

## Membranas microporosas híbridas assimétricas: influência da argila na morfologia das membranas

Asymmetric hybrid microporous membranes: influence of clay on the morphology of the membranes

Keila Machado de Medeiros<sup>1</sup>, Edcleide Maria Araújo<sup>1</sup>,  
Hélio de Lucena Lira<sup>1</sup>, Diego de Farias Lima<sup>2</sup>,  
Carlos Antônio Pereira de Lima<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEMA/CCT/UFCG - CEP: 58.429-900, Campina Grande - PB, e-mail: keilamachadodemedeiros@gmail.com, edcleide.araujo@ufcg.edu.br, helio.lira@ufcg.edu.br

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA/CCT/UEPB - CEP: 58.429-500, Campina Grande - PB, e-mail: diegolima\_dl@hotmail.com, caplima2000@yahoo.com.br

### RESUMO

Neste trabalho, foram obtidas membranas híbridas de poliamida6 (PA6) com 1%, 3% e 5% em peso de argila na forma de filmes finos por meio da técnica de inversão de fases. As membranas híbridas foram caracterizadas por difração de raios-X (XRD), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (SEM), porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) e ângulo de contato. Por meio do XRD, foi possível perceber que as membranas híbridas sugerem uma estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Os espectros de FTIR das membranas híbridas permaneceram inalterados, exceto pelo aumento na intensidade dos picos em 800, 1033 e 1095  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente referente à camada octaédrica e a vibração do estiramento do grupo Si-O-Si da argila. Por DSC foi observado que praticamente não houve alteração da temperatura de fusão cristalina das membranas híbridas em relação à membrana de PA6 pura. A partir das fotomicrografias obtidas por SEM, foi ilustrada a obtenção de membranas microporosas assimétricas com a formação de uma pele filtrante e um suporte poroso ao longo da seção transversal. Além disso, a adição da argila provocou um aumento na quantidade e distribuição uniforme dos poros existentes na superfície e seção transversal destas membranas. Por MIP, observou-se que a presença da argila nas membranas ocasionou um aumento nos diâmetros médio dos poros. Por meio do ângulo de contato, verificou-se que as membranas híbridas apresentaram maiores ângulos de contato para a água destilada quando comparadas aos ângulos obtidos com o óleo sintético. As membranas híbridas obtidas apresentaram uma morfologia com porosidade adequada para aplicação em processos de microfiltração.

**Palavras-chave:** membrana assimétrica, morfologia, híbridos, microfiltração.

### ABSTRACT

In this research, hybrid membranes of polyamide6 (PA6) with 1%, 3% and 5% of clay were obtained in the form of thin films by phase inversion technique. The hybrid membranes were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion porosimetry (MIP) and contact angle. By XRD, it was revealed that the hybrid membranes suggest an exfoliated and/or partially exfoliated structure. The FTIR spectra of hybrid membranes remained unchanged, except for the increase in the intensity of the peaks at 800, 1033 and 1095  $\text{cm}^{-1}$  probably related to the octahedral layer and the stretching vibration of Si-O-Si clay group. By DSC, it was observed that there was almost no change in the crystalline melting temperature of the hybrid membrane to the pure PA6 membrane. By SEM photomicrographs, it was illustrated the obtaining of asymmetric microporous membranes with the formation of a filter skin and a porous support along the cross-

section. Furthermore, the addition of the clay led to an increase in the amount and in the uniform distribution of the pores at the surface and cross section of these membranes. For MIP, it was observed that the presence of clay in the membrane caused an increase in average pore diameters. By means of the contact angle, it was found that the hybrid membranes showed higher contact angles for distilled water as compared to the angles obtained from the synthetic oil. The obtained hybrid membranes showed morphology with adequate porosity for use in microfiltration processes.

Keywords: asymmetric membrane, morphology, hybrid, microfiltration.

---

## 1. INTRODUÇÃO

Membranas são meios filtrantes que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares [1,2].

Os processos de separação por membranas (PSM) são relativamente simples e fáceis de serem operados. São energeticamente econômicos, práticos e produzem um efluente com boa qualidade, facilitando seu reuso no processo industrial [3].

Os PSM alcançam requisitos como: eficiência, seletividade, são energeticamente favoráveis, permitem operações em condições brandas, além de serem moduláveis em função das necessidades (produtividade e qualidade). Entre os aspectos mais vantajosos, eles apresentam perspectivas de novas soluções para o futuro próximo, a possibilidade de tratar e reusar correntes residuais que são geralmente geradas pela indústria química, e assim reduzir o impacto ambiental [4-6]. Mais recentemente, as membranas estão desempenhando um papel especial na área das energias alternativas, como parte nas células de combustível ou na geração de energia por osmose direta.

Entre as principais vantagens na utilização das membranas no pós-tratamento de efluentes estão: produção de água com elevado grau de pureza, constância na qualidade da água produzida, baixa utilização de produtos químicos, pouco espaço necessário para as instalações e a facilidade de automação e operação do sistema [7].

Os tipos de processos de separação por membranas mais empregados são: Osmose Inversa (OI), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Microfiltração (MF). Os dois principais fatores que diferenciam cada um deles são a pressão exercida sobre a membrana e o tamanho dos poros superficiais, o que altera a capacidade de retenção das partículas [7-9].

Os materiais e os métodos empregados nas etapas de preparo das membranas desempenham um papel determinante nas suas propriedades desejáveis (permeabilidade, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, resistência química e resistência à formação de incrustações). As membranas sintéticas são preparadas a partir de duas classes distintas de materiais: os orgânicos e os inorgânicos [7]. As membranas inorgânicas apresentam maior vida útil do que as membranas poliméricas. Entretanto, em virtude da maior versatilidade em se obter diferentes morfologias e de apresentarem menor custo, as membranas poliméricas são as mais utilizadas, apresentando perspectivas significativas de crescimento em termos mercadológicos [10].

A inversão de fases é o método mais utilizado na obtenção de membranas poliméricas, que são produzidas por precipitação de uma solução polimérica espalhada como um filme fino ou extrusada como uma fibra oca, e posterior precipitação em um banho de não-solvente. A membrana é formada pela instabilização da solução e precipitação do polímero. Esta técnica nos permite ampla modificação morfológica a partir de pequenas variações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas [11, 12].

As poliamidas são materiais de alta resistência à tração, resistência à abrasão, excelente resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito e boa tenacidade. Este polímero vem sendo utilizado em matrizes de nanocompósitos, onde têm apresentado boas propriedades, tais como: melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional a baixos níveis de carga, quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais [7].

