( $\eta_{esp,red}$ ) e da viscosidade inherente ( $\eta_{iner}$ ) extrapoladas, onde ambas as retas originam uma única intersecção, que corresponde ao valor da viscosidade intrínseca ( $0,555 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ ), ou seja, a viscosidade à concentração zero, para o sistema binário PA66/FA.

Tabela 1. Viscosidades em diferentes concentrações de PA66/ácido fórmico.

Viscosidade	Concentração ( $\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$ )				
	0,278	0,312	0,357	0,417	0,5
Viscosidade relativa ( $\eta_{rel.}$ )	1,16	1,18	1,20	1,24	1,29
Viscosidade específica ( $\eta_{esp.}$ )	0,16	0,18	0,20	0,24	0,29
Viscosidade específica reduzida ( $\eta_{esp,red.}$ ) ( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0,56	0,57	0,57	0,58	0,58
Viscosidade inherente ( $\eta_{iner.}$ ) ( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	0,52	0,52	0,52	0,52	0,51

O valor da constante  $K'$  ou  $K_H$  encontrado para a *Equação de Huggins* (Equação 6), para o sistema binário PA66/FA, foi de 0,1227 com um intervalo de confiança de 95% ( $IC = 0,034512873 - 0,210886776$ ). O valor de  $K''$  ou  $K_K$  para a *Equação de Kraemer* (Equação 7), foi de  $-0,2869$  com um intervalo de confiança de 95% ( $IC = -0,334683314 \pm 0,239170291$ ).

De acordo com *Lucas e colaboradores* [7] o valor da constante de *Huggins*, situa-se normalmente em uma faixa entre 0,3 e 0,4, e aumenta quando o poder do solvente decresce. *Brandrup e Immergut* [12] observaram que valores para  $K_H < 0,52$  são encontrados com o aumento da afinidade entre o polímero e o solvente e, citaram o valor de 0,2 para o sistema binário PA66/FA (90%), valor próximo ao encontrado neste trabalho. Segundo *Lucas e colaboradores* [7] o valor de  $K_K$  deve ser sempre inferior a 0,5, para fornecer valores confiáveis.

A Tabela 2 mostra os valores das viscosidades da PA66 em ácido clorídrico  $\text{HCl}$  (37–38%) em diferentes concentrações, obtidos a partir da Equação 2 (viscosidade relativa) e da Equação 3 (viscosidade específica), respectivamente.

