



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ingrid Ramalho Marques

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL EM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO POR  
TRATAMENTO COM PLASMA FRIO E DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA**

Florianópolis, SC  
2022

Ingrid Ramalho Marques

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL EM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO POR  
TRATAMENTO COM PLASMA E DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Cristiane da Costa, Dr<sup>a</sup>.

Coorientador: Prof. Alan Ambrosi, Dr.

Prof. Marco Di Luccio, Dr.

Florianópolis, SC

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Marques, Ingrid Ramalho  
MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL EM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO  
POR TRATAMENTO COM PLASMA E DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA / Ingrid  
Ramalho Marques ; orientadora, Cristiane da Costa,  
coorientador, Alan Ambrosi, coorientador, Marco Di Luccio,  
2022.  
112 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Tratamento com plasma. 3.  
Deposição polimérica. 4. Envelhecimento. 5. Solução  
proteica. I. Costa, Cristiane da . II. Ambrosi, Alan. III.  
Luccio, Marco Di IV. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V.  
Título.

Ingrid Ramalho Marques

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL EM MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO POR  
TRATAMENTO COM PLASMA E DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por  
banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Bruno Augusto Mattar Carciofi, Dr.(a)  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Janice Botelho Souza Hamm, Dr.(a)  
Universidade La Salle

Prof.(a) Liliane Damaris Pollo, Dr.(a)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão  
que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química  
obtido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof.(a) Cristiane da Costa Dr.(a)  
Orientador(a)

Florianópolis, 2022

Este trabalho é dedicado as minhas mães, Terezinha Leite Ramalho e Lindalva Alexandrino Paz (*in memoriam*), a quem devo ser quem sou.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me sustentar em todos os momentos e por toda a providência que teve para comigo nesses anos.

As minhas mães, Terezinha e Lindalva (*in memoriam*), que sempre buscaram sempre me ensinar e educar para eu ser uma boa pessoa.

Aos meus orientadores, Cris, Alan e Marco por todo o apoio, incentivo, puxões de orelhas e pela colaboração durante esses anos.

A UFSC, ao EQA e ao POSENQ por proporcionar educação de qualidade, infraestrutura e bons profissionais para formar pessoas.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao LABSEM, por todo o acolhimento e carinho durante esses anos. Por ser tantas vezes meu lar, por me dá amigos para a vida.

A Mari, Nely, Monique, Angélica, Fabi e Jéssica por tudo!

A Jaízia, Fabíola, Zélia, Milena, Maria Angélica e Dani por estarem comigo nos melhores e piores momentos desse doutorado. Por mesmo na queda não me abandonarem e acima de tudo me mostrarem o que verdadeiramente importa. Amo vocês!

A minha família, que sempre me apoiou e fizeram o que puderam para que a menina deles chegassem até aqui.

A Andreza, Ana Paula, Glória e Laise que rezaram por mim todos esses anos.

Ao GOU, pelo acolhimento quando eu nem sabia mais a onde ir.

Aos amigos que Florianópolis me deu, em especial Clara que se tornou uma irmã. A Leno e Edil, por me ajudar em todos os momentos.

A Leandro, o melhor técnico do mundo e também um grande amigo.

A todos os laboratórios que cederam espaço para realização desse trabalho.

Muito obrigada!

“O sertanejo é, antes de tudo, um forte.”

(EUCLYDES DA CUNHA, 1902)

## RESUMO

A ultrafiltração (UF) é um processo bastante utilizado nas indústrias química, alimentícia e farmacêutica para purificar e concentrar compostos com o objetivo de não haver perdas das propriedades da solução filtrante. Nos processos de filtração, o soluto é constantemente adsorvido na superfície das membranas ou obstrui seus poros, causando diminuição do fluxo do permeado e, conseqüentemente, da vida útil da membrana. Neste trabalho, dois métodos de modificação de superfície, tratamento com plasma e deposição polimérica, foram utilizados para melhorar as propriedades anti-incrustantes e o desempenho de filtração das membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polietersulfona (PES). O plasma foi utilizado como descarga de barreira dielétrica (DBD), utilizando ar ambiente como gás, pressão atmosférica e temperatura ambiente; os polímeros hidrofílicos foram polivinilpirrolidona (PVP) e polietilenoimina (PEI). A modificação das características da superfície após o tratamento com plasma em materiais poliméricos, e o fenômeno de reversibilidade/envelhecimento da superfície pós-plasma foram avaliados. Alterações na morfologia da superfície, topografia e molhabilidade das membranas foram observadas até sete dias após o tratamento, com tendência ao retorno às características iniciais das membranas. A combinação das técnicas de tratamento com plasma e deposição polimérica mostraram mudanças na química da superfície da membrana tratada pela incorporação de novos grupos funcionais na superfície. A diminuição da rugosidade da superfície das membranas tratadas com plasma e deposição foi observada a partir de análises topográficas e morfológicas. Todas as membranas tratadas apresentaram maior afinidade pela água e melhor desempenho, durante a ultrafiltração por 12 horas, em relação às não tratadas. Após a limpeza química, a recuperação do fluxo de água foi superior a 85% para todas as membranas tratadas, o que significa que a superfície possui propriedade anti-incrustante. As membranas foram também submetidas à ultrafiltração de uma solução real (soro de queijo bovino), e os resultados das permeações mostraram-se promissores com fluxos normalizados estáveis, demonstrando que alterações na superfície da membrana podem diminuir a ocorrência de incrustações e prolongar o ciclo de vida das membranas em processos industriais.

**Palavras-chave:** plasma de ar ambiente, revestimento polimérico, envelhecimento, modificação de superfície, ultrafiltração.



## ABSTRACT

Ultrafiltration (UF) is a process widely used in the chemical, food and pharmaceutical industries to purify and concentrate compounds with the objective of not losing the properties of the filtering solution. In filtration processes, the solute is constantly adsorbed on the surface of the membranes or clogs their pores, causing a decrease in the permeate flux and, consequently, in the life-cycle of the membrane. In this work, two surface modification methods, plasma treatment and polymer deposition, were used to improve the antifouling properties and filtration performance of polyvinylidene fluoride (PVDF) and polyethersulfone (PES) membranes. The plasma was used as dielectric barrier discharge (DBD), using ambient air as gas, atmospheric pressure and ambient temperature; the hydrophilic polymers were polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyethyleneimine (PEI). The modification of surface characteristics after plasma treatment of polymeric materials, and the aging phenomenon - post-plasma surface reversibility - were evaluated. Changes in the surface morphology, topography and wettability of the membranes were observed up to seven days after treatment, with a tendency to return to the initial characteristics of the membranes. The combination of plasma treatment and polymer deposition techniques showed changes in the surface chemistry of the treated membrane by the incorporation of new functional groups on the surface. The surface smoothing of plasma-treated membranes and deposition was observed from topographic and morphological analyses. All treated membranes showed greater affinity for water and better performance during the 12-hour UF, compared to untreated membranes. After chemical cleaning, water flow recovery was over 85% for all treated membranes, which means that the surface has anti-fouling property. The membranes were also submitted to the UF of a real solution (beef cheese whey) and the permeation results were promising with stable normalized fluxes, demonstrating that changes in the membrane surface can decrease the occurrence of fouling and prolong the life cycle of the membranes in industrial processes.

**Keywords:** ambient air plasma, polymer coating, aging, surface modification, ultrafiltration.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Estrutura molecular dos polímeros: (a) Fluoreto de polivinilideno (PVDF) e (b) Poliétersulfona (PES).....	32
Figura 2: Representação esquemática do reator DBD de plasma.....	40
Figura 3: Representação esquemática das rotas utilizadas para modificação da superfície da membrana.....	41
Figura 4: Ângulo de contato para as membranas não tratadas (NT) e tratadas com plasma: imediatamente após (d0), um dia após (d1) e sete dias após o tratamento com plasma (d7). PVDF (a) e PES (b). .....	47
Figura 5: FTIR-ATR de membranas não tratadas (NT) e membranas tratadas com plasma (d0, d1 e d7). PVDF (a) e PES (b). .....	49
Figura 6: Potencial Zeta de membranas não tratadas (NT) e após a exposição ao ar ambiente plasma (d0, d1 e d7). PVDF (a) e PES (b). .....	51
Figura 7: Imagens de microscopia de força atômica de membranas não tratadas (NT) e membranas tratadas com plasma (d0, d1 e d7). .....	54
Figura 8: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de membranas não tratadas (NT) e após a exposição ao plasma do ar ambiente (d0, d1 e d7). .....	57
Figura 9: Permeância hidráulica e retenção de proteínas de membranas não tratadas (NT) e após a exposição ao plasma do ar ambiente (d0, d1 e d7). (a) PVDF, (b) PES.....	59
Figura 10: Espectros de FTIR-ATR das membranas de PVDF e PES não tratadas (NT) e tratadas. (a) Membranas PVDF tratadas com plasma e PVP; (b) Membranas PVDF tratadas com plasma e PEI; (c) Membranas PES tratadas com plasma e PVP; (d) Membranas PES tratadas com plasma .....	61
Figura 11: Imagens MEV de superfície superior (ampliação: 10.000x, barra de escala: 5 µm) e topografia de AFM (área digitalizada 5x5 µm) das membranas PVDF: não tratada, plasma, pPVPp, pPVP, PVPp, pPEIp, pPEI e PEIp. ....	64
Figura 12: Imagens SEM de superfície superior (ampliação: 10.000x, barra de escala: 5 µm) e topografia de AFM (área digitalizada 5x5 µm) das membranas PES: não tratada, plasma, pPVPp, pPVP, PVPp, pPEIp, pPEI e PEIp. ....	66
Figura 13: Potencial Zeta de membranas de PES não tratadas (NT) e tratadas. PVP (a) e PEI (b).....	68

Figura 14: Ângulo de contato com água das membranas de PVDF (a) e PES (b), não tratadas (NT) e tratadas.....	70
Figura 15: Desempenho de membranas não tratadas (NT) e tratadas: permeação de água (PHi), retenção de BSA (1 mg mL <sup>-1</sup> ) (R), permeação hidráulica após limpeza física (LF) e limpeza química (LQ): (a) plasma e PVP e (b) plasma e PEI.....	73
Figura 16: Fluxo normalizado da solução de BSA da membrana de PVDF não tratada (NT) e tratadas: (a) plasma e PVP e (b) plasma e PEI.....	75
Figura 17: Desempenho hidráulico de membranas não tratadas e tratadas: permeação de água (PHi), retenção de BSA (1 mg mL <sup>-1</sup> ) (R), permeação hidráulica após limpeza física (LF) e limpeza química (LQ): (a) plasma e PVP e (b) plasma e PEI.....	77
Figura 18: Fluxo normalizado da solução de BSA da membrana de PES não tratada (NT) e tratadas: (a) plasma e PVP e (b) plasma e PEI.....	80
Figura 19: Permeância hidráulica e retenção proteica das membranas não tratadas e tratadas com plasma e deposição de PVP e PEI: (a) PVDF e (b) PES....	83
Figura 20: Fluxo de permeado normalizado de solução de soro de leite bovino real das membranas não tratadas e tratadas com plasma e deposição de PVP e PEI: (a) PVDF e (b) PES.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos PSM que utilizam a diferença de pressão como força motriz.....	20
Tabela 2: Modificações com revestimento superficial em membranas poliméricas para obtenção de propriedades anti-incrustantes. ....	26
Tabela 3: Estudos que apresentam a combinação de métodos, tratamento plasmático e revestimentos hidrofílicos, para modificação de membranas poliméricas. ....	35
Tabela 4 Rugosidade média (Ra) das memdas membrans de PVDF e PES tratadas e não tratadas .....	55
Tabela 5: Rugosidade média (Ra) das membranas de PVDF não tratada e tratadas com tratamento com plasma e deposição polimérica.....	65
Tabela 6: Rugosidade média (Ra) das membranas de PES não tratada e tratadas com tratamento com plasma e deposição polimérica.....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DA	Dopamina
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
PES	Polietersulfona
PEI	Polietilenoimina
PVP	Polivinilpirrolidona
ABS	Albumina de Soro Bovino
UF	Ultrafiltração
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
OR	Osmose Reversa
MSM	Modificação da Superfície de Membrana
PSM	Processo de Separação com Membrana
AFM	Microscopia de Força Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PI	Ponto Isoelétrico
PZ	Potencial Zeta

## LISTA DE SÍMBOLOS

p	Pressão
t	Tempo
P	Potência
F	Fluxo
J	Fluxo de Permeado
m	Massa
R	Retenção
T	Temperatura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS .....	19
<b>2.1.1</b>	<b>Conceitos básicos.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Ultrafiltração .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Limitações dos processos de separação por membranas .....</b>	<b>22</b>
2.2	ESTRATÉGIAS PARA MELHORAR O DESEMPENHO DAS MEMBRANAS .....	22
2.3	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA MEMBRANA .....	23
<b>2.3.1</b>	<b>Tratamento com plasma .....</b>	<b>27</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Tratamento de superfícies poliméricas com plasma frio.....</b>	<b>29</b>
2.3.2.1	<i>Envelhecimento da superfície tratada com plasma .....</i>	33
<b>2.3.2</b>	<b>DEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS .....</b>	<b>34</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Combinação de Métodos de Modificação de Membranas .....</b>	<b>35</b>
2.4	CONSIDERAÇÕES DO ESTADO DA ARTE .....	37
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
3.1	MATERIAL .....	39
3.2	EQUIPAMENTO DE PLASMA.....	39
3.3	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA MEMBRANA COM TRATAMENTO COM PLASMA .....	40
3.4	MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA MEMBRANA COM DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA .....	41
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA.....	42
3.6	PREPARAÇÃO DE SORO DE QUEIJO BOVINO .....	43

3.7	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO SORO .....	43
3.8	DESEMPENHO DA MEMBRANA .....	43
3.9	DESEMPENHO DA MEMBRANA COM SOLUÇÃO REAL .....	45
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
4.1	TRATAMENTO COM PLASMA NAS MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO .....	46
4.1.1	<b>Características químicas e físicas das membranas tratadas com plasma</b>	<b>46</b>
4.1.2	<b>DESEMPENHO DE MEMBRANAS .....</b>	<b>58</b>
4.2	DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA COMBINADO COM TRATAMENTO COM PLASMA NAS MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO.....	60
4.2.1	<b>Características químicas e físicas das membranas tratadas com plasma</b>	<b>60</b>
4.2.2	<b>Desempenho das membranas na filtração.....</b>	<b>72</b>
4.2.2.1	<i>Desempenho das membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) na ultrafiltração.....</i>	<i>72</i>
4.2.2.2	<i>Desempenho das membranas de polietersulfona (PES) na ultrafiltração</i>	<i>77</i>
4.2.3	<b>Desempenho das membranas na ultrafiltração da solução real .....</b>	<b>82</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>86</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE 1 – Resultados AFM.....</b>	<b>105</b>
	<b>APÊNDICE 2 –Tamanho de Poros.....</b>	<b>106</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A concentração e/ou purificação de soluções proteicas são estudadas a algum tempo principalmente por terem alta demanda especialmente para uso nas indústrias alimentícia, biológica, farmacêutica e química. As técnicas de separação baseadas em membranas são utilizadas com esse objetivo pois além de serem reconhecidas como técnicas limpas e relativamente baratas em comparação com os métodos de separação tradicionais (HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, 2006; MULDER, 2000), essas podem proporcionar a indústria proteínas de alta qualidade, sem haver perda de propriedades ou alterações estruturais na proteína.

A ultrafiltração (UF), por exemplo, é comumente usada para tratar esse tipo de solução (SANDOVAL-OLVERA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019), por ter a capacidade de separar e purificar essas macromoléculas. As membranas de UF são utilizadas para filtração de soluções proteicas por apresentarem excelentes propriedades térmicas, mecânicas e alta resistência química (LI *et al.*, 2015; SANDOVAL-OLVERA *et al.*, 2019; TIAN *et al.*, 2020). Contudo, durante o processo de filtração de soluções proteicas ocorre o fenômeno da adsorção de proteínas na superfície e nos poros da membrana causada pelas interações desse soluto com a superfície que apresentam caráter hidrofóbicos no geral o que contribui para o surgimento de incrustações.

Apesar de amplamente utilizados, a principal limitação dos processos de separação por membranas é a incrustação, causada pela deposição de solutos na superfície da membrana ou obstrução dos poros, que diminui o desempenho do processo e reduz a vida útil da membrana devido aos frequentes procedimentos de limpeza (JIANG *et al.*, 2015; ZIN *et al.*, 2016). Na UF, a adsorção na superfície, a formação de camada gel ou torta e o bloqueio de poros (GAO *et al.*, 2011; HIRSCH *et al.*, 2018; PADAKI *et al.*, 2015), causados principalmente pela adsorção de proteínas (SILVA *et al.*, 2019), são as principais vias que dão origem à incrustação e, conseqüentemente, causam encurtamento do ciclo de vida da membrana. O fenômeno da incrustação está diretamente ligado às propriedades químicas e termodinâmicas da membrana e à hidrofobicidade da superfície (KHULBE; FENG; MATSUURA, 2010; VAN DER BRUGGEN, 2009), além de poder ser causado pela

degradação química da membrana. Em processos relacionados ao tratamento de soluções aquosas contendo proteínas, o entupimento da membrana é causado por interações proteína-superfície e proteína-proteína (DING *et al.*, 2019; ZHANG; DING, 2015).

Características extrínsecas e intrínsecas da membrana, como temperatura, pressão de operação, pH, porosidade, tamanho de poro, rugosidade e hidrofobicidade, podem favorecer a adsorção das moléculas incrustantes na superfície ou no interior dos poros (ZIN *et al.*, 2016). Estudos têm avaliado técnicas para tornar as superfícies das membranas poliméricas mais lisas (MADADI *et al.*, 2020) e mais hidrofílicas (ZIN *et al.*, 2018) para aumentar a resistência à incrustação. Várias técnicas de modificação de superfície são usadas para conferir tais propriedades à superfície da membrana, variando de revestimento de polímero (MARQUES *et al.*, 2020; PRONER *et al.*, 2020), mistura de polímero (WANG *et al.*, 2012a) e polimerização (WANG *et al.*, 2016), fabricação de membranas compostas (SHEN; XIONG; WANG, 2016b), tratamento por plasma (MARQUES *et al.*, 2021) e polimerização de enxerto (KUMAR; MANDAL; GURIA, 2016). Alguns métodos usados para melhorar as propriedades anti-incrustantes da membrana promovem a hidrofilição da superfície para minimizar os danos à membrana (MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014a, 2014b; ZHAO *et al.*, 2019b). Dentre esses métodos, destacam-se a exposição da superfície da membrana a diferentes tipos de plasma e o revestimento com polímeros hidrofílicos.

As mudanças promovidas pelo tratamento com plasma atuam especialmente na camada superficial da membrana através da incorporação de novos grupos funcionais, mudanças na energia livre de superfície (GANCARZ; POŻNIAK; BRYJAK, 1999; OUYANG *et al.*, 2018), na adesão de materiais poliméricos (AL-JUMAILI *et al.*, 2019; AL-JUMAILI; BAZAKA; JACOB, 2017), na alteração da rugosidade e hidrofilição (VANDENBOSSCHE; HEGEMANN, 2018), na reticulação (MOLNAR *et al.*, 2020) e na modificação da massa molar da camada superior do material (AL-JUMAILI *et al.*, 2019; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014b; NGUYEN; RODDICK; FAN, 2012; SANDOVAL-OLVERA *et al.*, 2019). Diversos são os tipos de técnicas e condições de operação utilizadas no tratamento com plasma para promover tais mudanças no material polimérico (CHI *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2017; TSOU *et al.*, 2018). As técnicas comumente utilizadas incluem plasma por

radiofrequência, por barreira dielétrica (DBD) e corona. O DBD é interessante porque a temperatura do gás no processo é baixa, pois o plasma não está em equilíbrio termodinâmico, ou seja, a energia fornecida pelo plasma é utilizada quase que totalmente para processos químicos como recombinação de moléculas, por exemplo, o que torna esse tipo de plasma mais indicado para modificações de superfícies poliméricas (AL-JUMAILI *et al.*, 2019; ASADIAN *et al.*, 2018; KOSTOV *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2014). Ainda, condições operacionais como alta temperatura, frequência e potência elevada, uso de gases inertes e alto vácuo são reportados na literatura para eficiente tratamento de membranas e outros materiais poliméricos (AL-JUMAILI *et al.*, 2019; ALI *et al.*, 2019; DARVISH *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2009a; HWANG *et al.*, 2017; PAL; NEOGI; DE, 2016; PEDRAM; MORTAHEB; AREFI-KHONSARI, 2018b). O uso de técnicas e condições de operação mais simples e brandas no tratamento com plasma torna-se vantajoso para a modificação de membranas, pois o uso de baixas temperaturas favorece a conservação do material da membrana, além de ser um processo mais simples e de baixo custo, quando comparado ao plasma térmico. Os revestimentos fornecem à superfície da membrana polimérica uma nova camada com propriedades aprimoradas, como melhor molhabilidade e menor rugosidade. Essas modificações geram propriedades anti-incrustantes, resultando em maiores fluxos de permeado e diminuindo os requisitos de limpeza (ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017a; CHEN *et al.*, 2015; PADAKI *et al.*, 2015; PRONER *et al.*, 2020; SADEGHI *et al.*, 2013).

Assim, este trabalho pretende modificar a superfície de membranas de ultrafiltração utilizadas no tratamento de soluções proteicas por meio da combinação de duas técnicas, tratamento com plasma e revestimento com polímero. Pretende-se obter membranas com propriedades anti-incrustantes capazes de concentrar soluções proteicas reais.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é reduzir incrustações causadas por soluções contendo proteínas em membranas de ultrafiltração (UF) de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polietersulfona (PES), e aumentar a vida útil destas membranas, após modificação da superfície utilizando plasma frio e deposição de polímeros.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- tratar a superfície das membranas de UF utilizando diferentes rotas de modificação, pelo emprego combinado do tratamento com plasma frio, que tem como princípio a descarga de barreira dielétrica (DBD), e a deposição polimérica utilizando os polímeros, polietilenoimina (PEI) e polivinilpirrolidona (PVP);
- investigar a ocorrência de envelhecimento da superfície após o tratamento com plasma, a partir das características da superfície e do desempenho das membranas;
- conhecer as características morfológicas e químicas das membranas tratadas a partir de técnicas como FTIR, MEV, AFM, Potencial Zeta;
- investigar o desempenho das membranas tratadas no tratamento de solução com proteína modelo e de solução real (soro de queijo).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica referente aos temas que aqui serão tratados: processos de separação com membranas, estratégias usadas para diminuir a incrustação, modificação da superfície das membranas com foco no tratamento com plasma e deposição polimérica. A revisão será utilizada para fundamentar as técnicas usadas e a discussão dos resultados do trabalho.

### 2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

#### 2.1.1 Conceitos básicos

O estudo e o uso dos processos baseados em membranas (PSM) ocorrem desde o século IXX. Desde então, o seu uso se intensificou nas indústrias, tornando-se uma das principais técnicas não térmicas utilizadas para separar e/ou purificar soluções, sendo a purificação da água a sua principal aplicação (LI *et al.*, 2009; WARSINGER *et al.*, 2018). A intensificação de uso dos PSM ocorreu devido, principalmente, ao alto consumo de água decorrente do crescimento populacional e industrial.

Com o avanço e crescimento industrial em todo o mundo, houve também um prejuízo ao meio ambiente devido ao alto consumo de água e ao descarte de resíduos não tratados nos solos e rios. Com isso, viu-se a necessidade por buscar tecnologias mais limpas para a obtenção de água potável a partir de fontes alternativas, como o mar, por exemplo, e para o tratamento dos mais variados tipos de efluentes. A tecnologia de separação com membranas atende de forma eficiente as demandas industriais e ambientais, pois opera em condições brandas de pressão e temperatura, tem versatilidade de operação e o uso de solventes tóxicos para separação é desprezível, o que gera uma economia. A indústria e promove a preservação do meio ambiente (HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, 2006).

Os PSM são utilizados em diversos setores industriais desde a separação de gás (REZAKAZEMI; SADRZADEH; MATSUURA, 2018), indústria química e petrolífera (TAKHT RAVANCHI; KAGHAZCHI; KARGARI, 2009; WU *et al.*, 2017), farmacêutica

(ALLIKALT; RINKEN, 2017; FONSECA COUTO; LANGE; SANTOS AMARAL, 2018), médica (SCHULZE *et al.*, 2010) e alimentícia (CONIDI; DRIOLI; CASSANO, 2018). A aplicabilidade nas mais diversas áreas só é possível devido a sua versatilidade de operação, além de serem considerados processos brandos e econômicos, quando comparado aos processos tradicionais.

Estima-se que até 2023 o mercado global de filtração por membranas apresente uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de US\$ 2,4 a 9 % (MF), 3, 6 % (UF), 5,3 % (NF) e 8,7 % (OI) (BBC RESEARCH, 2019; GLOBAL OPPORTUNITY ANALYSIS AND INDUSTRY FORECA, 2019). Esses números mostram como os PSM tendem a crescer e a conseqüente importância de desenvolver pesquisas que possibilitem melhores resultados em processos de filtração.

Os PSM que usam a pressão como força motriz para separação de soluções podem ser classificados em: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) (FANE; WANG; HU, 2015; WANG *et al.*, 2012b; ZHU *et al.*, 2019). A escolha do processo a ser utilizado em uma determinada aplicação deve considerar as características da alimentação e do produto final que se deseja obter, uma vez que as técnicas diferenciam-se principalmente pelo tamanho dos poros das membranas e pela faixa de pressão aplicada como força motriz (Tabela 2.1) (MULDER, 2000).

Tabela 2: Características dos PSM que utilizam a diferença de pressão como força motriz.

Processo	Força Motriz ( $\Delta P$ )	Tamanho dos poros
<b>Microfiltração</b>	0,5 – 2 bar	0,1 – 1 $\mu\text{m}$
<b>Ultrafiltração</b>	1 – 10 bar	0,001 – 0,1 $\mu\text{m}$
<b>Nanofiltração</b>	5 – 25 bar	5 – 10 $\text{\AA}$
<b>Osmose Inversa</b>	15 – 80 bar	Membrana Densa

Fonte: adaptada de HABERT, BORGES, NOBREGA (2006)

Dentre as operações com membrana que fazem uso da pressão hidráulica, a ultrafiltração (UF) é usada para filtrar macromoléculas dissolvidas, como proteínas e polifenóis (CONIDI; DRIOLI; CASSANO, 2018; SILVA *et al.*, 2019), sendo a técnica

de maior importância para os setores de biotecnologia, alimentício e farmacêutico. Nesses setores, a UF é utilizada muitas vezes como tratamento primário nos processos para a retenção e a recuperação desses compostos (CONIDI *et al.*, 2017; GIACOBBO; BERNARDES; DE PINHO, 2017). Em processos utilizando soluções proteicas, a principal limitação está relacionada à formação de incrustação na superfície ou interior dos poros das membranas, o que afeta diretamente o fluxo de permeado da membrana (ZHAO *et al.*, 2019a; ZIN *et al.*, 2016).

### **2.1.2 Ultrafiltração**

Na UF, a seletividade do material ocorre por exclusão de tamanho de moléculas. São utilizadas membranas poliméricas ou cerâmicas com poros entre 0,001 a 0,1  $\mu\text{m}$  de diâmetro e pressão transmembrana aplicada varia entre 1 e 10 bar (YANG; MA; TANG, 2018; HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, 2006; MULDER, 2000). As membranas de UF são utilizadas para reter macromoléculas, sendo definidas com base na sua massa molar de corte (MMC). O conceito de MMC baseia-se no princípio de que o tamanho molecular aumenta com o aumento na massa molar, assim a MMC pode ser expressa em Dalton (Da), unidade de massa atômica utilizada para expressar massas molares (BAKER, 2004; COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, 2009). No caso das membranas, a massa molar de corte corresponde à massa molar da molécula cuja membrana apresenta pelo menos 90% de rejeição.

A UF é um processo de separação que permite fracionar, purificar e concentrar simultaneamente componentes como açúcares, polímeros, partículas coloidais e proteínas (BAKER, 2012). Assim, industrialmente a UF é utilizada no tratamento de águas residuais e na purificação e concentração de produtos das indústrias alimentícias e farmacêuticas (CONIDI; DRIOLI; CASSANO, 2018; MOGHIMIFAR *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2014).

Dada sua importância na área alimentícia, pesquisas são comumente desenvolvidas para estudar o desempenho do processo de ultrafiltração na concentração de proteínas. A maioria dos trabalhos faz uso da albumina de soro

bovino como modelo de proteína para tal avaliação (MUPPALLA *et al.*, 2013; SHEN; XIONG; WANG, 2016b; SILVA *et al.*, 2019; ZIN *et al.*, 2016).

### 2.1.3 Limitações dos processos de separação por membranas

O processo de incrustação resulta na diminuição no desempenho da membrana, isto porque ocorre a deposição de partículas suspensas ou dispersas na superfície externa da membrana, na abertura ou interior dos poros, o que conseqüentemente colabora para a deterioração da membrana (YALCINKAYA *et al.*, 2020). As principais vias para a incrustação da membrana são deposição de partículas sobre a superfície, adsorção do soluto e/ou coloides e formação da camada polarizada na superfície (KHAN; HANKINS; SHEN, 2016).

A incrustação na membrana não é apenas responsável pela redução do fluxo de permeado e da eficiência do processo; também há uma diminuição na vida útil da membrana e na produtividade e qualidade do permeado interferindo diretamente nos custos de operação, tornando o processo mais caro (MULDER, 1996; PARK *et al.*, 2018; SABLANI *et al.*, 2001).