As membranas de poliamida oferecem a vantagem de ser um material hidrofílico, e por este motivo não necessitam de agentes de molhamento. Uma desvantagem é a impossibilidade de ser esterilizada a vapor devido à higroscopicidade da matriz polimérica, podendo assim ocorrer um inchamento e conseqüentemente uma diminuição dos poros. As membranas de poliamida são usadas em aplicações de microfiltração e em osmose inversa [13-18].

Já nos últimos anos os nanocompósitos poliméricos, compósitos onde o reforço exibe uma dimensão em escala nanométrica ( $10^{-9}$  m), têm provocado grande interesse tanto da indústria quanto do meio acadêmico. Os nanocompósitos apresentam propriedades surpreendentes, quando comparados aos polímeros virgens e aos compósitos convencionais, utilizando baixos teores de cargas (< 5% em peso). Algumas destas propriedades incluem elevado módulo, boa resistência mecânica, estabilidade térmica e dimensional, propriedades de barreira e retardância à chama [19, 20].

Os híbridos estão sendo aplicadas na indústria automobilística, de eletrodomésticos, embalagens, equipamentos médicos, entre outros. Recentemente, vários tipos de argilas como a bentonita, têm sido largamente utilizados como reforço na produção de nanocompósitos poliméricos [21, 22]. As cargas minerais do tipo bentonita são facilmente encontradas na região da Paraíba. Elas vêm sendo utilizadas em nanocompósitos e apresentando resultados bastante promissores para aplicações em membranas híbridas; dessa forma, o estudo destas é interessante não só do ponto de vista tecnológico, mas também um incentivo para as indústrias locais [23-27].

Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo a avaliação da influência da incorporação da argila na morfologia das membranas híbridas assimétricas para aplicação em processos de microfiltração.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

Para esta pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: a argila BRASGEL PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), Campina Grande-PB. A matriz polimérica utilizada foi a poliamida6, fornecida pela Rhodia/SP. O ácido fórmico fabricado pela Vetec, São Paulo/SP, foi utilizado como solvente para dissolver a matriz polimérica e produzir a membrana polimérica e as membranas híbridas.

### **2.2 Preparação dos híbridos**

Os híbridos foram preparados pelo método de intercalação por fusão no homogeneizador de alta rotação, modelo MH-50H da marca MH Equipamentos. Antes de iniciar a preparação, a PA6 foi seca em estufa de ar circulante durante duas horas, a 80 °C e, posteriormente permaneceu em estufa a vácuo, a 80 °C por 48 h. Em seguida, foram preparados os híbridos contendo 1%, 3% e 5% em peso de argila. O procedimento para a mistura dos híbridos foi o seguinte: aproximadamente 40 g de poliamida pura foi colocada dentro da câmara do homogeneizador MH-50H. Em seguida, o equipamento foi ligado por aproximadamente 1 minuto, ou então quando a corrente elétrica atingisse um valor de 10 A, sob estas condições ocorreu à fusão da poliamida pura por atrito. O equipamento foi então desligado. Em seguida, foi colocada a argila e, o equipamento foi ligado novamente, por um tempo de 5 s. Após esse tempo, o equipamento foi desligado. As poliamidas puras e os híbridos foram retirados e, posteriormente triturados em moinho de facas.

### **2.3 Preparação das membranas poliméricas e híbridas**

A PA6 pura, os híbridos com 1%, 3%, 5% em peso de argila, foram dissolvidos em ácido fórmico por um tempo de reação pré-determinado de 24 h, para a obtenção das membranas foi utilizada a técnica de inversão de fases através da precipitação por imersão. As soluções preparadas foram espalhadas, através de bastões de vidro com espaçamento de aproximadamente 0,2 mm, em placas de vidro, e posteriormente, as membranas foram submetidas a um banho de não-solvente, no caso água destilada, na temperatura ambiente, de forma que as placas ficassem completamente submersas. As membranas permaneceram no banho até que sua precipitação fosse concluída. Logo após, a mesma foi removida das placas, lavada com água destilada e posteriormente, foi submersa em uma solução com 20% em peso de glicerina e 80% em peso de água destilada. As membranas permaneceram por um tempo de 3 horas na solução com glicerina, e por fim, foram secas à temperatura de 26 °C e umidade relativa de 51%. O objetivo da permanência das membranas em uma solução com glicerina, por um período de 3 horas, foi evitar o colapso dos poros, devido às forças capilares e maior tensão superficial existente na secagem exclusivamente em água.

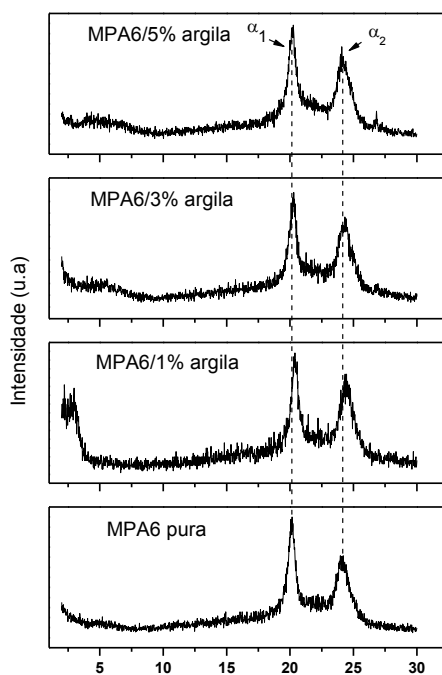
### **2.4 Caracterizações das membranas poliméricas e híbridas**

As membranas poliméricas e híbridas foram caracterizadas qualitativamente por difração de raios-X (XRD), utilizando-se um equipamento Shimadzu XRD 6000, com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ), operando a 40 kV e 30 mA. As membranas foram submetidas a ângulos do feixe de raios-X, no intervalo de 1,5-30°.

utilizando a lei de Bragg para obter o cálculo da distância interplanar basal. A análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 400, com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . As membranas foram caracterizadas por várias técnicas descritas a seguir. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em um equipamento DSC-50 da Shimadzu, com varreduras que se iniciou na temperatura ambiente até a temperatura de 300  $^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sob atmosfera de nitrogênio. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu. Foram avaliadas a superfície de topo e a seção transversal de todas as membranas obtidas. Para análise da seção transversal, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para assim evitar sua deformação plástica. As membranas foram recobertas com ouro (“sputtering” – Metalizador Shimadzu –IC-50), utilizando-se uma tensão de 15 kV e corrente de 4 mA por um período de 3 minutos. A porosidade das membranas foi determinada no porosímetro de mercúrio Altopore IV, modelo 9500 da Micromeritics, o qual possibilitou a medição do tamanho dos poros na faixa que compreendida entre 6-0,005  $\mu\text{m}$ , e pressão máxima de intrusão (33000 psi). Para quantificar o ângulo de contato ( $\theta$ ) das membranas obtidas foi utilizado o método da gota cativa. Neste método, uma gota de água e de óleo de aproximadamente 5  $\mu\text{L}$  de volume foi colocada suavemente sobre a superfície das membranas que tiveram seus ângulos medidos 10 segundos após sua deposição (tempo de estabilização). Foi registrada a imagem de 3 gotas dispostas sobre as superfícies das membranas para obtenção da média dos ângulos obtidos. O ângulo de contato entre a gota e a superfície das membranas foi medido por análise de imagem através do programa Angle Calculator. Todas as membranas foram caracterizadas na forma de filmes finos.