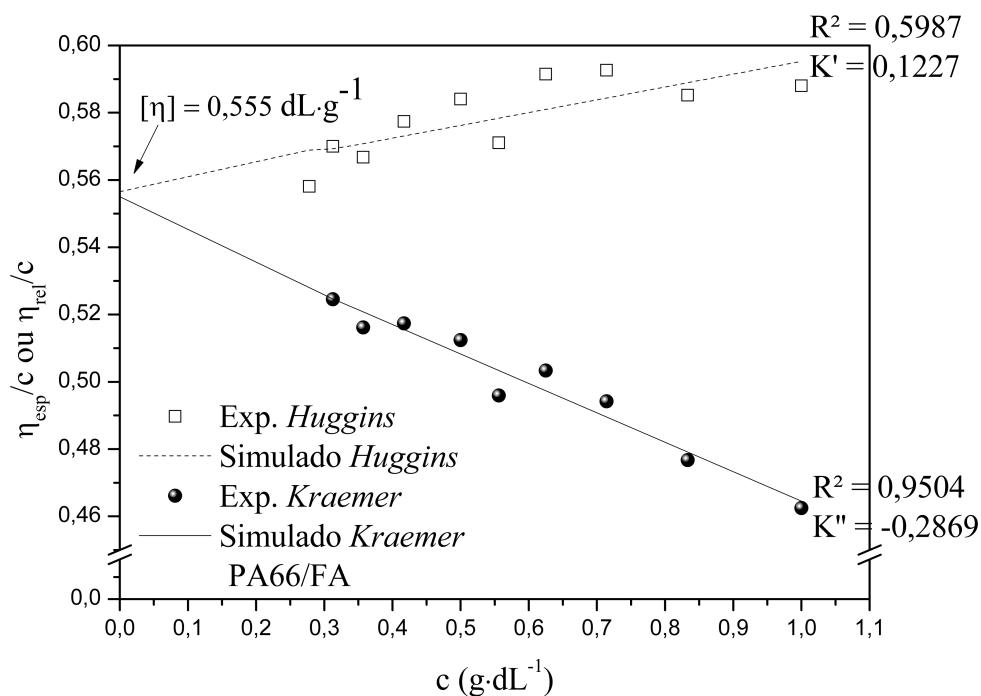


Figura 1. Relação entre a  $\eta_{esp, red}/C$  e  $\eta_{iner}/C$  extrapolando para uma concentração igual a zero, obtendo o valor da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  para a PA66 em ácido fórmico 90%.

Tabela 2 . Viscosidades em diferentes concentrações de PA66/ácido clorídrico.

Viscosidade	Concentração ( $g \cdot dL^{-1}$ )				
	0,278	0,312	0,357	0,417	0,5
Viscosidade relativa ( $\eta_{rel.}$ )	1,06	1,08	1,09	1,11	1,14
Viscosidade específica ( $\eta_{esp}$ )	0,06	0,08	0,09	0,11	0,14
Viscosidade específica reduzida ( $\eta_{esp, red}$ ) ( $dL \cdot g^{-1}$ )	0,23	0,25	0,26	0,26	0,28
Viscosidade inerente ( $\eta_{iner}$ ) ( $dL \cdot g^{-1}$ )	0,22	0,24	0,25	0,25	0,26

A Figura 2 apresenta os dados de viscosidade intrínseca  $[\eta]$  da PA66 em  $HCl$  (37–38%).

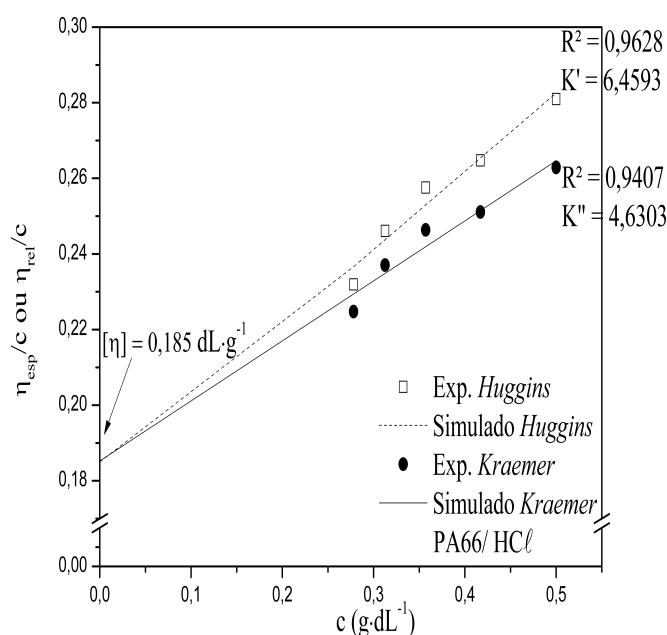


Figura 2. Relação entre a  $\eta_{\text{esp},\text{red}} \cdot C$  e  $\eta_{\text{iner.}} \cdot C$  extrapolando para uma concentração igual a zero, obtendo o valor da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  para a PA66 em ácido clorídrico 37–38%.

O valor da viscosidade intrínseca encontrado para o sistema binário PA66/HCl foi de  $[\eta] = 0,185 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$  e, não foram encontrados dados de  $[\eta]$  para esse sistema binário disponível na literatura. O valor da constante  $K'$  ou  $K_H$  encontrado para a equação de *Huggins* (Equação 6), para o sistema binário PA66/HCl, foi de 6,4593 com um intervalo de confiança de 95% ( $IC = 2,096681695 - 10,82189657$ ). O valor de  $K$  ou  $K_K$  para a Equação de *Kraemer* (Equação 7), foi de 4,6303 com um intervalo de confiança de 95% ( $IC = 1,118751514 - 8,141868298$ ).

