

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 28 octombrie la ora 14³⁰, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"APLICAȚII ALE TEHNOLOGIILOR MEMBRANARE ÎN PROTECȚIA MEDIULUI.
POTABILIZAREA APEI ȘI EPURAREA APEI UZATE CU VALORIFICĂRI"**

elaborată de doamna / domnul **AXINTE (CĂS. ZAVASTIN) DANIELA ELENA** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

1. **Prof. univ. dr. ing. Mămăligă Ioan** **președinte**
Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului
2. **Prof. univ. dr. chim. Bezdadea Mariana** **conducător științific**
Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului
3. **Prof. univ. dr. farm. Cuciureanu Rodica** **membru**
Universitatea de Medicină și Farmacie „Gr. T. Popa” Iași, Facultatea de Farmacie
4. **Prof. univ. dr. chim. Mangalagiu Ionel** **membru**
Universitatea „Al. I. Cuza” Iași, Facultatea de Chimie
5. **Conf. Univ. Dr. Ing. Crețescu Igor** **membru**
Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing.**ION GIURMA**



Secretar universitate,
Ing.Cristina Nagiț

INTRODUCERE

În ultimii ani s-a arătat un interes deosebit în dezvoltarea de noi materiale polimerice performante, ce pot fi utilizate în diferite aplicații. Transformarea unui polimer într-o membrană implică cunoașterea procesului de formare a membranei și relația acestuia cu tehnicile de separare membranară. Scopul principal al ingineriilor membranare este acela de a proiecta materiale sintetice ieftine și stabile.

În vederea optimizării proceselor de separare, membranele trebuie să îndeplinească anumite cerințe cu privire la selectivitate, debit (permeabilitate), stabilitate chimică, termică și mecanică pentru diversele aplicații.

Toate aceste proprietăți nu pot fi îndeplinite simultan, de aceea, pentru separări în condiții optime, „se proiectează” membranele și tehnica corespunzătoare separării componentelor dintr-un anumit amestec, plecând de la proprietățile fizico-chimice ale acestuia și de la cerințele impuse. În contextul menționat, „proiectarea” membranelor se face acționând asupra materialului membranar, care trebuie să satisfacă cele mai multe dintre cerințele impuse.

Obiectivul general al tezei de doctorat: Prepararea și caracterizarea unor compozite membranare cu performanțe separative sporite în procesele de epurare a apelor uzate și tratare a apelor de suprafață.

Obiective specifice:

1. Studiul performanțelor separative ale membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea unor compuși organici (fenoli, coloranți) din apele uzate.
2. Studiul performanțelor separative ale membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea ionilor metalici din apele uzate.
3. Studiul performanțelor separative ale membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea microorganismelor din apele de suprafață.

În această lucrare s-au obținut și caracterizat membrane polimerice de tip compozit, cu scopul de a fi utilizate în tehnicile membranare de microfiltrare cu aplicații în tratarea apei de suprafață și epurarea apelor uzate. Deoarece există o mare diversitate de membrane, în prezenta lucrare ne vom referi doar la membranele separative semipermeabile, constituite dintr-un sistem interconectat de capilare ($10^7 \rightarrow 10^9$ pori/cm²), care determină porozitatea și implicit celelalte proprietăți ce caracterizează performanțele separative ale membranei.

În studiile efectuate, pentru a avea elemente de referință s-au folosit și alte membrane de tip comercial, precum și compozite polimerice originale cu caracteristici diferite.

Membrană nouă obținută prezintă performanțe separative corespunzătoare aplicațiilor vizate, care corelează satisfăcător caracteristicilor sale structurale și funcționale cu volumul speciilor separate, printr-un procedeu de microfiltrare. Deși, procedeul de preparare a membranei compozit a fost elaborat și patentat de doamna profesor Mariana Bezdadea, în această lucrare s-au stabilit condițiile experimentale, corespunzătoare realizării unui compromis destinat satisfacerii simultane a unor caracteristici specifice membranelor de separare, corelat cu maximizarea criteriilor de performanță a procesului de separare studiat în diverse aplicații privind epurarea apelor uzate și respectiv tratarea apelor de suprafață.

Teza de doctorat este elaborată pe un număr de **133** de pagini cu **200** de date bibliografice (dintre care **10** aparțin autoarei), **62** de figuri, **21** tabele și cuprinde două părți. Prima parte, cu teoria generală a membranelor, a proceselor de membrană, caracterizarea și aplicațiile tehnologiilor membranare în epurarea apelor se întinde pe un număr de 32 de pagini și 130 de date bibliografice, în trei capitole. Următoarele cinci capitole se referă, în partea a doua, la realizările practice dobândite în cadrul cercetării întreprinse.

