

Membranas de polisulfona com dióxido de titânio obtidas por meio da Técnica de Inversão de Fases para o tratamento de efluentes têxtil

Polysulfone membranes with titanium dioxide obtained through the Phase Inversion Technique for the treatment of textile effluents

Membranas de polisulfona con dióxido de titanio obtenidas mediante la Técnica de Inversión de Fase para el tratamiento de efluentes textiles

Recebido: 19/08/2021 | Revisado: 24/08/2021 | Aceito: 26/08/2021 | Publicado: 29/08/2021

Bruna Aline Araujo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9429-6994>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: brunaaaraujo15@gmail.com

Rafael Agra Dias

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8221-7374>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: rafaelagradias96@gmail.com

Vanessa da Nóbrega Medeiros

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1042-8487>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: vanismedeiros@gmail.com

Keila Machado de Medeiros

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9250-1432>
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Brasil
E-mail: keilamedeiros@ufrb.edu.br

Edcleide Maria Araújo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4906-864X>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: edcleide.araujo@ufcg.edu.br

Resumo

A polisulfona é um material promissor para produção de membranas. Porém, visando promover uma maior resistência à formação de incrustações e melhorias na permeabilidade, seletividade e resistência (mecânica e química) à estes tipos de membranas, a adição de nanopartícula inorgânicas como dióxido de titânio, têm sido propostos para obter propriedades desejadas e favorecer aplicações. O desenvolvimento de membranas de nanocompósito de polisulfona permitirá encontrar uma relação entre baixo custo e elevado nível de desempenho, devido à utilização de menor quantidade da carga inorgânica introduzida no material polimérico, podendo resultar na sinergia entre as propriedades individuais desses componentes, potencializando a performance desse material híbrido obtido. Portanto, este fato demonstra a importância na obtenção destas membranas para a melhoria das propriedades e, conseqüentemente, obter uma maior eficiência nos processos de separação por membranas (PSM) para aplicação em sistemas de microfiltração representando importante contribuição para a academia e para a sociedade, além de servir como suporte para trabalhos futuros. Não obstante, este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre membranas microporosas a partir de polisulfona com a introdução de carga inorgânica por meio da técnica de inversão de fases, visando sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

Palavras-chave: Membranas poliméricas; Inversão de fases; Polisulfona; Tratamento de efluente têxtil.

Abstract

Polysulfone is a promising material for membrane production. However, aiming to promote greater resistance to scale formation and improvements in permeability, selectivity and resistance (mechanical and chemical) to these types of membranes, the addition of inorganic nanoparticles such as titanium dioxide has been proposed to obtain desired properties and favor applications. The development of polysulfone nanocomposite membranes will make it possible to find a relationship between low cost and high level of performance, due to the use of a smaller amount of inorganic filler introduced in the polymeric material, which may result in synergy between the individual properties of these components, enhancing the performance of this hybrid material obtained. Therefore, this fact demonstrates the importance of obtaining these membranes to improve their properties and, consequently, obtain greater efficiency in PSM for application in microfiltration systems, representing an important contribution to academia and society, in

addition to serving as support for work futures. Nevertheless, this work aims to carry out a literature review on microporous membranes made from polysulfone with the introduction of inorganic charges through the phase inversion technique, aiming at its application in the treatment of effluents from the textile industry.

Keywords: Polymeric membranes; Phase inversion; Polysulfone; Textile wastewater treatment.

Resumen

La polisulfona es un material prometedor para la producción de membranas. Sin embargo, con el objetivo de promover una mayor resistencia a la formación de incrustaciones y mejoras en la permeabilidad, selectividad y resistencia (mecánica y química) a este tipo de membranas, se ha propuesto la adición de nanopartículas inorgánicas como el dióxido de titanio para obtener las propiedades deseadas y favorecer las aplicaciones. El desarrollo de membranas de nanocompuestos de polisulfona permitirá encontrar una relación entre bajo costo y alto nivel de rendimiento, debido al uso de una menor cantidad de relleno inorgánico introducido en el material polimérico, lo que puede resultar en una sinergia entre las propiedades individuales de estos componentes, potenciando el rendimiento de este material híbrido obtenido. Por tanto, este hecho demuestra la importancia de obtener estas membranas para mejorar sus propiedades y, en consecuencia, obtener una mayor eficiencia en PSM para su aplicación en sistemas de microfiltración, lo que representa un importante aporte para la academia y la sociedad, además de servir como soporte para futuros laborales. No obstante, este trabajo tiene como objetivo realizar una revisión de la literatura sobre membranas microporosas elaboradas a partir de polisulfona con la introducción de cargas inorgánicas mediante la técnica de inversión de fases, con el objetivo de su aplicación en el tratamiento de efluentes de la industria textil.

Palabras clave: Membranas poliméricas; Inversión de fase; Polisulfona; Tratamiento de aguas residuales textiles.

1. Introdução

Os efluentes de origem doméstica ou industrial são responsáveis por grande parte da carga poluidora do planeta. A implementação de tecnologias mais limpas e pesquisas em tratamento de águas são os caminhos para minimizar os impactos causados ao meio ambiente e melhoria dos recursos hídricos (Pan, et al., 2019). O descarte inapropriado desses efluentes tem causado preocupação para a comunidade científica, que tem como desafio aplicar processos de reparação para esses danos ambientais (Silva, et al., 2014).

Os processos convencionais de tratamento de efluentes incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos, entre outros. Cada um desses processos tem sérias limitações, sejam de ordem energética, de tratamentos (térmicos e mecânicos) ou de ordem química. Processos que vem recebendo crescente atenção devido à sua eficiência energética são os que utilizam membranas como princípio ativo de seu funcionamento, isso pelo fato de ser uma tecnologia limpa, apresentar simplicidade de operação, ter uma vasta aplicabilidade, além de ser possível combinar com outros processos (Anadão, 2010).