### 3. RESULTADOS

A Figura 1 ilustra os resultados de difração de raios-X das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1%, 3%, 5% de argila.



**Figura 1:** Difratogramas de XRD das membranas de PA6 <sup>2θ</sup> pura e de seus híbridos com 1%, 3% e 5% em peso de argila.

De acordo com os difratogramas ilustrados na Figura 1, pode-se perceber a presença de dois picos, cujos valores são de aproximadamente 20 $^{\circ}$  e 24 $^{\circ}$ , para todas as membranas analisadas. O aparecimento de ambos os picos deve-se à formação de uma fase cristalina característica das poliamidas, denominada de fase  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  (alfa). Os planos cristalinos de difração (100) e (002)/(202), são referentes as fases  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  da poliamida6, respectivamente [28].

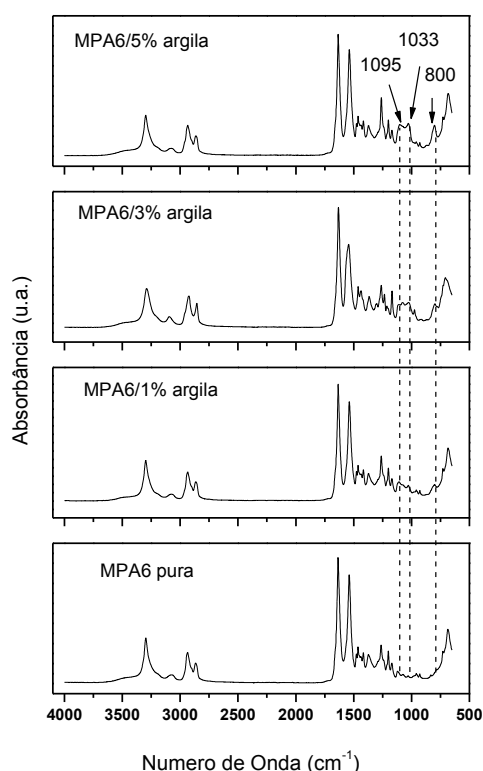
A poliamida 6 é um polímero semicristalino e o alargamento dos picos indica a existência de regiões amorfas. Como pode ser observada, a introdução da argila, independente do percentual, altera um pouco o

formato e a intensidade dos picos característicos da cristalinidade da poliamida 6 na faixa de aproximadamente 20° e 24° [23, 24].

É possível observar ainda nas membranas híbridas obtidas, a ausência do pico característico da argila que se posiciona entre 5-7°, indicando uma possível esfoliação e/ou esfoliação parcial. Entretanto, para a membrana de PA6 com 1% de argila, aparece um ombro no intervalo entre 2,5 a 4,0°, o que se deve a uma provável intercalação parcial das lamelas da argila [25, 27].

Analisando a PA6 pura e seus híbridos, foi possível observar que a fase cristalina predominante é a alfa [24-26, 29]. Além disso, foi constatada nas membranas com 3% e 5% de argila, a presença de um pico em aproximadamente 27°, referente ao elemento quartzo da argila.

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho das membranas de PA6 pura e das membranas híbridas com 1%, 3% e 5% em peso de argila podem ser vistos na Figura 2.



**Figura 2:** Espectros de FTIR das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1%, 3% e 5% em peso de argila.

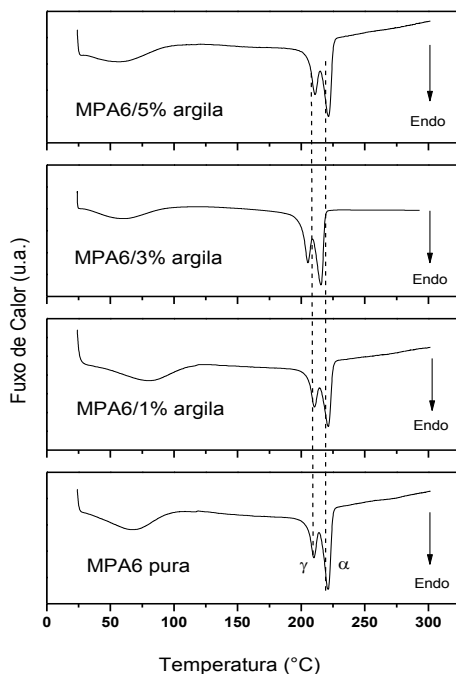
O resultado da análise de FTIR da PA6 pura pode ser visto na Figura 2, ilustrando as bandas típicas características da poliamida6, observadas no infravermelho que são as seguintes: cerca de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento da ligação de hidrogênio N-H, por volta de 1640  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento da ligação C=O e por volta de 1545  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento do grupo C-N e deformação N-H que são características da conformação planar trans do grupo amida. Fortes absorções relacionadas à banda C-H aparecem em 2940, 2860 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ . A fase  $\alpha$  das poliamidas apresenta picos nas regiões de 929  $\text{cm}^{-1}$ , 959  $\text{cm}^{-1}$  (CONH da fase cristalina  $\alpha$ ) e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , e por volta de 690  $\text{cm}^{-1}$ , aparece uma banda referente ao estiramento C-N e deformação N-H do grupo amida [27, 30, 31].

Analisando a Figura 2, nota-se que o perfil geral dos espectros de infravermelho da PA6 permaneceu praticamente inalterado, exceto pelo pequeno aumento na intensidade dos picos com comprimentos de ondas em 800, 1033 e 1095  $\text{cm}^{-1}$ . Estes picos provavelmente podem estar relacionados com a camada octaédrica e a vibração do estiramento do grupo Si-O-Si da argila AST, pois as contribuições da PA6 nesta região específica são muito pequenas. Além disso, pode-se notar um aumento discreto na intensidade destes picos, que podem estar relacionado com o aumento no teor de argila [32].