## 2.2 ESTRATÉGIAS PARA MELHORAR O DESEMPENHO DAS MEMBRANAS

Em busca de amenizar os efeitos que a incrustação causa à membrana e ao processo, diversas pesquisas investigam estratégias para diminuir as interações que ocorrem entre a superfície da membrana e o soluto da solução, melhorando assim as condições hidrodinâmicas como melhora no escoamento do permeado, por exemplo (AFKHAM; RAISI; AROUJALIAN, 2016b; ASADIAN *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018b; ZHAO *et al.*, 2019b).

Os meios utilizados para diminuir as sequelas deixadas pelas incrustações na membrana fazem uso de técnicas físicas e químicas. No primeiro caso, a otimização dos parâmetros de operação é a abordagem mais utilizada. Para se projetar um sistema de separação com membranas deve-se levar em consideração aspectos como: a necessidade do pré-tratamento da solução, a configuração do módulo de filtração e as condições do sistema, tais como velocidade de escoamento, pressão, pH, temperatura e ciclos de limpeza; todos aplicados de modo a reduzir os efeitos da



incrustação (BAKER, 2012; HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006; MULDER, 2000; WANG; LIU; LI, 2011). No segundo caso, os métodos buscam minimizar interações do soluto com a superfície da membrana alterando as propriedades da membrana. Na maioria dos processos de filtração, alimentações com solutos de natureza hidrofóbica são tratadas antes de entrarem no sistema de membranas, pois quando essas espécies interagem com a superfície do polímero, na maioria com superfícies hidrofóbicas, ocorre interações das cargas superficiais que irão acarretar um maior incrustações (KOCHKODAN; HILAL, 2015; MILLER *et al.*, 2017; UPADHYAYA; QIAN; RANIL WICKRAMASINGHE, 2018a). Contudo, esse caráter hidrofóbico dos polímeros afere à membrana tal natureza, o que leva a uma predisposição à incrustação, visto que contaminantes hidrofóbicos, como óleos e proteínas, formam fortes interações hidrofóbico-hidrofóbicos com a superfície da membrana (MILLER; PAUL; FREEMAN, 2014; MUELLER; CEN; DAVIS, 1997). Portanto, as modificações que aferem à superfície da membrana características hidrofílicas delimitam a adsorção de incrustações a membrana, sem interferir nas características mecânicas do polímero base (HAN; DE WIT; CHUNG, 2015; TANG *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2017; XIANG; LIU; XUE, 2015; YANG *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2017).

### 2.3 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA MEMBRANA

Modificações na superfície das membranas (MSM) podem ser realizadas para que haja uma funcionalização da superfície, visando promover alterações em aspectos específicos da membrana que resultem na melhoria das propriedades existentes e, conseqüentemente, num melhor desempenho (PADAKI *et al.*, 2015; RYOU *et al.*, 2011). As MSM implicam em mudanças na estrutura física e/ou química da membrana de tal forma a proporcionar alterações na hidrofobicidade, mudanças de cargas ou na rugosidade da superfície, por exemplo, fabricando membranas de películas finas ou membranas que reduzirão a interação soluto/membrana. Como resultado, tem-se uma diminuição na adsorção desses componentes na superfície, o que gera melhoria no desempenho do fluxo permeado (ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017b; MILLER *et al.*, 2017; PRONER *et al.*, 2020).

Considerando o uso de membranas poliméricas, a dificuldade consiste na escolha de polímeros que aliem propriedades de superfícies que sejam atraentes para o processo de separação. Deste modo, o principal foco das pesquisas com MSM é o aumento da hidrofiliabilidade a partir da funcionalização da superfície, o que resulta em um melhor desempenho do processo de separação e a redução das incrustações e, conseqüentemente, aumento do fluxo de permeado (MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014a; PADAKI et al., 2015; SHI et al., 2016). As modificações na superfície não alteram a barreira natural da membrana, tornando-se assim um método de modificação atrativo para os PSM (NADY et al., 2011a; PADAKI et al., 2015; ZHOU et al., 2014).

O número de pesquisas relacionadas ao tema “Modificação de Superfície de Membranas Poliméricas” cresceu nos cinco últimos anos; são estudos realizados por diversos métodos e que buscam obter superfícies que apresentem maior seletividade e/ou permeabilidade. As pesquisas mostram que as modificações podem ser realizadas por revestimentos poliméricos (MARQUES *et al.*, 2020; PRONER *et al.*, 2020), misturas de polímeros (YIN *et al.*, 2021), funcionalização de polímeros (YIN *et al.*, 2021), tratamento com plasma (MARQUES *et al.*, 2021) e polimerização de enxerto (YIN *et al.*, 2021), e uso de radiação UV (AYYAVOO *et al.*, 2016; LONG *et al.*, 2018; PEDERSEN *et al.*, 2018).

O tratamento físico constantemente é usado na fase inicial do processo de modificação, como base no preparo da superfície da membrana para receber outras técnicas de modificação. Neste método a superfície pode ser exposta a tratamento com ultrassom ou plasma, por exemplo (AHMAD *et al.*, 2012; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014b). A modificação física ocorre devido ao desgaste causado na superfície da membrana exposta a radiação (irradiação de feixe de elétrons, radiação UV) ou a mudança na rugosidade e topografia causadas pelo tratamento com plasma.

O tratamento com plasma vem sendo utilizado como uma técnica de pré-tratamento para tratamentos químicos, enxertia e revestimento de copolímeros e monômeros, que pode mudar propriedades tais como biocompatibilidade, adesão e hidrofiliabilidade dos polímeros (AFKHAM; RAISI; AROUJALIAN, 2016; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014; SADEGHI et al., 2013a). Na literatura há uma divergência se o tratamento com plasma é uma técnica de modificação física, por haver degradação da superfície ou mudança na rugosidade (MOGHIMIFAR; RAISI;

AROUJALIAN, 2014), ou se é uma técnica química por promover quebra de ligações covalentes e assim haver mudanças químicas na superfície (AYYAVOO et al., 2016b; LONG et al., 2018; NADY et al., 2011b). O uso da irradiação do feixe de elétrons favorece a enxertia de monômeros, pois são criados sítios ativos na superfície da membrana que auxiliam na incorporação dessas moléculas (SCHULZE et al., 2010).

Na modificação química, o enxerto de novos polímeros ou copolímeros à superfície é uma técnica abrangentemente utilizada, sendo possibilitado introduzir de forma controlada grupos funcionais específicos. Esses novos grupos inseridos na superfície reagem com os grupos ali já existentes, formando novas ligações químicas (LIU et al., 2016a; PADAKI et al., 2015; YUAN et al., 2015; ZHU et al., 2015b).

Outro método químico utilizado para modificação da superfície é o revestimento com polímeros. Nesse método, os materiais poliméricos formam uma fina camada recobrando a superfície da membrana, fixando-se por adsorção física forte. Essa adesão pode ocorrer de algumas maneiras: por interações entre grupos funcionais na camada macromolecular e na superfície do polímero de base, ou por um entrelaçamento macroscópico do grupo funcional do polímero e a estrutura porosa da membrana (AYYAVOO et al., 2016a; X. HUANG, X. ZHIKANG, 2009). Diversos trabalhos apresentaram melhorias na propriedade anti-incrustante de membranas utilizando a técnica de revestimento, seja com nanopartículas ou com a incorporação de um polímero (HAN; DE WIT; CHUNG, 2015; TANG et al., 2015; WU et al., 2017; XIANG; LIU; XUE, 2015; YANG et al., 2017; ZHAO et al., 2017).

Os métodos de deposição por revestimento apresentam vantagens por serem economicamente viáveis e fáceis de escalar para nível industrial (NUNES *et al.*, 2020; YALCINKAYA *et al.*, 2020). As propriedades adquiridas pelas membranas após o revestimento podem atuar suprimindo as incrustações, aferindo propriedades anti-incrustação biológica e biocida, e ampliando a resistência química. Entretanto, é importante que a aplicação desse revestimento ocorra de forma a não resultar na diminuição do desempenho da membrana (MAVUKKANDY *et al.*, 2020).

Na Tabela 2.2 são apresentados trabalhos que usaram modificações a partir do revestimento de superfície para membranas poliméricas de ultrafiltração com o objetivo de melhorar sua resistência à incrustação.

Tabela 1: Modificações com revestimento superficial em membranas poliméricas para obtenção de propriedades anti-incrustantes.

Material da Membrana	Material de revestimento	Método do revestimento	Resultados	Referência
PES	PEI	Imersão	400 % no fluxo de permeação	(MARQUES <i>et al.</i> , 2020)
PES	DA e PVP	Imersão	Melhora na incrustação	(PRONER <i>et al.</i> , 2020)
PAN e PVDF	Quitossana	Imersão e Escoamento	Melhora da hidrofiliabilidade da superfície	BIN DARWISH <i>et al.</i> , (2019)
Polissulfona	Micelas de copolímero PDMA-b-PMMA-b-PDMA e revestimento em gel	Polimerização	Melhora da hidrofiliabilidade e aumento na rejeição de macromoléculas	MUPPALLA <i>et al.</i> , (2013)
PVDF	Copolímeros tribloco à base de poliácido-morfolina	Polimerização	28,1 vezes o aumento da permeabilidade a água	ZHAO <i>et al.</i> , (2019b)
Poliamida	Películas de óxido de grafeno	Enxerto	Fluxo de água alto	SHEN; XIONG; WANG, (2016a)

Na tabela 2 são apresentados trabalhos onde foram usados diversos métodos de revestimentos para modificar as membranas de UF, a principal melhoria mostrada pelos trabalhos é o aumento no fluxo de permeado nas diferentes membranas utilizadas, o que já demonstra que os tratamentos utilizados conseguiram aprimorar um das problemáticas dos PSM. O uso de polímeros que agregariam tais propriedades à superfície é o que leva ao sucesso da modificação. Assim, a MSM é bastante estudada para a melhoria ao desempenho do processo, sendo as técnicas que utilizam imersão, polimerização ou enxertia de polímeros as mais empregadas.

Entretanto, há algumas desvantagens nessas técnicas, como a lixiviação do polímero depositado na superfície, que pode afetar o comportamento da membrana (MAVUKKANDY *et al.*, 2016), ou ainda os polímeros utilizados na modificação podem interagir com a matriz polimérica da membrana, diminuindo a eficácia da modificação das propriedades de superfície. Estudos indicam que para ocorrer uma modificação efetiva da superfície é interessante que a modificação ocorra com uma membrana já

fabricada, pois será mais fácil e eficiente transmitir as propriedades que se deseja a toda a membrana, além de tornar o processo mais barato (LI *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2016).

A enxertia de polímeros ou copolímeros é uma técnica comumente utilizada no processo de modificação, em que ocorre a fixação do material adicionado à superfície da membrana por meio de ligações covalentes. Essas ligações são formadas a partir de métodos que induzem a geração de radicais, chamados pré-tratamentos, em que a superfície passa por tratamentos com plasma, ultravioleta (UV), feixe de íons, irradiação de raios  $\gamma$ , dentre outros (MOLNAR *et al.*, 2020; RAHIMPOUR *et al.*, 2008; SCHULZE *et al.*, 2013; SHIM *et al.*, 2001).

### **2.3.1 Tratamento com plasma**

O tratamento com plasma sobre a superfície de membranas poliméricas tem sido estudado há alguns anos como uma alternativa de modificação que possibilita melhorar a hidrofiliabilidade da superfície (ASADIAN *et al.*, 2018; KASSA *et al.*, 2020; MARQUES *et al.*, 2021). Essa técnica viabiliza a incorporação de novos grupos funcionais à superfície sem que haja alteração nas propriedades da matriz da membrana (KOCHKODAN; SHARMA, 2012).

O Plasma, conhecido como o quarto estado da matéria, é a forma de matéria mais comum encontrada no universo. Esse é quimicamente ativo, incluindo radicais (espécies metaestáveis), íons e radiação na faixa de infravermelho a UV, o que oferece amplas possibilidades para o processamento da superfície (BEDNAR; MATOVIĆ; STOJANOVIĆ, 2013; FELIX *et al.*, 2018). Quando gases ionizáveis ( $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, ar ambiente ou gás contendo amônia) são expostos a campos magnéticos com uma alta tensão é formado o plasma. As espécies geradas (moléculas, íons e radicais) atacam a superfície do material e criam novos sítios que funcionalizam a superfície com os grupos funcionais formados, como: carboxila, hidroxila e amina (GANCARZ; POZÂ; BRYJAK, 1999; JOTHI; NAGESWARAN, 2019; KOCHKODAN; SHARMA, 2012; WAVHAL; FISHER, 2002, 2005). Por apresentar condições de operação que podem ser ajustáveis ao processo ou material onde o tratamento está sendo realizado, o tratamento com plasma mostrou-se vantajoso em relação aos métodos clássicos de

revestimento e enxerto. Adicionalmente, o tratamento com plasma pode apresentar resultados satisfatórios com condições de operação mais brandas, com tempo de reação rápido, processos sem resíduos e alta versatilidade (AWAJA et al., 2018; KOMOTO et al., 2018). Durante a aplicação do plasma à superfície de uma membrana polimérica, ocorrem dois fenômenos que concorrem entre si: o suporte superficial do polímero é destruído e uma nova camada é depositada à superfície da membrana. O tipo do gás ionizado e os parâmetros do processo utilizados determinarão o equilíbrio entre esses fenômenos. Em membranas e filmes finos, o tratamento com plasma é usualmente realizado de três formas: (a) deposição de vapores polimerizáveis, (b) cadeias de polímeros enxertadas em superfícies tratadas por plasma e (c) tratamento com gases (orgânicos e inorgânicos) (KOCHKODAN; SHARMA, 2012; KRAVETS; GILMAN; DINESCU, 2015).

Os tratamentos que fazem uso da deposição de vapores polimerizáveis por plasma podem ser divididos em duas categorias: deposição física de vapor que envolve plasma (DFV) e a deposição química de vapor ativada por plasma (DQVP). A DFV é mais utilizada em processos que envolvem metais, já a DQVP vem sendo utilizada como alternativa em sínteses de filmes finos, a exemplo de polímeros convencionais, quando é necessário o uso de temperaturas inferiores às aquelas utilizadas em processos convencionais, sem que haja comprometimento da qualidade do filme (DOBRZAŃSKI; GOŁOMBK; LUKASZKOWICZ, 2015; GRILL *et al.*, 2017; HO; RAJGOPAL; MEHREGANY, 2016).

Os enxertos realizados em superfícies que são induzidas por plasma são iniciados a partir dos radicais livres gerados durante o tratamento com plasma, fazendo com que o uso de iniciadores químicos no processo seja descartado nesse caso. O tratamento com plasma funciona como um método auxiliar na funcionalização da superfície para que haja uma polimerização controlada iniciada a partir dos radicais livres na superfície do polímero (TEARE *et al.*, 2005). É importante ressaltar que esse tipo de enxertia pode ser limitado a precursores específicos, visto que radicais livres podem reagir facilmente com outras espécies presentes no meio. O uso do tratamento com plasma para enxertia direta na superfície a ser tratada possibilita o uso de poucos produtos químicos, além de permitir que a modificação da superfície ocorra localmente. Porém, a desvantagem apresentada pela técnica é a necessidade da

utilização de alto vácuo, tornando o processo caro e de difícil escalonamento (AL-JUMAILI *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2021).

Plasmas de gases inertes podem ser utilizados no tratamento de membranas para promover a reticulação da camada superficial do polímero e melhorar a estabilidade das membranas modificadas através da ciclização das macromoléculas, reduzindo os processos de envelhecimento (KRAVETS; GILMAN; DINESCU, 2015; MEYYAPPAN, 2011). Plasma de gases ionizáveis (ar, oxigênio, nitrogênio, amônia e dióxido de carbono) conferem à superfície melhora nas propriedades hidrofílicas, principalmente, uma vez que, quando os gases são ionizados e estão em contato com a superfície ocorre uma incorporação de grupos funcionais nessa que irá auxiliar na melhora de tais propriedades (ASADIAN *et al.*, 2018; AWAJA *et al.*, 2018; MARQUES *et al.*, 2021).

### **2.3.2 Tratamento de superfícies poliméricas com plasma frio**

A tecnologia de plasma não térmico ganhou uma ampla aceitação para modificar superfície de materiais poliméricos, principalmente por modificar uma fina camada da superfície, possibilitando que haja uma melhora nas propriedades de adesão, capacidade de transporte e seletividade da membrana (AL-JUMAILI; BAZAKA; JACOB, 2017; ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017b; SADEGHI *et al.*, 2013).

Além disso, o tratamento fornece propriedades físico-químicas diferentes à superfície. A versatilidade da técnica do plasma não térmico é o que permite sua aplicação em materiais onde o gás ionizado excita as espécies reacionais (elétrons, radicais, íons e moléculas), que ao colidirem com uma superfície polimérica sólida ocasionam uma transferência de energia e de partículas de plasma por meio de colisões elásticas e inelásticas, que potencialmente induzem alterações químicas e/ou físicas significativas nessa superfície (AFKHAM; AROUJALIAN; RAISI, 2016; AL-JUMAILI *et al.*, 2019; REIS *et al.*, 2017).

Segundo Jothi e Nageswaran (2019), o uso de plasma a frio é preferível para fins de modificações de superfície, e é mais fácil para operações com polímeros, pois a superfície não é exposta a altos fluxos de calor o preserva as propriedades

mecânicas e térmicas do material, por exemplo. Os tipos de plasma frio à pressão atmosférica mais utilizados, seja para tratar superfícies poliméricas ou biomateriais poliméricos, são o de descarga incandescente (GD) e de barreira dielétrica (DBD) (CHIM *et al.*, 2003; TALVISTE *et al.*, 2019). A DBD quando dois elétrodos com uma diferença potencial entre si são inseridos pelo menos um dielétrico, ocorrendo um acúmulo de cargas elétricas na superfície do dielétrico. No momento em que se acumulam cargas suficientes para romper a rigidez dielétrica do gás, ocorre naquele ponto uma microdescarga, que é uma espécie de plasma (BILEK *et al.*, 2020). O uso de plasmas DBDs tem destaque sobre os demais uma vez que, esse processo é conhecido por dar origem a diversas espécies reativas através das descargas de alta tensão como é o caso de moléculas oxidantes, radicais e elétrons energéticos por meio de configurações simples e facilmente escalonáveis (BILEK *et al.*, 2020). O plasma de descargas dielétricas é capaz de produzir espécies que atuam rompendo ligações químicas orgânicas. Por sua flexibilidade de configuração, escalabilidade e ser possível utilizar sem uso de temperatura faz do DBD um processo atrativo para tratar superfícies que são aplicadas em processos aquosos (MOUELE *et al.*, 2021; REN *et al.*, 2022).

A funcionalização da superfície, a partir da criação de grupos funcionais, pode ocorrer de forma direta ou indireta. O tratamento direto é realizado com uso de gases reativos ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) (HE *et al.*, 2009; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014b; SAXENA *et al.*, 2009) que funcionalizam após interação com a superfície. Gases inertes ( $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ) podem promover reticulação por espécies ativadas, o que na maioria dos casos melhora a propriedade adesiva dos polímeros (KULL; STEEN; FISHER, 2005; KUMAR; MANDAL; GURIA, 2016; MACÊDO *et al.*, 2012; SADEGHI *et al.*, 2013). O enxerto de polímeros induzido por plasma é que se chama de tratamento indireto (KOCHKODAN; SHARMA, 2012; LIU *et al.*, 2016; WAVHAL; FISHER, 2002). Durante a aplicação do plasma, três efeitos ocorrem simultaneamente, alterando a superfície polimérica (COLTRO *et al.*, 2001):

- a ablação, que é a quebra de ligações covalentes das cadeias poliméricas devido à abundância de partículas energéticas do plasma sobre a superfície do polímero, gerando compostos de menor peso molecular;



- a reticulação, um processo similar ao que ocorre na presença de gases inertes que, na ausência de sequestradores de radicais livres, pode culminar na formação de ligações com radicais livres de outras cadeias poliméricas;
- a ativação, que envolve a substituição de grupos funcionais na superfície do polímero por átomos ou grupos químicos oriundos do plasma com formação de radicais livres e geração de espécies estáveis.

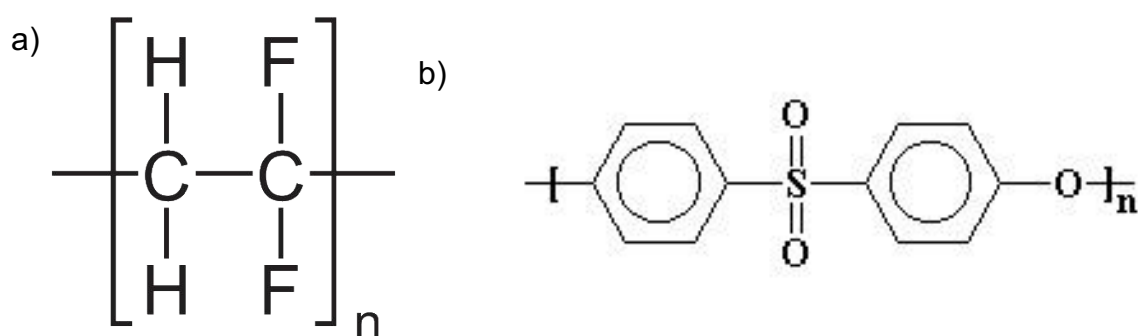
A capacidade dos plasmas de alterar as propriedades físicas e químicas da superfície sem afetar as propriedades do material base é vantajosa em vários casos.

A aplicação de plasma em membranas poliméricas provoca, além de mudanças químicas na superfície, mudanças físicas. As mudanças frequentemente relatadas na literatura são relacionadas ao tamanho de poros (SANDOVAL-OLVERA *et al.*, 2019), na molhabilidade e hidrofiliabilidade da superfície (MOGHIMIFAR *et al.*, 2015), na rugosidade (ADIB; RAISI, 2020), na capacidade de adesão ou biocompatibilidade (SHEN *et al.*, 2018), e na capacidade seletiva (PEDRAM; MORTAHEB; AREFI-KHONSARI, 2018b), o que auxilia na propriedade anti-incrustante da membrana (KASSA *et al.*, 2020).

Trabalhos que utilizam o tratamento com plasma como técnica para diminuição de incrustações relatam que há melhora significativa na propriedade anti-incrustante quando comparadas a membranas não tratadas. Isto porque, o tratamento com plasma gera espécies ativas que atuam ativando as camadas moleculares superiores na superfície, o que por sua vez melhora a molhabilidade, adesão e biocompatibilidade sem afetar a maior parte do polímero (BILEK *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2016). O que se destaca no tratamento com plasma é que a partir de um único material, seja alterando o gás ou parâmetros, podem ser obtidas superfícies com vários caracteres. Tratamentos realizados com plasma de CO<sub>2</sub> observaram que foram introduzidos grupamentos polares que contém oxigênio na superfície, e relatam mudanças relacionadas ao diâmetro dos poros ou porosidade das membranas, hidrofiliabilidade, e ângulo de contato, de tal forma que as membranas apresentaram melhora na resistência a incrustações e maior recuperação de fluxo inicial quando comparadas às não tratadas (GANCARZ; POZÂ; BRYJAK, 1999; HE *et al.*, 2009a, 2009b; YAN *et al.*, 2008). O plasma gerado a partir de ar ambiente é eficiente nas

mudanças na hidrofília da superfície, isso se dar pelo fato que a natureza química do gás tem influencia direta nas reações que ocorre na superfície. Essas mudanças na hidrofília ocorre pelos ataques à superfície e pela implantação de grupos polares na superfície, esses contendo oxigênio e nitrogênio, que são os principais componentes do ar. Quando o ar ambiente é ionizado são geradas espécies reativas do oxigênio (ozônio e radicais de hidróxidos) e do nitrogênio (óxidos de nitrogênio) (ZABIDI *et al.*, 2021), essas quando em contato com a superfície polimérica interagem com essa formando novas ligações que age diretamente nas propriedades de hidrofília e molhabilidade, como é o caso dos polímeros de PVDF e PES. A figura 1 mostra a estrutura química dos polímeros PVDF e PES, ao observa-las fica clara as interações que as espécies reacionais terão com a superfície, onde poderão ser formadas ligações hidroxilas e óxidos de nitrogênio que favorecerão as mudanças na hidrofília da superfície. Superfícies tratadas com plasma de ar ambiente podem obter caráter anfótero, que vai ter dependência com o grau de ionização dos grupos amino e carboxílico em valores diferentes de pH (LAZEA *et al.*, 2005; YU *et al.*, 2008a). Em tratamentos de membranas com plasma de O<sub>2</sub>, o efeito de ablação proporciona a formação de ligações C=O, C-O e O-C=O associadas à dissociação das ligações C – C e C – H, o que consequentemente aumenta a hidrofílicidade da superfície (JALEH *et al.*, 2010). Para observar a força de adesão de ligação para as membranas tratadas e não tratadas, a literatura relata um aumento proporcional da força de adesão com o aumento do tempo de tratamento e da energia utilizada (VISHNUVARTHANAN; RAJESWARI, 2015).

**Figura 1** : Estrutura molecular dos polímeros: (a) Fluoreto de polivinilideno (PVDF) e (b) Poliétersulfona (PES)



Fonte: o autor (2022)

Os tratamentos com plasma permitem mudanças na característica hidrofílica das superfícies poliméricas, o que permite que esse tratamento aliado a novas técnicas melhore o desempenho de membranas de ultrafiltração (AFKHAM; AROUJALIAN; RAISI, 2016; KOCHKODAN; SHARMA, 2012; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014b; PEDRAM; MORTAHEB; AREFI-KHONSARI, 2018a; SADEGHI *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2013a).

#### 2.3.2.1 Envelhecimento da superfície tratada com plasma

Superfícies poliméricas tratadas com plasma podem apresentar efeitos de envelhecimento ou reversibilidade, ou seja, as características da superfície sofrem uma alteração ao longo do tempo de armazenamento (AL-JUMAILI *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2016; GRANDE *et al.*, 2020). Basicamente, o que acontece é que as modificações causadas pelo tratamento com plasma não ocorrem apenas durante a exposição ou nos momentos imediatamente após o tratamento, mas também após longos tempos após o tratamento, uma vez que os sítios ativos na superfície continuam reagindo (DARVISH *et al.*, 2020; HEGEMANN; BRUNNER; OEHR, 2003).

O fenômeno do envelhecimento está relacionado às modificações físicas e químicas que continuam no polímero, incluindo a adesão ou oxidação pós-plasma, que ocorre a partir da interação entre o ar ambiente e os radicais ativos que permanecem na superfície, e os movimentos das cadeias poliméricas. translação e rotação) (HEGEMANN; BRUNNER; OEHR, 2003; MORTAZAVI; NOSONOVSKY, 2012; VANDENBOSSCHE; HEGEMANN, 2018). Após o tratamento com plasma, pode ocorrer movimento conformacional em direção à estrutura, de modo que moléculas de baixo peso molecular podem se difundir, direcionando-as para a superfície; há uma orientação para o equilíbrio termodinâmico em que grupos funcionais podem ser difundidos para atingir um estado energeticamente favorável (PODSIADŁY, 2019).

Kolská (2012) notaram que as modificações promovidas pelo tratamento com plasma podem ser reversíveis, promoveram um tratamento da superfície de politetrafluoretileno (PTFE) com argônio em um tempo de exposição de 400 s e mostraram que houve uma mudança na rugosidade média em relação à membrana pura, que aumentou na membrana analisada logo após o tratamento e diminuiu 24h

após o tratamento. Os autores atribuíram as alterações observadas a rearranjos dos segmentos moleculares (KOLSKÁ *et al.*, 2012).

Embora alguns estudos da literatura indiquem o envelhecimento do tratamento com plasma nas membranas poliméricas, faltam informações sobre o efeito do envelhecimento nas propriedades e desempenho das membranas (AKBAR, 2016; GRANDE *et al.*, 2020; KOLSKÁ *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2013b).

### 2.3.2 DEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS

A deposição de polímeros na superfície de membranas vem desempenhando um papel importante na MSM, uma vez que pode aferir melhorias nas características físicas e químicas na superfície da membrana, incluindo resistência química, mecânica e térmica, propriedades anti-incrustante e antibiofilme (MARQUES *et al.*, 2020; MAVUKKANDY *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2012a).

Diversas são as técnicas de deposição dos polímeros na superfície de membranas. O princípio da deposição de materiais poliméricos na superfície é o mesmo, basicamente, a superfície da membrana é recoberta pela solução polimérica onde ocorrerá uma adsorção física entre solução e superfície. A adsorção física ocorre através de adesão onde a energia de ligação das espécies formadas interage com os grupos funcionais na camada macromolecular e na superfície da membrana, ou por combinação do material funcional e o polímero de base em uma interface ou um entrelaçamento macroscópico do grupo funcional e estrutura porosa da membrana (AYYAVOO *et al.*, 2016; X. HUANG, X. ZHIKANG, 2009) .

No geral, os trabalhos buscam melhorias na propriedade anti-incrustante das membranas através dos revestimentos, pois o uso de polímeros hidrofóbicos na fabricação das membranas é recorrente, devido ao preço acessível, por apresentarem boas propriedades mecânicas e serem quimicamente estáveis (ZIN *et al.*, 2019).

Os polímeros hidrofílicos são introduzidos na superfície da membrana através do revestimento/deposição de uma forma mais simples que outras técnicas, como por exemplo a enxertia. Na enxertia, os polímeros hidrofílicos têm grupos reativos que necessitarão que a superfície da membrana tenha grupos funcionais onde possam ocorrer ligações químicas e estes serem enxertados na superfície. Podem ser usadas nanopartículas hidrofílicas em revestimentos além dos polímeros hidrofílicos para

melhorar as propriedades de hidrofília, destacando-se o uso de nanopartículas de óxidos (ARAIN *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2009; NA *et al.*, 2019; PATIL *et al.*, 2007; RAHIMPOUR *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2019a).