As membranas são barreiras semipermeáveis de separação que atuam como uma espécie de filtro, podendo restringir total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. Além disso, os poros das membranas são responsáveis pelas propriedades e pelas inúmeras aplicações das membranas, promovendo separações entre as partículas e fracionando moléculas de diferentes massas molares. Elas são preparadas utilizando-se uma ampla variedade de técnicas como a técnica de inversão de fases, por evaporação e extrusão, por exemplo, dependendo principalmente dos materiais que compõem a membrana como também vários são os tipos de aplicação, abrangendo desde processos clássicos de pressão, como Microfiltração – MF, Nanofiltração – NF, Ultrafiltração – UF e Orose Inversa – OI até processos emergentes mais recentes como contadores de membrana. (Mulder & Mulder, 1996; Strathmann, et al., 2011).

A técnica de inversão de fases é o método mais empregado para a obtenção de membranas poliméricas microporosas que permite ampla variação morfológica a partir de pequenas alterações feitas nos parâmetros utilizados durante o processo de preparação das membranas podendo estas serem produzidas com material metálico, cerâmico, líquido e principalmente o polimérico (Figoli, et al., 2017; Sridhar, 2018).

Dentre as membranas poliméricas, as produzidas com polissulfona (PSF) como principal componente têm sido largamente empregadas para tratamento de efluentes industriais devido às suas propriedades desejadas, como estabilidade, alta

resistência mecânica e facilidade de modificação. A alteração das membranas PSF apresenta uma grande oportunidade para melhorar seu desempenho na área de tratamento de águas residuais. Estudos atualizados em nanomateriais, bem como macromoléculas hidrofílicas usadas nas modificações de membranas PSF ultrafiltração/microfiltração para aplicação no tratamento de água foram amplamente analisados. Estas membranas modificadas exibiram uma melhoria notável no que diz respeito à permeabilidade à água, rejeição de sal e características anti-incrustantes de membranas modificadas com PSF quando comparadas com as membranas de PSF puras. Com base nos estudos realizados, fica evidenciado que as membranas de PSF modificadas com nanomateriais / macromoléculas hidrofílicas têm características únicas que podem contribuir para o avanço de membranas nanocompósitos inovadoras com capacidades aprimoradas para tratamento de águas residuais (Mamah, et al., 2020).

Porém, devido à PSU em sua forma pura apresentar característica bastante hidrofóbica como principal limitação, modificações são necessárias para melhorar suas propriedades (Mousa, et al., 2020). A adição de componentes inorgânicos à solução polimérica na preparação das membranas são bastante utilizado para a obtenção de membranas de nanocompósitos por meio da adição de nanopartículas inorgânicas como argila (Fernandes, et al., 2018; Ferreira, et al., 2019), óxido de zinco (ZnO) (Ponnamma, et al., 2019; Amini, et al., 2020; Parani & Oluwafemi, 2020), dióxido de titânio (TiO₂) (Yang, et al., 2007);(Shao, et al., 2017; Zarshenas, et al., 2020; Zhang, et al., 2020), óxido de grafeno (OG) (Rajakumar, et al., 2019; Jaleh, et al., 2020), sais inorgânicos (Dos Santos Filho, et al 2017.; De Medeiros, et al., 2018; Dos Santos Filho, et al., 2019) ,entre outros, com o intuito de melhoria das propriedades morfológicas, mecânicas e de fluxo das membranas poliméricas.

A adição de nanopartículas de dióxido de titânio, às membranas de polisulfona irá proporcionar alterações significativas na estrutura morfológica como aumento da quantidade e do tamanho dos poros presentes na superfície de topo e seção transversal de tais membranas de nanocompósitos. Além disso, irá promover resistência à formação de incrustações e melhorias na permeabilidade, na seletividade e na resistência tanto mecânica, quanto química, conferindo às membranas as propriedades desejadas, favorecendo, assim, a sua aplicação para o tratamento de efluentes líquidos provenientes, por exemplo, da indústria têxtil. Com isso, estudos de inserção de nanopartículas na obtenção de membranas híbridas aplicadas no tratamento de efluentes industriais representam importante contribuição para a academia e para a sociedade, além de servir como suporte para trabalhos futuros.

Portanto, este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre membranas planas microporosas a partir da polisulfona com a introdução de TiO₂ por meio da técnica de inversão de fases, visando sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

2. Metodologia

Este trabalho constitui de uma revisão bibliográfica de natureza qualitativa (Pereira, et al, 2018) realacionada a um estudo sobre os processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de efluentes provenientes da produção de membranas existentes na literatura. A pesquisa foi realizada nas principais bases de dados nacionais e internacionais disponíveis na internet (Sciencedirect, Web of Science, Scielo, PubMede Scopus), contemplando trabalhos acadêmicos e livros-texto especializados e publicados nos últimos 10 anos.

A presente revisão aborda um tema geral, reunindo os vários trabalhos e livros desenvolvidos sobre a produção e aplicação de membranas planas de materiais orgânicos e inorgânicos. Este estudo se trata de uma revisão temática, centrada no conceito, métodos de obtenção, e aplicações das membranas planas, sendo um trabalho de nível informativo. Assim, a revisão é uma síntese das características, produção e aplicação de membranas planas de polisulfona para o tratamento de efluentes.

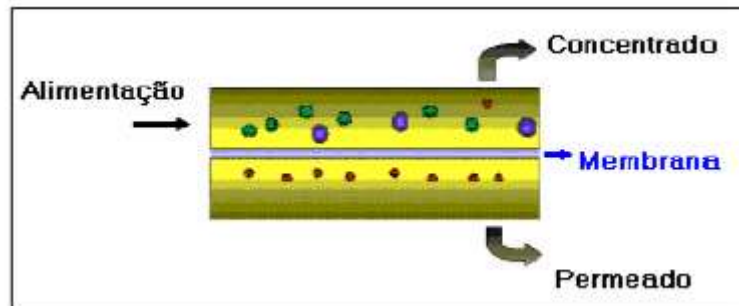
3. Resultados e Discussão

3.1 Membranas

As membranas são classicamente definidas como barreiras semipermeáveis capazes de separar duas (ou mais) fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de espécies químicas presentes na solução. Esta barreira pode ser de origem orgânica ou inorgânica, simples ou composta e apresenta-se na forma de película (Mulder, 1996).