Ainda na Figura 2, pode-se constatar as bandas características típicas do ácido fórmico: banda larga em 3300  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação axial O-H, por volta de 2940 e 2860  $\text{cm}^{-1}$ , são bandas relacionadas à deformação axial C-H, que já se encontra superposta à banda O-H, e por volta de 1640  $\text{cm}^{-1}$ , posição normal da

deformação axial do C=O, a região de  $1420\text{ cm}^{-1}$  está de acordo com a deformação angular no plano C-O-H, banda em  $1256\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação axial C-O e também envolve interações com o grupo C-O-H. Entretanto, estas bandas não estão relacionadas somente com o ácido fórmico utilizado na preparação das membranas, mas também, estão superpostas as bandas inerentes a poliamida6 [32, 33].

Os resultados de DSC das membranas de PA6 pura e das membranas híbridas com 1%, 3% e 5% em peso de argila podem ser vistos na Figura 3.



**Figura 3:** Curvas DSC das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1%, 3% e 5% em peso de argila.

De acordo com as curvas de análise térmica ilustradas na Figura 3, pode-se perceber um comportamento semelhante no que diz respeito ao formato dos picos e suas posições. Verifica-se um pico endotérmico em aproximadamente  $70\text{ °C}$ , atribuído à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) característico da poliamida seca, [34]. Este resultado está de acordo com a literatura, pois o pico de perda da  $T_g$  da poliamida 6 pode variar entre  $65\text{-}75\text{ °C}$  [28].

Para todas as membranas analisadas, verifica-se a existência de dois picos endotérmicos referentes às duas fases cristalinas existentes e anteriormente citadas, na faixa de  $220\text{ °C}$  referente à fase  $\alpha$  e, na faixa de  $210\text{ °C}$  referente à fase  $\gamma$ . As diferenças de alturas dos picos podem ser atribuídas à espessura dos filmes feitos, à distribuição lamelar e à recristalização do polímero, como resultado do processo de dissolução no ácido. A introdução de argila favorece uma melhoria nas propriedades de barreira dos filmes obtidos [35].

A Tabela 1 apresenta os valores de temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_F$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) para membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1%, 3%, 5% em peso de argila. A entalpia de fusão e o grau de cristalinidade foram determinadas em relação às duas fases  $\alpha$  e  $\gamma$ .

Analisando a Tabela 1, foi possível verificar variações no grau de cristalinidade dos híbridos quando comparado com a membrana de PA6 pura. Provavelmente, a presença da argila alterou o comportamento cristalino da PA6. Quando pequenas percentagens de argila são adicionadas em matrizes poliméricas, o grau de cristalinidade dos híbridos tem a tendência de aumentar, o que pode evidenciar um efeito nucleante da argila [29, 32, 34, 35].



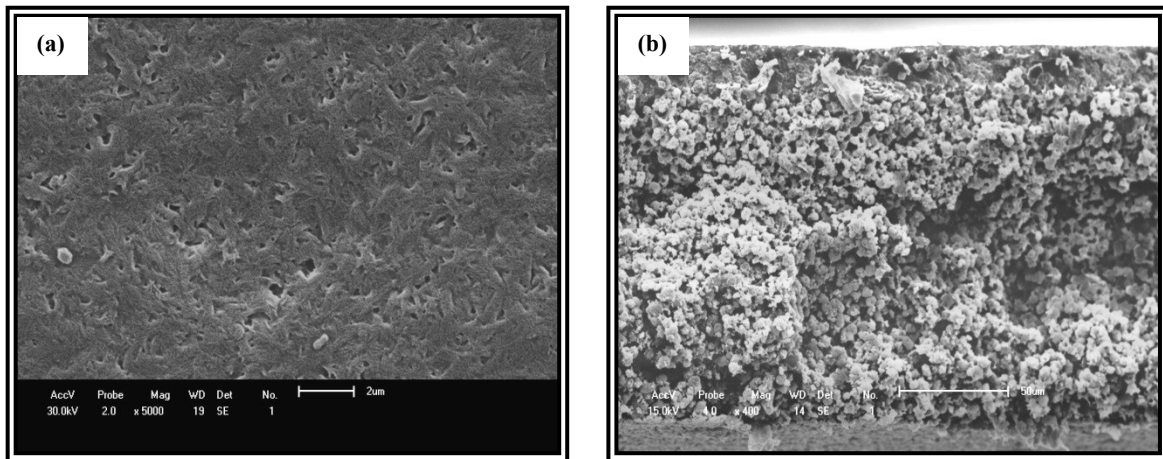
**Tabela 1:** Valores de temperatura do pico de fusão ( $T_m$ ), Entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e Grau de cristalinidade ( $X_c$ ) para as composições das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1%, 3% e 5% em peso de argila.

Membranas	$T_m$ (°C): $T_{m\gamma} / T_{m\alpha}$	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
MPA6 pura	209,9/220,8	36,5	19,4
MPA6/1% argila	210,7/220,7	48,2	25,9
MPA6/3% argila	210,8/221,6	45,6	25,0
MPA6/5% argila	210,9/221,2	41,3	23,1

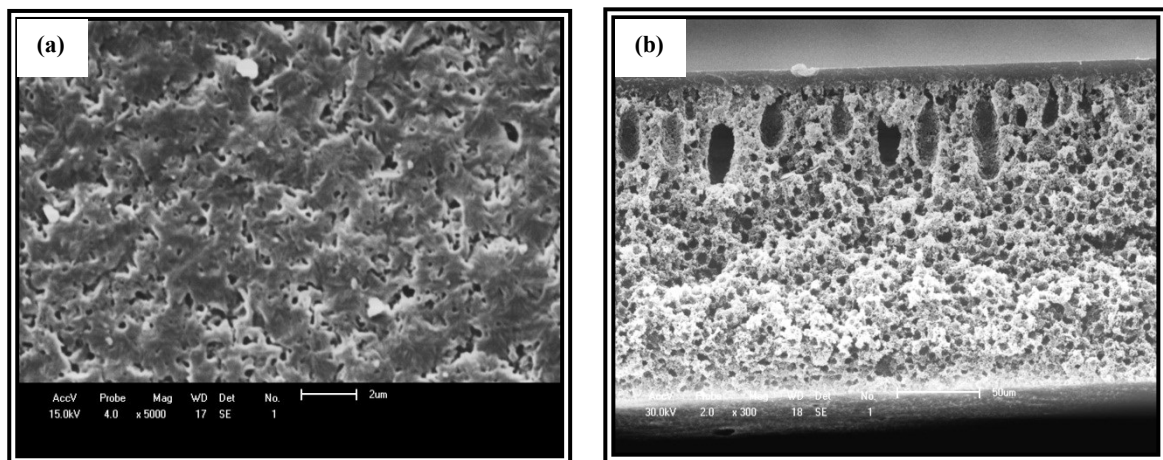
$\Delta H_f / \Delta H_{F100} \times 100\%$ ,  $\Delta H_{F100}$  = Entalpia de fusão da PA6 com 100% de cristalinidade, 188 J/g. As determinações do  $X_c$  foram normalizadas em relação à PA6 [28].