Diversas são as técnicas de revestimento/deposição de polímeros nas membranas. A escolha da técnica de deposição dependerá do substrato e dos requisitos do processo, pois, dependendo do que se deseja, algumas técnicas não são indicadas; por exemplo, deposição por evaporação térmica faz uso de altas temperaturas durante o processo, o que não é adequado para muitos materiais poliméricos. Antes da escolha do tipo de deposição que será feita, é importante levar em consideração alguns critérios: limitações do substrato (como estabilidade térmica e química), taxas de deposição desejadas, potencial para aumento de escala, custo e segurança (PETER M. MARTIN, 2010). No caso de serem usados diferentes técnicas para depositar o mesmo polímero no mesmo material de origem, é imprescindível escolher o método mais adequado, visto que, a técnica de deposição influencia na estrutura de revestimento final e nas propriedades do revestimento (MAVUKKANDY *et al.*, 2020).

### **2.3.3 Combinação de Métodos de Modificação de Membranas**

A busca por métodos para melhorar as propriedades de superfície de materiais poliméricos, incluindo membranas, está em ascensão há alguns anos e a combinação de técnicas é uma alternativa interessante para a MSM. A Tabela 3 apresenta estudos dos últimos cinco anos, nos quais a modificação das membranas foi realizada pela combinação de duas ou mais técnicas.

Tabela 2: Estudos que apresentam a combinação de métodos, tratamento plasmático e revestimentos hidrofílicos, para modificação de membranas poliméricas.

Membrana	Plasma	Revestimento	Resultados	Referência
<b>PES (UF)</b>	Corona P= 180-450 W t= 2-6 min	Enxerto por Imersão em HB-PEG 10 g/L 80 °C por 12 h	Melhora das propriedades anti-incrustantes com aumento do fluxo de permeado em mais de 30%	Adib e Raisi (2020)
<b>PVDF (UF)</b>	Plasma de Radiofrequência Gás: Argônio Fluxo: 0,30 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> p e T atm P=10,2 W t= 15 min	PSS 20,8 g/L	Aumento da rugosidade e diminuição do tamanho dos poros (60% menor)	Sandoval-Olvera (2019)
<b>PTFE (UF)</b>	Corona Gás: N <sub>2</sub> f= 10 KHz t= 120 s P= 60 W	Enxerto in situ de PAA: PEG (6,5:1) t= 5 min vácuo 75 °C por 4 h	Melhora da molhabilidade (AC diminuiu 80 graus), Vida útil 6x maior, Fluxo inicial foi recuperado após limpeza	Chi (2019)
<b>Poliiolefina</b>	Plasma UVO Gás: ozônio t= 30 min	Enxerto de Nanopartículas de SiO <sub>2</sub>	Melhora na resistência à adesão (>2,5N/cm), na estabilidade térmica e no desempenho eletroquímico de um separador de poliolefina	Na (2019)
<b>PVDF</b>	Plasma Gás: Ar f= 40 kHz t= 60s P= 30 W	Síntese de Porphirina (1 mg) inserida na membrana por uma seringa por 10 min. Imersão Solução de acrilamida 10% t= 1 h T= 60 °C	A membrana de PVDF foi convertida com sucesso em uma membrana biomimética que possui a propriedade de ligar o NO à sua superfície, graças a um revestimento com porfirina de ferro	Pode (2017)

<b>PBI (polibenzimidazol)</b>	Plasma Gás: O <sub>2</sub> p 3 mTorr P= 200 W t= 10, 20, 30 e 60 min	Revestimento: galvanização elétrica Deposição do Pd em duas etapas	Aumento da hidrofobicidade, Melhora da Seletividade a H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , Impermeável a CO	Kim (2017)
<b>Membrana composta de filme fino / OR</b>	DBD O <sub>2</sub> e Ar velocidade carro: 5 m . min <sup>-1</sup> ; p=2-4Pa; T= 900-1100V; f= 50Hz; t=10 - 20 s	Revestimento químico úmido Monômero: compostos organobrometos (brometo de alil e bromopropano)	Supressão da adesão de <i>Pseudomonas            fluorescense</i> , aumento do fluxo de permeado, estabilidade dos revestimentos.	Hirsch (2018)
<b>PES (NF)</b>	Plasma Jato Gás: He e O <sub>2</sub> V= 30 L . min <sup>-1</sup> e 0,2 L . min <sup>-1</sup> t= 10 s Velocid. Varredura= 1 mm.s <sup>-1</sup> p atm F= 27,12 Mhz P=120 W	Monômeros: Metacrilato de etila, hexila e estearila Iniciador: bromoisobutiril Tempo= 15 min	Aumento de enxerto na membrana de até 270% e aumento da hidrofiliçidade da superfície.	Keating (2018)

Analisando os trabalhos mencionados na Tabela 3, é possível observar o uso do tratamento com plasma em conjunto com técnicas de deposição/revestimentos em superfície para melhorar propriedades das membranas. Os objetivos dos trabalhos variam em melhorar alguma propriedade específica no processo (permeabilidade, capacidade anti-incrustante, bioadesivas, dentre outras) ou desenvolver técnicas para que o processo de modificação seja simplificado. Por mais que os objetivos estejam centrados em aprimorar o processo, os meios utilizados para essas melhorias variam com os parâmetros de operação do plasma e o tipo da deposição/revestimento utilizado.

Analisando as pesquisas de Adib e Raisi (2020) e Chi *et al.* (2019), observa-se que os objetivos são semelhantes, melhorar as propriedades anti-incrustantes em membranas de UF. Porém, para que esse objetivo fosse alcançado, os trabalhos fizeram uso de parâmetros diferentes. As similaridades nas pesquisas são o tipo de plasma utilizado (corona) e o método de deposição foi enxertia, porém as variáveis do processo são totalmente diferentes. Enquanto Chi *et al.* (2019) utilizaram alta frequência no tratamento com plasma e enxerto em curto tempo (4h), Adib e Raisi (2020) fizeram uso de potências elevadas no tratamento com plasma (180-450 W) e tempo de enxertia maior (12h). As duas pesquisas obtiveram os resultados desejados, mesmo utilizando variáveis diferentes no processo, o que mostra como a escolha das variáveis interfere no processo.

## 2.4 CONSIDERAÇÕES DO ESTADO DA ARTE

Diante do reportado, pode-se observar que é necessário a continuidade de investigações que busquem promover estratégias para minimizar as incrustações causadas nas membranas. Na literatura existem diversos estudos que investigam métodos químicos e/ou físicos para promover modificação na superfície da membrana. Nesses estudos são utilizados tratamentos simples e diretos (deposição por imersão, por exemplo) como métodos de revestimentos que fazem uso de agente químicos para inicialização de polimerização, radiação UV, plasma, dentre outros. Comumente, pode-se observar o uso de apenas um método de modificação da superfície da membrana e poucos trabalhos utilizam duas formas de modificação combinadas. Nos trabalhos que utilizam dois métodos de modificação de superfície,



como os que fazem uso do tratamento com plasma e deposição/revestimento polimérico, há ainda uma grande lacuna a ser estudada, uma vez que os parâmetros de processos (gás, frequência, tempo, potência, temperatura, pressão, concentração, etc) são diversos. Ainda, observa-se que muitos trabalhos da literatura fazem uso de parâmetros de operação severos (tempo de operação longos, temperatura, frequência alta, e reagentes químicos tóxicos) que podem atacar de forma agressiva a superfície da membrana, tornar o custo operacional mais elevado e causar danos ao meio ambiente com produtos indesejáveis.

Após avaliar os trabalhos reportados fica evidente que o uso de duas técnicas, como tratamento com plasma e deposição polimérica, apresenta potencial para modificar a superfície de membranas de UF e assim atingir o objetivo do presente trabalho. Assim, neste trabalho, propôs-se a utilização de plasma DBD de operação simples, através do qual o gás mais abundante na natureza, ar ambiente, fosse ionizado e formasse plasma a temperatura e pressão ambiente, visando um processo de baixo custo. O revestimento foi realizado utilizando o próprio plasma como agente iniciador, sem a necessidade de gerar custos adicionais ao processo com produtos químicos.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

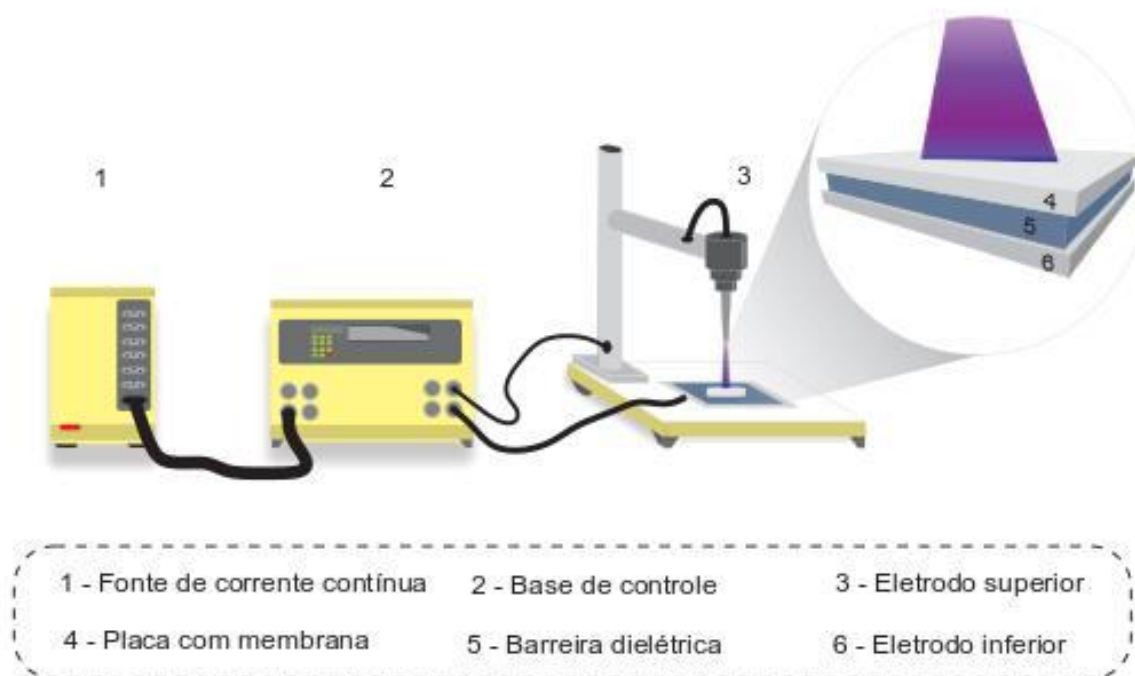
#### 3.1 MATERIAL

Membranas comerciais de ultrafiltração de fluoreto de polivinilideno (PVDF), com característica hidrofílica e massa molar de corte (MWCO, *Molecular Weight Cut Off*) de 50 kDa foram adquiridas da Synder Filtration (EUA). Polivinilpirrolidona (PVP, 40 kDa) e polietilenoimina (PEI, 800 Da) adquiridas na Sigma-Aldrich (Brasil) foram utilizadas para modificação de superfície. Água ultrapura, albumina de soro bovino (ASB) (Sigma-Aldrich, Brasil) e soro de queijo bovino foram utilizadas para avaliar o desempenho da membrana em termos de permeância hidráulica e rejeição, respectivamente. Etanol (PA, NEON, BR) e hexano (PA, NEON, BR) foram utilizados para o condicionamento e secagem das membranas. Leite pausteurizado (Holandeza, SC), enzima quimosina (1:3000/75 IMCU – HA-LA) para a produção do soro de queijo bovino.

#### 3.2 EQUIPAMENTO DE PLASMA

Para o tratamento com plasma da superfície das membranas, foi utilizado um equipamento baseado no método de descarga por barreira dielétrica (DBD) (Figura 2). Uma placa de alumínio (100 cm<sup>2</sup>) foi usada como material condutor e uma placa de cerâmica (100 cm<sup>2</sup>) como barreira dielétrica. Dois eletrodos de aço inoxidável são usados para promover a descarga. Um inversor meia-ponte auto-oscilante com saída acoplada a um estágio de ganho foi usado como fonte de corrente contínua. O estágio de ganho consiste em um transformador Flyback TV CRT, isolado com óleo mineral. A tensão do equipamento é de 20 kV com baixa corrente (10-100 mA). A frequência de operação e a potência de saída foram fixadas em 30 kHz e 25 W, respectivamente.

**Figura 2:** Representação esquemática do reator DBD de plasma.



Fonte: o autor (2022)

### 3.3. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA MEMBRANA COM TRATAMENTO COM PLASMA

As membranas foram cortadas em círculos de 8,5 cm de diâmetro e imersas em água destilada por 24 horas. Em seguida, as amostras foram secas pelo método de substituição de solvente, imersas em etanol e hexano por 30 minutos, respectivamente, antes de deixar secar em condições ambientais (~25 °C e 60% de umidade). As amostras foram fixadas com fita dupla-face em placa de Petri de poliestireno e colocadas na placa de cerâmica do equipamento de plasma. Movimentos contínuos, na posição vertical, direção da direita para a esquerda e regulares da placa foram aplicados para garantir um tratamento uniforme da superfície da membrana. A distância entre o eletrodo e a superfície da membrana foi de 5 mm. O tratamento com plasma foi realizado por 1 min usando ar ambiente como gás de tratamento.

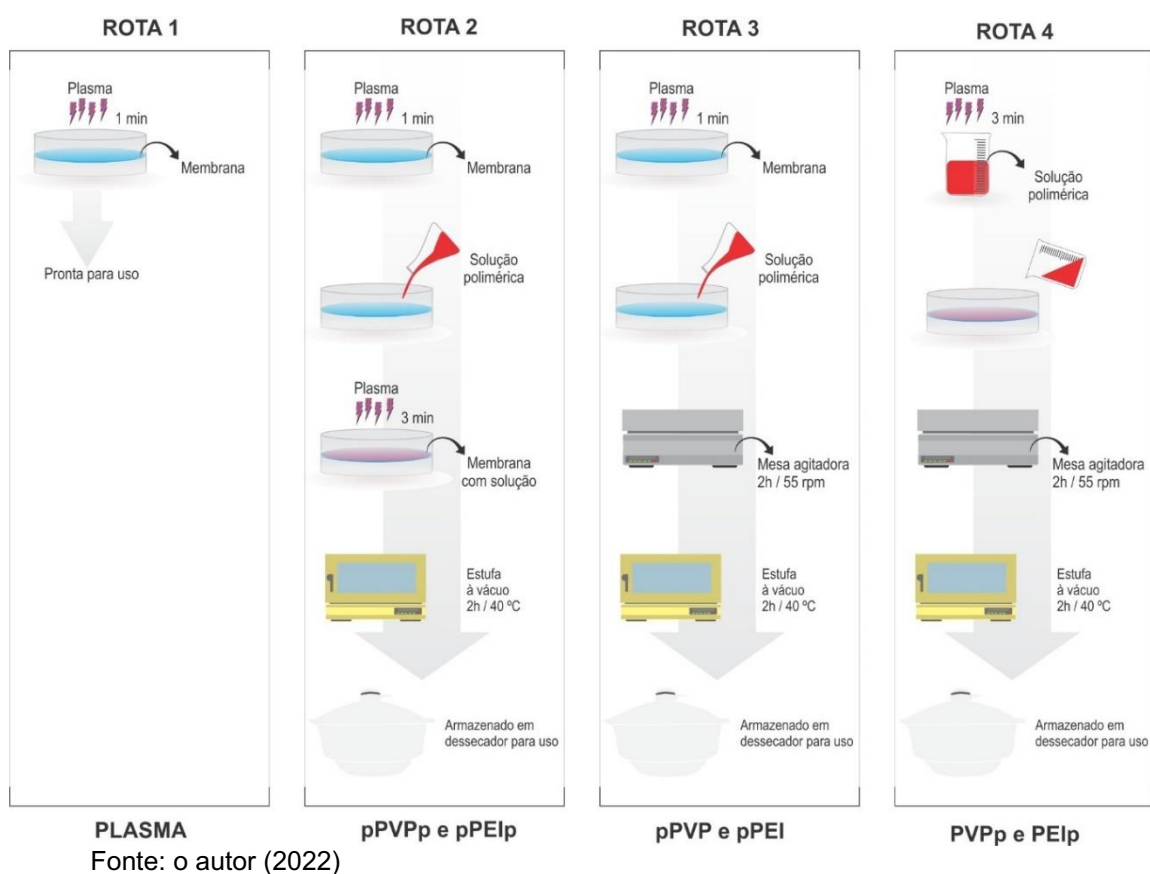
As membranas foram nomeadas da seguinte forma: membranas não tratadas (UT) e tratadas com plasma - imediatamente após o tratamento (d0), um dia após o

tratamento (d1) e sete dias após o tratamento (d7). Após o tratamento com plasma, as membranas d1 e d7 foram mantidas em dessecador a vácuo à temperatura ambiente.

### 3.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA MEMBRANA COM DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA

Quatro rotas de modificação foram avaliadas neste trabalho, conforme apresentado na Figura 3.

**Figura 3:** Representação esquemática das rotas utilizadas para modificação da superfície da membrana.



Na primeira rota, a membrana foi exposta ao tratamento com plasma de ar ambiente por 1 min e posteriormente utilizada nos testes. Na segunda rota, a membrana é exposta ao tratamento com plasma por 1 min, e a seguir a solução

polimérica é colocada sob a membrana, ocorrendo então uma nova exposição ao plasma por 3 min. Na rota três, ocorre a exposição da membrana ao plasma por 1 min, a imersão da membrana na solução, permanecendo sob agitação em mesa agitadora de modo circular (55 rpm) por 2 h. A solução de polímero é exposta ao plasma na quarta rota e, a seguir, colocada na membrana. A membrana é deixada sob agitação por duas horas. Nas rotas 2, 3 e 4, todas as membranas são secas em estufa a vácuo (45°C e 300 mbar) e armazenadas em dessecador. Soluções poliméricas aquosas (PVP e PEI) foram preparadas na concentração de 4 mg mL<sup>-1</sup> para modificação da superfície. A metodologia das rotas 2, 3 e 4 foram desenvolvidas pela autora.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

O ângulo de contato com a água foi medido em goniômetro (250-F1, Ramé-Hart Instrument Co., EUA) pelo método da gota séssil com água Milli-Q, em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). A química da superfície foi avaliada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com acessório de refletância total atenuada (ATR-FTIR, 660 Cary, Agilent Technologies, EUA). Os filmes foram colocados em cristal ZnSe e 28 varreduras foram feitas para cada amostra na faixa de comprimento de onda de 4000-500 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. O potencial zeta da superfície foi medido com um analisador eletrocinético em microescala (SurPASS, Anton Paar GmbH, AT) a 300 mbar e temperatura ambiente, com distância de 100 µm entre as superfícies. O potencial zeta da solução de BSA e do soro de queijo bovino foram determinados por espalhamento dinâmico de luz (DLS) (Zetasizer Nano-S, Malvern Instruments, UK) à temperatura ambiente e na faixa de pH 3-12. A topografia da superfície da membrana foi analisada por microscopia de força atômica (AFM, Easyscan2 Flex, Nanosurf, CH), digitalizando 512 linhas na velocidade de 1 linha s<sup>-1</sup>. Microscópio eletrônico de varredura (SEM, JEOL JSM-6390LV, JP) foi usado para investigar a morfologia da superfície da membrana. As amostras das membranas foram metalizadas com ouro antes da análise. As análises foram realizadas a 5 e 10 kV com aumento de 2.000x para as membranas tratadas com plasma (d0, d1 e d7). Em outra parte do estudo, a morfologia da superfície das membranas tratadas com plasma e deposição polimérica foi observada por um microscópio eletrônico de varredura (SEM Tescan Vega 3, CZE). As análises foram

realizadas a 15 kV com aumento de 10.000x. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS - Oxford Instruments, GBR) a 10 kV e 5.000x foi usada para analisar os elementos químicos da superfície. O tamanho dos poros foi calculado pelo software ImageJ.

### 3.6 PREPARAÇÃO DE SORO DE QUEIJO BOVINO

O soro de leite bovino foi preparado seguindo a metodologia descrita por VERRUCK *et al.*, (2015). O leite utilizado para a obtenção do soro foi um leite pasteurizado da marca Holandesa (Biguaçu-SC, Brasil) obtido no mercado local (Florianópolis, Brasil). Foram utilizados 10 litros de leite pasteurizado e obtidos cerca de 6 litros de soro de queijo bovino.

### 3.7 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO SORO

A umidade total e o teor de cinzas foram determinados utilizando a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). A proteína foi estimada medindo o conteúdo de nitrogênio (N) sérico usando o método Kjeldahl. Os procedimentos analíticos seguiram os métodos padrão apropriados (IAL, 2005). As análises de lactose foram obtidas pelo método do ácido dinitrosalicílico (DNS), segundo Miller (1959). As medidas dos valores de pH foram obtidas em um medidor de pH (PG2000, GEHAKA, BR) e as medidas de condutividade elétrica em um medidor de condutividade digital de bancada (CG2000, GEHAKA, BR). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.8 DESEMPENHO DA MEMBRANA

A permeabilidade hidráulica e a rejeição de BSA foram realizadas para analisar o desempenho das membranas em uma célula de filtração “*dead-end*” com uma área de filtração efetiva de 9,62 cm<sup>2</sup>. As membranas foram condicionadas em etanol e água por 2 e 12 horas, respectivamente, para umedecimento dos poros, antes da permeação. No início, as membranas foram compactadas a uma pressão de 4 bar até um fluxo constante de permeado. A pressão foi então diminuída de 4 para 1 bar e

o fluxo de água pura foi medido. A permeância hidráulica foi calculada a partir da inclinação da curva de fluxo permeado versus pressão. BSA, uma proteína modelo ( $1 \text{ g L}^{-1}$ , pH 6,5), foi usada para realizar testes de rejeição a 4 bar e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durante 12 h, a solução de alimentação de proteína foi concentrada sem reciclagem de alimentação e monitoramento do fluxo de permeado para calcular o fluxo normalizado para cada teste de UF. Após ultrafiltração das proteínas, as membranas foram submetidas a um processo de limpeza física com fluxo de água ultrapura por 15 min e limpeza química (NaOH  $0,1 \text{ M}$  em pH 10 por 5 min). A determinação da permeabilidade hidráulica seguiu cada etapa de limpeza. Os fluxos de permeado, a permeância hidráulica e o índice de retenção foram calculados segundo o modelo de Habert, Borges e Nobrega (2006), o fluxo permeado ( $J$ ) ( $\text{kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) pode ser definido como a massa (kg) de produto permeado que atravessa a área da membrana ( $\text{m}^2$ ), em um determinado tempo (h), de acordo com a Equação 1:

$$J = \frac{m_p}{t * A} \quad \text{Equação 1}$$

onde:  $J$  = fluxo permeado

$m_p$  = massa de permeado (kg)

$t$  = tempo (h)

$A$  = área da membrana ( $\text{m}^2$ )

O índice de retenção da membrana ( $R$  (%)) é outro fator importante, determina a capacidade da membrana em reter um determinado componente em determinada condição. A Equação 2, obtém esse índice onde estabelece a relação entre a concentração de um determinado componente no concentrado ( $C_R$ ) e no permeado ( $C_P$ ), sendo este parâmetro então definido como índice de retenção ( $R$  (%)) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

$$R(\%) = 1 - \frac{C_P}{C_R} \quad \text{Equação 2}$$

onde:  $R$  = índice de retenção

$C_P$  = concentração do componente no permeado ( $\text{mg mL}^{-1}$ )

$C_R$  = concentração do componente no concentrado ( $\text{mg mL}^{-1}$ )

### 3.9 DESEMPENHO DA MEMBRANA COM SOLUÇÃO REAL

As membranas foram testadas na ultrafiltração de uma solução real (soro de queijo bovino). Após compactação das membranas (9 bar), a ultrafiltração do soro de queijo bovino foi realizada a uma pressão de 9 bar e 50 °C. O soro de queijo foi concentrado por 4 horas e o fluxo do permeado foi monitorado para o cálculo do fluxo normalizado.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

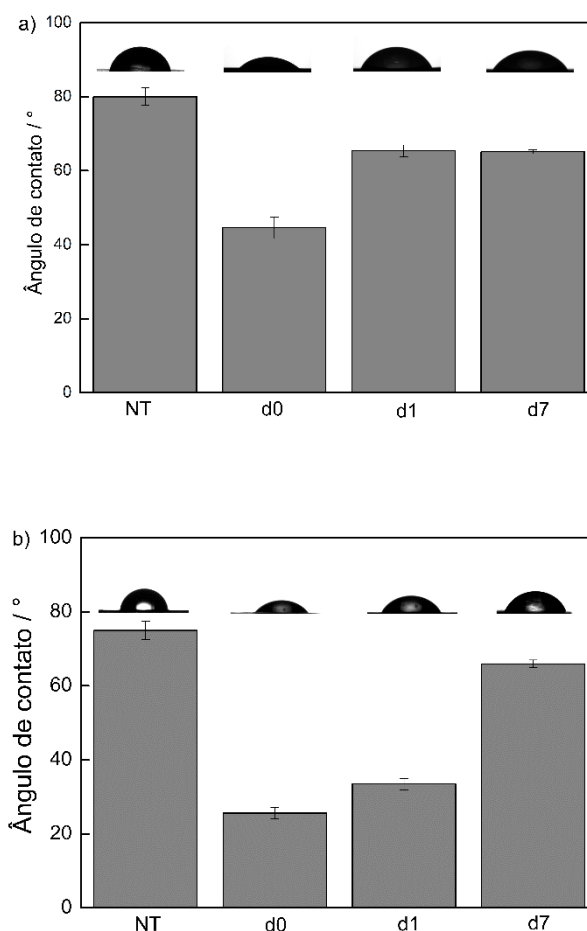
### 4.1 TRATAMENTO COM PLASMA NAS MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Neste item são apresentados os resultados obtidos no estudo realizado nas membranas de PVDF e PES após o tratamento com plasma de ar atmosférico, e a caracterização destas membranas ao longo de sete dias.

#### 4.1.1 Características químicas e físicas das membranas tratadas com plasma

As membranas de ultrafiltração PVDF e PES foram tratadas com plasma de ar atmosférico, resultando em uma modificação considerável da molhabilidade da superfície das membranas. As membranas PVDF e PES não tratadas apresentaram ângulos de contato em torno de 80° (Figura 4a) e 75° (Figura 4b), respectivamente. O tratamento com plasma melhorou a molhabilidade da superfície, reduzindo o ângulo de contato com a água para ambos os materiais, em torno de 40° para PVDF e 25° para PES logo após a exposição ao plasma (Figura 4, d0). Estudos relatando o uso de tratamento com plasma DC corona na superfície de membranas de osmose inversa composta (SLEPIČKA *et al.*, 2019), PES (SADEGHI *et al.*, 2013) e PAN (PAL; NEOGI; DE, 2016) mostraram uma diminuição de 80, 99 e 86%, respectivamente, dos ângulos de contato com água apenas após o tratamento com plasma, resultando em uma melhora na hidrofiliabilidade da superfície das membranas.

**Figura 4:** Ângulo de contato para as membranas não tratadas (NT) e tratadas com plasma: imediatamente após (d0), um dia após (d1) e sete dias após o tratamento com plasma (d7). PVDF (a) e PES (b).



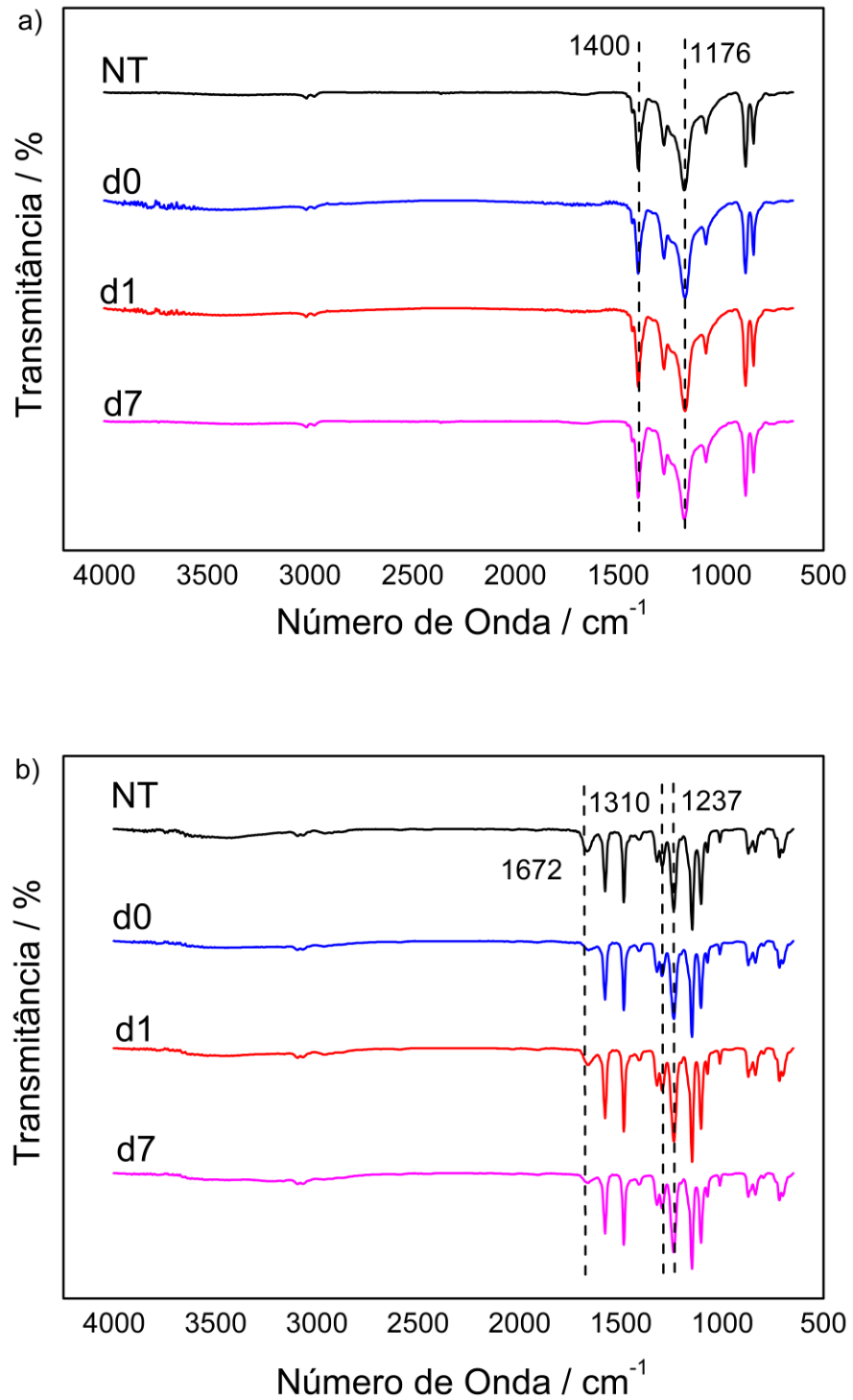
Fonte: o autor (2022)

As membranas foram analisadas até sete dias após o tratamento com plasma para verificar o efeito do envelhecimento. Observou-se que o ângulo de contato com a água aumentou ao longo dos dias, sugerindo um possível retorno às características originais da superfície da membrana. De fato, após um dia de tratamento com plasma, o ângulo de contato aumentou de 45° para 65° para PVDF e de 25° para 35° para PES, aumentando para cerca de 60° no sétimo dia. Esses resultados indicam que o tratamento com plasma promoveu alterações na superfície das membranas melhorando a molhabilidade das mesmas e que mesmo havendo uma tendência de retornar as características de origem o ângulo de contato ainda permanece menor que

o de origem. Estudos como os de KOLSKÁ *et al.*, (2012) e VISHNUVARTHANAN; RAJESWARI, (2015) demonstraram um aumento do ângulo de contato com a água com o tempo de envelhecimento das folhas de PTFE tratadas com plasma de argônio. Os autores afirmam que esse fenômeno ocorreu devido a uma reorientação dos grupos moleculares que se formaram pelo tratamento com plasma a partir das interações com o ar ambiente, com provável orientação dos grupos polares, tais como -HF ou HOH, em direção à camada superficial do polímero (PODSIADŁY, 2019). Basicamente, pode-se realizar simultaneamente uma reorientação dos grupos funcionais e a difusão da massa para a superfície, onde as espécies formadas se movimentam de forma aleatória em busca da superfície onde há uma maior concentração das novas espécies.