Baker (2004) conceitua as membranas como meios filtrantes que possuem poros de dimensões variadas. Esses poros são responsáveis pelas propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, para separar partículas e para fracionar moléculas de diferentes massas molares. A parcela da corrente de alimentação que permeia a membrana é conhecida como permeado, já a fração que não atravessa é chamada de concentrado ou não permeado, podendo ser visualizado na Figura 1.

Figura 1. Representação esquemática do fluxo no processo de separação por membranas.



Fonte: Adaptado de Kasvi (2017).

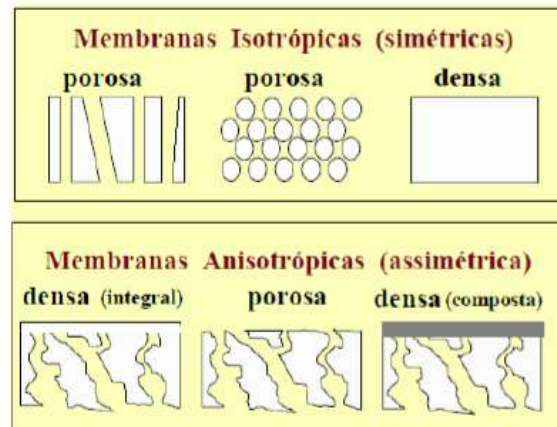
A Figura 1 trata-se do conceito de membrana, onde ela atua como uma barreira que irá separar duas fases, a alimentação e o permeado, onde o permeado seria a parte da solução que não foi armazenada pela membrana, e o que será reaproveitado.

Para Figoli, Simone e Drioli (2015), as membranas são preparadas utilizando-se uma ampla variedade de técnicas, dependendo principalmente dos materiais que compõem a membrana como também a sua aplicação, abrangendo desde processos clássicos de pressão, como Microfiltração (MF), Nanofiltração (NF), Ultrafiltração (UF) e Osmose Inversa (OI) até processos emergentes mais recentes como contadores de membrana.

Nos últimos anos, a tecnologia das membranas se desenvolve devido aos diversos benefícios oferecidos pela técnica como a simplicidade do processo, a economia de energia, a eficiência e por ser um método viável para algumas aplicações (Wang, et al., 2015).

Sabe-se que as membranas mais fabricadas e comercializadas são as membranas poliméricas. No entanto, nos últimos anos, as membranas inorgânicas apresentaram grande potencial por solucionar dificuldades de aplicação relacionadas a outros tipos de membrana, especialmente devido à integridade estrutural quando submetidas a condições drásticas como temperatura, pressão, natureza ou pH do meio. As membranas cerâmicas, uma classe especial de membranas microporosas, estão sendo usadas em aplicações de microfiltração e ultrafiltração para as quais é necessária resistência química e estabilidade térmica. As membranas metálicas densas, estão sendo consideradas para a separação do hidrogênio das misturas de gases, e as membranas líquidas estão sendo desenvolvidas para processos de transporte (Baker, 2004; Armoa & Jafelicci, 2011). Dependendo da sua aplicação, as membranas sintéticas apresentam diferentes estruturas. Pode-se observar na Figura 2 as estruturas morfológicas das membranas.

Figura 2. Modelo esquemático da morfologia das membranas.



Fonte: Habert, Borges & Nóbrega (2006).

As membranas são caracterizadas como membranas anisotrópicas, caso as mesmas apresentem uma superfície com pequenos poros e logo abaixo apresente também outra superfície com poros maiores, podendo também ser integrais ou compostas dependendo do material que as constituam. As membranas que são caracterizadas como sendo isotrópicas apresentaram as mesmas estruturas em suas seções transversais e longitudinais, as quais podem ser classificadas como porosas ou densas (Jose, Kappen & Alagar, 2018).

3.2 Processo de separação por membranas (PSM)

Desde a década de 70, os processos de separação por membranas (PSM) não eram considerados processos de relevância técnica, hoje em dia eles são considerados processos de grande relevância. Os PSM são definidos como operações que utilizam membranas no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferente (Khulbe, Feng & Matsuura, 2008).

Os PSM têm vários potenciais, dentre eles se destaca a contribuição para a solução de diversos problemas, como o tratamento de efluentes provenientes das indústrias, dos esgotos e das redes pluviais, que são lançados no meio ambiente, na forma de líquidos ou de gases. Devido a isto, é notável o crescimento em pesquisas envolvendo a síntese e estudos de membranas (Kunz & Mukhtar, 2016).

De acordo com Medeiros et al., (2019), o PSM é uma tecnologia limpa, que não exige maior capacidade técnica de operação, que pode ser combinado com diversos outros processos, que demanda equipamentos simples e de pequeno porte e que é facilmente escalável, tornando-os bastante atrativos em comparação com as demais técnicas de separação.

3.3 Membranas obtidas pela Técnica de Inversão de fases

A técnica de inversão de fases é o método mais comum para produção de membranas poliméricas baseando-se na separação de um sistema inicialmente homogêneo em duas fases distintas consistindo de polímero, solvente e eventualmente outros aditivos. A fase sólida ou fase rica em polímero dará origem à matriz da membrana, enquanto que a fase líquida, rica em solvente ou fase pobre em polímero dará origem aos poros (Figoli, Simone & Drioli, 2015).

No método de imersão-precipitação, a solução é depositada sobre uma placa de vidro e imersa num banho de não solvente, geralmente água destilada, para o polímero, esse processo ocorre por meio de cinco etapas: preparação de uma solução polimérica, deposição da solução formando um filme fino sobre a placa de vidro, imersão do filme polimérico em um banho de precipitação, remoção do solvente residual presente na matriz polimérica formada e secagem da membrana obtida

Figura 3. A precipitação ocorre porque o solvente é trocado por um não solvente na solução polimérica (Gohil & Choudhury, 2019; Aanadão, 2010).

Figura 3. Representação esquemática das etapas envolvidas na formação de membranas por imersão em banho de não solvente.