As fotomicrografias obtidas por SEM da superfície de topo e da seção transversal das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1%, 3% e 5% em peso de argila, estão apresentadas nas Figuras de 4 a 7.

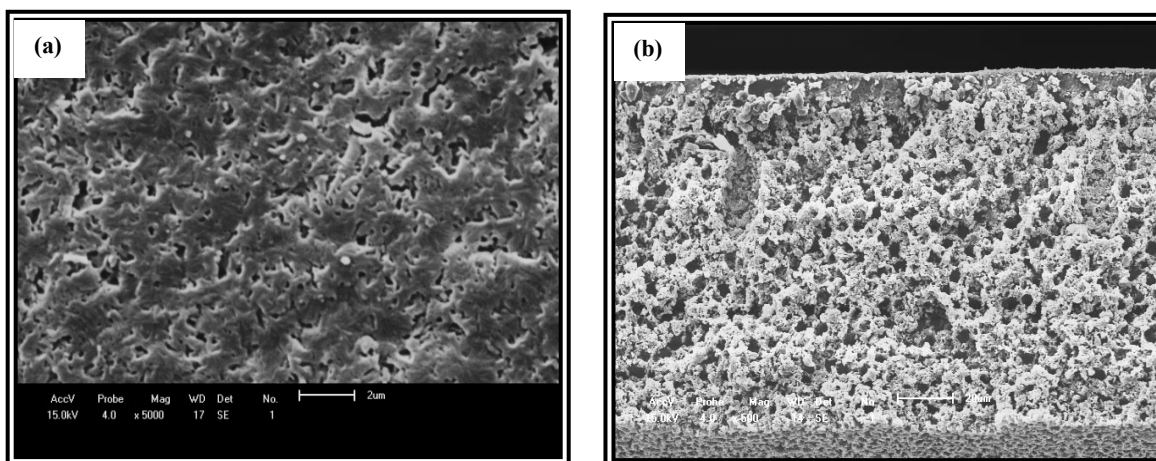
Nas fotomicrografias obtidas por SEM foram observadas membranas microporosas assimétricas com uma camada seletiva formada por poros menores na parte superior, e uma camada porosa visualizada na seção transversal das membranas. Na seção transversal, ainda é visto uma variação no tamanho dos poros, com formatos esféricos e colunares distribuídos de maneira uniforme. A diferença da morfologia entre o tamanho de poros apresentado pela camada superficial em relação à camada porosa é que caracteriza a seletividade das membranas [32].



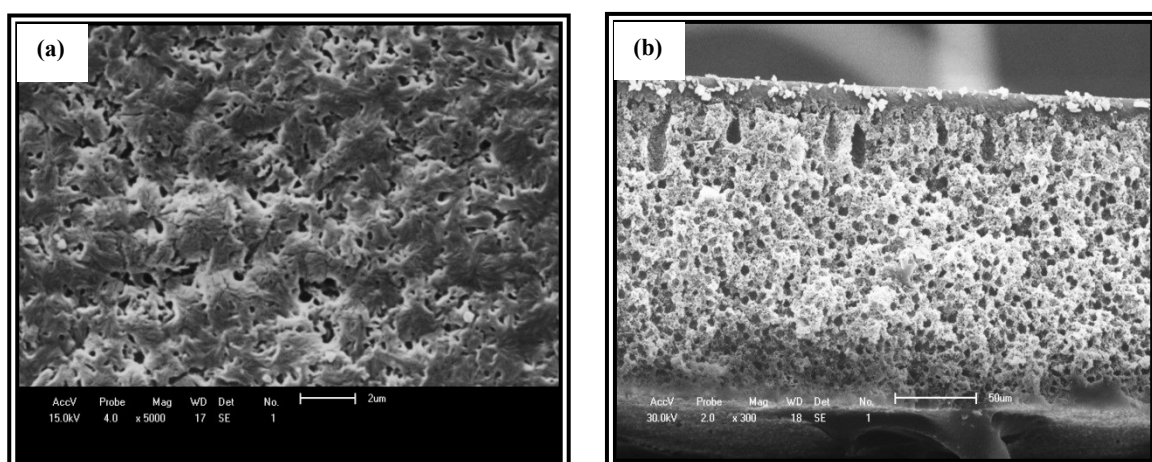
**Figura 4:** Fotomicrografias de SEM da MPA6 pura: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



**Figura 5:** Fotomicrografias de SEM da MPA6/1% argila: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



**Figura 6:** Fotomicrografias de SEM da MPA6/3% argila: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.



**Figura 7:** Fotomicrografias de SEM da MPA6/5% argila: (a) superfície de topo e (b) seção transversal.

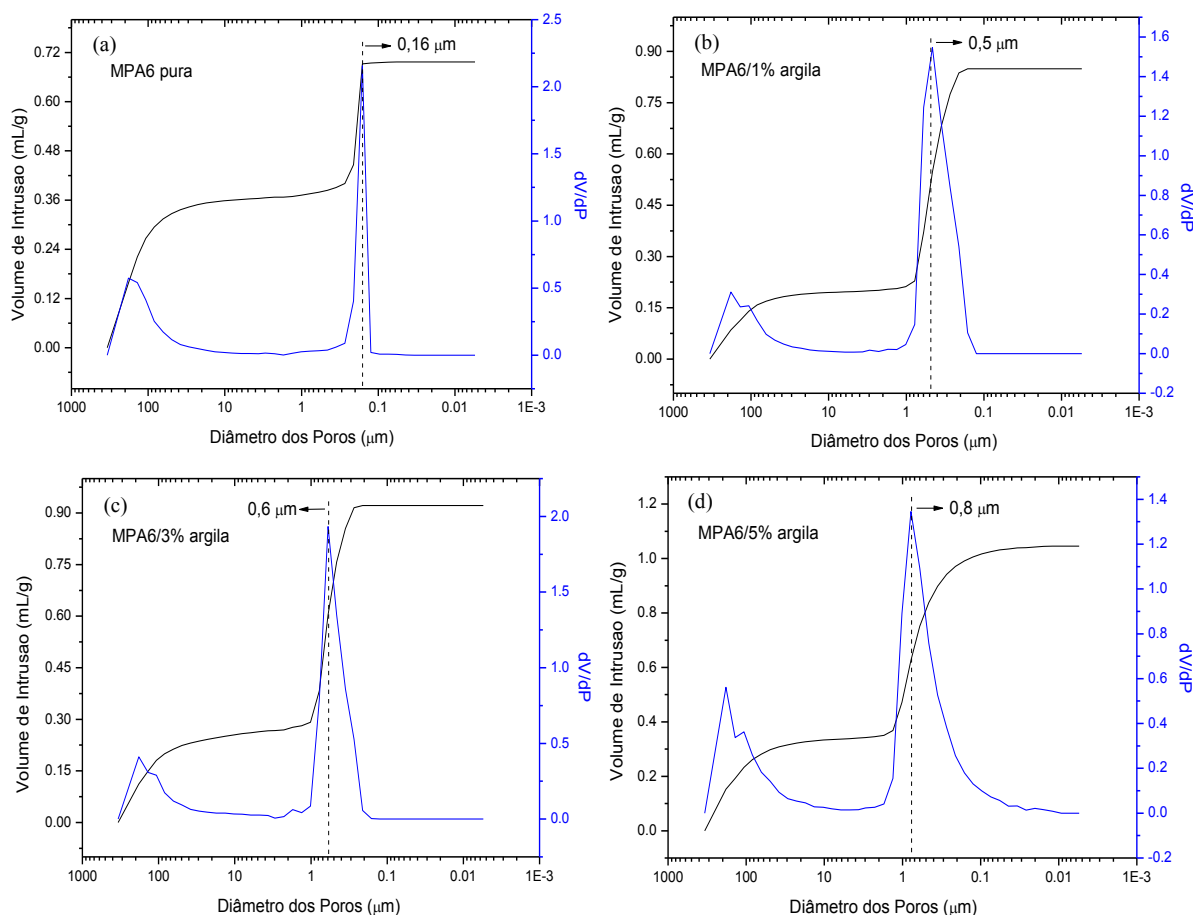
Pode-se verificar que a membrana de PA6 pura (Figura 4) apresentou uma superfície de topo com poros muito pequenos e uma baixa interconectividade destes com os poros da seção transversal, além disso, ao longo de sua espessura foi possível observar poros esféricos na camada porosa [23, 24].