De acordo com *Brandrup e Immergut* [12] valores de  $K_H \geq 1$  são resultantes de um sistema com partículas esféricas e, frequentemente é encontrado valores entre 0,8 e 1,3 para cadeias de moléculas agregadas. No sistema binário PA66/HCl foi encontrado valores elevados de  $K_H$  e de  $K_K$ , possivelmente pela quantidade de água presente no HCl (37–38%), que reduz o poder do solvente, proporcionando a formação de partículas esféricas. Não foi encontrado referências para essas constantes na literatura para esse sistema binário.

O comportamento para as viscosidades relativa, específica e reduzida de soluções poliméricas diluídas descritas por *Tager* [16], pode ser observado nos sistemas PA66/FA e PA66/HCl, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de polímero. Comparando as viscosidades dos sistemas polímero–solvante, todas as viscosidades apresentaram valores maiores para o sistema PA66/FA em relação ao sistema PA66/HCl. *Cheng et al.*[17]

verificaram que poliamidas interagem fortemente com ácidos, tais como: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fórmico, e que a dissolução desse polímero está associada a protonação do grupo amida. Segundo os autores, soluções de PA alifáticas com esses ácidos apresentam um comportamento viscosimétrico semelhante aos polieletrólitos.

Para *Tager* [16], quando um polímero que apresenta grupos doadores e receptores de prótons, como é o caso da PA66, entra em contato com solvente de característica doador ou receptor, ocorrem ligações de hidrogênio, proporcionando expansão do nôvelo molecular do polímero, aumentando a viscosidade. No entanto, no sistema PA66/HCl, não ocorrem ligações de hidrogênio, que resulta em menores valores de viscosidade intrínseca, provavelmente devido a repulsão entre as cargas negativas do grupo amida da PA66 e a carga negativa do ânion cloreto do HCl, pois as moléculas do polímero se comportam como uma partícula esférica rígida, reduzindo assim, a viscosidade da solução.

Os baixos valores encontrados para as viscosidades das soluções de PA66 em HCl, podem ser explicados também pela presença de água na solução, uma vez que o HCl utilizado apresenta concentração de 37–38%. Como o volume de solvente nas soluções não foi alterado, consequentemente a quantidade de água para todas as concentrações das soluções poliméricas foi a mesma (no sistema PA66/HCl), então, pode ser observado que o valor para todas as viscosidades foram praticamente a metade dos valores encontrados para o sistema PA66/FA, alterando também os valores de K' e K'' encontrados para o sistema binário PA66/HCl (Figuras 1 e 2).

De acordo com *Teraoka* [18], a viscosidade intrínseca de um polímero em solução está relacionada com propriedades importantes da cadeia da macromolécula, em particular o seu tamanho ou volume hidrodinâmico. Assumindo que as moléculas de polímero, com uma dada massa molar, estão completamente separadas umas das outras pelo solvente, o volume hidrodinâmico dependerá de uma série de fatores, tais como: interações polímero–solvente, interações polímero–polímero, ramificações de cadeia e efeitos conformacionais resultantes da polaridade ou do impedimento estereoquímico de grupos substituintes.

*Einstein* [19] em seu trabalho sobre o movimento *Browniano* mostrou que a viscosidade de partículas rígidas em suspensões pode ser descrita pela equação 8:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi) \quad (8)$$

$$[\eta] \cdot M = \frac{10\pi \cdot N_A \cdot R_v^3 \eta_0}{3} \quad (9)$$

sendo  $\varphi$  a fração volumétrica de partículas no volume total da solução e  $N_A$  o número de *Avogadro*. Usando a equação 9 foi possível estimar a distribuição do raio viscosimétrico médio ( $R_v$ ) da molécula de PA66 em ácido clorídrico e em ácido fórmico, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Medida do raio viscosimétrico médio ( $R_v$ ) a partir da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ .

Solvente	$[\eta]^*$	$R_v$ (nm)
FA 90%	0,555	$\approx 100,7$
HCl 37–38%	0,185	$\approx 69,4$

\*Média determinada pelas equações de *Huggins e Kraemer*.

O raio viscosimétrico ( $R_v$ ) da molécula de PA66 em HCl é aproximadamente 30% menor do que quando comparado com FA. Estes resultados podem estar relacionados com a presença de água no HCl que em outras palavras, muda o parâmetro de interação polímero-solvente. O raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) considera o volume ocupado por uma esfera perfeita, esta esfera rígida possui o coeficiente de difusão igual ao do polímero, já que o raio viscosimétrico é o raio de uma esfera com mesma viscosidade intrínseca [20].

Para uma molécula linear, o raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) é proporcional ao raio de giro. Para partículas perfeitamente esféricas o raio hidrodinâmico é igual ao raio de Stokes ( $R_s$ ) [18], como se pode observar na Figura 3.

De acordo com *Kools* [21], o conhecimento da viscosidade pode ser aplicado em vários aspectos na formação de membrana (filmes poliméricos). Por exemplo, quando membranas de fibras ocas são preparadas, a baixa viscosidade da solução formará fibras irregulares, enquanto que a viscosidade muito elevada promoverá uma queda de pressão na fieira. Na formação de membranas planas a viscosidade da solução tem influência direta na formação da camada densa. Soluções com baixa viscosidade formarão membranas com camada densa delgada e vice-versa [22]. Em membranas cerâmicas, soluções com altas viscosidades (maior concentração) reduzem o fluxo permeado e a retenção, devido ao acúmulo de polímero na superfície da membrana. Baixa viscosidade (menor concentração) não proporciona o recobrimento da superfície cerâmica de forma a não se comportar como barreira seletiva [23].

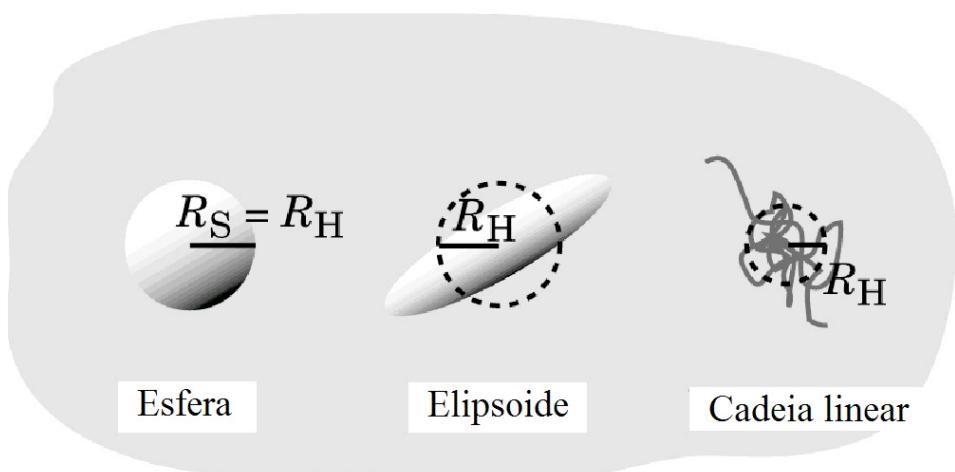


Figura 3. Para o movimento do centro de massa, um elipsoide, com um raio hidrodinâmico ( $R_H$ ) recebe o mesmo atrito que o de uma esfera de raio  $R_H$  faz. Do mesmo modo, uma cadeia linear com um raio  $R_H$  difunde com o mesmo coeficiente de difusão que a esfera de raio  $R_H$  [18].