A análise de FTIR-ATR foi realizada para examinar o efeito do plasma na química da superfície. As bandas características de PVDF (PVDF tem uma banda característica em  $1176\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibrações de alongamento  $\text{CF}_2$ , e o pico de  $1400\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibrações de flexão  $\text{CH}_2$ ) e PES (bandas em  $1310\text{ cm}^{-1}$  e  $1234\text{ cm}^{-1}$  características dos grupos sulfona) estão presentes no espectro de membranas tratadas e não tratadas (Figura 5). Na membrana de PES é possível observar uma alteração no pico  $1672\text{ cm}^{-1}$  o que indica que pode ter havido alterações nas ligações  $\text{C}=\text{C}$  da PES com o tratamento do plasma, podendo ter ocorrido quebra da ligação dupla. Esse resultado pode estar associado às condições moderadas de operação do tratamento a plasma utilizado neste trabalho, como pressão ambiente, baixa potência, uso do ar ambiente como gás ionizante e curto tempo de exposição. Os resultados encontrados na literatura mostram mudanças mais significativas nos espectros dos que aqui apresentados, uma vez que esses estudos utilizaram condições de operação menos suaves, como altas potências de operação (AFKHAM; RAISI; AROUJALIAN, 2016a; SADEGHI *et al.*, 2013), gases mais reativos (LAZEA *et al.*, 2005) e longos tempos de tratamento (AFKHAM; RAISI; AROUJALIAN, 2016a; SANDOVAL-OLVERA *et al.*, 2019).

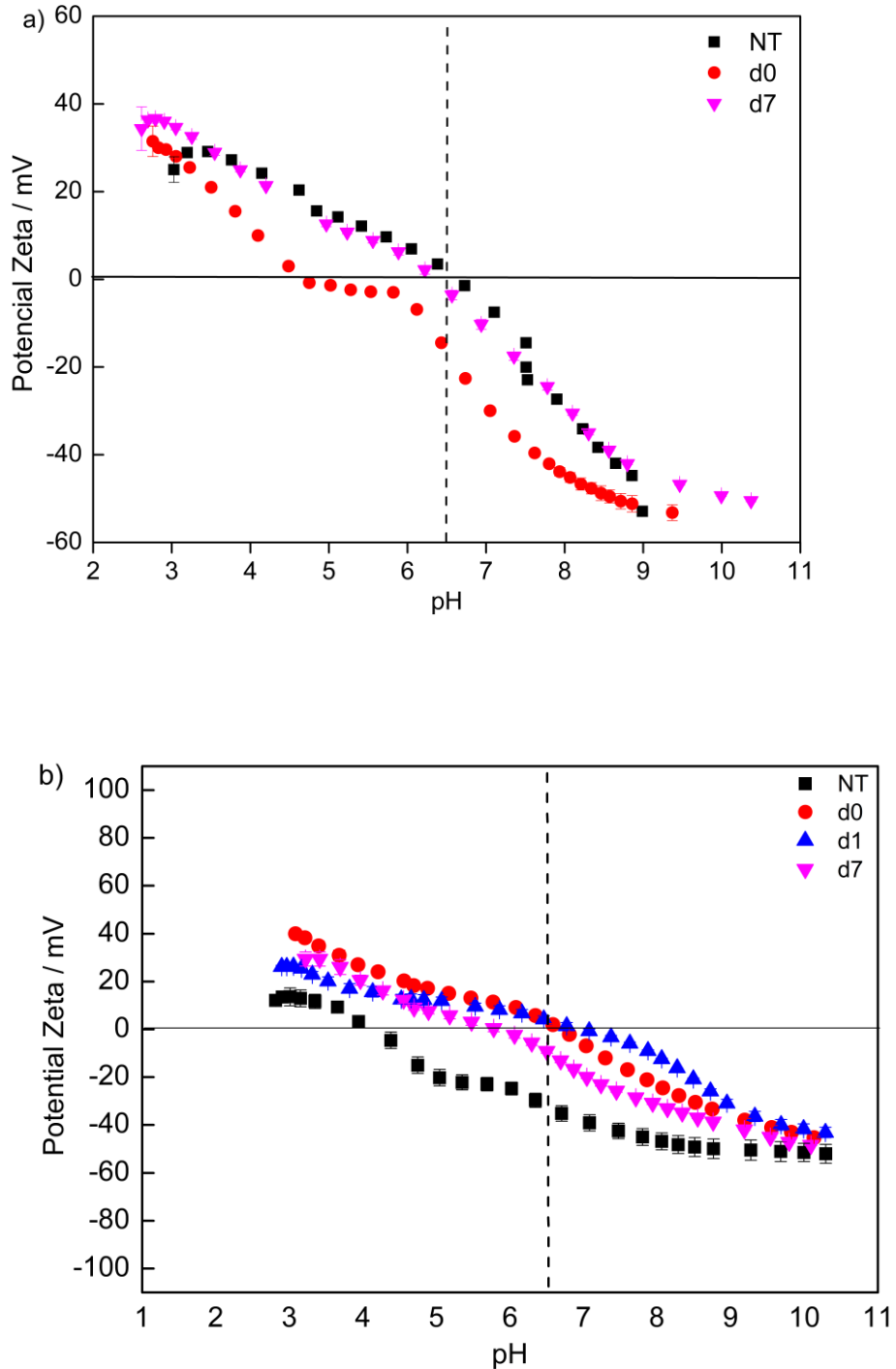
**Figura 5:** FTIR-ATR de membranas não tratadas (NT) e membranas tratadas com plasma (d0, d1 e d7). PVDF (a) e PES (b).



Fonte: o autor (2022)

Para identificar qualquer modificação nas cargas da superfície das membranas, o potencial zeta das membranas não tratadas e tratadas foi medido em uma faixa de pH de 3 a 10. Todas as membranas mostraram uma diminuição no potencial zeta com o aumento do pH (Figura 6).

**Figura 6:** Potencial Zeta de membranas não tratadas (NT) e após a exposição ao ar ambiente plasma (d0, d1 e d7). PVDF (a) e PES (b).



Fonte: o autor (2022)

Na Figura 6a, o potencial  $\zeta$  da membrana de PVDF não tratada é positivo (+24 mV) em pH 3,0, diminuindo para um valor zero em torno de pH 6,6, e um valor negativo

(-54 mV) em pH 9,0. Na Figura 6b, é possível observar que o potencial  $\zeta$  da membrana PES não tratada tem um valor positivo (+12 mV) em pH 3,0, diminuindo para um valor zero em torno de pH 4,17, e atinge um valor quase constante (-50 mV) de pH 8,0 a 10. A composição da superfície e a polaridade são fatores que podem alterar o potencial  $\zeta$  (KOLSKÁ *et al.*, 2012), o que explica porque a membrana PVDF tem um ponto isoelétrico (PI) maior do que a membrana PES, uma vez que mais compostos eletronegativos têm polaridades maiores, como é o caso do Flúor presente no PVDF. Além disso, o ponto isoelétrico (PI) de ambas as membranas foi modificado após o tratamento com plasma.

O PI da membrana de PVDF diminuiu de pH 6,6 para pH 4,7 logo após o tratamento com plasma (d0). Além disso, o potencial zeta tornou-se mais negativo em comparação com a membrana controle, o que pode indicar que houve a incorporação de grupos funcionais ou iônicos com características de carga negativa, como os grupos hidroxila. Essa alteração no potencial zeta pode estar relacionada as mudanças da molhabilidade apresentadas nas membranas e observadas através dos resultados de ângulo de contato. Este comportamento explicaria as mudanças na molhabilidade observadas pela análise do ângulo de contato. A carga negativa na superfície da membrana é interessante para processos que fazem uso de soluções com proteína (que têm potencial  $\zeta$  negativo) de forma que a incrustação da membrana possa ser reduzida. Por exemplo, a solução de albumina de soro bovino utilizada neste trabalho apresentou potencial  $\zeta$  de -23,2 mV em pH 6,5, onde em contato com a superfície com cargas negativas tende a haver menos incrustações pois pode haver repulsão das cargas.

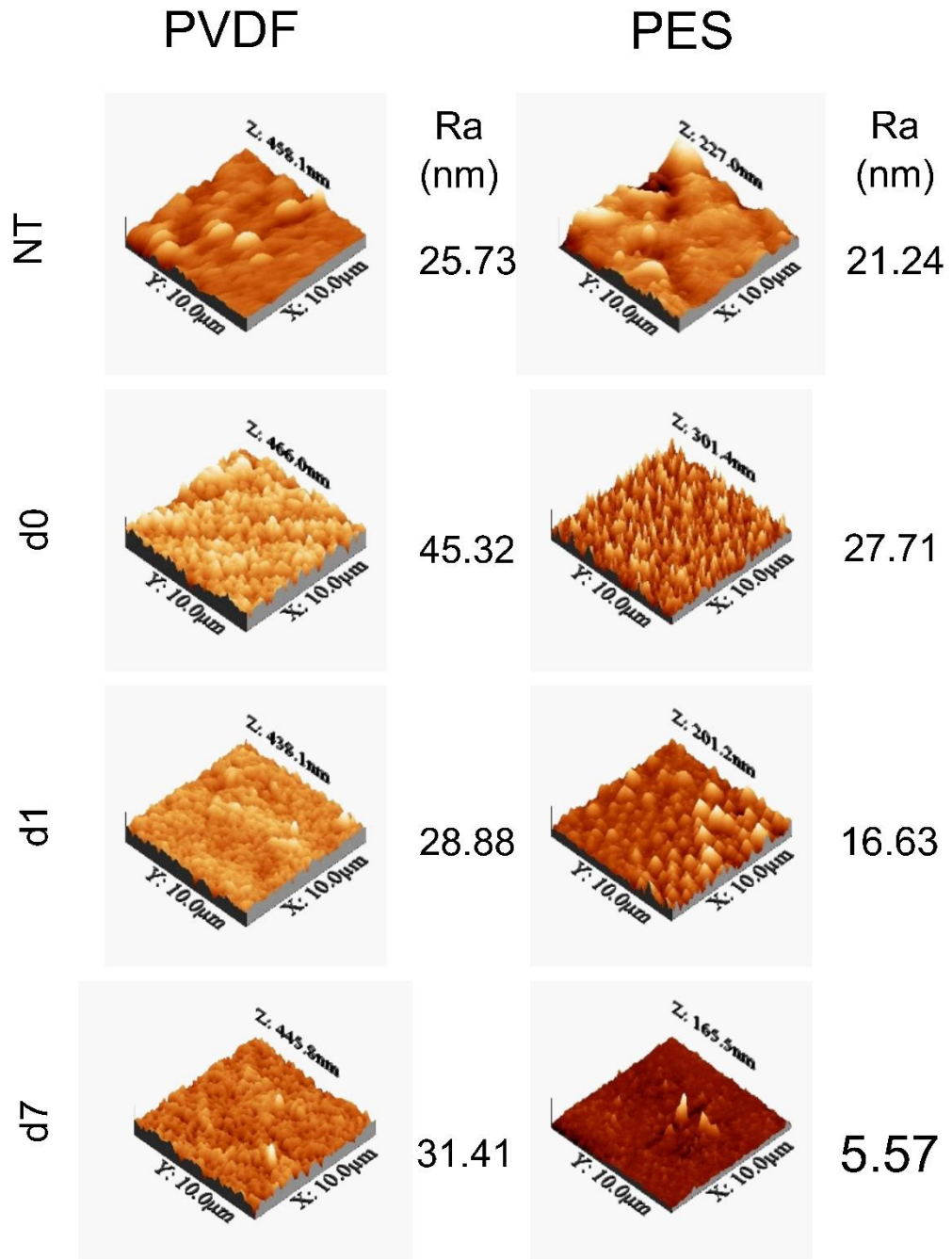
O ponto isoelétrico da membrana PES aumentou de pH 4,5 para pH 7,0 imediatamente após o tratamento com plasma (d0, Figura 5b), permaneceu quase o mesmo após um dia (d1) e então diminuiu para pH 6,0 após sete dias (d7). Um ponto isoelétrico próximo a pH 7,0 sugere que as superfícies possuem um caráter anfotérico, o que pode ser interessante para a concentração de proteínas, pois possibilita o ajuste do pH da solução para que minimize as incrustações. Dessa forma, pode auxiliar na redução da incrustação, visto que pode-se prever o pH da solução permeante na superfície da membrana, auxiliando na redução da adsorção de moléculas orgânicas ou macromoléculas biológicas na superfície (FENG *et al.*, 2009; MATSUMOTO;

KOYAMA; TANIOKA, 2003). Os valores do potencial  $\zeta$  do PI diminuíram após 7 dias, indicando uma tendência de retorno ao valor original (membrana não tratada).

As modificações físicas que ocorrem nas superfícies da membrana são claramente mostradas pela topografia da superfície e rugosidade média (Ra) obtida por AFM (Figura 7) e tabela 4. Mais informações sobre os parâmetros de rugosidade podem ser encontradas no Apêndice 1 (Tabela A.1 e Tabela A.2).



**Figura 7:** Imagens de microscopia de força atômica de membranas não tratadas (NT) e membranas tratadas com plasma (d0, d1 e d7).



Z indica a maior altura do pico em relação à linha de base.  
Fonte: o autor (2022)

Tabela 3 Rugosidade média (Ra) das membranas de PVDF e PES tratadas e não tratadas

	PVDF	PES
<b>NT</b>	25,73 ± 8,96	21,24 ± 13,63
<b>D0</b>	45,32 ± 9,20	27,71 ± 5,96
<b>D1</b>	28,88 ± 6,21	16,63 ± 3,87
<b>D7</b>	31,41 ± 5,55	5,57 ± 2,81

Fonte: o autor (2022)

A rugosidade das membranas de PVDF e PES aumentou em 70% e 30%, respectivamente, após o tratamento com plasma (d0). O aumento da rugosidade pode melhorar o desempenho da membrana em termos de escoamento, devido ao aumento da área de permeação efetiva, conforme observado por WOO; PARK; MIN, (2015) para membranas de PVDF com diferentes rugosidades.

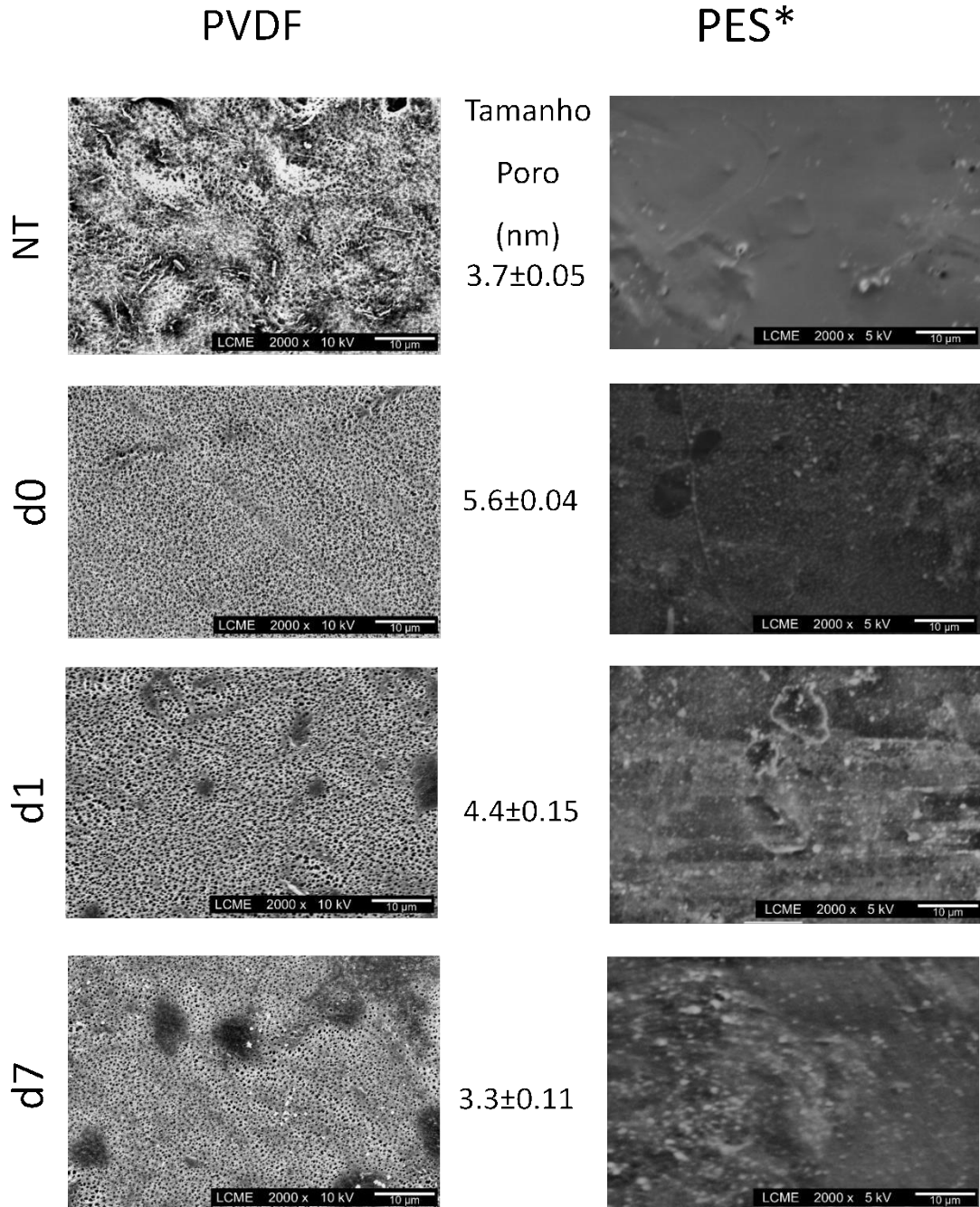
A rugosidade superficial diminuiu nos dias seguintes ao tratamento com plasma (d1 e d7) para ambas as membranas, evidenciando o efeito do envelhecimento. A reversibilidade da rugosidade das membranas tratadas com plasma observada após 1 e 7 dias indica que o plasma promoveu alterações nas propriedades físicas ou reorganização das cadeias poliméricas nas superfícies das membranas. A reorganização pode prosseguir com um movimento de rotação ou uma reorientação das moléculas, onde as cadeias de baixa massa molar que foram criadas pela ação do plasma na superfície do polímero alternaram sua localização com as cadeias polares de maior volume, levando-as à superfície (KOLSKÁ *et al.*, 2012). Alguns trabalhos a respeito de filmes e embalagens poliméricos têm relatado a ocorrência de movimentos de rotação das cadeias na superfície de polímeros tratados por plasma (DARVISH *et al.*, 2020; FRIEDRICH, 2012; KOLSKÁ *et al.*, 2012), o que pode indicar o que aconteceu com as membranas ao longo dos dias, principalmente com o PES, membrana que apresentou uma diminuição nos valores de rugosidade (Ra).

Os resultados observados dependem de todas as variáveis do processo, como tempo de exposição ao plasma, material da membrana, composição do gás utilizado, temperatura, pressão e tipo de reator de plasma. As condições de operação utilizadas neste trabalho podem ser consideradas mais brandas, uma vez que foram utilizadas pressão ambiente e temperatura ambiente, e o uso de ar ambiente como gás é vantajoso para obtenção de um processo de baixo custo. Apesar de terem sido

utilizadas condições mais brandas no tratamento com plasma não é possível afirmar que a reversibilidade (efeito do envelhecimento) se deve a essas condições brandas, uma vez que o efeito do envelhecimento também foi observado em estudos na literatura que utilizaram condições mais severas (CHEN *et al.*, 2016; DARVISH *et al.*, 2020). A interação desses fatores com o material que será exposto ao plasma talvez seja a maior barreira a ser superada durante o tratamento.

As diferenças na morfologia da superfície são observadas em imagens MEV de membranas de PVDF e PES não tratadas e tratadas com plasma (Figura 8). Para as membranas de PVDF e PES, uma corrosão da superfície foi observada após o tratamento com plasma (d0). Os poros superficiais podem ser facilmente vistos em imagens MEV para membranas de PVDF (pontos pretos). O tamanho médio dos poros, calculado pelo software ImageJ (Apêndice 2), aumentou 80% imediatamente após o tratamento com plasma, de 3,7 nm para um valor de 5,6 nm. Em seguida, o tamanho dos poros diminuiu com o passar dos dias, quase atingindo o valor da membrana não tratada (4,4 nm após 1 dia e 3,3 nm após 7 dias). Esses resultados, demonstrando a reversibilidade dos efeitos do plasma, corroboram os resultados citados para o ângulo de contato com a água, potencial zeta e análise de AFM. Para as membranas PES, não foi possível determinar o tamanho dos poros, pois eles não são visíveis como na membrana PVDF na magnitude avaliada.

**Figura 8:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de membranas não tratadas (NT) e após a exposição ao plasma do ar ambiente (d0, d1 e d7).

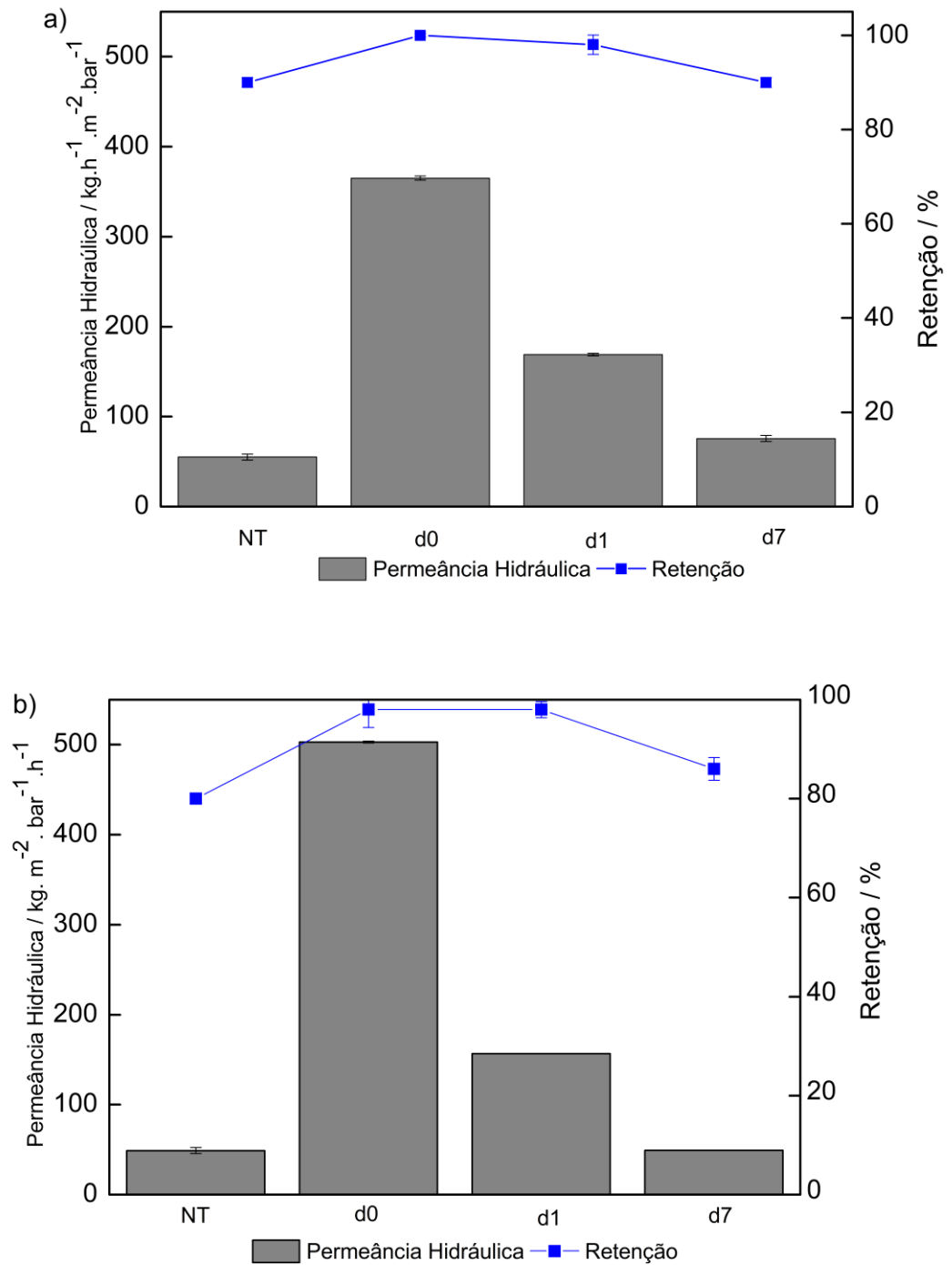


\*não foi possível determinar o tamanho dos poros  
 Fonte: o autor (2022)

#### 4.1.2 Desempenho de membranas

O desempenho das membranas de ultrafiltração, em termos de permeância hidráulica e retenção de proteínas, mostra claramente a melhora obtida após o tratamento com plasma (Figura 9). Para ambas as membranas, foi observado um aumento substancial da permeância (6x e 10x maior, para PVDF e PES) e retenção de proteínas (11% e 22%, para PVDF e PES). Esses resultados concordam com os resultados anteriores apresentados para a caracterização das membranas, uma vez que indicam que o tratamento com plasma promoveu uma alteração na superfície das membranas levando a uma melhor afinidade com a água. O trabalho realizado por YU e colaboradores (2008b) também indica um aumento no fluxo de água para membranas que foram tratadas com plasma de ar ambiente, mas não está claro o tempo decorrido entre o tratamento e os testes de desempenho realizados.

**Figura 9: Permeância hidráulica e retenção de proteínas de membranas não tratadas (NT) e após a exposição ao plasma do ar ambiente (d0, d1 e d7). (a) PVDF, (b) PES.**



Fonte: o autor (2022)

Pode-se notar que a permeância à água diminuiu mais de 6x e 10x para as membranas de PVDF e PES um dia após o tratamento, e retornou quase aos valores originais (membrana não tratada) sete dias após o tratamento com plasma. Vale ressaltar que a retenção das membranas seguiu o mesmo comportamento. As membranas tratadas, d0 e d1, conseguiram aumentar a transferência de massa sem haver prejuízo na seletividade da membrana. Este é um resultado importante, uma vez que a permeabilidade e rejeição geralmente têm um comportamento inverso, ou seja, o aumento na permeabilidade da membrana leva a uma diminuição na retenção de soluto (ZIN *et al.*, 2018, 2019).

Os resultados obtidos mostram que a reversibilidade das alterações promovidas pelo tratamento com plasma no desempenho da membrana tende a ocorrer cerca de 7 dias após o tratamento, o que indica que o uso da membrana tratada é vantajoso até 7 dia. Portanto, viu-se a necessidade de partir para uma nova etapa do estudo e entender como o tratamento com plasma irá auxiliar na deposição dos novos polímeros na superfície da membrana sem ter que utilizar métodos de deposição mais agressivos. Foram realizadas quatro rotas de modificação utilizando o tratamento com plasma e a deposição polimérica para a próxima etapa do trabalho.

## 4.2 DEPOSIÇÃO POLIMÉRICA COMBINADO COM TRATAMENTO COM PLASMA NAS MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO

Neste item são apresentados os resultados obtidos dos ensaios utilizando tratamento com plasma e deposição polimérica (PVP e PEI) nas membranas de PVDF e PES. A deposição polimérica nas membranas ocorreu logo após o tratamento com plasma. A nomenclatura utilizada para cada tratamento foram as seguintes: pPVPp e pPEIp – pré-tratamento com plasma e plasma na deposição polimérica; pPVP e pPEI – pré-tratamento com plasma seguida de deposição polimérica por imersão; PVPp e PEIp – tratamento com plasma na solução polimérica antes da deposição.