A adição de 1%, 3% e 5% em peso de argila (Figura de 5 a 7) na membrana de PA6 provocou uma modificação morfológica na sua superfície, apresentando uma estrutura com poros mais abertos e uma maior quantidade deles, bem como, a formação de uma estrutura com poros interconectados de formato esférico e bem distribuídos provenientes da camada porosa mostrada ao longo de sua seção transversal [23-26].

Para todas as seções transversais analisadas observou-se a formação de macrovazios com o formato de *fingers*. Porém, esses poros permaneceram internamente interconectados, podendo ser atribuídos à presença de um maior volume de gases aprisionados na solução polimérica. Este comportamento foi verificado próximo à camada seletiva, e ocorreu provavelmente em virtude de uma precipitação mais lenta na obtenção destas membranas [32, 34].

Na Figura 8 estão apresentadas às curvas de volume de intrusão e logarítmica diferencial em função do diâmetro dos poros das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1%, 3%, 5% em peso de argila. A função  $dV/dP$  é muito utilizada para determinação do diâmetro em que ocorre a penetração do volume máximo de mercúrio.





**Figura 8:** Curvas do diâmetro médio dos poros obtido por MIP da: (a) MPA6 pura, (b) MPA6/1% argila, (c) MPA6/3% argila, (d) MPA6/5% argila.

Analisando a Figura 8, observa-se um comportamento semelhante das curvas para todas as membranas. O pico situado à esquerda, abrangendo uma gama de diâmetros com valor médio de aproximadamente 180  $\mu\text{m}$  corresponde, ao enchimento dos poros de maior tamanho, os quais seriam os do suporte poroso das membranas, que são responsáveis pela resistência mecânica e se caracterizam por possuírem uma espessura bem maior do que os da pele filtrante. Além disso, também é possível visualizar uma região da curva, onde se encontra um pico mais à direita que é referente à intrusão de mercúrio nos poros da camada seletiva da membrana, que é responsável pela separação de fases. Para todas as membranas obtidas a partir dos híbridos, pôde-se verificar que a incorporação da argila, aumentou o diâmetro médio dos poros, e que este aumento foi diretamente proporcional ao aumento do teor de argila [32, 36-38].

De acordo com a curva da Figura 8(a), percebe-se que a membrana de PA6 pura apresentou um diâmetro médio dos poros que variam entre 0,12 a 0,27  $\mu\text{m}$ , atingindo um valor médio de 0,16  $\mu\text{m}$ , com baixa porosidade de 35%, possibilitando uma redução significativa do fluxo permeado. Portanto, a argila foi incorporada na membrana com o intuito de atuar como agente porogênico, promovendo o aumento dos poros e da porosidade das membranas obtidas.

Nas curvas das Figuras 8(b), 8(c) e 8(d), percebe-se que as membranas híbridas apresentaram diâmetros médios dos poros na faixa entre 1 e 0,1  $\mu\text{m}$ , atingindo diâmetros médios entre 0,5 e 0,8  $\mu\text{m}$ , com porosidade que variou entre 46-50%. Os valores alcançados para os diâmetros médios dos poros e da porosidade seguem um gradiente adequado para a obtenção de membranas microporosas híbridas assimétricas, classificando-as para aplicações em processos de microfiltração.

Na Tabela 2 podem ser observados os ângulos de contato das membranas de PA6 pura e de seus híbridos com 1%, 3%, 5% em peso de argila. Estas membranas foram avaliadas com uma gota séssil de água destilada e também com óleo sintético.

**Tabela 2:** Ângulo de contato para água destilada e óleo sintético da MPA6 pura e das MPA6 com 1%, 3% e 5% em peso de argila.

Membranas	Ângulo de Contato (°)	
	Água Destilada	Óleo Sintético
<b>MPA6 pura</b>	58,61	44,87
<b>MPA6/1% argila</b>	48,72	35,59
<b>MPA6/3% argila</b>	44,37	32,47
<b>MPA6/5% argila</b>	40,32	28,83

A tensão superficial do líquido permite avaliar características qualitativas e quantitativas da superfície do sólido sobre o qual é depositado. A interação entre o líquido e o sólido faz com que o ângulo de contato seja o método mais utilizado para medir tensão superficial de sólidos. O comportamento do ângulo de contato ( $\theta$ ) pode ocorrer para diferentes situações de molhabilidade de uma superfície: para  $\theta = 0^\circ$ , a superfície é totalmente hidrofílica; para  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , a superfície é hidrofílica; para  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , a superfície é hidrofóbica; para  $\theta = 180^\circ$ , a superfície é totalmente hidrofóbica [39].