Rezultatele cercetărilor proprii din cadrul tezei de doctorat s-au concretizat în elaborarea a **10 lucrări științifice** publicate în reviste de specialitate (**4 lucrări în reviste cotate ISI și 6 articole publicate în reviste cotate BDI, B și C**), **7 participări la sesiuni științifice naționale și internaționale**. De asemenea, rezultatele cercetărilor din cadrul tezei de doctorat au fost incluse în **2 granturi**: un grant de cercetare tip TD, în calitate de director de grant și un grant în calitate de membru în colectivul de cercetare (Grant CNCSIS).

CUPRINS

Partea I. Aspecte teoretice

Memoriu justificativ al cercetărilor efectuate

Capitolul I. Aspecte teoretice cu privire la membranele separative și procesele de separare membranară

I.1. Noțiunea de membrană separativă

I.2. Procese de separare membranară

I.2.1. Procese membranare care au loc sub acțiunea unui gradient de presiune

I.2.1.1. Microfiltrarea

I.2.1.2. Ultrafiltrarea

I.2.1.3. Nanofiltrarea

I.2.1.4. Osmoza invers

I.2.2. Procese membranare care au loc sub acțiunea unui gradient de potențial chimic

I.2.2.1. Pervaporizarea

I.2.2.2. Dializa

I.2.3. Procese membranare care au loc sub acțiunea unui gradient de potențial electric

I.2.3.1. Electrodializa

I.3. Tipuri de membrane

I.3.1. Membrane isotrope

I.3.2. Membrane anizotrope

I.3.3. Membrane anorganice

I.4. Module de filtrare

I.4.1. Modulul plan și caseta

I.4.2. Modulul spirală

I.4.3. Modulul tubular

I.4.4. Modulul cu fibre goale (hallow fiber; fibre creuse)

Capitolul II. Caracterizarea membranelor

II.1. Caracterizarea funcțională a membranelor

II.1.1. Aspecte ale teoriei difuziei

II.1.2. Permeația și difuzia prin membrane

II.1.3. Factori limitativi în transferul de materie prin membrane

II.2. Caracterizarea și evaluarea performanțelor de separare a membranelor

II.2.1. Tehnici microscopice

II.2.2. Tehnici de deplasare

II.2.3. Tehnici de caracterizare prin retenția traserilor

II.2.4. Caracterizarea proprietăților electrice ale porilor unei membrane

II.2.5. Determinarea caracterului hidrofil/hidrofob al membranelor

II.2.6. Analiza compoziției chimice

Capitolul III. Aplicații ale tehnologiilor membranare în epurarea apelor

III.1. Aplicații ale microfiltrării în epurarea apelor

III.2. Aplicații ale ultrafiltrării în epurarea apelor

Partea II. Contribuții originale

Capitolul I. Obiective

I.1. Obiectivul general

I.2. Obiective specifice

Capitolul II. Aspecte aplicative ale tehnologiilor membranare

II.1. Aplicații ale tehnologiilor membranare studiate

Capitolul III. Prepararea membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

Capitolul IV. Caracterizarea fizico-chimică a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

IV.1. Gradul de umflare și porozitatea

IV.2. Permeabilitatea membranei

IV.3. Diametrul maxim și mediu al porilor membranei

IV.4. Grosimea membranei

IV.5. Influența timpului de maturare

IV.6. Caracterizarea în infraroșu a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

IV.7. Caracterizarea termogravimetrică a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

IV.8. Caracterizarea cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM) a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

Capitolul V. Aplicații în domeniul epurării apelor a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

V.1. Aspecte privind problematica epurării apelor cu implicarea tehnologiilor membranare

V.2. Studiul performanțelor de separare a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan în epurarea apelor fenolice

V.3. Epurarea apelor uzate care simulează efluenții proveniți din industria textilă

V.3.1. Studiul performanței de separare a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea colorantului albastru direct din soluții apoase

V.3.2. Studiul performanței de separare a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pe un nou colorant textil

V.4. Studiul performanței de separare a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea microorganismelor din apele de suprafață. Studiu de caz asupra apei prelevate din râul bahlui

V.5. Studiul performanței de separare a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea ionilor de cupru din soluții apoase

V.5.1. Studiul performanței de separare a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea ionilor de cupru din soluții apoase prin microfiltrare tangențială

V.5.2. Studiul performanței de separare a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan uzată pentru reținerea ionilor de cupru din soluții apoase

Concluzii generale

Bibliografie

Prepararea membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

Membranele separative realizate fac parte din cadrul membranelor compozite polimerice subțiri, asimetrice (anizotrope), cu strat activ format direct din procedeul de obținere (turnare). Desigur că aici ne referim la membranele separative obținute direct din turnare, fără alte modificări ulterioare.

După modul de transport, membranele realizate sunt membrane pasive, la care transportul este determinat de un gradient de presiune, concentrație sau potențial electric. Datorită prezenței grupărilor polare, aceste compozite membranare sunt hidrofile.