### 4.2.1 Características químicas e físicas das membranas tratadas com plasma

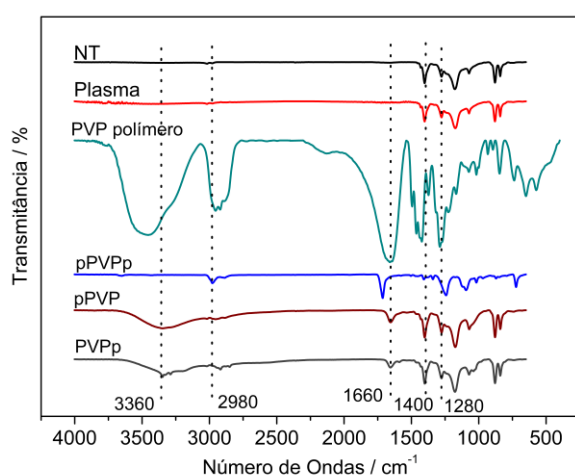
Os espectros de FTIR-ATR, usados para caracterizar as membranas de PVDF e PES não tratadas e tratadas, são apresentados na Fig. 10. Nenhuma diferença é

observada entre os espectros de FTIR da membrana de PVDF não tratada e a membrana tratada com plasma (Figura 10a e b). As bandas características da estrutura do PVDF (2979, 1400 e 1280  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes às vibrações de alongamento simétrico ou assimétrico  $\text{CH}_2\text{CF}$  e  $\text{CF}_2$ ) foram observadas para todas as membranas (CAN *et al.*, 2017; HE *et al.*, 2014; NALLASAMY; MOHAN, 2005).

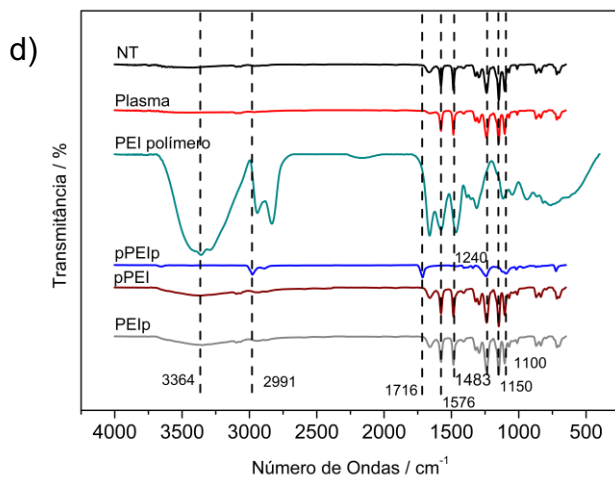
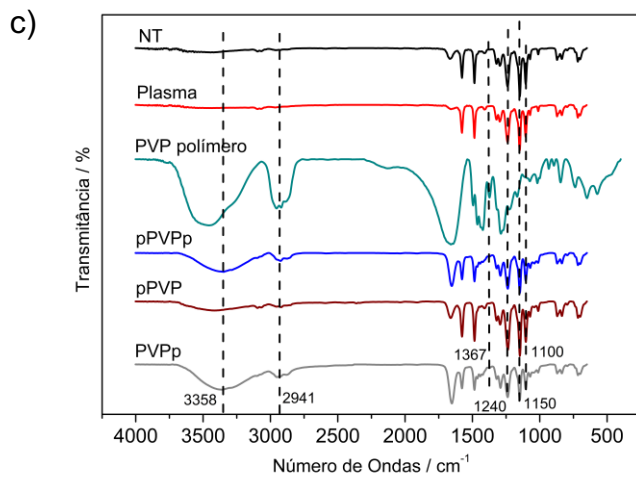
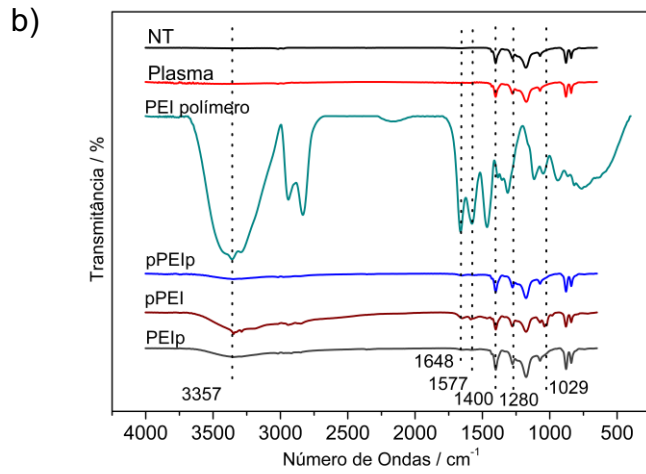
Após o tratamento com plasma e deposição polimérica, para a membrana pPVPP (Fig 9a), houve diminuição da altura da banda característica do PVDF em 1400  $\text{cm}^{-1}$  sugerindo a ocorrência da sobreposição da banda CF típica do PDVF e bandas do PVP. As membranas pPVP e PVPp mostraram bandas de absorção em torno de 3400, 1660 e 1280  $\text{cm}^{-1}$ , que caracterizam as vibrações da ligação O-H, C=O e C-N, sugerindo que a deposição de PVP foi bem-sucedida (WARDANI *et al.*, 2020). Na membrana pPVPP, houve um deslocamento na frequência da banda 1667  $\text{cm}^{-1}$  mudando para 1719  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que vibrações ou rotação da ligação C=O da amina presente no PVP, ocorrendo devido mudanças no ambiente químico e interações fortes promovidas pelo tratamento.

**Figura 10:** Espectros de FTIR-ATR das membranas de PVDF e PES não tratadas (NT) e tratadas. (a) Membranas PVDF tratadas com plasma e PVP; (b) Membranas PVDF tratadas com plasma e PEI; (c) Membranas PES tratadas com plasma e PVP; (d) Membranas PES tratadas com plasma

a)







Fonte: o autor (2022)

Na Figura 10b são mostrados os espectros de membranas tratadas com plasma e solução PEI. Podemos observar as bandas equivalentes a CF e CF<sub>2</sub>, 1400

e  $1280\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, presentes nas membranas pPEIp, pPEI e PEIp. Uma banda de  $3357\text{ cm}^{-1}$  também foi observada para as três membranas modificadas, mais evidente na membrana pPEI, que corresponde ao grupo -OH ou -NH, indicando que houve modificações nas ligações -NH que a PEI contém. De acordo com os espectros, a membrana pPEI apresentou bandas nas regiões em torno de  $1648, 1577$  e  $1029\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às ligações alifáticas, -NH e -CN, respectivamente, características do PEI (HE *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2018a).

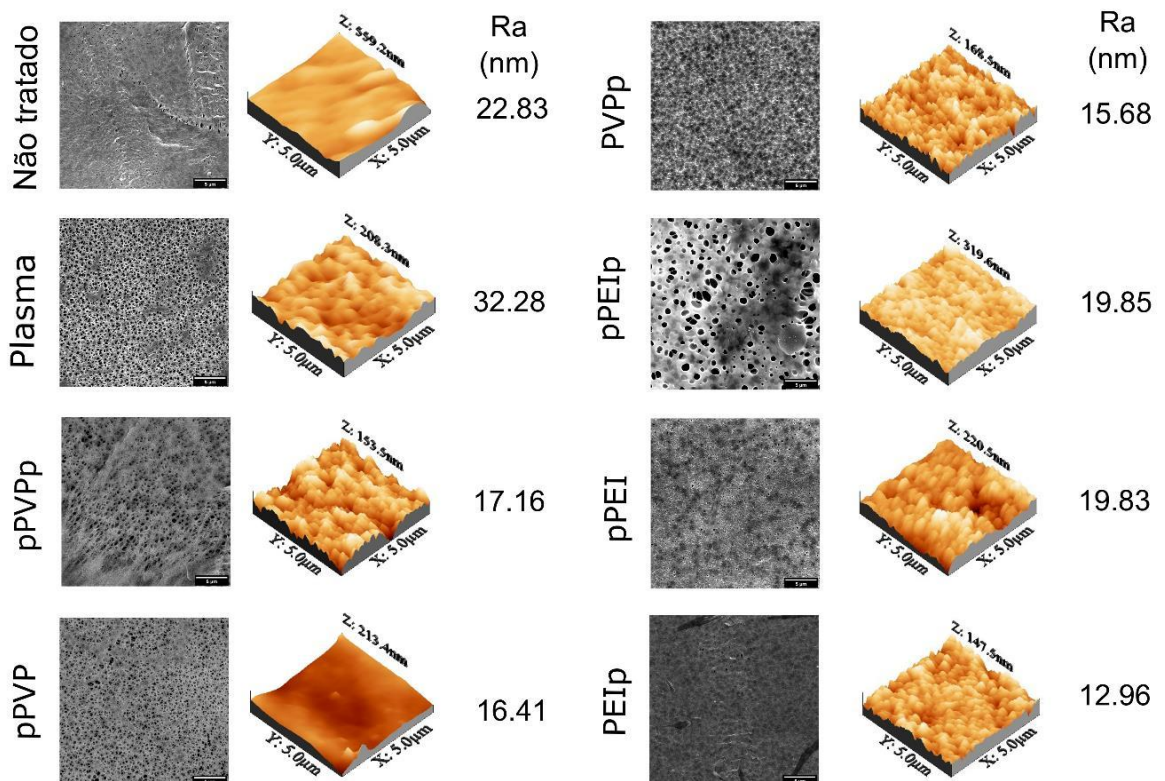
Os espectros mostram que todas as amostras da membrana de PES (Fig. 10c e 10d) apresentam picos de absorção semelhantes em  $1240\text{ cm}^{-1}$ , representando ligações éter entre grupos fenil, e picos em  $1150$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , que caracterizam o grupo sulfona, picos característicos da estrutura PES (V. B.; MOHANTY; NAYAK, 2020). Todas as membranas tratadas com PVP (Figura 10c) apresentaram picos nas regiões de absorção de  $3360\text{ cm}^{-1}$  que caracterizam picos que se referem aos grupos -OH. Os picos  $2990$  e  $2940\text{ cm}^{-1}$  que se referem a grupos -CH de cadeias alifáticas também estão presentes nessas membranas.

Na Fig. 10c (membrana pPVPp), pode-se observar que há um pico de  $1367\text{ cm}^{-1}$ , pico característico do grupo sulfona, o que indica que o tratamento realizado com o plasma após o revestimento com o polímero PVP pode ter ocorrido é que o tratamento com PVP cobriu a superfície e houve sobreposição de picos. O espectrograma da membrana pPEIp (Fig. 10d), que recebeu tratamento de plasma na solução de PEI, permite observar o aparecimento de uma pequena banda a  $1716\text{ cm}^{-1}$ ; as bandas espectrais neste comprimento de onda são caracterizadas por ligações C = O de cetonas, o que indica que houve mudanças na superfície da membrana NT com as membranas tratadas. As bandas de  $1576$  e  $1483\text{ cm}^{-1}$  indicam vibrações de alongamento C = C do anel de benzeno presente na membrana PES. Essas bandas não ocorrem na membrana pPEIp (Fig. 10d), o que mostra que o tratamento com plasma após o revestimento com o polímero alterou a superfície da membrana.

As análises de morfologia e topografia das membranas (Figura 10) mostram que o tratamento com plasma causou aumento na rugosidade das membranas (PVDF e PES) quando comparado às membranas não tratadas. O aumento da rugosidade indica que o plasma causou abrasão na superfície da membrana, o que também promoveu a abertura dos poros (imagens de MEV). Resultados semelhantes são relatados por MARQUES *et al.* (2021) e SANDOVAL-OLVERA *et al.* (2019).

Para as membranas de PVDF (Fig 10a), após a deposição do PVP ou PEI (Fig 10a), a diminuição da rugosidade superficial foi promovida pelo revestimento do polímero na superfície. Para cada rota de modificação (2, 3 e 4) foram obtidas membranas com rugosidades diferentes, e esse resultado está diretamente relacionado ao uso de plasma em cada rota. Nas membranas PVPp e PEIp, onde o plasma foi aplicado na solução polimérica e não na superfície, a diminuição mais significativa da rugosidade foi observada devido ao filme polimérico que se forma na superfície da membrana. A diminuição da rugosidade superficial é geralmente observada em membranas poliméricas e filmes que passam por técnicas de revestimento, o que proporciona menor suscetibilidade a incrustações orgânicas (ADIB; RAISI, 2020; XINYING CHENGA, ALEXEY KONDYURIN, SHISAN BAO, MARCELA M.M.BILEKB, 2017).

**Figura 11:** Imagens MEV de superfície superior (ampliação: 10.000x, barra de escala: 5  $\mu\text{m}$ ) e topografia de AFM (área digitalizada 5x5  $\mu\text{m}$ ) das membranas PVDF: não tratada, plasma, pPVPp, pPVP, PVPp, pPEIp, pPEI e PEIp.



Fonte: o autor (2022)

Tabela 4: Rugosidade média (Ra) das membranas de PVDF não tratada e tratadas com plasma e deposição polimérica.

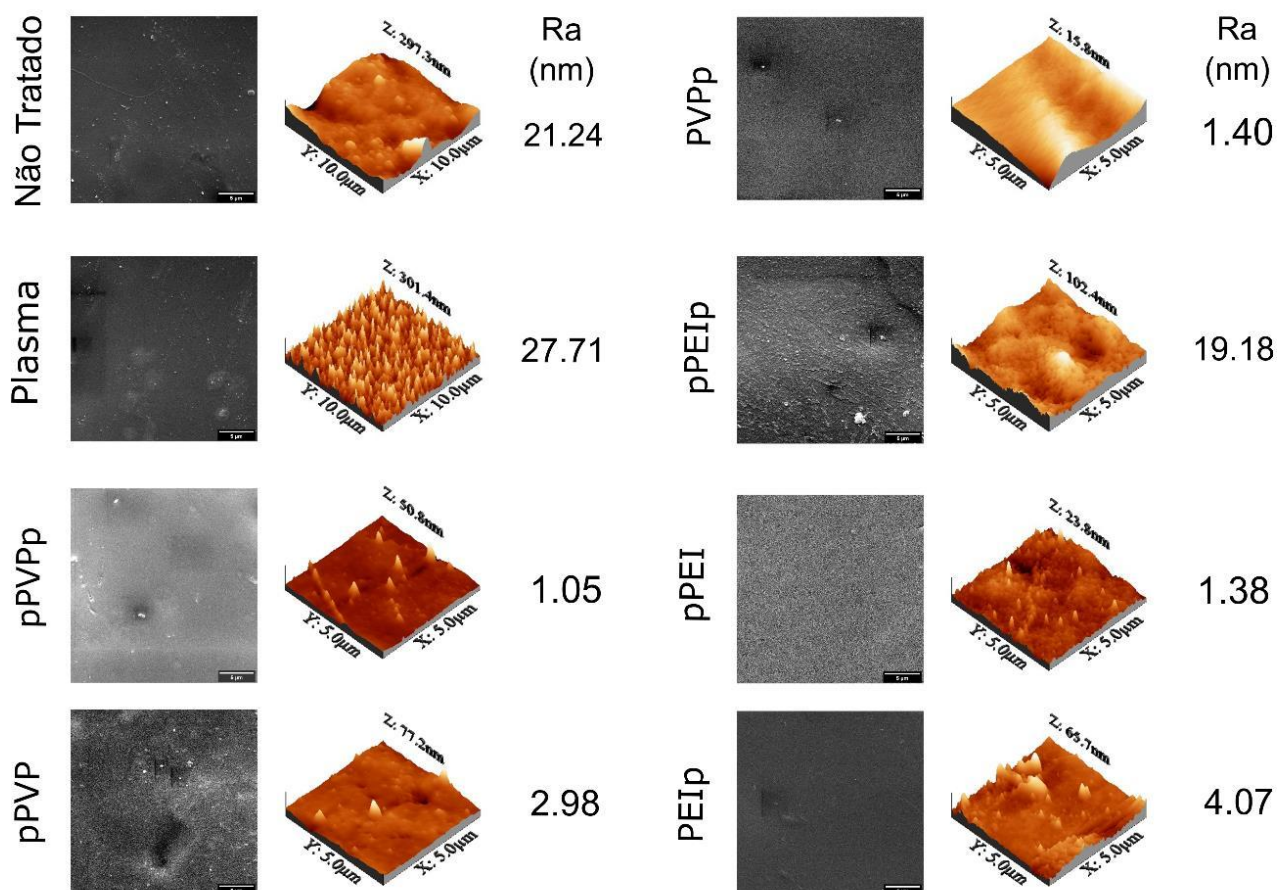
	<b>PVDF</b>
<b>NT</b>	22,83 ± 9,80
<b>PLASMA</b>	32,28 ± 11,22
<b>PPVPP</b>	17,16 ± 2,33
<b>PPVP</b>	16,41 ± 1,55
<b>PVPP</b>	15,68 ± 3,42
<b>PPEIP</b>	19,85 ± 5,42
<b>PPEI</b>	19,83 ± 1,08
<b>PEIP</b>	12,96 ± 8,96

Fonte: o autor (2022)

Nas imagens de MEV da membrana de PVDF (Fig 10), é possível observar que a superfície das membranas tratadas sofre uma degradação superficial que permite a exposição de poros que não são percebidos na superfície não tratada.

Após o revestimento da superfície com soluções poliméricas, é possível notar uma diminuição acentuada da rugosidade, principalmente nas membranas tratadas com PVP. Isso indica que a camada polimérica do revestimento produziu uma superfície mais lisa. A membrana pPEIp teve uma redução mais branda da rugosidade, mostrando que o tratamento com plasma aplicado após a deposição do polímero promove alterações nesta camada polimérica; isso foi diferente do que ocorreu com a membrana pPVPP, que pode estar ligada à química da superfície da membrana.

**Figura 12:** Imagens SEM de superfície superior (ampliação: 10.000x, barra de escala: 5  $\mu\text{m}$ ) e topografia de AFM (área digitalizada 5x5  $\mu\text{m}$ ) das membranas PES: não tratada, plasma, pPVPP, pPVP, PVPP, pPEIp, pPEI e PEIp.



Fonte: o autor (2022)

Tabela 5: Rugosidade média (Ra) das membranas de PES não tratada e tratadas com plasma e deposição polimérica.

	PES
NT	21,24 $\pm$ 10,32
PLASMA	27,71 $\pm$ 6,02
PPVPP	1,05 $\pm$ 0,33
PPVP	2,98 $\pm$ 1,53
PVPP	1,40 $\pm$ 0,85
PPEIP	19,18 $\pm$ 3,34
PPEI	1,38 $\pm$ 0,06
PEIP	4,07 $\pm$ 2,69

Fonte: o autor (2022)

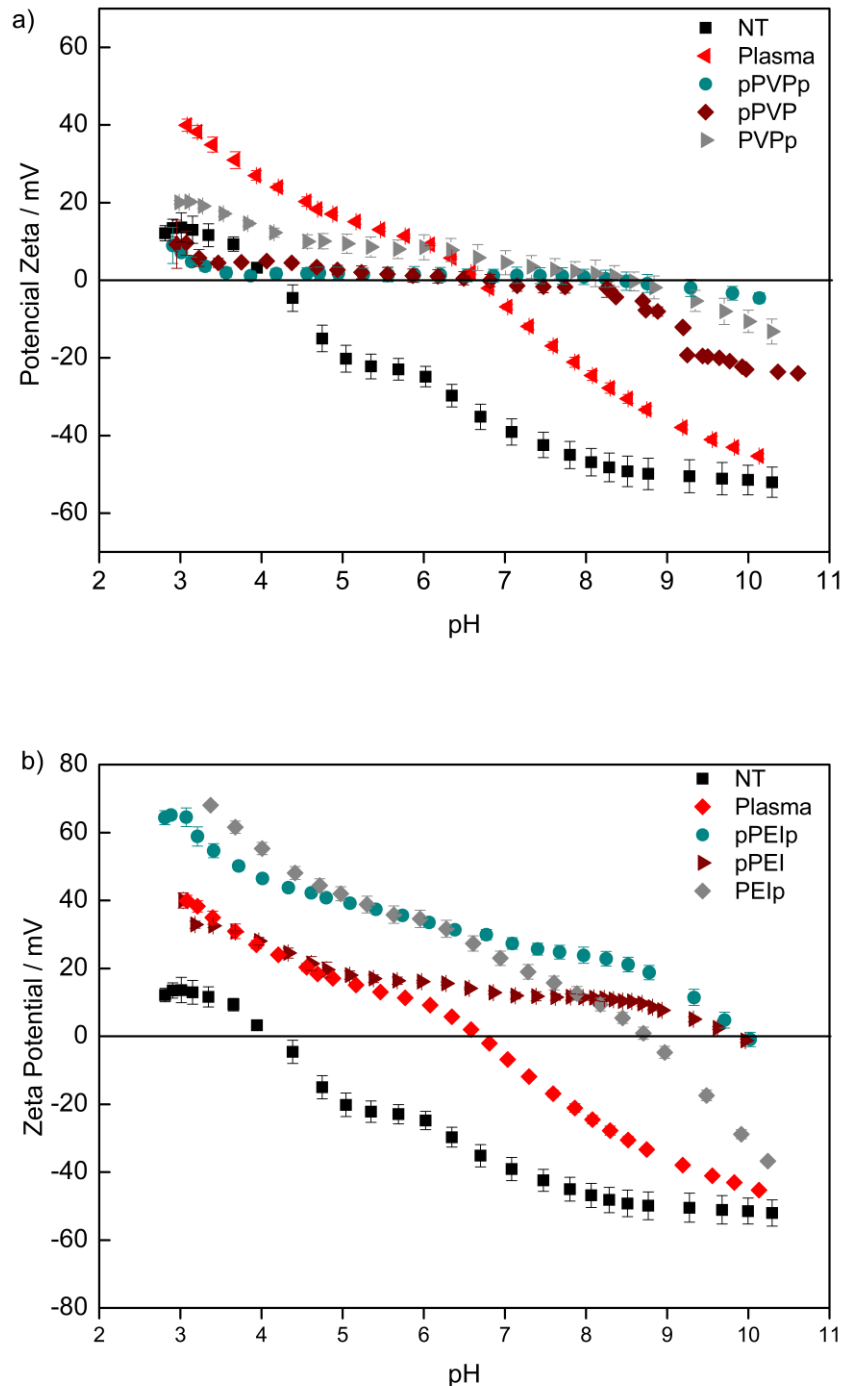
Para as membranas de PES (Fig 11), as imagens AFM mostram mudanças na rugosidade da superfície para todos os tratamentos. O tratamento com plasma

promoveu o aparecimento de picos longos e finos ao longo da superfície, o que conseqüentemente anunciou um aumento da rugosidade superficial de 21,24 para 27,71 nm.

Nas imagens de MEV das membranas de PES é possível notar diferença na superfície das membranas tratadas com PVP e PEI. Para todas as membranas em que foram depositadas solução com PVP, é visível a uniformidade da superfície, o que é confirmado na imagem de topografia da superfície com baixas rugosidades. Isto indica que a deposição com PVP pode ter formado um filme mais liso na superfície. Na membrana tratadas com PEI, a membrana pPEI<sub>p</sub> apresentou uma superfície mais rugosa, com vales maiores, (resultados do AFM e da rugosidade), enquanto as membranas pPEI e PEI<sub>p</sub> apresentaram resultados semelhantes aos das membranas tratadas com PVP.

Para avaliar possíveis mudanças de cargas na superfície foram determinados o potencial zeta da membrana de PES, não tratadas e tratadas com pH variando de 3 a 10 (Figura 13). O potencial zeta da membrana de PVDF não foi possível ser avaliado nessa etapa do trabalho, porque as membranas de PVDF tratadas não se mantinham fixas na célula do analisador eletrocinético durante a análise.

**Figura 13:** Potencial Zeta de membranas de PES não tratadas (NT) e tratadas. PVP (a) e PEI (b).



Fonte: o autor (2022)

A membrana não tratada tem cargas positivas em pH 3. Com a mudança do pH, as cargas diminuem, atingindo o ponto isoelétrico (PI) em torno de pH 4,17, de forma que cargas negativas estão presentes em uma longa faixa de pH, incluindo

aqueles valores de pH normalmente usados em processos de ultrafiltração industrial (SILVA *et al.*, 2019; ZIN *et al.*, 2016). Após o tratamento com plasma, houve aumento das cargas positivas, com o aumento do PI para pH 6,8, o que pode ser interessante para membranas que irão filtrar soluções proteicas, pois indica que a superfície possui um caráter anfotérico, o que pode contribuir para a natureza anti-incrustante da membrana (MARQUES *et al.*, 2021; SADEGHI *et al.*, 2013).

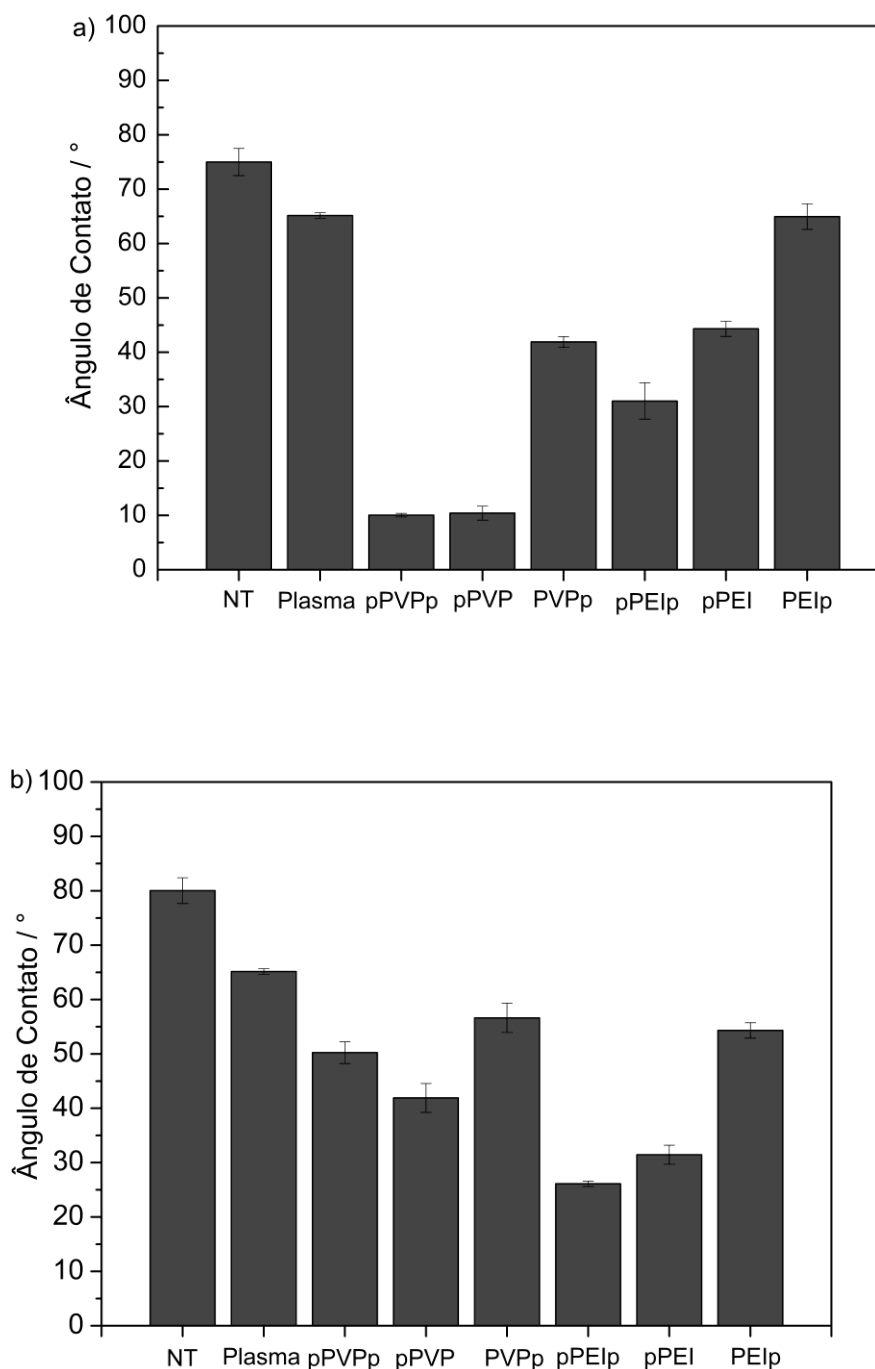
Para membranas tratadas com plasma e deposição de PVP (Fig 13a), é possível verificar que todas as membranas tratadas possuem cargas positivas em uma longa faixa de pH e, conseqüentemente, PIs mais elevados que a membrana não tratada, sendo estes 8,2 (pPVPp), 6,5 (pPVP), e 8,6 mV (PVPp). Com a incorporação dos polímeros hidrofílicos na superfície da membrana, a mudança nas cargas já é esperada; mas o que se destaca, neste caso, é que antes de atingir o PI, o potencial zeta dessas membranas permaneceu em valores próximos de zero em uma extensa faixa de pH, indicando que a adsorção de íons positivos e negativos é quase equivalente. Este pode ser um ponto negativo para a ultrafiltração de proteínas. Pode causar uma maior adesão das proteínas à superfície visto que esta longa fase próxima ao pH zero pode contribuir para uma adsorção mais significativa (TIAN *et al.*, 2020; UPADHYAYA; QIAN; RANIL WICKRAMASINGHE, 2018b). Outra questão que chama a atenção é que na membrana pPVP, o PI é menor mesmo com mudanças nas cargas. Isso pode estar associado ao uso de plasma apenas na superfície da membrana e não na solução, com menor deposição de polímero na superfície, corroborando os resultados apresentados no FTIR-ATR. As membranas pPEIp, pPEI e PEIp (Fig. 13b) também apresentaram maiores valores de PI, 10, 9,7 e 8,7, respectivamente. As mudanças nas cargas podem ser atribuídas ao uso de PEI para modificação, pois é um composto que contém muito nitrogênio (MARQUES *et al.*, 2021; PRONER *et al.*, 2020). Assim, há um predomínio de cargas positivas. As membranas pPEIp e pPEI não apresentaram cargas negativas, o que pode contribuir muito para este trabalho uma vez que as modificações feitas devem melhorar o caráter anti-incrustante da membrana, reduzindo a adsorção de proteínas na membrana.