Analisando a Tabela 2, verifica-se que a MPA6 pura apresentou um maior ângulo de contato em comparação com as membranas híbridas. É possível ainda verificar que a presença da argila influenciou na diminuição do ângulo de contato. E esta diminuição, foi diretamente proporcional ao aumento no percentual de argila. As membranas híbridas apresentaram ângulos de contato menores do que a membrana de PA6 pura, provavelmente, devido à peculiaridade superficial da argila e a habilidade de o mesmo reagir com água, facilitando a adsorção de íons existentes na interface argila/água. Além disso, uma condição para que a água seja adsorvida pela superfície da argila é que a força de adesão água/argila exceda o trabalho de coesão da água, ocorrendo a molhabilidade da superfície hidrofílica da argila pela água [40, 41].

A partir da Tabela 2, verifica-se ainda que as membranas de PA6 pura e a partir híbridos apresentaram maiores ângulos de contato para a água quando comparados com os ângulos obtidos com o óleo. Este comportamento pode estar associado à característica da PA6 pura que contém predominantemente grupos CH, em detrimento dos grupos polares (CONH), o que pode conferir uma maior afinidade do óleo pela membrana. Além disso, o óleo possui em sua composição: aditivos, detergentes, dispersante, que aumenta o poder de adsorção da gota de óleo com a superfície das membranas. Além de existir uma interação física do óleo com relação à quantidade e tamanho de poros existentes na superfície das membranas [42].

#### 4. DISCUSSÃO

A demanda na produção de membranas híbridas cresce anualmente devido essas poderem ser aplicadas nos mais diversos ramos científicos e industriais [43]. A literatura tem reportado resultados significativos para a produção de membranas microporosas híbridas assimétricas produzidas com minerais como mica [44], zeólita [14], dióxido de titânio [45] e alumina [46], entretanto, a presente pesquisa ilustrou resultados compatíveis fazendo-se uso da argila como matéria-prima. A facilidade do uso desse material tem sido uma alternativa viável por se tratar de um insumo regional naturalmente abundante e de baixo custo. Este fato demonstra a importância do estudo da inserção de argila na preparação de membranas híbridas para a melhoria das propriedades e, conseqüentemente, obter uma maior eficiência nos processos de separação por membranas. Além disso, estas membranas atingiram um diâmetro médio de poros e porosidade voltada para aplicações nos variados processos de microfiltração [47], viabilizando, dessa forma, a pesquisa realizada.

#### 5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados conclui-se que a adição da argila, independente do percentual utilizado, na obtenção das membranas assimétricas promoveu mudanças na microestrutura, variando a formação, o tamanho e a quantidade de poros obtidos na superfície de topo e seção transversal destas membranas. Portanto, as membranas híbridas apresentaram uma morfologia com porosidade e diâmetro médio de poros para aplicação em processos de microfiltração, possibilitando a separação de espécies que estejam na escala micrométrica presentes em efluentes industriais.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Bentonit União Nordeste (BUN) pelo fornecimento da argila, a Rhodia/SP pela doação da poliamida6, a CAPES/PNPD, ao MCTI/CNPq, a PETROBRAS e ao PRH-25/ANP pelo auxílio financeiro.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., “Processo de separação com membranas”, 1 ed., E-Papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, 2006.
- [2] MULDER, M., “Basic principles of membrane technology”, Netherlands. 2 ed., Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [3] BAKER, R. W., “Membrane technology and applications”, 2 ed., ISBN: n0-470-85445-6 (Eletrônico), John Wiley & Sons Inc, California,USA, 2004.
- [4] GEERKEN, M. J., GROENENDIJK, M. N.W., LAMMERTINK, R. G. H., *et al.*, “Micro-Fabricated metal nozzle plates used for water-in-oil and oil-in-water emulsification”, *Journal of Membrane Science*, v. 310, n. 1-2, pp. 374-383, Nov. 2008.
- [5] HONG, A., FANE, A. G., BURFORD, R., “Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions”, *Journal of Membrane Science*, v.222, n. 1-2, pp.19-39, Set. 2003.
- [6] KHAN, A. Y., TALEGAONKAR S., IQBAL Z., *et al.*, “Multiple emulsions: an overview”, *Journal of Current Drug Delivery*, v. 3, n. 4, pp. 429-443, Out. 2006.
- [7] ANADÃO, P., Ciência e tecnologia de membranas, Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2010.
- [8] LIN, D. J., CHANG, C. L., LEE, C. K., *et al.*, “Fine structure and crystallinity of porous nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/ nylon 66 system”, *European Polymer Journal*, v. 42, n. 2, pp. 356-367, Fev. 2006.
- [9] SINGH, P. S., RAO, A. P., RAY, P., *et al.*, “Techniques for characterization of polyamide thin film composite membranes”, *Desalination*, v. 282, n. 1, pp. 78-86, Nov. 2011.
- [10] TSAI, T. Y., LIN, W. H., LIN, Y. Y., *et al.* “Permeability property of nylon 6 nanocomposites membranes with various lay minerals”, *Desalination*, v.233, n. 1-3, pp. 183-190, Dez. 2008.
- [11] WU, H., TANG, B., WU, P., “Optimizing polyamide thin film composite membrane covalently bonded with modified mesoporous silica nanoparticles”, *Journal of Membrane Science*, v. 428, n. 1, pp. 341-348, Fev. 2013.
- [12] XU, J., FENG, X., GAO, C., “Surface modification of thin-film-composite polyamide membranes for improved reverse osmosis performance”, *Journal of Membrane Science*, v. 370, n. 1-2, pp. 116-123, Março. 2011.
- [13] DON T. M., HSU Y. C., TAI H. Y., *et al.*, “Preparation of bi-continuous macroporous polyamide copolymer membranes for cell culture”, *Journal of Membrane Science*, v. 415-416, n. 1, pp. 784-792, Out. 2012.
- [14] MA, N., WEI, J., LIAO, R., *et al.*, “Zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes: towards enhanced performance for forward osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v. 405-406, n. 1, pp. 149-157, Jul. 2012.
- [15] KONG, C., KOUSHIMA, A., KAMADA, T., *et al.*, “Enhanced performance of inorganic-polyamide nanocomposite membranes prepared by metal-alkoxide-assisted interfacial polymerization”, *Journal of Membrane Science*, v. 366, n. 1-2, pp. 382-388, Jan. 2011.
- [16] POLETTO, P., DUARTE, J., LUNKES, M. S., *et al.*, “Avaliação das características de transporte em membranas de poliamida66 preparadas com diferentes solventes”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 22, n. 3, pp. 273-277, Jun. 2012.
- [17] HUANG, L., MCCUTCHEON, J. R., “Hydrophilic nylon 6,6 nanofibers supported thin film composite membranes for engineered osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v. 457, n. 1, pp. 162-169, Maio. 2007.
- [18] ESPESO, J., LOZANO, A. E., CAMPA, J. G., *et al.*, “Effect of substituents on the permeation properties of polyamide membranes”, *Journal of Membrane Science*, EUA, v. 280, n. 1-2, pp. 659-665, Set. 2006.
- [19] CHO, J. W., PAUL, D. R., “Nylon 6 nanocomposites by melt compounding”, *Polymer*, v. 42, n. 3, pp. 1083-1094, Fev. 2001.