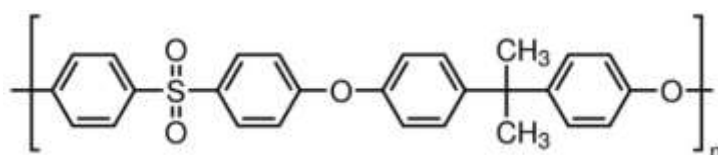


Fonte: Adaptado de Habert, Borges & Nóbrega (2006).

3.4 Polissulfona

A polissulfona (PSU) é um polímero termoplástico amorfo, duro, rígido e altamente resistente, sendo, portanto, caracterizado como polímero de alto desempenho, cuja cadeia principal é composta de unidades de repetição básica contendo grupamentos sulfona, arila e éter. Embora possa ser encontrada na forma alifática ou aromática, a polissulfona aromática, que é caracterizada pela presença de grupos di-fenil-sulfona ligados na posição “para” em sua unidade de repetição, apresenta melhores propriedades para fabricação de membranas. Essa possui uma alta temperatura de transição vítrea (T_g), boa resistência mecânica, alta dureza (o que implica em uma maior resistência à deformação plástica localizada), e boas resistências térmicas e oxidativas (Shi, et al., 2017). A Figura 4 ilustra a unidade de repetição da polissulfona aromática.

Figura 4. Estrutura molecular do mero da Polissulfona.



Fonte: Adaptado de Yadav, et al. (2020).

A PSU é altamente resistente à degradação por radiação gama e à radiação por feixe de elétrons, mas pode ser afetada por longas exposições à luz ultravioleta. As propriedades desse polímero são bastante estáveis em uma ampla faixa de temperaturas e após imersão em água ou exposição a altas umidades (Nguyen, et al., 2020). Apesar das vantagens, as polissulfonas apresentam algumas desvantagens. Sua natureza bastante hidrofóbica é uma limitação considerável em algumas aplicações em membranas que necessitam de um caráter hidrofílico (Mukherjee & De, 2016). Uma melhoria nesse sentido tem sido promovida por procedimentos de tratamento químico de superfícies nas membranas, ou dopagem da solução polimérica das membranas com inúmeros aditivos, como por exemplo, outros polímeros hidrofílicos para reduzir o fouling e conferir à membrana as propriedades desejadas assim como também outros compostos inorgânicos como argilas (Fernandes, et al., 2018), óxidos metálicos (Jaleh, et al., 2020), dentre outros. A modificação química concede à membrana a possibilidade de introduzir grupos de troca iônica no polímero, que são sítios de ligação cruzada e sítios de ligação para complexação de contaminantes perigosos ou específicos existentes na água (Sirinupong, et al., 2018; Jyothi, et al., 2016).

3.5 Dióxido de Titânio (TiO₂)

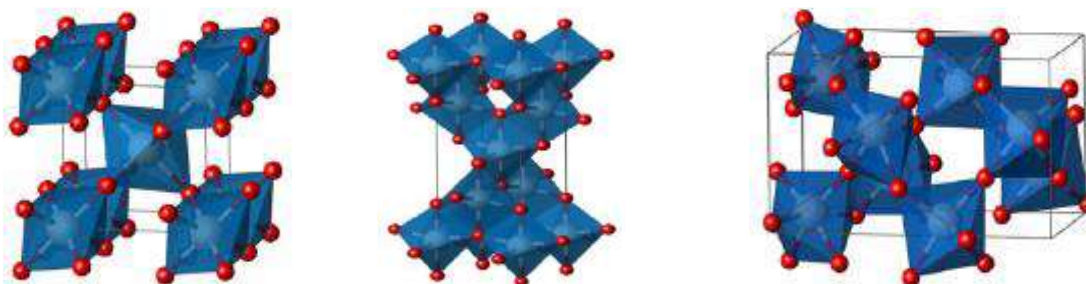
O TiO₂ ganhou uma rápida expressão no mercado depois de ter sido comercialmente produzido por volta de 1920 devido às suas características, sendo substituto ideal de pigmentos a base de chumbo. Nos anos de 2012, o principal motivo é que cerca de 70% de toda a sua produção pode ser voltada para este fim (Marcone, et al., 2012).

O TiO₂ é o composto mais comum de titânio e é conhecido por encontrar-se em várias formas, dentre elas, pode-se destacar as mais abundantes que são: rutilo (tetragona), anatase (tetragonal) e broquita (ortorrômbica). Podendo ainda ser preparado por combinações diretas entre o titânio e o oxigênio, por meio de tratamentos de sais de titânio e por reações de compostos voláteis de titânio com oxigênio (Reddy, Manorama & Reddy, 2003).

A estrutura e cela unitária tetragonal para os dois polimorfos mais comuns do TiO₂ estão ilustrados na Figura 5. A estrutura local do TiO₂ em ambas as fases cristalinas consiste de octaedros ligeiramente distorcidos de TiO₆. A estrutura cristalina resultante é determinada pelo modo como estes octaedros se conectam, assim como o arranjo espacial destes. Enquanto na anatase os octaedros TiO₆ compartilham faces, na rutilo eles compartilham um vértice. As distâncias Ti-Ti são maiores na anatase (3,79 e 3,04 Å contra 3,57 e 2,96 Å de rutilo), por outro lado às distâncias Ti-O nesta fase são menores do que na rutilo (1,933 e 1,979 Å na anatase contra 1,948 e 1,979 Å na rutilo) (Ullah, 2015).

A fase rutilo é obtida após uma calcinação a altas temperaturas e tem por propriedades fundamentais as propriedades elétricas, ópticas e térmicas. As propriedades da forma anatase não são bem compreendidas. A fase broquita é estável apenas a temperaturas muito baixas, conseqüentemente, não é útil na prática. O dióxido de titânio é insolúvel em água, sendo comercializado na forma de pó branco, possui ponto de fusão em torno de 1855 °C, e excelente estabilidade térmica (Da Silva, et al., 2013).

Figura 5. Estruturas e células unitárias das fases rutilo e anatase. O empilhamento de octaedros em ambas as estruturas é também ilustrado no lado direito. (a) rutilo, (b) anatase e (c) broquita.



Fonte: Da Silva, et al. (2013).