O fato das membranas tratadas com PEI terem um ponto isoelétrico (PI) mais alto do que as membranas tratadas com PVP pode ser explicado por diferenças na polaridade dos polímeros e na composição da superfície, que estão diretamente relacionadas às mudanças no potencial  $\zeta$  (KOLSKÁ *et al.*, 2012).



Para avaliar a molhabilidade das membranas foi avaliado o ângulo de contato das membranas de PVDF e PES, não tratadas e tratadas (Figura 14).

**Figura 14:** Ângulo de contato com água das membranas de PVDF (a) e PES (b), não tratadas (NT) e tratadas.



Fonte: o autor (2022)

Todas as membranas tratadas apresentaram menor ângulo de contato com a água do que a membrana não tratada (80°), indicando melhor molhabilidade da superfície. O ângulo de contato diminuiu em 20% realizando apenas o tratamento com plasma na superfície da membrana de PVDF (Fig 14a), o que se acredita ter ocorrido devido à incorporação de componentes mais hidrofílicos na superfície e mudanças físicas na topografia e morfologia da superfície da membrana.

As alterações da superfície da membrana podem ser responsáveis pelo aumento da área efetiva de permeação e conseqüentemente melhora do desempenho da membrana. As rotas que utilizaram a deposição do polímero PVP e PEI foram responsáveis por aumentar ainda mais a molhabilidade das membranas devido ao caráter hidrofílico desses polímeros (PRONER *et al.*, 2020). As membranas revestidas com PVP apresentaram ângulo de contato de 50° (pPVPp), 42° (pPVP) e 56° (PVP), enquanto as membranas revestidas com PEI tiveram uma diminuição mais significativa no ângulo de contato: 26° (pPEIp), 31° (pPEI) e 54° (PEI).

Os resultados apresentados aqui mostram que a relação entre a rugosidade da superfície e a molhabilidade depende do tratamento aplicado à membrana. Os resultados de ângulos de contato mostram o aumento da molhabilidade para todas as membranas tratadas, em comparação com a membrana NT. A membrana tratada com plasma mostrou um aumento na rugosidade e um aumento na molhabilidade (KOLSKÁ *et al.*, 2012; MARQUES *et al.*, 2021; TALVISTE *et al.*, 2019). As membranas tratadas com deposição polimérica apresentaram diminuição da rugosidade e a molhabilidade inclina-se a aumentar. Após o tratamento com plasma, a mudança na molhabilidade é fortemente influenciada por mudanças físicas na topografia da membrana, enquanto uma diminuição no ângulo de contato nas membranas tratadas com deposição polimérica pode estar diretamente ligada à incorporação de novos elementos na superfície (CHEN *et al.*, 2015; LV *et al.*, 2015; MADADI *et al.*, 2020).

Dentre todas as membranas tratadas, a membrana pPEIp resultou na melhor molhabilidade (menor ângulo de contato), indicando que o tratamento com plasma no revestimento polimérico pode ter incorporado novos grupos funcionais (como hidroxilas durante o tratamento com plasma) (ADIB; RAISI, 2020). Pode ter ocorrido reticulação entre polímeros (XINYING CHENGA, ALEXEY KONDYURIN, SHISAN BAO, MARCELA M.M.BILEKB, 2017) ou quebra de cadeias de carbono durante o tratamento de plasma da superfície (AWAJA *et al.*, 2018). Outra hipótese pode estar

relacionada ao alargamento do tamanho dos poros após o primeiro tratamento com plasma, conforme mostrado na fotomicrografia (Fig. 11a), que facilitou a intrusão da solução de polímero nos poros. Quando um novo tratamento com plasma foi realizado, a hidrofilição da parede dos poros pode ter ocorrido.

Para o ângulo de contato com a água das membranas de PES (Fig 14b), é possível observar que após o tratamento com plasma, houve uma diminuição de  $10^\circ$  atribuída à incorporação de agentes hidrofílicos na superfície da membrana e alterações topográficas relatadas anteriormente (Fig. 12).

Os tratamentos que utilizaram polímeros hidrofílicos promoveram melhora na molhabilidade superficial. As membranas tratadas com PVP apresentaram ângulo de contato de  $9^\circ$  (pPVPp),  $10,5^\circ$  (pPVP) e  $42^\circ$  (PVPp), enquanto as membranas tratadas com PEI apresentaram diminuição mais branda do ângulo de contato com água, resultando em  $31^\circ$  (pPVPp),  $44^\circ$  (pPVP) e  $65^\circ$  (PVPp).

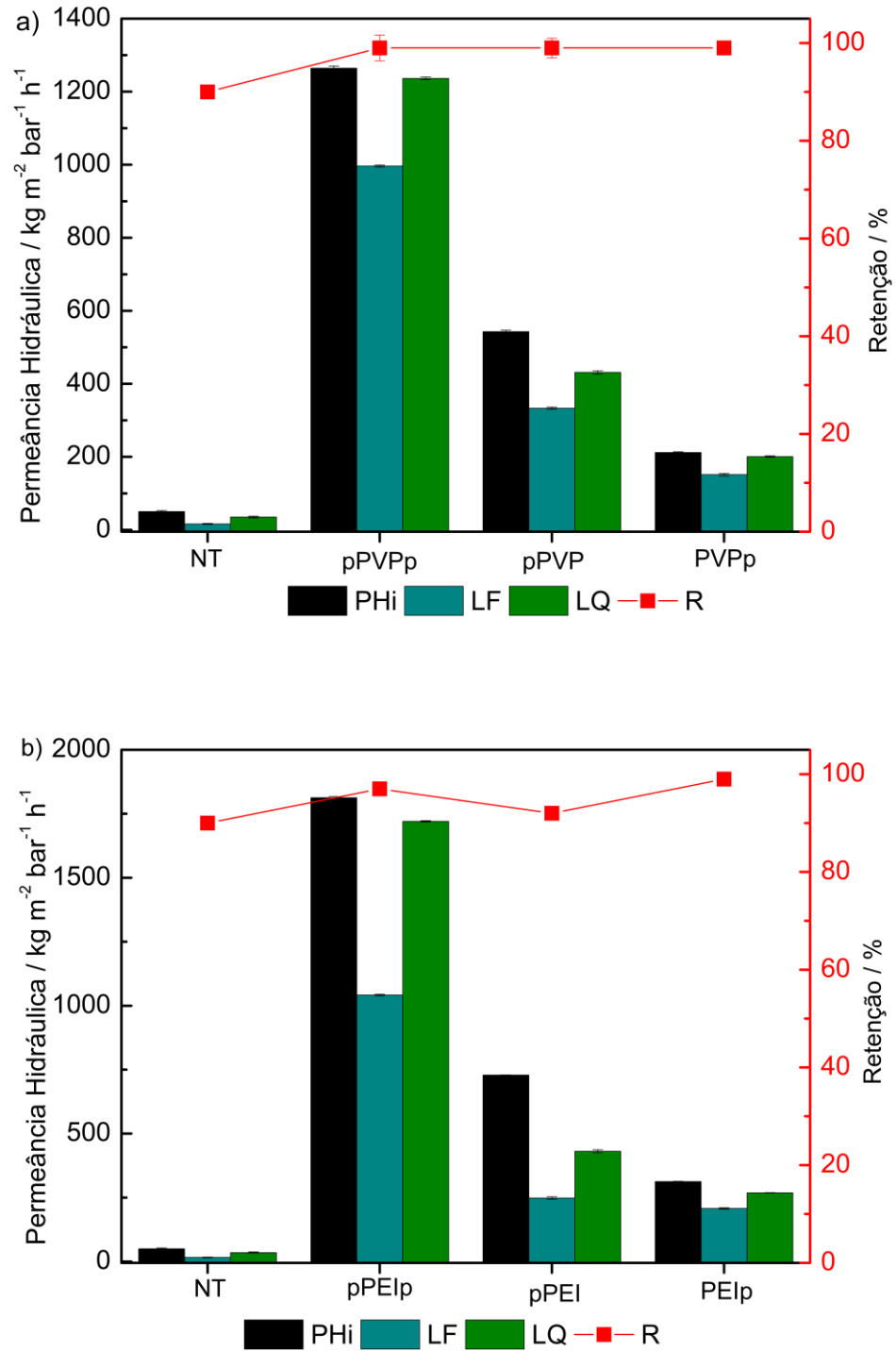
#### **4.2.2 Desempenho das membranas na filtração**

Para avaliar o desempenho das membranas de PVDF e PES foram realizados testes de permeação hidráulica e uma ultrafiltração longa (12h) da solução proteica de albumina de soro bovino (ASB).

##### *4.2.2.1 Desempenho das membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) na ultrafiltração*

Os resultados da permeação hidráulica e da ultrafiltração de longo prazo são mostrados na Figura 15 e na Figura 16, respectivamente. A Figura 15 mostra que a permeância à água de todas as membranas tratadas é pelo menos 4 vezes maior do que a membrana não tratada ( $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ). As membranas pPVPp e pPEIp apresentaram aumento de 25 vezes ( $1264 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) e 35 vezes ( $1813 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) na permeância hidráulica, respectivamente, confirmando o sucesso dos tratamentos para a hidrofilição das superfícies.

**Figura 15:** Desempenho de membranas não tratadas (NT) e tratadas: permeação de água (PHi), retenção de BSA ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) (R), permeação hidráulica após limpeza física (LF) e limpeza química (LQ): (a) plasma e PVP e (b) plasma e PEI.

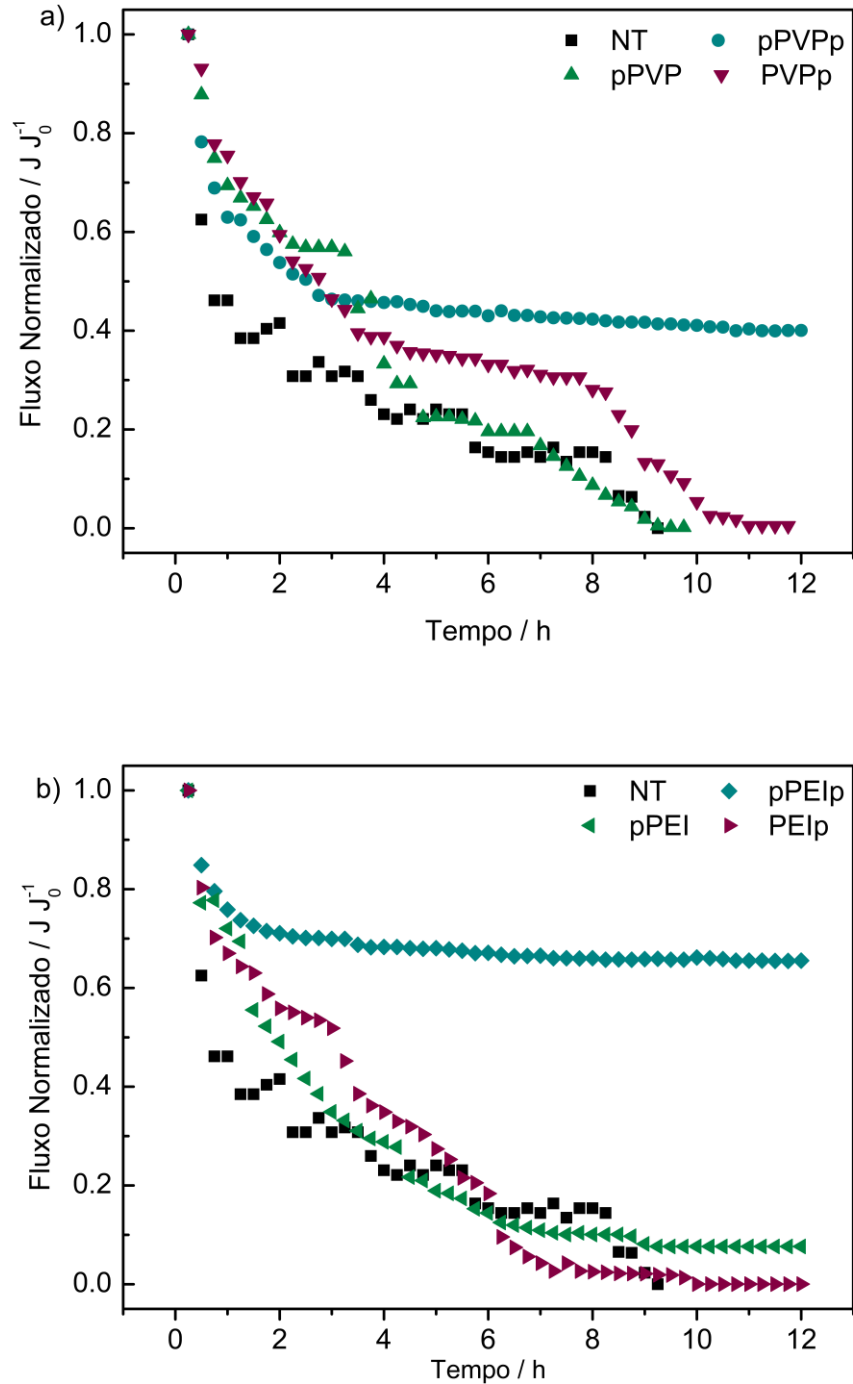


Fonte: o autor (2022)

Embora a membrana pPVPp não tenha sido a que apresentou a alteração mais significativa na molhabilidade (Fig. 15a), essa apresentou o melhor desempenho entre as membranas tratadas com PVP. Todas as membranas apresentaram retenção de proteína acima de 90%, denotando que a capacidade de separação da membrana não foi afetada após a modificação. Este resultado apresenta similaridade com o apresentado na sessão anterior, corroborando o efeito do tratamento com plasma. Trabalhos da literatura que fizeram uso do tratamento com plasma e deposição de polímeros obtiveram resultados com aumentos significativos da permeância hidráulica e retenção proteica (DONG *et al.*, 2019; MOGHIMIFAR; RAISI; AROUJALIAN, 2014b).

A Figura 16 mostra a evolução do fluxo normalizado com o tempo durante a ultrafiltração da solução de BSA por 12 h. A membrana não tratada exibiu incrustação mais rápida do que as membranas modificadas e o fluxo quase cessou em menos de 9 h. A retenção de proteína da membrana NT foi menor do que para as outras membranas (Figura 15), sugerindo a formação de uma camada de incrustação dentro dos poros e na superfície (RANA; MATSUURA, 2010; SANDOVAL-OLVERA *et al.*, 2019; ZIN *et al.*, 2018). Todas as membranas tratadas mantiveram a ultrafiltração por mais tempo do que as não tratadas, demonstrando a eficiência dos tratamentos. Trabalhos da literatura que tratam membranas com plasma ou deposição polimérica mostram que há melhora no fluxo de permeado com os tratamentos, mas é importante ressaltar que a maioria dos trabalhos realizam UF mais curtas que o presente trabalho (ADIB; RAISI, 2020; DEGHAN; BARZIN, 2020; PRONER *et al.*, 2020; ZIN *et al.*, 2019). As membranas pPVPp (Fig 16a) e pPEIp (Fig 16b) têm, além de uma alta afinidade para a água, boa resistência à incrustação de proteínas. A membrana pPEIp apresentou uma pequena redução no fluxo de permeado até 1,5 h de permeação, e o fluxo foi constante após este ponto ( $\sim 350 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). A membrana pPVPp obteve o mesmo comportamento com fluxo constante ( $\sim 390 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) após 2,7 h.

**Figura 16:** Fluxo normalizado da solução de BSA da membrana de PVDF não tratada (NT) e tratadas: (a) plasma e PVP e (b) plasma e PEI.



Fonte: o autor (2022)

Na Figura 16b, podemos ver os valores de fluxo normalizado da membrana pPVP diminuindo continuamente quase a zero em 9,7 h de processo. Por outro lado,

a membrana de PVPp apresentou diminuição do fluxo de permeado nas 3,5 horas iniciais de filtração, permanecendo praticamente constante nas 4 horas seguintes, com nova queda após 8 horas de filtração. Os resultados mostram que a formação de incrustação permanece ao longo do processo na membrana pPVP.

A Figura 16b mostra os valores de fluxo normalizados das membranas pPEI e PEIp. Na membrana pPEI, fluxo apresenta queda e depois fica constante nas primeiras 4 horas do processo. A membrana PEIp apresenta resultado semelhante, mas o fluxo se estende por 8 horas do processo de filtração.

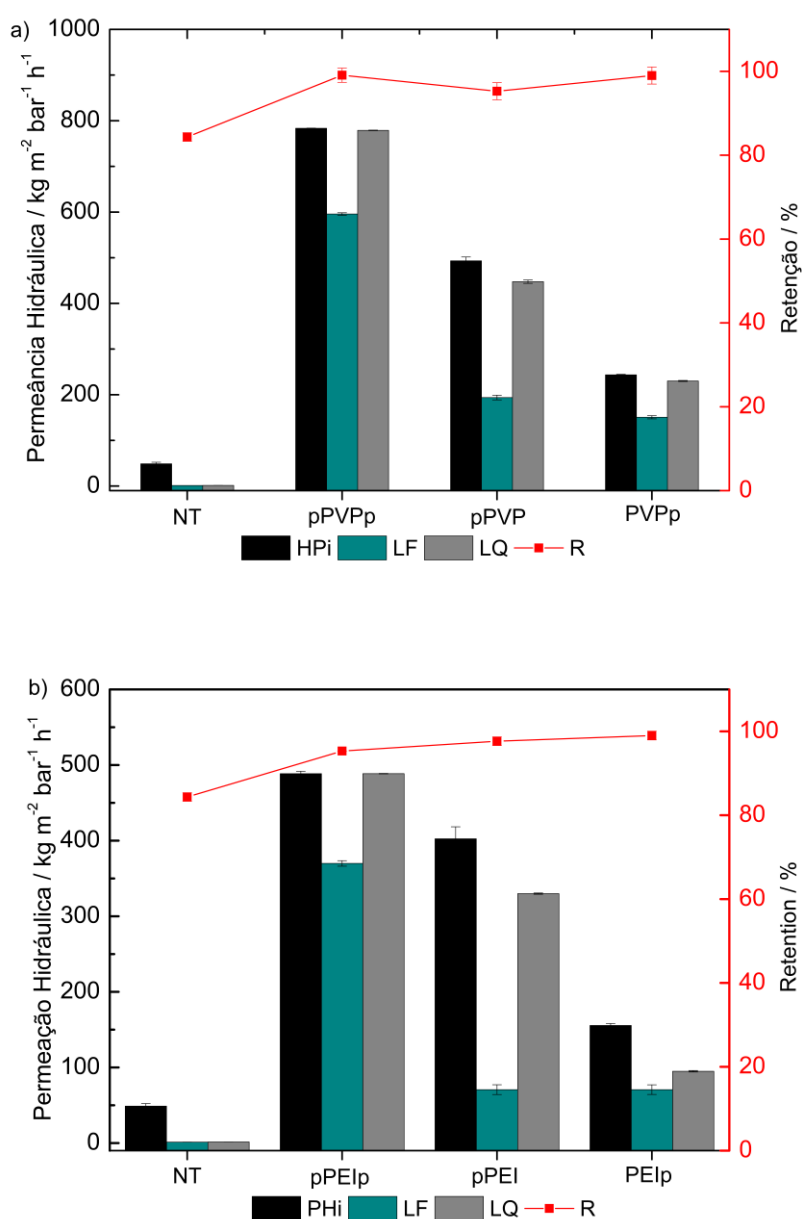
Após o processo de ultrafiltração, todas as membranas foram limpas por meio de procedimentos físicos (LF) e químicos (LQ) (Figuras 15a e 15b). Após a limpeza, as permeâncias hidráulicas para a membrana não tratada foram  $16,3 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  e  $35,3 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , após LF e LQ, respectivamente. As modificações na membrana de PVDF melhoraram a capacidade anti-incrustação da superfície, uma vez que a recuperação do fluxo de permeado foi melhorada significativamente. O melhor desempenho é atribuído às mudanças na superfície e à incorporação dos grupos funcionais hidrofílicos de PVP e PEI (HE *et al.*, 2009a; WARDANI *et al.*, 2020).

Todas as membranas tratadas com PVP (Fig. 15a) obtiveram uma recuperação da permeabilidade hidráulica superior a 61% após a limpeza física e 80% após a limpeza química. Os tratamentos realizados com PEI (Fig. 15b) também exibiram um alto percentual de recuperação de fluxo: a membrana pPEIp apresentou 57% (LF) e 95% (LQ); a membrana pPEI 34% (LF) e 59% (LQ); a membrana PEIp 66% (LF) e 86% (LQ). Embora a membrana pPEI tenha apresentado os menores percentuais de recuperação entre as demais, é importante considerar que as permeâncias hidráulicas após a limpeza foram maiores em relação à membrana NT (15 vezes maior para limpeza física e 12 vezes maior para limpeza química). É possível observar que as membranas pPVP e pPEI foram as que obtiveram os resultados menos satisfatórios na permeância após as limpezas o que pode indicar que durante o processo de limpeza possa ter agredido a superfície tratada. O processo de modificação de superfície permitiu uma melhoria nas propriedades anti-incrustantes, o que indica que independentemente da rota de modificação usada, a modificação desvaforceceu ou enfraqueceu a interação da proteína com a superfície, melhorando e aumentando a seletividade e a permeabilidade da membrana (CHEN; LI; ELIMELECH, 2004; GOOSEN *et al.*, 2005; SABLANI *et al.*, 2001).

#### 4.2.2.2 Desempenho das membranas de polietersulfona (PES) na ultrafiltração

Os testes de permeação hidráulica e ultrafiltração longa duração foram realizados em membranas PES não tratadas (NT) e tratadas para avaliar o desempenho das membranas (Figura 17 e Figura 18).

**Figura 17:** Desempenho hidráulico de membranas não tratadas e tratadas: permeação de água (PHi), retenção de BSA ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) (R), permeação hidráulica após limpeza física (LF) e limpeza química (LQ): (a) plasma e PVP e (b) plasma e PEI.



Fonte: o autor (2022)



A Figura 17 mostra os resultados de permeabilidade hidráulica e rejeição de proteína modelo (BSA) de membranas de ultrafiltração não tratadas (NT) e tratadas. A membrana NT apresentou permeabilidade hidráulica em torno de  $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , com rejeição de 89%, o que é insuficiente em termos industriais para a ultrafiltração de proteína com essa massa molar. A permeabilidade da membrana está diretamente relacionada à hidrofiliicidade e porosidade da superfície, e à pressão aplicada ao processo (KASSA *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2018). Nesta pesquisa, combinamos dois métodos de tratamento para que possibilite a membrana aumentar a capacidade de filtragem sem obstruir os poros e a superfície da membrana PES. Após os tratamentos com PVP e PEI, a rota que apresentou o menor desempenho em permeabilidade obteve um aumento de 4,8 vezes ( $243,57 \text{ kg m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) para PVP e 3,11 vezes ( $155,6 \text{ kg m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) para PEI. O aumento da permeabilidade hidráulica mostra o sucesso da modificação da superfície com tratamento por plasma / polímero, demonstrando a afinidade do polímero pela água. Esses resultados corroboram os resultados apresentados na Figura 12b, onde os valores do ângulo de contato mostram uma superfície com alta molhabilidade. A rota dois (pPVPp e pPEIp) apresentou os melhores resultados em permeabilidade hidráulica com aumento de 16 e 10 vezes, pPVPp e pPEIp, respectivamente. O aumento na permeabilidade da membrana indica como as mudanças na superfície melhoram a afinidade com a água, o que mostra que a conjugação do tratamento com plasma (antes e depois) e o revestimento de polímero levou à incorporação de novos grupos funcionais (ADIB; RAISI, 2020).

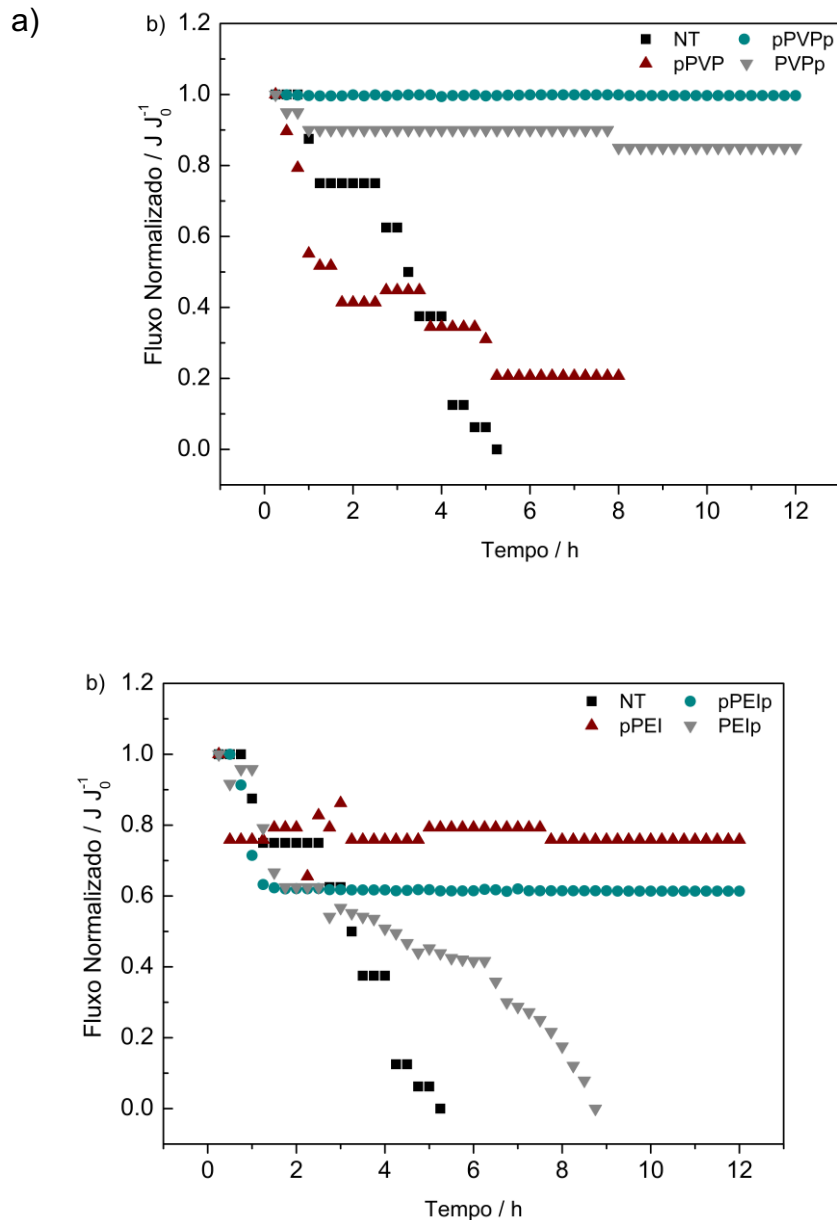
Todas as membranas tratadas com plasma e polímero (PVP e PEI) apresentaram maior permeabilidade hidráulica do que a membrana não tratada. Além das mudanças na topografia (Fig. 11), esse fato pode estar relacionado a mudanças químicas e cargas superficiais, conforme mostrado pelo FTIR e potencial zeta (Fig. 10 e 12). Os espectros mostram grupos hidrofílicos nas membranas tratadas com PVP e PEI, mostrando que as superfícies apresentam um caráter mais hidrofílico após os tratamentos.

Outra hipótese é que no primeiro tratamento com plasma houve uma abertura nos poros, conforme mostrado na micrografia (Fig. 11b), o que facilitou a entrada da

solução polimérica na membrana. Houve uma hidrofilição interna, não apenas superficial, quando exposta a um novo tratamento com plasma.

Todas as membranas tratadas aumentaram a porcentagem de retenção de proteínas, de forma que mesmo com o aumento da afinidade com a água, o caráter de separação das membranas permaneceu inalterado. Os tratamentos realizados conferiram às membranas níveis de retenção de proteína (ASB) adequados para uso industrial.

**Figura 18:** Fluxo normalizado da solução de BSA da membrana de PES não tratada (NT) e tratadas: (a) plasma e PVP e (b) plasma e PEI.



Fonte: o autor (2022)

A Figura 18 mostra os valores de fluxo normalizados para membranas de PES tratadas com plasma e deposição de polímero, PVP e PEI. A ultrafiltração da solução de BSA foi realizada por 12 h; observando a Figura 18, é possível perceber que a membrana NT operou por cerca de 5 h de filtração, iniciando a UF com fluxo de permeado de  $5 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e quando atingiu fluxo zero após poucas horas de processo.

Com os tratamentos, houve aumento no fluxo de permeado para todas as membranas tratadas. A membrana pPVP (Fig 16a) apresentou intenso declínio no fluxo de permeado nas 2h iniciais, começando a operar com fluxo de  $9,04 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e diminuiu de forma menos agressiva cessando após cerca de 8h de processo. Os resultados anteriores mostram que esta membrana teve menor incorporação de PVP, o potencial zeta permaneceu quase inalterado. O ângulo de contato mostra uma melhoria na molhabilidade, indicando que este declínio no fluxo nas primeiras horas pode ter sido devido a uma melhoria na molhabilidade. Ainda assim, ao longo do processo, essa afinidade foi reduzida até atingir o ponto em que não houve mais permeação. Verificou-se que o fluxo normalizado na membrana pPVPp ficou praticamente constante durante todo o processo de ultrafiltração; observando os valores absolutos para o fluxo de permeado fica ainda mais claro que quase não houve declínio de fluxo uma vez que o fluxo inicial da permeação foi de  $319 \text{ kg.h}^{-1}\text{m}^{-2}$  e após 12h de UF o fluxo de permeado era  $318 \text{ kg.h}^{-1}\text{m}^{-2}$ . Da mesma forma, aconteceu com a membrana PVPp, na qual houve uma ligeira diminuição do fluxo no início do processo. As membranas nas quais o tratamento com plasma foi realizado na solução polimérica (pPVPp e PVPp) apresentaram os melhores resultados na ultrafiltração, o que mais uma vez pode indicar que houve quebra de algumas ligações (LV *et al.*, 2015).