- [20] CHOUDALAKIS, G., GOTSIS, A. D., “Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review”, *European Polymer Journal*, v. 45, n. 4, pp. 967-984, Abril. 2009.
- [21] PICARD, E., GÉRARD, J. F., ESPUCHE, E., “Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: on the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity”, *Journal of Membrane Science*, v. 313, n. 1-2, pp. 284-295, Abril. 2008.
- [22] GARCÍA, A., ECEOLAZA, S., IRIARTE, M., *et al.*, “Barrier character improvement of an amorphous polyamide (trogamid) by the addition of a nanoclay”, *Journal of Membrane Science*, v. 301, n. 1-2, pp. 190-199, Set. 2007.
- [23] MEDEIROS, K. M., SILVA, T. R. G., MORAIS, D. D. S., *et al.*, “Study of morphology membrane of polymeric nanocomposites obtained by phases inversion”, *Materials Science Forum*, v. 775-776, pp. 498-503, Jan. 2014.
- [24] MEDEIROS, K. M., MEDEIROS, V. N., MORAIS, D. D. S., *et al.*, “Analysis of the efficiency of surface treatment of bentonite clay for application in polymeric membranes”, *Materials Science Forum*, v. 775-776, pp. 493-497, Jan. 2014.
- [25] FERREIRA, R. S. B., PEREIRA, C. H. O., PAZ, R. A., *et al.*, “Influence of processing type in the morphology of membranes obtained from PA6/MMT nanocomposites”, *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2014, pp. 1-5, Abril. 2014.
- [26] MAIA, L. F., LEITE, A. M. D., ARAÚJO, E. M., *et al.*, “Spectroscopic and diffractive characteristics of membranes and polyamide 6/regional bentonite clay nanocomposites”, *Materials Science Forum*, v. 775-776, pp. 168-172, Jan. 2014.
- [27] LOO, L. S., GLEASON, K. K., “Investigation of polymer and nanoclay orientation distribution in nylon 6/montmorillonite nanocomposite”, *Polymer*, v. 45, n. 17, pp. 5933-5939, Ago. 2004.
- [28] KOHAN, I. M., “Nylon plastics handbook”, Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.
- [29] GONELLA, L. B., “Nanocompositos de poliamida6 com montmorilonitas e xisto”, Tese de D.Sc., CCT/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.
- [30] ELZEIN, T., BROGLY M., SCHULTZ, J., “Quantitative calculation of the orientation angles of adsorbed polyamides nanofilms”, *Polymer*, v. 44, n. 13, pp. 3649-3660, Jun. 2003.
- [31] SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., “Spectrometric identification of organics compounds”, 7 ed., John Wiley & Sons Inc, California,USA, 2005.
- [32] MEDEIROS, K. M., “Membranas microporosas híbridas de poliamida aplicadas no tratamento de emulsões oleosas da indústria petrolífera”, Tese de D.Sc., CCT/UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2014.
- [33] KWON, Y. N., HONG, S., CHOI, H., TAK, T. Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement, *Journal of Membrane Science*, v. 415-416, pp. 192-198, 2012.
- [34] LEITE, A. M. D., MAIA, L. F., PAZ, R. A., ARAÚJO, E. M., LIRA, H. L., “Thermal properties from membrane of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites obtained by immersion precipitation method”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, n. 1, pp. 577-580, Out. 2009.
- [35] SABARD, M., GOUANVE, F., ESPUCHE, E., FULCHIRON, R., SEYTRE, G., FILLOT, L. A., FONTI L. T., “Influence of film processing conditions on the morphology of polyamide 6: consequences on water and ethanol sorption properties”, *Journal of Membrane Science*, v. 415-416, n. 1, pp. 670-680, Out. 2012.
- [36] ALSVIK, I. L., HAGG, M. B., “Preparation of thin film composite membranes with polyamide film in hydrophilic supports”, *Journal of Membrane Science*, v. 428, n. 1, pp. 225-231, Fev. 2013.
- [37] HUANG, L., BUI, N. N., MEYERING M. T., *et al.*, “Novel hydrophilic nylon 6,6 microfiltration membrane supported thin film composite membranes for engineered osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v. 437, n. 15, pp. 141-149, Jun. 2013.
- [38] MEDEIROS, V. N., CARVALHO, T. C., LEITE, A. M. D., *et al.*, “Evaluation of the effect of clay in polyethersulfone membranes”. *Desalination and Water Treatment (Online)*, v. 56, n. 13, pp. 3554-3560, Jan. 2015.
- [39] BASTOS, D. C., “Estudo da redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF<sub>6</sub>”, Tese de D.Sc., CCT/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.



- [40] MEIRON, T. S., MARMUR, A., SAGUY, I. S., “Contact angle measurement on rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, n. 2, pp. 637-644, Jun. 2004.
- [41] DELCOLLE, R. “Projeto e manufatura de membranas cerâmica via prensagem isostática para separação de emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial”, Tese de D.Sc., CCT/EESC/USP, São Paulo, SP, Brasil, 2010.
- [42] SALMORIA, G. V., MARTINS, W. F. M., FÚCIO, D. M., “Tratamento da superfície de cateteres de poliamida 11 por plasma de oxigênio”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 23, n. 4, pp. 565-569, Ago. 2013.
- [43] SCOTT K., “Handbook of industrial membranes”, Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1995.
- [44] CHENG, L. P., LIN, D. J. L., CHANG, C. L., *et al.*, “Fine structure and crystallinity of nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/nylon 66 system”, *European Polymer Journal*, v. 42, n. 2, p. 356-367, Fev. 2006.
- [45] ACQUA, N. D., “Preparação e caracterização de filmes nanoestruturados suportados em membrana de celulose contendo nanopartículas de Au e TiO<sub>2</sub> para produção de H<sub>2</sub>”, Dissertação de M.Sc., CCT/UCS, Caxias do Sul, SP, Brasil, 2013.
- [46] BIRON, D. S., POLETTO, P., DUARTE, J., *et al.*, “Preparation and characterization of PA66/alumina composite membrane, *Materials Research*, v. 18, n. 4, pp. 748-755, Jul/Ago. 2015.
- [47] SILVA, M. C., LIRA, D. S., FREITAS, L. F., *et al.*, “Membranas cerâmicas assimétricas tubulares: influência do tempo de deposição da camada filtrante na morfologia das membranas”, *Matéria*, v. 20, n. 2, pp. 335-343, Jun. 2015.