3.6 Membranas de Polisulfona/TiO₂

Yang, et al. (2006) prepararam membranas de ultrafiltração composta de polisulfona (PSU)/dióxido de titânio (TiO₂) pelo método de inversão de fase com a dispersão uniforme de 18% em peso de nanopartículas TiO₂. A influência da adição de partículas de TiO₂ nas membranas de PSU/TiO₂ na morfologia e nas propriedades de tais membranas de PSU/TiO₂ foram investigadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ângulo de contato, viscosidade, medidas de fluxo e testes de resistência mecânica. Os resultados mostraram que as propriedades reológicas da solução de fundição foram alteradas desde o comportamento viscoso de Newton até comportamento viscoso não-newtoniano, com uma viscosidade crescente da solução. Membranas exibiram diferenças nas morfologias, porosidades e propriedades devido à adição de nanopartículas de TiO₂. A introdução de 2% em peso de TiO₂ nas

membranas de PSU propiciou uma excelente permeabilidade à água, hidrofiliçidade, resistência mecânica e boa capacidade anti-incrustação com retenções quase inalteradas. A análise por DSC e DRX indicou que havia interações entre nanopartículas de TiO₂ e do polímero. No entanto, um teor maior que 2% em peso de TiO₂ causou um aumento drástico de agregação das nanopartículas, resultando no declínio de fluxo das membranas de PSU/TiO₂. As membranas apresentaram potencial e excelente capacidade para tratar água residual com óleo emulsionado.

Hamidi, et al, (2011) desenvolveram membranas de fibra oca de polissulfona (PSF) com desempenho aprimorado para remoção de ácido húmico (AH), onde foram preparadas a partir de uma solução contendo PSF / DMAc / PVP / TiO₂. A principal razão para adicionar óxido de titânio durante a preparação da solução foi para aumentar as propriedades anti-incrustantes das membranas preparadas. No processo de fiação, a distância do entreferro foi variada a fim de produzir diferentes propriedades das membranas de fibra oca. As caracterizações foram conduzidas para determinar as propriedades da membrana, como fluxo de água puro, corte de peso molecular (MWCO), rejeição de ácido húmico (HA) e resistência à tendência de incrustação. Os resultados indicaram que o fluxo de água puro e MWCO das membranas aumentaram com um aumento na distância do entreferro, enquanto a retenção de AH diminuiu significativamente com o aumento do entreferro. Devido a isso, verificou-se que a membrana PSF / TiO₂ girada em entreferro zero foi a melhor dentre as membranas produzidas e demonstrou rejeição de 90% de AH. Os resultados analíticos do FESEM e AFM também forneceram evidências de apoio aos resultados experimentais obtidos. Com base na investigação do desempenho anti-incrustante, verificou-se que as membranas com adição de TiO₂ foram excelentes na mitigação de incrustação, particularmente na redução das resistências de incrustação devido à polarização de toconcentração, formação de camada de bolo e absorção

Esfahani, et al. (2015), avaliaram as membranas de ultrafiltração de polisulfona adicionada com nanopartículas de TiO₂ e nanotubo de carbono de parede múltipla (MWCNT) com taxas variáveis de nanopartículas (NP) onde, foram fabricadas pelo método de inversão de fase. Os efeitos da proporção das nanopartículas de TiO₂/MWCNT foram analisados no tamanho e na morfologia dos poros da membrana, permeação, incrustação e rejeição de ácido húmico (AH). Através das caracterizações das membranas, as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a adição de TiO₂ (aproximadamente 21 nm) ou MWCNTs resultaram em poros interconectados semelhantes a dedos e aumento do número de poros na camada superficial da membrana. As membranas com uma maior quantidade de MWCNTs também tiveram um tamanho de poro aumentado e, deste modo, maior fluxo de água pura. Já as membranas com maior composição de TiO₂ mostraram menores declínios de fluxo na presença de AH. E as membranas nas quais os NPs foram combinados (por exemplo, 0,5% TiO₂ e 0,5% MWCNT (w / w)) exibiram um equilíbrio ideal de desempenho e sinergismo em termos de fluxo aumentado combinado com rejeição de carbono orgânico total aumentada a 2 ppm AH.

Mobarakabad, et al. (2015), analisaram a produção de membranas de nanofiltração assimétricas de poli (1,4-fenileno éter-éter-sulfona) (PPEES) -blenda-poli(etilenoglicol) nanofiltração que foram preparadas usando a técnica de inversão de fase como solvente N-metil pirrolidona (NMP) e nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) foram introduzidos como aditivo de enchimento inorgânico. O estudo morfológico foi realizado em microscopia eletrônica de varredura. Para caracterizar as membranas preparadas, as medidas de fluxo de água e rejeição de sal foram usadas como critérios. O efeito do teor de TiO₂ na solução de fundição na propriedade mecânica da membrana (resistência à tração) e seu teor de água e ângulo de contato também foram estudados. Os resultados mostraram que a adição de nanopartículas de TiO₂ na matriz da membrana causou um aumento acentuado do fluxo de água de 15,72 para 133,85 L / m² h. Os resultados revelaram que a rejeição de sal diminuiu inicialmente pelo aumento do conteúdo de nanopartículas de TiO₂ até 0,05% em peso na matriz da membrana, mas com mais carga de aditivo, começou a aumentar. A resistência à tração da membrana foi melhorada pelo aumento da concentração de TiO₂ na solução. O conteúdo de água e contato experimentos de ângulo mostraram que a hidrofiliçidade da membrana geralmente era melhorada pela adição de TiO₂. O aumento do valor do pH da alimentação foi associado ao aumento da rejeição

de sal. O uso de nanopartículas de óxido metálico na estrutura da membrana pode aprimorar o desempenho da membrana devido as suas características. Além disso, a preparação de membranas de "matriz mista" nas quais compostos inorgânicos, como nanopartículas de Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e SiO_2 estão incorporados na estrutura da membrana polimérica, recentemente atraiu uma ampla atenção. O intuito da adição do uso desses materiais inorgânicos na fabricação de membranas poliméricas, é diminuir a incrustação, aumentar a permeabilidade, melhora a estabilidade química e reforçar a rejeição de espécies químicas específicas. O dióxido de titânio (TiO_2) ganhou popularidade significativa devido à sua disponibilidade comercial, estabilidade, não toxicidade e facilidade de fabricação. Esta nanopartícula também é bem conhecida por sua hidrofiliabilidade fotoinduzida, adaptação como catalisador para tratamento de água devido à sua natureza de alta oxidação, boa estabilidade térmica e química e fotoestabilidade de longo prazo. Em muitos estudos, a nanopartícula de TiO_2 é usada principalmente com irradiação UV para diminuir a incrustação e aumentar o fluxo na membrana. As nanopartículas de TiO_2 têm sido utilizadas na preparação de membranas por meio da deposição de TiO_2 sobre a superfície da membrana ou incorporação na estrutura da membrana.