## CONCLUSÕES

A viscosimetria demonstrou ser um método prático e eficiente na determinação da massa molar viscosimétrica média da PA66 (comercial) em FA (90%), o valor da  $M_v$  encontrado foi de  $\approx 11.600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A viscosidade intrínseca da solução de PA66/FA foi de  $0,555 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ , enquanto que do sistema PA66/HCl foi de  $0,185 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ . Os valores para as viscosidades relativa, específica e reduzida das soluções de PA66/HCl foram praticamente a metade dos valores encontrados para o sistema PA66/FA, provavelmente devido à concentração do HCl (37–38%) e a presença de água nas soluções. Os valores encontrados para as constantes  $K_H$  e  $K_K$  evidenciam o poder de interação dos solventes com o polímero. O mesmo efeito foi observado quanto ao raio viscosimétrico médio, que é aproximadamente 30% menor para o sistema PA66/HCl em relação ao sistema PA66/FA.

**Agradecimentos.** Os autores agradecem a UCS, ao Prof. Dr. Otávio Bianchi (UCS) e ao CNPq pelo apoio na realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] Lin DJ, Chang CL, Lee CK, Cheng LP. *European Polymer J.*, **42**, 356 (2006)
- [2] Bettoli VR “Estudo da influência do ClO<sub>2</sub> sobre membranas de poliamida para osmose inversa” Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS (2004)
- [3] Bianchi O “Preparação e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e poliedros oligoméricos silsesquioxanos” Tese de doutorado, Instituto de Química, PPGEM/UFRGS (2011)
- [4] International Organization for Standardization (ISO). ISO 307:2007(E) (2007)
- [5] Bianchi O, Repenning GB, Mauler RS, Oliveira RB, Canto LB, *Polímeros*, **22**, 125 (2012)
- [6] Mano EB, Mendes LC, “Introdução a polímeros” Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1999)
- [7] Lucas EF, Soares BG, Monteiro E “Caracterização de polímeros” e-paper. Rio de Janeiro (2001)
- [8] Flory PJ “Principles of Polymer Chemistry” Cornell University Press, Ithaca, USA (1953)
- [9] Silva GM, Ferreira ILM, Delpech MC, Costa AS, *Polímeros*, **23**, 758 (2013)

- [10] American Society for Testing and Material Standards (ASTM). ASTM D446: (2007)
- [11] Smith AS, *J. Textile Institute Proceedings*, **48**, T86–T97 (1957)
- [12] Brandrup J, Immergut EH “*Polymer Handbook*.” Jhon Wiley and Sons, New York (1989)
- [13] Levenberg K, *Quart. Appl. Math.*, **2**, 164 (1944)
- [14] Marquardt DWJ, *Soc. Ind. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963)
- [15] Taylor GB, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 635 (1947)
- [16] Tager A “*Physical Chemistry of Polymers*” Mir Publishers: Moscow (1978)
- [17] Cheng LP, Dwan AH, Gryte CC, *J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **32**, 1183 (1994)
- [18] Teraoka I “*Polymer Solution An Introduction to Physical Properties*” John Wiley & Sons, Inc (2002)
- [19] Einstein A, *Annalen der Physik*, **19**, 371 (1906)
- [20] Lewis ME, Nan S, Yunan W, Li J, Mays JW, Hadjichristidis N, *Macromolecules*, **24**, 6686 (1991)
- [21] Kools WFC “*Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems: mechanisms and morphologies*” Thesis. The Netherlands: University of Twente (1998)
- [22] Duarte J “*Análise termodinâmica do sistema ternário água/poliamida 66/ácido clorídrico*” Dissertação de mestrado. PGEPROTEC, Universidade de Caxias do Sul (2013)
- [23] Ritter CET, Bonatto J, Zortea R, Duarte J, Zeni M, Dillon AJP, *Rev. Iberoam. Polímeros*, **16**(2), 132 (2015)