Na Figura 18b, a membrana pPEI mostra o melhor resultado de fluxo normalizado com o menor declínio no fluxo de permeado nos primeiros minutos de ultrafiltração e, em seguida, a filtração permanece constante por 12 h (fluxo permeado inicial de  $9.04 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  após o declínio se manteve até o final da UF com um fluxo de  $6.8 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ). A membrana pPEIp manteve um declínio no fluxo de permeado durante 2 h do processo (fluxo inicial de  $773 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ), porém logo se manteve constante ao longo das próximas 10h, com fluxo de permeado em torno de  $476 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . A membrana PEIp apresenta queda de fluxo ao longo do processo e, após 9 h de filtração, cessa a permeação, indicando que houve incrustação.

Após o longo processo de ultrafiltração, as membranas foram submetidas à limpeza física (LF) e química (LQ) (Fig 16) e, a seguir, submetidas ao teste de permeância hidráulica. A membrana PES não tratada apresentou permeância hidráulica de  $1,33$  e  $1,52 \text{ kg m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , após limpeza física e limpeza química, respectivamente, enquanto a permeância hidráulica inicial era de  $50 \text{ kg m}^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Este resultado mostra que as incrustações formadas na membrana NT são

irreversíveis e que devem ter poros internos obstruídos além da superfície. Por outro lado, as membranas tratadas recuperaram parte significativa de sua permeabilidade apenas com a limpeza física. Após a limpeza química, todas as membranas tratadas com PVP recuperaram mais de 90% do valor de permeância hidráulica inicial, e a membrana pPEIp recuperou 100% da permeância hidráulica. As demais membranas tratadas com PEI recuperaram mais de 60% dos valores iniciais, demonstrando que, independentemente do tratamento realizado nas membranas, melhoraram suas propriedades anti-incrustantes. Os trabalhos que fazem uso na literatura do tratamento com plasma e da deposição polimérica combinadas mostram resultados como melhora na hidrofobicidade ou na capacidade anti-incrustante como os aqui mostrados, porém o que observa-se é que na quase totalidade dos trabalhos essas melhoras são atribuídas apenas um dos tratamentos, isentando do outro tratamento ou da própria combinação os efeitos causados (ADIB; RAISI, 2020; HIRSCH *et al.*, 2018; MOHAMAD SAID *et al.*, 2017; SANDOVAL-OLVERA *et al.*, 2019). Além de que as investigações realizadas com uso de proteína modelo, como o ASB, as filtrações acontecem durante um curto tempo, no geral entre 2 – 4h, o que seria um pouco tempo de observação comparado a uma filtração industrial (BILEK *et al.*, 2020; PRONER *et al.*, 2020; TIAN *et al.*, 2020; ZIN *et al.*, 2016).

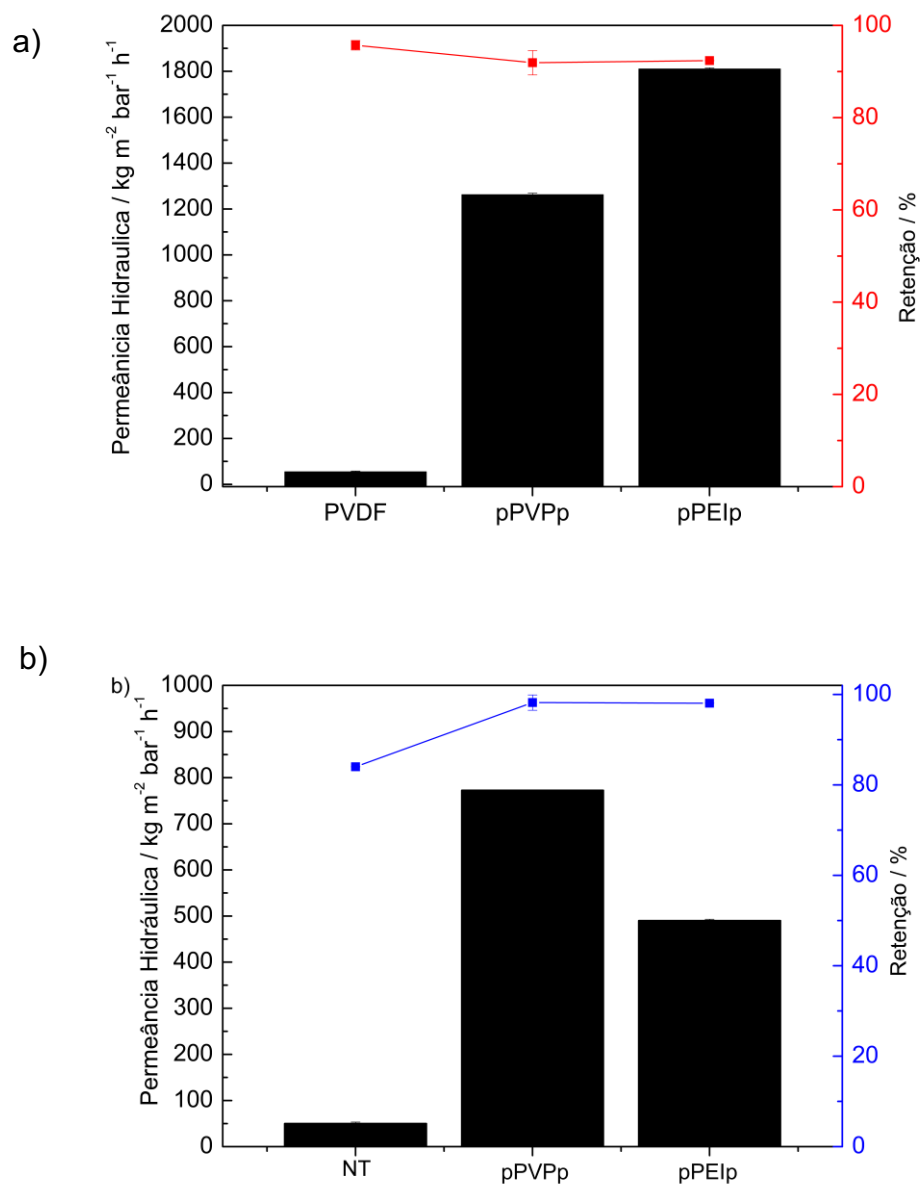
Após avaliar os resultados de permeância hidráulica, longa ultrafiltração da solução de proteína modelo e permeações após as limpezas, decidiu-se expor as membranas que foram consideradas de melhor desempenho a uma filtração de solução real. Para isso, foi realizada ultrafiltração com solução real com membranas pPVPp e pPEIp.

#### **4.2.3 Desempenho das membranas na ultrafiltração da solução real**

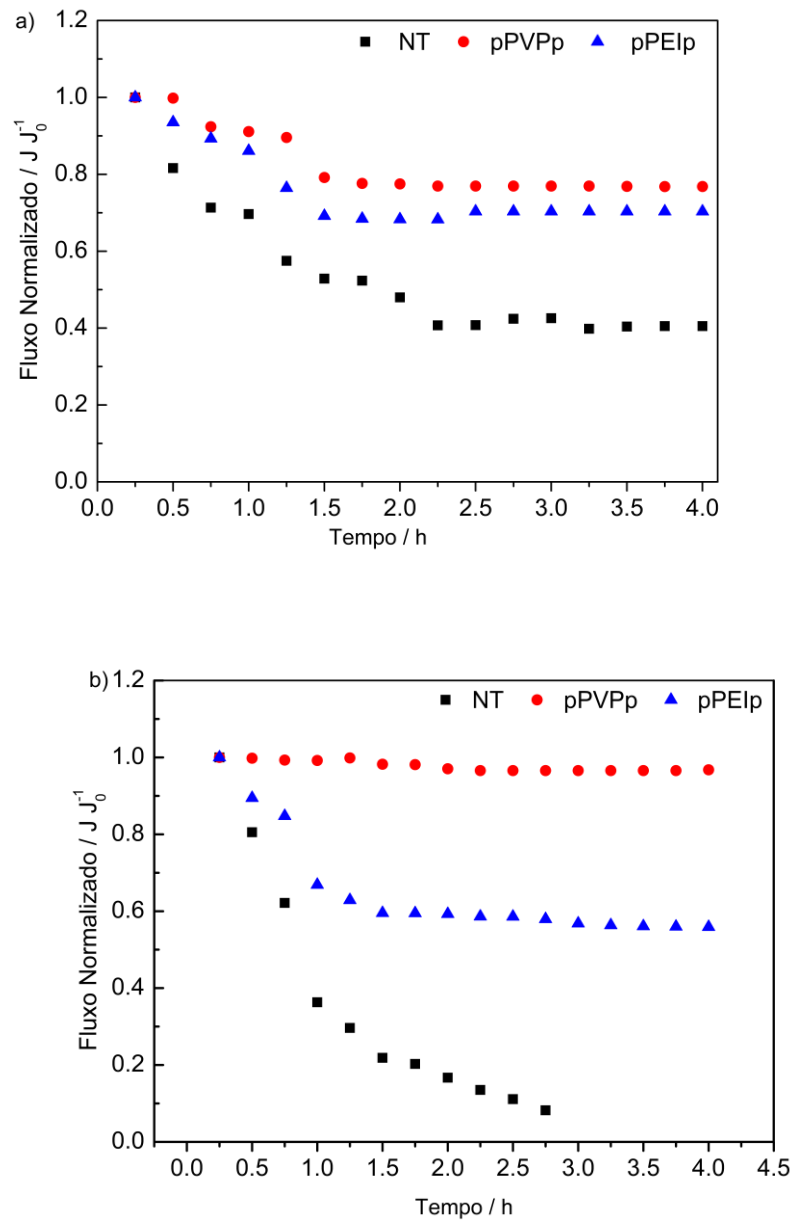
As membranas tratadas pPVPp e pPEIp, após avaliação dos resultados de permeância hidráulica e ultrafiltração longa da proteína modelo, foram escolhidas para avaliar a ultrafiltração de soro de queijo bovino. A solução de soro de queijo bovino foi utilizada para avaliar o desempenho das membranas com o objetivo de simular uma aplicação real na UF, uma vez que é comum o uso de membranas de UF em indústrias que trabalham com imobilização e purificação de proteínas do soro. A UF do soro de queijo bovino foi realizada por 4 h (Figura 18 e Figura 19).

Na Figura 19 pode-se observar os valores de retenção de proteína da solução real nas membranas de PVDF e PES não tratadas; as duas membranas apresentam retenção superior a 80%. Nas membranas tratadas de PVDF (Fig 19a) ocorre uma sutil diminuição da retenção proteica, de 96% para 92% em ambos os tratamentos realizados. Já as membranas de PES tratadas atingiram rejeição de 99,9%, o que é interessante pois a permeância hidráulica também aumentou.

**Figura 19:** Permeância hidráulica e retenção proteica das membranas não tratadas e tratadas com plasma e deposição de PVP e PEI: (a) PVDF e (b) PES.



**Figura 20:** Fluxo de permeado normalizado de solução de soro de leite bovino real das membranas não tratadas e tratadas com plasma e deposição de PVP e PEI: (a) PVDF e (b) PES.



Fonte: o autor (2022)

Na ultrafiltração do soro de queijo bovino, é possível observar a formação de incrustações ao longo do processo, principalmente nas membranas NT. Na Figura 19a é possível observar a contínua queda de fluxo na membrana NT ao longo das 4 h de processo e na Figura 19b observa-se que o fluxo de permeado cessou completamente

em menos de 3 horas, indicando que as membranas NT (PVDF e PES) apresentam deficiência na filtração de soluções reais.

Os resultados para as membranas pPVPp, mesmo na filtração de uma solução real, foram semelhantes aos efeitos da filtração com a solução modelo (BSA), alto fluxo de permeado e alta retenção. Sendo que na membrana PES (Fig 19b) o declínio de fluxo foi praticamente desprezível até o final do processo. Na membrana de PES assim como na UF da solução modelo, a membrana pPEIp apresentou um decréscimo de cerca de 50% no início do processo, e após 1,5 horas de operação estabilizou até o final do processo. Sabemos que as cargas e a hidrofiliçidade desempenham um papel essencial na adesão das proteínas à superfície. A solução utilizada para UF em pH 6,96 tem cargas de -3,42 mV (S.1) enquanto a superfície tinha de +30 mV, mesmo com uma atração eletrostática entre as cargas de superfície e solução, o fluxo de permeado foi mantido ao longo do processo, o que mostra que a hidrofiliçidade medida pela membrana tem um papel crucial no processo. Ao utilizar soluções reais em filtração com membranas modificadas e hidrofiliçizadas, essas propriedades (alto desempenho hidráulico e anti-incrustante) apresentam características semelhantes às apresentadas pela proteína modelo.



## 5 CONCLUSÃO

As membranas de PVDF e PES foram tratadas com plasma de ar ambiente e por tratamento em conjunto com plasma e deposição de polímero para aferir uma superfície com propriedade anti-incrustante. As membranas que apenas passaram por tratamento com plasma de ar ambiente (pressão e temperatura ambiente) apresentaram alterações físicas consideráveis em sua superfície. As principais alterações ocorreram na morfologia e topografia das membranas, o que consequentemente melhorou significativamente a molhabilidade e permeância hidráulica das membranas. A melhoria do desempenho das membranas foi possível com a utilização de equipamentos simples operando em pressão e temperatura ambiente, com ar ambiente como gás ionizado e tempo de exposição de apenas 1 min, o que significa que o tratamento é eficiente mesmo em condições operacionais brandas. Porém, foi observado nessas membranas uma tendência a reversibilidade às condições originais, o que a literatura chama de envelhecimento do processo. Nas membranas estudadas o efeito total demorou cerca de 7 dias, o que demonstra que nesse caso é mais efetivo utilizar o tratamento com plasma em conjunto com outras técnicas, ou que essas membranas sejam utilizadas antes do período de envelhecimento. Nesse sentido, é altamente recomendável que estudos que tratam da modificação da membrana pelo plasma considerem a reversibilidade e o tempo entre os testes de caracterização.

Na segunda fase do trabalho, quatro rotas de modificação foram investigadas, tratamento com plasma e deposição polimérica (PVP e PEI), para a modificação da superfície de membranas de PVDF e PES para melhorar as propriedades anti-incrustantes. A resistência das membranas à incrustação de BSA e a capacidade de recuperar o fluxo de água após os procedimentos de limpeza foram avaliadas. Os tratamentos, deposição plasmática e polimérica, consideraram alterações na topografia e morfologia da superfície, com aumento do tamanho dos poros, e alterações na composição química, como incorporação de novos grupos funcionais à superfície, contribuindo para o aumento da permeabilidade hidráulica e retenção de BSA. Todas as membranas tratadas, independente da rota, apresentaram resultados satisfatórios em termos de afinidade com a água, aumentando a vazão em pelo menos 4 vezes. A ultrafiltração de BSA, realizada por 12 horas, mostrou que as membranas

modificadas apresentam alto fluxo de permeado, boa capacidade seletiva e propriedades anti-incrustantes à solução proteica. As membranas modificadas também apresentaram excelente recuperação da permeabilidade inicial à água, demonstrando que as incrustações proteicas podem ser parcialmente reversíveis. As alterações promovidas na superfície da membrana, sejam químicas ou físicas, afetaram diretamente a interação superficial com os solutos presentes nas soluções permeantes. Quando as membranas tratadas (pPVPp e pPElp) foram submetidas à ultrafiltração com uma solução real (soro de queijo bovino), os fluxos normalizados permaneceram estáveis, demonstrando que mudanças na superfície da membrana podem diminuir a ocorrência de incrustações e estender o ciclo de vida de as membranas em processos industriais. Este trabalho colabora diretamente com pesquisas, acadêmicas e industriais, que buscam maneiras de melhorar as propriedades anti-incrustantes de membranas de ultrafiltração. O tratamento proposto se mostrou promissor e vantajoso para uso industrial, com uma considerável melhora no desempenho das membranas.

## REFERÊNCIAS

ADIB, Hooman; RAISI, Ahmadreza. Surface modification of a PES membrane by corona air plasma-assisted grafting of HB-PEG for separation of oil-in-water emulsions. **RSC Advances**, [S. l.], v. 10, n. 29, p. 17143–17153, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0RA02032J>

AFKHAM, Samaneh; AROUJALIAN, Abdolreza; RAISI, Ahmadreza. Fabrication of antimicrobial polyethersulfone microfiltration membranes by corona plasma-assisted coating of silver nanoparticles. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 109, p. 108113–108124, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra23257d>

AFKHAM, Samaneh; RAISI, Ahmadreza; AROUJALIAN, Abdolreza. Reducing fouling of polyethersulfone microfiltration membranes by corona air plasma. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 57, n. 56, p. 26976–26992, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1175384>

AFKHAM, Samaneh; RAISI, Ahmadreza; AROUJALIAN, Abdolreza. Reducing fouling of polyethersulfone microfiltration membranes by corona air plasma. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 57, n. 56, p. 26976–26992, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1175384>

AHMAD, A. L. *et al.* Membrane antifouling methods and alternatives: Ultrasound approach. **Separation and Purification Reviews**, [S. l.], v. 41, n. 4, p. 318–346, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15422119.2011.617804>

AKBAR, D. Surface modification of polypropylene ( PP ) using single and dual high radio frequency capacitive coupled argon plasma discharge. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 362, p. 63–69, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.191>

AL-JUMAILI, Ahmed *et al.* Plasma Treatment of Polymeric Membranes. *In: Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 211–240. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813152-7.00008-1>

AL-JUMAILI, Ahmed; BAZAKA, Kateryna; JACOB, Mohan. Retention of Antibacterial Activity in Geranium Plasma Polymer Thin Films. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 7, n. 9, p. 270, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano7090270>

ALI, Sharafat *et al.* Ar/O<sub>2</sub> plasma treatment of carbon nanotube membranes for enhanced removal of zinc from water and wastewater: A dynamic sorption-filtration process. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 655, n. 19, p. 1270–1278, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.335>

ALLIKALT, Anni; RINKEN, Ago. Budded baculovirus particles as a source of membrane proteins for radioligand binding assay: The case of dopamine D1 receptor. **Journal of Pharmacological and Toxicological Methods**, [S. l.], v. 86, p. 81–86, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.VASCN.2017.04.004>

ARAIN, Zain UL Abedin *et al.* Reversible and irreversible adsorption of bare

and hybrid silica nanoparticles onto carbonate surface at reservoir condition. **Petroleum**, [S. l.], n. September, p. 1–9, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2019.09.001>

ASADIAN, Mahtab *et al.* Effects of a dielectric barrier discharge (DBD) treatment on chitosan/polyethylene oxide nanofibers and their cellular interactions. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 201, p. 402–415, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.092>

ASADOLLAHI, Mahdiah; BASTANI, Dariush; MUSAVI, Seyyed Abbas. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review. [S. l.], v. 420, n. May, p. 330–383, 2017 a.

ASADOLLAHI, Mahdiah; BASTANI, Dariush; MUSAVI, Seyyed Abbas. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review. **Desalination**, [S. l.], v. 420, p. 330–383, 2017 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2017.05.027>

AWAJA, Firas *et al.* The chemistry and topography of stabilized and functionalized graphene oxide coatings. **Plasma Processes and Polymers**, [S. l.], v. 15, n. 10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ppap.201800084>

AYYAVOO, Jayalakshmi *et al.* Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications. [S. l.], v. 506, p. 190–201, 2016.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed ed. [S. l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2004. *E-book*.

BEDNAR, Nikola; MATOVIĆ, Jovan; STOJANOVIĆ, Goran. Properties of surface dielectric barrier discharge plasma generator for fabrication of nanomaterials. **Journal of Electrostatics**, [S. l.], v. 71, n. 6, p. 1068–1075, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2013.10.010>

BILEK, Marcela M. M. *et al.* Plasma treatment in air at atmospheric pressure that enables reagent-free covalent immobilization of biomolecules on polytetrafluoroethylene (PTFE). **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 518, n. December 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146128>

BIN DARWISH, Nawaf *et al.* Effect of ultrafiltration membranes modifications by chitosan on humic acid fouling. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 27, n. November 2018, p. 32–36, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.008>

CAN, Faruk *et al.* Iron porphyrin-modified PVDF membrane as a biomimetic material and its effectiveness on nitric oxide binding. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 420, p. 625–630, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.183>

CHEN, Jim C.; LI, Qilin; ELIMELECH, Menachem. In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 107, n. 2–3, p. 83–108, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.018>

CHEN, Tiam Foo *et al.* Ageing properties of polyurethane methacrylate and off-stoichiometry thiol-ene polymers after nitrogen and argon plasma treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 133, n. 42, p. 1–12, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.44107>

CHEN, W. X. *et al.* Development of a novel protocol for the permanent hydrophilic modification of a BOPP film for high quality printing with water-based ink. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 107, p. 87963–87970, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ra13020d>

CHI, Lina *et al.* Novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/PAA/PTFE ultrafiltration membrane enabling enhanced antifouling and exceptional visible-light photocatalytic self-cleaning. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 335, p. 527–537, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.027>

CHIM, Harvey *et al.* Efficacy of glow discharge gas plasma treatment as a surface modification process for three-dimensional poly (D,L-lactide) scaffolds. **Journal of Biomedical Materials Research**, [S. l.], v. 65A, n. 3, p. 327–335, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.10478>

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M. The influence of natural organic matter and cations on fouled nanofiltration membrane effective molecular weight cut-off. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 327, n. 1–2, p. 155–163, 2009.

CONIDI, C.; DRIOLI, E.; CASSANO, A. Membrane-based agro-food production processes for polyphenol separation, purification and concentration. **Current Opinion in Food Science**, [S. l.], v. 23, p. 149–164, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2017.10.009>

CONIDI, Carmela *et al.* Separation and purification of phenolic compounds from pomegranate juice by ultrafiltration and nanofiltration membranes. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 195, p. 1–13, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.09.017>

DARVISH, Fahimeh *et al.* Direct plasma treatment approach based on non-thermal gliding arc for surface modification of biaxially-oriented polypropylene with post-exposure hydrophilicity improvement and minus aging effects. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 509, n. November 2019, p. 144815, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144815>

DEHGHAN, Rahim; BARZIN, Jalal. Development of a polysulfone membrane with explicit characteristics for separation of low density lipoprotein from blood plasma. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 85, n. February, p. 106438, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106438>

DING, Yanyan *et al.* Effects of protein properties on ultrafiltration membrane fouling performance in water treatment. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [S. l.], v. 77, p. 273–281, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.08.005>

DOBRZAŃSKI, L. A.; GOŁOMBK, K.; LUKASZKOWICZ, K. Physical Vapor

Deposition in Manufacturing. In: SPRINGER (org.). **Handbook of Manufacturing Engineering and Technology**. 1. ed. London: [s. n.], 2015. p. 2719–2754. *E-book*.

DONG, Peimei *et al.* **Plasma enhanced decoration of nc-TiO<sub>2</sub> on electrospun PVDF fibers for photocatalytic application**. [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.11.007>

FANE, Anthony G.; WANG, Rong; HU, Matthew X. Synthetic membranes for water purification: Status and future. **Angewandte Chemie - International Edition**, [S. l.], v. 54, n. 11, p. 3368–3386, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201409783>

FELIX, T. *et al.* Functionalization of polymer surfaces by medium frequency non-thermal plasma. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 428, p. 730–738, 2018.

FENG, Zhicheng *et al.* Protein adsorption and separation with chitosan-based amphoteric membranes. **Polymer**, [S. l.], v. 50, n. 5, p. 1257–1263, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.046>

FONSECA COUTO, Carolina; LANGE, Lisete Celina; SANTOS AMARAL, Miriam Cristina. A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 26, n. August, p. 156–175, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.010>

FRIEDRICH, Jörg. **The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527648009>

GANCARZ, Irena; POZÂ, Gryzelda; BRYJAK, Marek. Modication of polysulfone membranes 1. CO<sub>2</sub> plasma treatment. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 35, p. 1419–1428, 1999.

GANCARZ, Irena; POŹNIAK, Gryzelda; BRYJAK, Marek. Modification of polysulfone membranes 1. CO<sub>2</sub> plasma treatment. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 35, n. 8, p. 1419–1428, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00240-7](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00240-7)

GAO, Ailin; LIU, Fu; XUE, Lixin. Preparation and evaluation of heparin-immobilized poly (lactic acid) (PLA) membrane for hemodialysis. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 452, p. 390–399, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.016>

GAO, Wei *et al.* Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. **Desalination**, [S. l.], v. 272, n. 1–3, p. 1–8, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.051>

GIACOBBO, Alexandre; BERNARDES, Andréa Moura; DE PINHO, Maria Norberta. Sequential pressure-driven membrane operations to recover and fractionate polyphenols and polysaccharides from second racking wine lees. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 173, p. 49–54, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.007>

GOOSEN, M. F. A. *et al.* Fouling of Reverse Osmosis and Ultrafiltration Membranes: A Critical Review. **Separation Science and Technology**, [S. l.], v. 39, n. 10, p. 2261–2297, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/SS-120039343>

GRANDE, Silvia *et al.* Aging effect of atmospheric pressure plasma jet treated polycaprolactone polymer solutions on electrospinning properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 48914, p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.48914>

GRILL, Alfred *et al.* **HYDROGEN-FREE SILICON-BASED DEPOSITED DELECTRIC FILMS FOR NANO DEVICE FABRICATION**. US 9,607,825 B2. Concessão: 2017.

HABERT, A.; C; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. [S. l.: s. n.]. E-book.

HAN, Gang; DE WIT, Jos S.; CHUNG, Tai Shung. Water reclamation from emulsified oily wastewater via effective forward osmosis hollow fiber membranes under the PRO mode. **Water Research**, [S. l.], v. 81, p. 54–63, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.048>

HE, Fei *et al.* PVDF film tethered with RGD-click-poly(glycidyl methacrylate) brushes by combination of direct surface-initiated ATRP and click chemistry for improved cytocompatibility. **RSC Advances**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 105–117, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ra44789h>

HE, Xiao-Chun *et al.* Reducing protein fouling of a polypropylene microporous membrane by CO<sub>2</sub> plasma surface modification. **Desalination**, [S. l.], v. 244, n. 1–3, p. 80–89, 2009 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2008.04.038>

HE, Xiao Chun *et al.* Reducing protein fouling of a polypropylene microporous membrane by CO<sub>2</sub> plasma surface modification. **Desalination**, [S. l.], v. 244, n. 1–3, p. 80–89, 2009 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.038>

HE, Yi *et al.* One-step fabrication of PEI-modified GO particles for CO<sub>2</sub> capture. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [S. l.], v. 125, n. 3, p. 1–9, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2435-x>

HEGEMANN, Dirk; BRUNNER, Herwig; OEHR, Christian. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [S. l.], v. 208, n. 1–4, p. 281–286, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00644-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00644-X)

HIRSCH, Ulrike *et al.* Antifouling coatings via plasma polymerization and atom transfer radical polymerization on thin film composite membranes for reverse osmosis. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 436, p. 207–216, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.038>

HO, Shih Shian; RAJGOPAL, Srihari; MEHREGANY, Mehran. Thick PECVD silicon dioxide films for MEMS devices. **Sensors and Actuators, A: Physical**, [S. l.], v. 240, p. 1–9, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.01.003>

HWANG, Deuk-Kyu *et al.* The role of Ar plasma treatment in generating oxygen vacancies in indium tin oxide thin films prepared by the sol-gel process. **Applied Surface Science**, [S. I.], v. 405, p. 344–349, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.007>

JALEH, B. *et al.* Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O<sub>2</sub> plasma. **Applied Surface Science**, [S. I.], v. 257, n. 5, p. 1655–1659, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.117>

JIANG, Wenli *et al.* An innovative backwash cleaning technique for NF membrane in groundwater desalination: Fouling reversibility and cleaning without chemical detergent. **Desalination**, [S. I.], v. 359, p. 26–36, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.025>

JOTHI, Lavanya; NAGESWARAN, Gomathi. Plasma Modified Polymeric Materials for Biosensors / Biodevice Applications. *In*: THOMAS, Sabu *et al.* (org.). **Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials**. Elsevier ed. India: Elsevier Inc., 2019. p. 409–438. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813152-7.00015-9>

KASSA, Shewaye Temesgen *et al.* Surface modification of high-rejection ultrafiltration membrane with antifouling capability using activated oxygen treatment and metallic glass deposition. **Applied Surface Science**, [S. I.], v. 529, n. April, p. 147131, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147131>

KHAN, Sher Jamal; HANKINS, Nicholas P.; SHEN, Li-Cheng. Submerged and Attached Growth Membrane Bioreactors and Forward Osmosis Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. *In*: **Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment**. Elsevier ed. Boston, MA, EUA: [s. n.], 2016. p. 277–296. *E-book*.

KHULBE, K. C.; FENG, C.; MATSUURA, T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. I.], v. 115, n. 2, p. 855–895, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.31108>

KIM, H. *et al.* Ablation properties of plasma facing materials using thermal plasmas. **Fusion Engineering and Design**, [S. I.], v. 124, p. 460–463, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.01.019>

KIM, Jin-joo *et al.* Polysulfone based ultrafiltration membranes with dopamine and nisin moieties showing antifouling and antimicrobial properties. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, [S. I.], v. 202, p. 9–20, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.033>

KIM, Junmo *et al.* Hydrogen-assisted low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition of thin film encapsulation layers for top-emission organic light-emitting diodes. **Organic Electronics**, [S. I.], v. 97, n. March, p. 1–6, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106261>

KOCHKODAN, Victor; HILAL, Nidal. A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation. [S. I.], v. 356, p. 187–207, 2015.