Jyothi, et al. (2016) avaliaram a permeabilidade de membranas de compósitos de polissulfona (PSU) com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2). Inicialmente, foi realizada no polímero uma modificação química com a adição de amida. A aminação foi feita pelo processo de nitração e introduzida na PSU, seguida pelo processo de redução utilizando ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Para obter as membranas compósitas foi adicionado nanopartículas de TiO_2 no polímero modificado quimicamente. As membranas de compósitos foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e capacidade de troca iônica (CTI). Por DRX, foi verificada a transformação da fase de anatase para rutilo do TiO_2 devido ao excesso de tensão interna causada pelos grupos de amina introduzido no polímero. As imagens obtidas por MEV revelaram alterações na morfologia e estrutura das membranas pela adição de TiO_2 . A absorção de água, ângulo de contato e medidas de fluxo foram analisadas para estudar a hidrofiliabilidade e o desempenho destas membranas. Estas membranas foram aplicadas na remoção de cromo obtendo até 100% de rendimento, dependendo das propriedades de carga superficial da membrana, percentual de TiO_2 , pH e interferência de contra-íons no processo de rejeição. O aumento do teor de TiO_2 na membrana de PSU resultou na diminuição proporcional do fluxo de água devido à sua maior tendência de formar aglomerados.

Wu, et al, (2017) prepararam uma membrana de ultrafiltração com capacidade simultânea de autolimpeza e autoproteção, os nanohíbridos de TiO_2 /polidopamina (PDA) são facilmente preparados e usados para funcionalizar a matriz de membrana de polissulfona (PSU). No nanohíbrido TiO_2 /PDA, as esferas de PDA atuam como um substrato adesivo para conter nanopartículas de TiO_2 fotocatalíticas densamente cobertas e também serve como um eliminador de radicais livres para proteger a membrana PSU contra os danos por radicais livres produzidos por TiO_2 durante o tratamento de exposição UV. O TiO_2 /PDA de formato esférico pode ser facilmente dopado na membrana PSU por meio do método de inversão de fase, o que permite que as esferas hidrofílicas de TiO_2 /PDA migrem para a superfície PSU hidrofóbica e se beneficiem da capacidade anti-incrustação. Como resultado, a membrana híbrida TiO_2 /PDA / PSU exhibe excelentes desempenhos gerais em eficiência de separação, propriedade de autolimpeza notável e estabilidade de desempenho sob irradiação UV, em comparação com PSU e membrana de TiO_2 / PSU. A influência do conteúdo de TiO_2 /PDA nas propriedades da membrana também é investigada, e constatou-se que a membrana híbrida com 0,8% em peso de TiO_2 /PDA possui o desempenho ideal.

Kusworo, et al, (2020) estudaram a modificação de uma membrana polimérica por mistura de nanopartículas para aprimorar suas propriedades mecânicas e de separação. Neste estudo, foram processados efluentes de borracha natural usando membranas de polissulfona dopadas com nanopartículas de TiO_2 . A caracterização do MEV mostra que a carga do TiO_2 causou o alargamento dos micro-vazios do tipo dedo na subcamada da membrana e a localização das nanopartículas de TiO_2 na superfície da membrana. A adição da carga do TiO_2 também melhorou a sua hidrofiliabilidade, reduzindo o ângulo de contato com a água de $61,83$ para $41,67^\circ$ como a sua resistência mecânica da membrana passou de $4,1$ para $7,2$ MPa. No entanto, em

carregamentos da carga do TiO₂ mais elevados (> 1,5% em peso), a resistência à tração e a hidrofobicidade diminuíram ligeiramente. Devido à sua maior porosidade e tamanho de poro, o maior PWF (4,65 L.m⁻²h⁻¹) foi obtido usando uma membrana com 2,0% em peso de TiO₂. A melhor eficiência de remoção de poluente foi exibida pela membrana PSf-TiO₂1,0% em peso com rejeições de TDS, COD, NH₃ e turbulência de 14,03%, 87,88%, 88,79% e 99%, respectivamente. Devido à hidrofobicidade aprimorada da membrana de carregamento de 0,5% em peso de TiO₂, ela atingiu a menor resistência à incrustação reversível R_{rf} (6,90 × 10¹⁵ m⁻¹) para tratamento de efluentes de borracha natural. As membranas desenvolvidas têm potencial para aplicação no tratamento industrial de efluentes de borracha para produção de água limpa para reuso.

4. Considerações Finais

O processo de separação por membranas é uma tecnologia limpa, que não exige maior capacidade técnica de operação, que pode ser combinado com diversos outros processos, que demanda equipamentos simples e de pequeno porte e que é facilmente escalável, torna-os bastante atrativos em comparação com as demais técnicas de separação. Aliada a esse fato, sabe-se que o desenvolvimento de membranas poliméricas de polisulfona com materiais inorgânicos proporciona a obtenção de membranas que apresentam potencial para serem aplicadas no tratamento de efluentes líquidos e gasosos dentro das normas regulamentadoras e da legislação ambiental vigente.

Para trabalhos futuros, sugere-se que sejam realizados experimentos utilizando-se blendas poliméricas a partir da polisulfona ou até mesmo outras cargas inorgânicas.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da FAPESQ. Os autores também agradecem ao Grupo de Pesquisa do Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Membranas – LDCM da UFCG, MCTIC/CNPq e à CAPES/PNPD.