Cel mai utilizat polimer la obținerea membranelor polimerice este acetatul de celuloză (AC). Ca și membrană hidrofilică, acetatul de celuloză prezintă o bună rezistență la colmatare, prețul său este scăzut, are o rezistență moderată la clor și bună biocompatibilitate, dar în același timp prezintă următoarele dezavantaje: rezistență mecanică, chimică și termică scăzută [133,137-139].

Poliuretanul (PU) este cunoscut pentru proprietățile sale mecanice unice datorate unei morfologii constituită din două faze [140-143]. Poliuretanul este folosit în multe aplicații industriale bazate pe separarea membranară datorită flexibilității sale, rezistenței la întindere, durității, rezistența la pH extrem și temperaturi diferite de cea normală.

Poliuretanul este un copolimer compus din segmente moi, flexibile (solubile în apă sau cu un grad de umflare la apă mare, cum ar fi polieterii sau poliesterii) și segmente rigide, dure (constituite din diisocianați aromatici, legați de polioli sau diamine, care nu sunt solubile în apă) [144]. Segmentele „hard” sunt dispersate într-o matrice de segmente „soft” ceea ce face ca membranele poliuretanice să fie considerate matrici eterogene.

Membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan (CA – PU) a fost realizată în trei etape conform unei proceduri brevetate [145], care a fost îmbunătățită în urma studiilor realizate în prezenta lucrare. Amestecul polimeric obținut a fost procesat cu ajutorul unei mașini cu role, ce prezintă o distanță între role ce poate fi reglată, ceea ce a permis obținerea de membrane cu grosimi diferite.

Raportul masic de 8:7 (poliuretan : acetat de celuloză) folosit la obținerea membranei compozit acetat de celuloză-poliuretan a fost ales în urma planificării experimentelor, conform unei metode de planificare a acestora. Acest raport a fost variat în vederea obținerii unei ecuații de regresie (modelul matematic) care descrie relația dintre caracteristicile membranei considerate drept criteriu de optimizare (diametrul mediu al porilor,

permeabilitatea, porozitatea) și parametrii experimentali ai procesului de preparare: raportul masic poliuretan : acetat de celuloză și timpul de agitare. După satisfacerea criteriilor anterioare, corelate cu performanțele procesului de separare (caracteristicile membranei) s-au verificat și alte aspecte funcționale cum ar fi stabilitatea fizică și chimică a membranei preparate.

Pentru prepararea membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan s-a folosit acetat de celuloză sub formă de pudră cu o greutate moleculară de 50000 dată de GPC și o cantitate de acetyl de 39,7%, procurat de la Sigma Aldrich. Structura acetatului de celuloză utilizat este prezentată în figura 3. Toți reactivii au fost procurați de la Sigma Aldrich și au fost utilizați fără alte purificări.

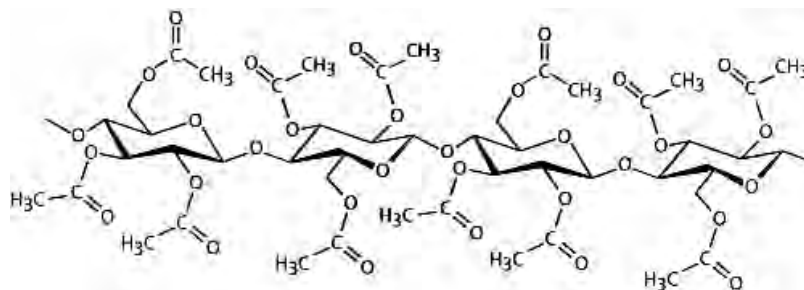


Fig. 3. Formula structurală a acetatului de celuloză utilizat la prepararea membranei compozit CA – PU

Poliuretanul a fost sintetizat la Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași [146, 147]. Structura poliuretanului utilizat la obținerea membranei compozit este prezentat în figura 4. Înainte de a fi dizolvat în dimetil formamidă poliuretanul a fost uscat în etuvă la o temperatură de aproximativ 100°C.

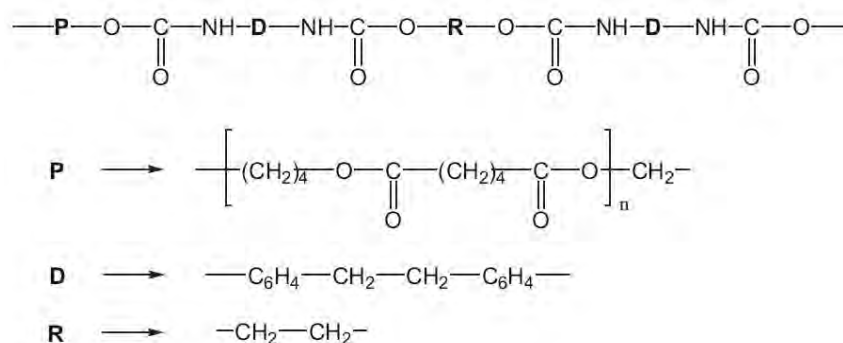


Fig. 4. Lanțul macromolecular al poliuretanului utilizat la obținerea membranei compozit AC – PU

Dintre poliuretani se pot utiliza aceia cu o structură polimerică compusă din unitatea repetată în care D și R pot fi identici sau diferiți și înseamnă resturi alifaticе sau aromatice conținând hidrocarburi cu până la 40 de atomi de carbon.