KOCHKODAN, Victor M.; SHARMA, Virender K. Graft polymerization and plasma treatment of polymer membranes for fouling reduction: A review. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [S. l.], v. 47, n. 12, p. 1713–1727, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689183>

KOLSKÁ, Z. *et al.* PTFE surface modification by Ar plasma and its characterization. **Vacuum**, [S. l.], v. 86, n. 6, p. 643–647, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.07.015>

KOMOTO, Daiki *et al.* Preparation of chitosan-coated poly(L-lactic acid) fibers for suture threads. **Fibers**, [S. l.], v. 6, n. 4, p. 1–12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/fib6040084>

KOSTOV, K. G. *et al.* Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, [S. l.], 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.009>

KRAVETS, L. I.; GILMAN, A. B.; DINESCU, G. Modification of polymer membrane properties by low-temperature plasma. **Russian Journal of General Chemistry**, [S. l.], v. 85, n. 5, p. 1284–1301, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S107036321505045X>

KULL, Kristen R.; STEEN, Michelle L.; FISHER, Ellen R. Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 246, n. 2, p. 203–215, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2004.08.019>

KUMAR, Shashikant; MANDAL, Ajay; GURIA, Chandan. Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone and polysulfone/polymer-grafted bentonite based ultrafiltration membranes for the efficient separation of oil field oily wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 102, p. 214–228, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.03.011>

LAZEA, A. *et al.* Modification of polyester track membranes by plasma treatments. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 200, n. 1–4, p. 529–533, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.120>

LI, Fang *et al.* Surface modification of ultrafiltration membranes by grafting glycine-functionalized PVA based on polydopamine coatings. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 345, p. 301–309, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.189>

LI, Jing Feng *et al.* Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 255, n. 9, p. 4725–4732, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.139>

LI, Zhansheng *et al.* **A novel atmospheric dielectric barrier discharge (DBD) plasma graft-filling technique to fabricate the composite membranes for pervaporation of aromatic/aliphatic hydrocarbons.** [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.035>

LIANG, Shuai *et al.* A facile approach to fabrication of superhydrophilic ultra filtration membranes with surface-tailored nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 203, n. March, p. 251–259, 2018.

LIU, Cong *et al.* Surface hydrophilic modification of PVDF membranes by trace amounts of tannin and polyethyleneimine. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 457, n. April, p. 695–704, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.131>

LIU, Dapeng *et al.* Antifouling performance of poly(lysine methacrylamide)-grafted PVDF microfiltration membrane for solute separation. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 171, p. 1–10, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.006>

LIU, K. *et al.* The hydrophilicity improvement of polytetrafluoroethylene by Ar plasma jet: The relationship of hydrophilicity, ambient humidity and plasma parameters. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 458, n. June, p. 183–190, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.061>

LONG, Qingwu *et al.* Recent Advance on Draw Solute Development in Forward Osmosis. **Processes**, [S. l.], v. 6, n. 9, p. 165, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr6090165>

LV, Yan *et al.* Nano filtration membranes via co-deposition of polydopamine / polyethylenimine followed by cross-linking. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 476, p. 50–58, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.024>

MACÊDO, M. O. C. *et al.* Estudo comparativo da modificação superficial de membranas de quitosana tratadas por plasma de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. [S. l.], v. 2, p. 95–103, 2012.

MADADI, F. *et al.* Influence of surface roughness and hydrophobicity of bipolar plates on PEM performance. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 389, n. May 2019, p. 125676, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125676>

MARQUES, Ingrid R. *et al.* Deposition of Dopamine and Polyethyleneimine on Polymeric Membranes: Improvement of Performance of Ultrafiltration Process. **Macromolecular Research**, [S. l.], v. 28, n. 12, p. 1091–1097, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8156-3>

MARQUES, Ingrid R. *et al.* Simple approach for the plasma treatment of polymeric membranes and investigation of the aging effect. **JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE**, [S. l.], n. 50558, p. 1–10, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.50558>

MATSUMOTO, H.; KOYAMA, Y.; TANIOKA, A. Pore-surface characterization of amphoteric charged membranes by means of zeta potential measurements. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 222, n. 1–3, p. 165–173, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00257-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00257-7)

MAVUKKANDY, Musthafa O. *et al.* Leaching of PVP from PVDF/PVP blend membranes: impacts on membrane structure and fouling in membrane bioreactors. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 51, n. 9, p. 4328–4341, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9744-7>

MAVUKKANDY, Musthafa O. *et al.* Thin film deposition techniques for polymeric membranes– A review. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 610, n. February, p. 118258, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118258>

MEYYAPPAN, M. Plasma nanotechnology: Past, present and future. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S. l.], v. 44, n. 17, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/17/174002>

MILLER, Daniel J. *et al.* Surface Modification of Water Purification Membranes Angewandte. [S. l.], p. 4662–4711, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201601509>

MILLER, Daniel J.; PAUL, Donald R.; FREEMAN, Benny D. An improved method for surface modification of porous water purification membranes. **Polymer**, [S. l.], v. 55, n. 6, p. 1375–1383, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.01.046>

MOGHIMIFAR, V. *et al.* Enhancing the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membranes using NaX zeolite and titanium oxide nanoparticles. **RSC Adv.**, [S. l.], v. 5, n. 69, p. 55964–55976, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA06986F>

MOGHIMIFAR, Vahid; RAISI, Ahmadreza; AROUJALIAN, Abdolreza. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 461, p. 69–80, 2014 a.

MOGHIMIFAR, Vahid; RAISI, Ahmadreza; AROUJALIAN, Abdolreza. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 461, p. 69–80, 2014 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2014.02.012>

MOHAMAD SAID, K. A. *et al.* Effect of activated carbon in Polysulfone-Polyethyleneimine-Silver composite membrane towards adsorption of chromium (Cr), lead (Pb), silver (Ag) and cadmium (Cd) in synthetic wastewater. **Journal of Materials and Environmental Science**, [S. l.], v. 8, n. 10, p. 3740–3746, 2017.

MOLNAR, Kristof *et al.* Plasma treatment as an effective tool for crosslinking of electrospun fibers. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 303, p. 112628, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112628>

MORTAZAVI, Mehdi; NOSONOVSKY, Michael. A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 258, n. 18, p. 6876–6883, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.122>

MOUELE, Emile Salomon Massima *et al.* A critical review on ozone and co-species, generation and reaction mechanisms in plasma induced by dielectric barrier discharge technologies for wastewater remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 105758, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105758>

MUELLER, Jeffrey; CEN, Yanwei; DAVIS, Robert H. Crossflow microfiltration of oily water. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 129, n. 2, p. 221–235, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00344-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00344-4)

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. [S. l.: s. n.]. *E-book*.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology, center for membrane science and technology**. [S. l.: s. n.]. *E-book*.

MUPPALLA, Ravikumar *et al.* Adsorption of pH-responsive amphiphilic copolymer micelles and gel on membrane surface as an approach for antifouling coating. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 268, p. 355–367, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.098>

NA, Wonjun *et al.* Binder-less chemical grafting of SiO<sub>2</sub> nanoparticles onto polyethylene separators for lithium-ion batteries. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 573, p. 621–627, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.039>

NALLASAMY, P.; MOHAN, S. Vibrational spectroscopic characterization of form II poly(vinylidene fluoride). **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, [S. l.], v. 43, n. 11, p. 821–827, 2005.

NGUYEN, Thang; RODDICK, Felicity A.; FAN, Linhua. Biofouling of Water Treatment Membranes: A Review of the Underlying Causes, Monitoring Techniques and Control Measures. **Membranes**, [S. l.], p. 804–840, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/membranes2040804>

NUNES, Suzana P. *et al.* Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 598, n. October 2019, p. 117761, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117761>

OUYANG, B. *et al.* Materials Today Nano A brief review on plasma for synthesis and processing of electrode materials. **Materials Today Nano**, [S. l.], v. 3, p. 28–47, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.11.002>

PADAKI, M. *et al.* Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. **Desalination**, [S. l.], v. 357, p. 197–207, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023>

PAL, Dipankar; NEOGI, Sudarsan; DE, Sirshendu. Improved antifouling characteristics of acrylonitrile co-polymer membrane by low temperature pulsed ammonia plasma in the treatment of oil–water emulsion. **Vacuum**, [S. l.], v. 131, p. 293–304, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.010>

PARK, Jongkwan *et al.* Evaluation of fouling in nanofiltration for desalination using a resistance-in-series model and optical coherence tomography. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 642, p. 349–355, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.041>

PATIL, Swanand *et al.* Protein adsorption and cellular uptake of cerium oxide nanoparticles as a function of zeta potential. **Biomaterials**, [S. l.], v. 28, n. 31, p. 4600–4607, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.029>

PEDERSEN, Morten L. K. *et al.* Investigation of surface energy, wettability and zeta potential of titanium dioxide/graphene oxide membranes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 366, n. November 2017, p. 162–170, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.045>

PEDRAM, Sara; MORTAHEB, Hamid Reza; AREFI-KHONSARI, Farzaneh. Plasma treatment of polyethersulfone membrane for benzene removal from water by air gap membrane distillation. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1296896>

PEDRAM, Sara; MORTAHEB, Hamid Reza; AREFI-KHONSARI, Farzaneh. Plasma treatment of polyethersulfone membrane for benzene removal from water by air gap membrane distillation. **Environmental Technology**, [S. l.], v. 39, n. 2, p. 157–171, 2018 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1296896>

PETER M. MARTIN. Deposition Technologies: An Overview. *In*: OXFORD, Elsevier (org.). **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. 3rd. ed. Boston, MA, EUA: William Andrew Publishing, 2010. p. 1–31. *E-book*.

PODSIADŁY, Joanna Izdebska. **Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials**. 1. ed. [S. l.]: 2018, 2019. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03254-0>

PRONER, Mariane Carolina *et al.* Impact of MWCO and dopamine/polyethyleneimine concentrations on surface properties and filtration performance of modified membranes. **Membranes**, [S. l.], v. 10, n. 9, p. 1–18, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/membranes10090239>

RAHIMPOUR, A. *et al.* Coupling TiO<sub>2</sub> nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 313, n. 1–2, p. 158–169, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.075>

RANA, D.; MATSUURA, T. Surface Modifications for Antifouling Membranes. **American Chemical Society**, [S. l.], v. 110, n. 4, p. 2448–2471, 2010.

REIS, Rackel *et al.* Customizing the surface charge of thin-film composite membranes by surface plasma thin film polymerization. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 537, p. 1–10, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.013>

REN, Jingyu *et al.* Removal of polyvinyl chloride microplastic by dielectric barrier discharge plasma. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 290, n.

March, p. 120832, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120832>

REZAKAZEMI, Mashallah; SADRZADEH, Mohtada; MATSUURA, Takeshi. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes. **Progress in Energy and Combustion Science**, [S. l.], v. 66, p. 1–41, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.11.002>

RYOU, Myung-Hyun *et al.* Mussel-inspired polydopamine-treated polyethylene separators for high-power Li-ion batteries. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 23, n. 27, p. 3066–3070, 2011.

SABLANI, Ss *et al.* Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: A critical review. **Desalination**, [S. l.], v. 141, n. 3, p. 269–289, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)85005-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)85005-0)

SADEGHI, Ilin *et al.* Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 430, p. 24–36, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.051>

SANDOVAL-OLVERA, Ivette G. *et al.* Ultrafiltration membranes modified by PSS deposition and plasma treatment for Cr(VI) removal. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 210, n. February 2018, p. 371–381, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.023>

SAXENA, Nimisha *et al.* Flux enhancement by argon–oxygen plasma treatment of polyethersulfone membranes. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 70, n. 2, p. 160–165, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.09.011>

SCHULZE, Agnes *et al.* Electron Beam-Based Functionalization of Poly(ethersulfone) Membranes. **Macromolecular Rapid Communications**, [S. l.], v. 31, n. 5, p. 467–472, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/marc.200900666>

SCHULZE, Agnes *et al.* Permanent surface modification by electron-beam-induced grafting of hydrophilic polymers to PVDF membranes. **RSC Advances**, [S. l.], v. 3, n. 44, p. 22518–22526, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ra43659d>

SHEN, Liang; XIONG, Shu; WANG, Yan. Graphene oxide incorporated thin-film composite membranes for forward osmosis applications. [S. l.], v. 143, p. 194–205, 2016 a.

SHEN, Liang; XIONG, Shu; WANG, Yan. Graphene oxide incorporated thin-film composite membranes for forward osmosis applications. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 143, p. 194–205, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CES.2015.12.029>

SHEN, Lin *et al.* Improvement of  $\beta$ -phase crystal formation in a BaTiO<sub>3</sub>-modified PVDF membrane. **Plasma Science and Technology**, [S. l.], v. 20, n. 6, p. 065510, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2058-6272/aaada8>

SHIM, Jin Kie *et al.* Surface modification of polypropylene membranes by  $\gamma$ -

ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 190, n. 2, p. 215–226, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00445-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00445-8)

SILVA, Fabiana Luisa *et al.* Changes in the physico-chemical characteristics of a protein solution in the presence of magnetic field and the consequences on the ultrafiltration performance. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 242, p. 84–93, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.08.016>

SLEPIČKA, P. *et al.* The influence of surface treatment and activation of thin film composite membranes with plasma discharge and determination of their physicochemical properties. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 220, n. November 2018, p. 52–60, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.050>

SONG, Hai-Ming *et al.* Asymmetric Janus membranes based on in situ mussel-inspired chemistry for efficient oil/water separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 573, p. 126–134, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.11.063>

SOUZA, A. C. *et al.* Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 46, n. 1, p. 110–117, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.10.018>

TAKHT RAVANCHI, Maryam; KAGHAZCHI, Tahereh; KARGARI, Ali. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, [S. l.], v. 235, n. 1–3, p. 199–244, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.042>

TALVISTE, R. *et al.* Effect of DCSBD plasma treatment on surface properties of thermally modified wood. **Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 16, n. November 2018, p. 8–14, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.04.005>

TANG, Yu Pan *et al.* Simultaneously covalent and ionic bridging towards antifouling of GO-imbedded nanocomposite hollow fiber membranes. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 3, n. 19, p. 10573–10584, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ta01715g>

TEARE, D. O. H. *et al.* Rapid polymer brush growth by TEMPO-mediated controlled free-radical polymerization from swollen plasma deposited poly(maleic anhydride) initiator surfaces. **Langmuir**, [S. l.], v. 21, n. 23, p. 10818–10824, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la051566+>

TIAN, Miao *et al.* Performance enhancement of ultrafiltration membrane via simple deposition of polymer-based modifiers. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 33, n. September 2019, p. 1–7, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101034>

TSOU, Chi Hui *et al.* Innovative Plasma Process of Grafting Methyl Diallyl Ammonium Salt onto Polypropylene to Impart Antibacterial and Hydrophilic Surface Properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 57, n. 7, p.

2537–2545, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04693>

UPADHYAYA, Lakshmeesha; QIAN, Xianghong; RANIL WICKRAMASINGHE, S. Chemical modification of membrane surface — overview. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [S. l.], v. 20, p. 13–18, 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.01.002>

UPADHYAYA, Lakshmeesha; QIAN, Xianghong; RANIL WICKRAMASINGHE, S. Chemical modification of membrane surface — overview. **Current Opinion in Chemical Engineering**, [S. l.], v. 20, p. 13–18, 2018 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COACHE.2018.01.002>

V. B., Athira; MOHANTY, Smita; NAYAK, S. K. **Preparation and characterization of porous polyethersulfone (PES) membranes with improved biocompatibility by blending sulfonated polyethersulfone (SPES) and cellulose acetate (CA) – A comparative study.** [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101544>

VAN DER BRUGGEN, B. Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.30578>

VANDENBOSSCHE, M.; HEGEMANN, D. Recent approaches to reduce aging phenomena in oxygen- and nitrogen-containing plasma polymer films: An overview. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 26–38, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.01.001>

VERRUCK, Silvani *et al.* Influence of Bifidobacterium Bb-12 on the physicochemical and rheological properties of buffalo Minas Frescal cheese during cold storage. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 151, p. 34–42, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.11.021>

VISHNUVARTHANAN, M.; RAJESWARI, N. Effect of mechanical , barrier and adhesion properties on oxygen plasma surface modified PP. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [S. l.], v. 30, p. 119–126, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.05.007>

WANG, Caixia *et al.* Membrane fouling mechanism in ultrafiltration of succinic acid fermentation broth. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 116, p. 366–371, 2012 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.099>

WANG, Jing *et al.* Surface modification of NF membrane with zwitterionic polymer to improve anti-biofouling property. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 514, p. 407–417, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.014>

WANG, Panpan *et al.* Enhanced separation performance of PVDF/PVP-g-MMT nanocomposite ultrafiltration membrane based on the NVP-grafted polymerization modification of montmorillonite (MMT). **Langmuir**, [S. l.], v. 28, n. 10, p. 4776–4786, 2012 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la203494z>

WARDANI, A. K. *et al.* Fouling tendency of PDA/PVP surface modified PP membrane. **Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 19, n. 10, 2020. Disponível em:



<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100464>

WARSINGER, David M. *et al.* A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, [S. l.], v. 81, p. 209–237, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004>

WAVHAL, Dattatray S.; FISHER, Ellen R. Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00352-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00352-6)

WAVHAL, Dattatray S.; FISHER, Ellen R. DESALINATION Modification of polysulfone ultrafiltration membranes by CO<sub>2</sub> plasma treatment. **Desalination**, [S. l.], v. 172, p. 189–205, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.201>

WOO, Sahng Hyuck; PARK, Jinwon; MIN, Byoung Ryul. Relationship between permeate flux and surface roughness of membranes with similar water contact angle values. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 146, p. 187–191, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.048>

WU, Jindan *et al.* Fabrication of highly underwater oleophobic textiles through poly(vinyl alcohol) crosslinking for oil/water separation: the effect of surface wettability and textile type. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 52, n. 2, p. 1194–1202, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0415-5>

WU, N. *et al.* Characterization of ultra filtration membranes fouled by quantum dots by confocal laser scanning microscopy. [S. l.], v. 470, p. 40–51, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.001>

X. HUANG, X. ZHIKANG, W. Lingshu. **Surface Engineering of Polymer Membranes**. Heidelberg ed. Berlin: [s. n.], 2009. *E-book*.

XIANG, Yanhui; LIU, Fu; XUE, Lixin. Under seawater superoleophobic PVDF membrane inspired by polydopamine for efficient oil/seawater separation. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 476, p. 321–329, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.052>

XINYING CHENGA, ALEXEY KONDYURIN, SHISAN BAO, MARCELA M.M.BILEKB, LinYea. Plasma immersion ion implantation of polyurethane shape memory polymer: Surface properties and protein immobilization. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 416, p. 686–695, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.179>

YALCINKAYA, Fatma *et al.* A Review on Membrane Technology and Chemical Surface Modification for the Oily Wastewater Treatment. **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 493, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13020493>

YAN, Meng-Gang *et al.* Plasma surface modification of polypropylene microfiltration membranes and fouling by BSA dispersion. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 145, n. 2, p. 218–224, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2008.04.007>

YANG, Hao Cheng *et al.* Surface and interface engineering for organic-

inorganic composite membranes. **Journal of Materials Chemistry A**, [S. l.], v. 4, n. 25, p. 9716–9729, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ta02844f>

YANG, Xi *et al.* Bio-inspired method for preparation of multiwall carbon nanotubes decorated superhydrophilic poly(vinylidene fluoride) membrane for oil/water emulsion separation. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 321, p. 245–256, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.106>

YANG, Zhe; MA, Xiao-hua; TANG, Chuyang Y. Recent development of novel membranes for desalination. **Desalination**, [S. l.], v. 434, n. November 2017, p. 37–59, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.046>

YIN, Jiulong *et al.* Enhanced mechanical strength and performance of sulfonated polysulfone/Tröger's base polymer blend ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 625, n. October 2020, p. 119138, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119138>

YU, Hai-yin *et al.* Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR: Air plasma treatment. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 311, n. 1–2, p. 216–224, 2008 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.016>

YU, Hai-Yin *et al.* Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SMBR: Air plasma treatment. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 311, n. 1–2, p. 216–224, 2008 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2007.12.016>

ZABIDI, N. Z. A. *et al.* A Brief Review on Atmospheric Air Plasma. **Journal of Physics: Conference Series**, [S. l.], v. 2071, n. 1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2071/1/012004>

ZHANG, Cheng *et al.* Hydrophobic treatment on polymethylmethacrylate surface by nanosecond-pulse DBDs in CF<sub>4</sub> at atmospheric pressure. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 311, p. 468–477, 2014. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.091>

ZHANG, Wenxiang; DING, Luhui. Investigation of membrane fouling mechanisms using blocking models in the case of shear-enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 141, p. 160–169, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.041>

ZHAO, Changsheng *et al.* Modification of polyethersulfone membranes - A review of methods. **Progress in Materials Science**, [S. l.], v. 58, n. 1, p. 76–150, 2013 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.002>

ZHAO, Changsheng *et al.* Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. **Progress in Materials Science**, [S. l.], v. 58, n. 1, p. 76–150, 2013 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2012.07.002>

ZHAO, Chen *et al.* Tannic acid coating and in situ deposition of silver nanoparticles to improve the antifouling properties of an ultrafiltration membrane. **JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE**, 111 RIVER ST, HOBOKEN 07030-

5774, NJ USA, v. 136, n. 14, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.47314>

ZHAO, Junqiang *et al.* Hydrophilic and anti-fouling PVDF blend ultrafiltration membranes using polyacryloylmorpholine-based triblock copolymers as amphiphilic modifiers. **Reactive and Functional Polymers**, [S. l.], v. 139, n. October 2018, p. 92–101, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.018>

ZHAO, Yiping *et al.* Dopamine-induced nonionic polymer coatings for significantly enhancing separation and antifouling properties of polymer membranes: Codeposition versus sequential deposition. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 539, n. March, p. 421–431, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.028>

ZHOU, K. G. *et al.* **Electrically controlled water permeation through graphene oxide membranes.** [S. l.: s. n.] Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0292-y>

ZHU, Kai *et al.* Fabrication of hybrid ultrafiltration membranes with improved water separation properties by incorporating environmentally friendly taurine modified hydroxyapatite nanotubes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 577, n. July 2018, p. 274–284, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.043>

ZIN, Guilherme *et al.* Fouling control in ultrafiltration of bovine serum albumin and milk by the use of permanent magnetic field. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 168, p. 154–159, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.07.033>

ZIN, Guilherme *et al.* Modification of hydrophobic commercial PVDF microfiltration membranes into superhydrophilic membranes by the mussel-inspired method with dopamine and polyethyleneimine. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.014>

ZIN, Guilherme *et al.* Modification of hydrophobic commercial PVDF microfiltration membranes into superhydrophilic membranes by the mussel-inspired method with dopamine and polyethyleneimine. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, PO BOX 211, 1000 AE AMSTERDAM, NETHERLANDS, v. 212, p. 641–649, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.014>

## APÊNDICE 1 – RESULTADOS AFM

Resultados obtidos nas análises de AFM das membranas, em termos de rugosidade média (Ra), rugosidade quadrática média (RMS), altura média (Rt), vale de profundidade máxima (RV) e profundidade pico a pico (Rp). A Tabela A.1 e a Tabela A.2 apresentam os resultados de membranas de PVDF e PES não tratadas e tratadas com plasma, respectivamente.

Tabela A.1. Rugosidade superficial de superfícies de PVDF não tratadas e modificadas.

	<b>Ra</b> <b>(nm)</b>	<b>RMS</b> <b>(nm)</b>	<b>Rt</b> <b>(nm)</b>	<b>Rv</b> <b>(nm)</b>	<b>Rp</b> <b>(nm)</b>
<b>Não tratada</b>	25,73	37,60	182,17	282,53	282,53
<b>d0</b>	45,32	57,72	250,72	451,48	451,48
<b>d1</b>	28,88	37,79	220,05	430,84	430,84
<b>d7</b>	31,41	41,04	170,70	428,92	428,92

Ra: rugosidade média; RMS: rugosidade quadrática média; Rt: altura média; RV: vale de profundidade máxima; Rp: profundidade de pico a pico.

Tabela A.2. Rugosidade superficial de superfícies PES não tratadas e modificadas.

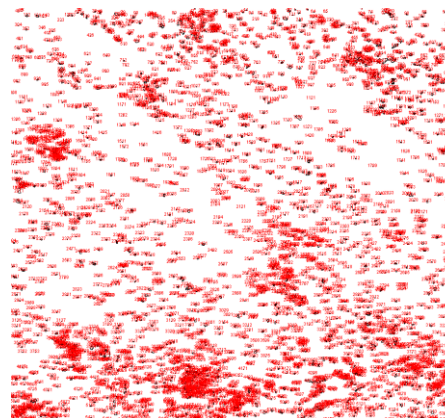
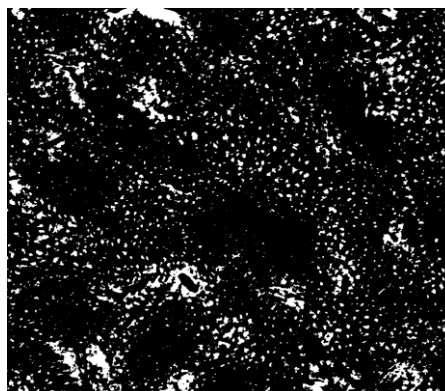
	<b>Ra</b> <b>(nm)</b>	<b>RMS</b> <b>(nm)</b>	<b>Rt</b> <b>(nm)</b>	<b>Rv</b> <b>(nm)</b>	<b>Rp</b> <b>(nm)</b>
<b>Não tratada</b>	21,24	30,35	108,93	292,91	292,91
<b>d0</b>	27,61	35,71	85,94	282,52	282,52
<b>d1</b>	16,63	21,60	62,82	197,56	197,56
<b>d7</b>	5,57	8,71	27,7	159,40	159,40

Ra: rugosidade média; RMS: rugosidade quadrática média; Rt: altura média; RV: vale de profundidade máxima; Rp: profundidade de pico a pico.

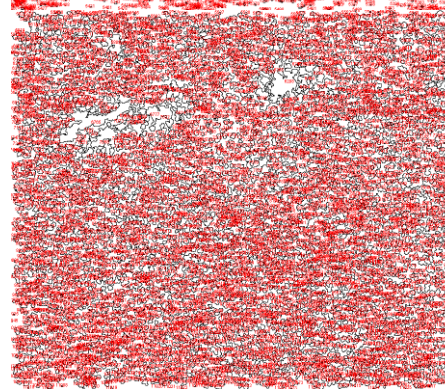
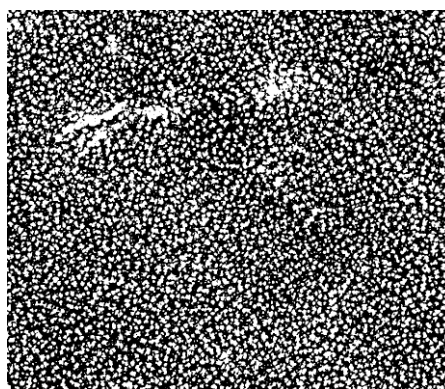
## APÊNDICE 2 –Tamanho de Poros

Resultados obtidos nas análises de tamanho dos poros das membranas de PVDF, obtidos com o auxílio do software imageJ.

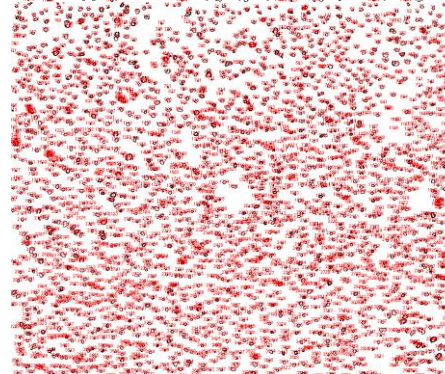
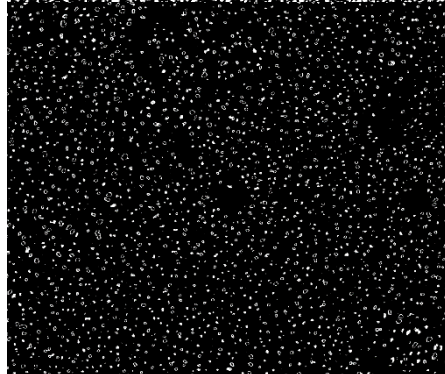
Não tratada (NT)



d0



d1



d7

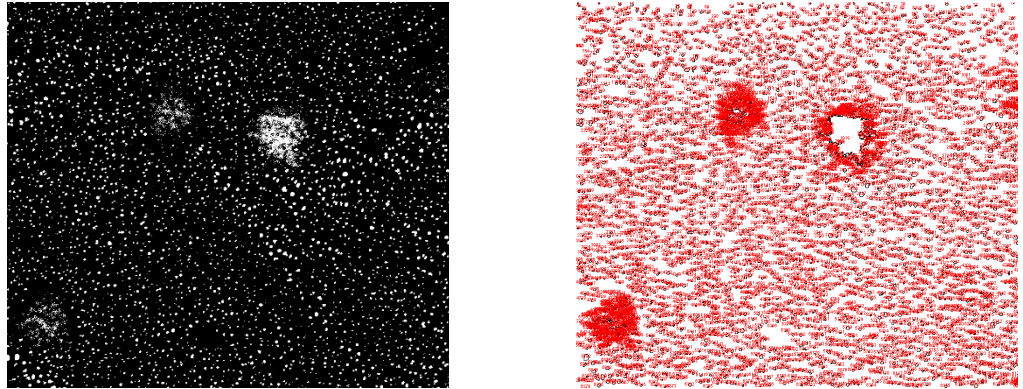


Figura S.1. Imagens do tamanho dos poros de membranas não tratadas (UT) e após exposição ao plasma do ar ambiente (d0, d1 e d7). Lado esquerdo: SEM imagens; Lado direito: imagens obtidas no software ImageJ.