Referências

- Anadão, P. (2010). *Ciência e Tecnologia de Membranas*. Artliber Editora Ltda. ISBN: 8588098504
- Armoa, M. H., & Junior, M. J. (2011). Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. *Ciência & Tecnologia*, 2 (1).
- Amini, M., Seifi, M., Akbari, A., & Hosseinfard, M. (2020). Polyamide-zinc oxide-based thin film nanocomposite membranes: Towards improved performance for forward osmosis. *Polyhedron*, 179, 114362. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114362>
- Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology and Applications*. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 545 p.
- Da Silva, V. D., dos Santos, L. M., Subda, S. M., Ligabue, R., Seferin, M., Carone, C. L., & Einloft, S. (2013). Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. *Polymer bulletin*, 70(6), 1819-1833. <https://doi.org/10.1007/s00289-013-0927-y>
- De Medeiros, K. M., Araujo, E. M., Lira, H. D. L., Lima, D. D. F., de Lima, C. A. P., & de Lima, G. G. C. (2018). Analysis of pore size of hybrid membranes for separation of microemulsions. *Desalination and Water Treatment*, 110, 65-75. <https://doi.org/doi:10.5004/dwt.2018.22217>
- De Medeiros, K. M., da N. Medeiros, V., de F. Lima, D., de Lima, C. A., Araújo, E. M., & de L. Lira, H. (2019). Hybrid microporous membranes applied in wastewater treatment. In *Macromolecular Symposia*, 383(1), 1800037. <https://doi.org/10.1002/masy.201800037>
- Dos Santos Filho, E. A., Florindo Salviano, A., Araújo, B. A., de Medeiros, K. M., Medeiros, V. D. N., Araújo, E. M., & Lira, H. L. (2017). Influence of additives on hybrids membranes morphology for water treatment. In *Diffusion Foundations* (Vol. 14, pp. 86-106). Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.14.86>
- Dos Santos Filho, E. A., de Medeiros, K. M., Araújo, E. M., Ferreira, R. D. S. B., Oliveira, S. S. L., & da Nóbrega Medeiros, V. (2019). Membranes of polyamide 6/clay/salt for water/oil separation. *Materials Research Express*, 6(10), 105313. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3754>
- Esfahani, M. R., tyler, j. L., stretz, h. A., e wells, m. J. (2015). Effects of a dual nanofiller, nano-TiO₂ and MWCNT, for polysulfone-based nanocomposite membranes for water purification. *Desalination*, 372,47-56. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.06.014>

- Fernandes, P. M., Medeiros, K. M. D., Araújo, E. M., Araujo, B. A., & Santos, E. A. D. (2018). Membranas de polisulfona/argila: influência de diferentes argilas na propriedade de barreira. *Matéria* (Rio de Janeiro), 23. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0317>
- Ferreira, R. D. S. B., Oliveira, S. S. L., Salviano, A. F., Araújo, E. M., Leite, A. M. D., & Lira, H. D. L. (2019). Polyethersulfone hollow fiber membranes developed for oily emulsion treatment. *Materials Research*, 22. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0854>
- Figoli, A.; Simone, S.; Drioli, E. (2015). Polymeric membranes. In: HILAL, N.; ISMAIL, A. F.; WRIGHT, C. J. (Orgs.). *Membrane fabrication*. Boca Raton: CRC Press. 3-44.
- Figoli, A.; Hoinkis, J.; Altinkaya, S. A.; Bundschuh. (2017). J. (Eds.). *Application of nanotechnology in membranes for water treatment*. CRC Press.
- Gohil, j. m.; Choudhury, R. R. (2019). Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification. *Nanoscale Materials in Water Purification*. 25-57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00038-0>
- Habert, A. C.; Borges C. P. & Nobrega, R. (2006) *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers. ISBN: 85-7650-085-X
- Hamid, N. A. A., Ismail, A. F., Matsuura, T., Zularisam, A. W., Lau, W. J., Yuliwati, E., & Abdullah, M. S. (2011). Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal. *Desalination*, 273(1), 85-92. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.052>
- Jaleh, B.; Zare, E.; Azizian, S.; Qanati, O.; Nasrollahzadeh, M.; Varma, R. S. (2020). Preparation and Characterization of Polyvinylpyrrolidone/Polysulfone Ultrafiltration Membrane Modified by Graphene Oxide and Titanium Dioxide for Enhancing Hydrophilicity and Antifouling Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(6), 2213-2223. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01367-x>
- Jose, A. J.; Kappen, J.; Alagar, M. (2018) Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms. In: *Fundamental Biomaterials: Polymers Woodhead Publishing*, 21-35. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102194-1.00002-5>
- Jyothi, M. S., Nayak, V., Padaki, M., Balakrishna, R. G., & Soontarapa, K. (2016). Aminated polysulfone/TiO₂ composite membranes for an effective removal of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, 283, 1494-1505. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.116>
- Kasvi. (2017). Sistemas Filtração: Princípios e aplicações. <https://kasvi.com.br/sistemas-filtracao/>
- Kunz, A., & Mukhtar, S. (2016). Hydrophobic membrane technology for ammonia extraction from wastewaters. *Engenharia Agrícola*, 36, 377-386. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v36n2p377-386/2016>
- Khulbe, K. C.; Feng, C. Y.; Matsuura, T. (2008). Synthetic polymeric membranes: characterization by atomic force microscopy. *Springer Science & Business Media*. ISBN: 978-3-540-73994-4
- Kusworo, T. D., Ariyanti, N., & Utomo, D. P. (2020). Effect of nano-TiO₂ loading in polysulfone membranes on the removal of pollutant following natural-rubber wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101190. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101190>
- Mamah, S. C., Goh, P. S., Ismail, A. F., Suzaimi, N. D., Yogarathinam, L. T., Raji, Y. O., & EL-badawi, T. H. (2020). Recent development in modification of polysulfone membrane for water treatment application. *Journal of Water Process Engineering*, 101835. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101835>
- Marcone, G. P., Oliveira, Á. C., Almeida, G., Umbuzeiro, G. A., & Jardim, W. F. (2012). Ecotoxicity of TiO₂ to *Daphnia similis* under irradiation. *Journal of hazardous materials*, 211, 436-442. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.075>
- Mobarakabad, P., Moghadassi, A. R., & Hosseini, S. M. (2015). Fabrication and characterization of poly (phenylene ether-ether sulfone) based nanofiltration membranes modified by titanium dioxide nanoparticles for water desalination. *Desalination*, 365, 227-233. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.03.002>
- Mousa, H. M., Alfdhel, H., Ateia, M., & Abdel-Jaber, G. T. (2020). Polysulfone-iron acetate/polyamide nanocomposite membrane for oil-water separation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14. <https://doi.org/doi:100314.0.1016/j.enmm.2020.100314>
- Mukherjee, R., & De, S. (2016). Preparation of polysulfone titanium di oxide mixed matrix hollow fiber membrane and elimination of long term fouling by in situ photoexcitation during filtration of phenolic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 302, 773-785. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.060>
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 564 p.
- Nguyen, V. H. T., Nguyen, M. N., Truong, T. T., Nguyen, T. T., Doan, H. V., & Pham, X. N. (2020). One-pot preparation of alumina-modified polysulfone-graphene oxide nanocomposite membrane for separation of emulsion-oil from wastewater. *Journal of Nanomaterials*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/9087595>
- Pan, Z., Song, C., Li, L., Wang, H., Pan, Y., Wang, C., Li, J., Wang, T., & Feng, X. (2019). Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects. *Chemical Engineering Journal*, 376, 120909. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.188>
- Parani, S., & Oluwafemi, O. S. (2020). Fabrication of superhydrophobic polyethersulfone-ZnO rods composite membrane. *Materials Letters*, 281, 128663. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128663>
- Ponnamma, D., Cabibihan, J. J., Rajan, M., Pethaiah, S. S., Deshmukh, K., Gogoi, J. P., ... & Cheng, C. (2019). Synthesis, optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, 98, 1210-1240. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.081>
- Pereira, A.S., Shitsuka D. M., Parreira, F. J., Shitsuka, R. (2018). Metodologia da pesquisa científica. UFSM.
- Rajakumaran, R., Boddu, V., Kumar, M., Shalaby, M. S., Abdallah, H., & Chetty, R. (2019). Effect of ZnO morphology on GO-ZnO modified polyamide reverse osmosis membranes for desalination. *Desalination*, 467, 245-256. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.06.018>

- Reddy, K. M., Manorama, S. V., & Reddy, A. R. (2003). Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), 239-245. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7)
- Shao, F., Xu, C., Ji, W., Dong, H., Sun, Q., Yu, L., & Dong, L. (2017). Layer-by-layer self-assembly TiO₂ and graphene oxide on polyamide reverse osmosis membranes with improved membrane durability. *Desalination*, 423, 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.007>
- Sridhar, S., Moulik, S. Tackling Challenging Industrial Separation Problems through Membrane Technology. In: Sridhar, S., Moulik, S. Membrane Processes Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation for Industrial Scale Separations. Hoboken: John Wiley & Sons, 2019. ISBN: 978-1-119-41835-1
- Shi, Q., Ni, L., Zhang, Y., Feng, X., Chang, Q., & Meng, J. (2017). Poly (p-phenylene terephthamide) embedded in a polysulfone as the substrate for improving compaction resistance and adhesion of a thin film composite polyamide membrane. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(26), 13610-13624. <https://doi.org/10.1039/C7TA02552A>
- Strathmann, H., Giorno, L., & Drioli, E. (2011). Introduction to membrane science and technology (Vol. 544). Weinheim, Germany: Wiley-VCH. ISBN: 978-3-527-32451-4
- Silva, M. B. R., de Azevedo, P. V., & Alves, T. L. B. (2014). Análise da degradação ambiental no alto curso da bacia hidrográfica do Rio Paraíba. *Boletim Goiano de Geografia*, 34(1), 35-53. <https://doi.org/10.5216/bgg.v34i1.29314>
- Sirinupong, T., Youravong, W., Tirawat, D., Lau, W. J., Lai, G. S., & Ismail, A. F. (2018). Synthesis and characterization of thin film composite membranes made of PSF-TiO₂/GO nanocomposite substrate for forward osmosis applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(7), 1144-1153. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.006>
- Ullah, S., Ferreira-Neto, E. P., Pasa, A. A., Alcântara, C. C., Acuna, J. J., Bilmes, S. A., Ricci, M. L. M.; Landers, R.; Fermino & Rodrigues-Filho, U. P. (2015). Enhanced photocatalytic properties of core@ shell SiO₂@ TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 333-343. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.036>
- Wang, Y., Zhu, J., Dong, G., Zhang, Y., Guo, N., & Liu, J. (2015). Sulfonated halloysite nanotubes/polyethersulfone nanocomposite membrane for efficient dye purification. *Separation and Purification Technology*, 150, 243-251. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.005>
- Wu, H., Liu, Y., Mao, L., Jiang, C., Ang, J., & Lu, X. (2017). Doping polysulfone ultrafiltration membrane with TiO₂-PDA nanohybrid for simultaneous self-cleaning and self-protection. *Journal of Membrane Science*, 532, 20-29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114228>
- Yadav, S., Ibrar, I., Altaee, A., Déon, S., & Zhou, J. (2020). Preparation of novel high permeability and antifouling polysulfone-vanillin membrane. *Desalination*, 496, 114759. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114759>
- Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., Zheng, Q., & Li, J. (2007). The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. *Journal of Membrane Science*, 288(1-2), 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.019>
- Zhang, T., Kong, F. X., Li, X. C., Liu, Q., Chen, J. F., & Guo, C. M. (2020). Comparison of the performance of prepared pristine and TiO₂ coated UF/NF membranes for two types of oil-in-water emulsion separation. *Chemosphere*, 244, 125386. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125386>
- Zarshenas, K., Jiang, G., Zhang, J., Jauhar, M. A., & Chen, Z. (2020). Atomic scale manipulation of sublayer with functional TiO₂ nanofilm toward high-performance reverse osmosis membrane. *Desalination*, 480, 114342. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114342>