Poliuretanul are o greutate moleculară medie potrivită pentru formare de film, adesea de cel puțin 10000. Se observă în constituția poliuretanului utilizat existența unor structuri alcătuite din domenii microcristaline rigide (tari – segmente scurte de uretan sau uree) legate de lanțuri de polimer flexibil, care determină domeniul amorf (moale). Aceste structuri se vor transmite și compozitului preparat pe baza poliuretanului mai sus menționat (figura 5).

Ca și solvent pentru poliuretan s-a utilizat dimetil formamida (DMF) deoarece acest solvent este un bun reticulant în procesul de formare a membranei. Dimetil formamida are un moment dielectric mare ($\mu = 3,82$) în comparație cu acetona ($\mu = 2,72$). DMF este un solvent aprotic, dipolar, posedă atomi de hidrogen slabi acizi și nu poate forma legături de hidrogen cu anionii pe care-i solvatează, ci doar pentru cationi.

Acetona și dimetil formamida sunt solvenți de preferință pentru cationi. La formarea membranei are loc un fenomen de neutralizare redox.

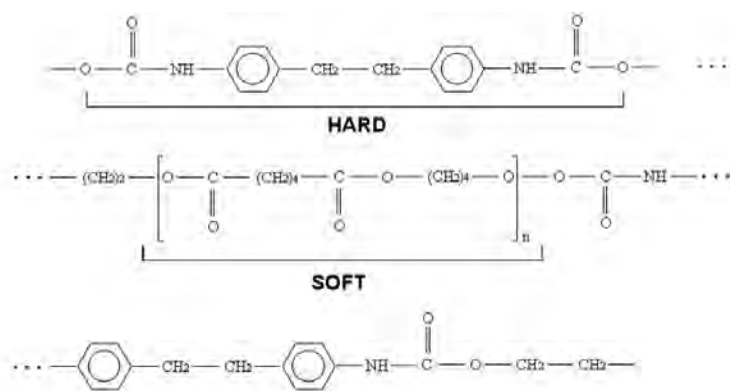


Fig. 5. Prezentarea domeniilor „soft” și „hard” ale poliuretanului utilizat la prepararea membranei compozit AC – PU

Soluțiile de acetat de celuloză și de poliuretan furnizează după amestecare, o soluție în care macromoleculele de poliuretan și de acetat de celuloză sunt distribuite uniform fiind supuse forțelor de interacție intermoleculare (polimer-polimer și polimer-solvent).

La eliminarea solventului, distanțele dintre macromolecule se micșorează, interacțiunile polimer-polimer se intensifică și se formează un gel în care un rol important

revine legăturilor de hidrogen ce se stabilesc între grupele —OH , >NH și centrii corespunzători din macromoleculele vecine >C=O , >NH .

Menținerea stării de gel în sfera unor solicitări externe (mecanice, termice sau chimice) va conduce în momentul eliminării solventului la o rețea de macromolecule interpătrunse, având dimensiunea minimă pe direcția eliminării solventului. În această rețea tridimensională o parte din lanțurile macromoleculare pot genera structuri cristaline iar cealaltă parte furnizează o structură amorfă.

Între macromolecule sau între zonele cristaline și cele amorse se formează geluri în toate direcțiile. Cum eliminarea solventului s-a făcut unidirecțional, dimensiunea maximă a acestor geluri se va găsi pe direcția eliminării solventului perpendiculară la suprafața rețelei de polimer. Golurile având dimensiuni variabile și distribuție neuniformă în volumul rețelei tridimensionale generează rețeaua de pori caracteristică membranei polimere.

Dacă în perioada de structurare a gelului se intervine cu solicitări externe, structura rețelei polimerice tridimensionale finale este afectată.

Astfel, prin agitare se pot distruge o parte din legăturile de hidrogen intermoleculare; catenele macromoleculare se pot apropia dar în același timp aflându-se într-un câmp de forfecare mecanică vor suferi deplasări relative unele față de altele.

Structura gelului final depinde de viteza de forfecare. La viteze mici se vor forma structuri ordonate, gradul de cristalinitate al rețelei lipsite de solvent va fi ridicat, iar porii membranei vor fi în număr mic, în spațiile dintre zonele cristaline și cele amorse. Debitele de fluid prin aceste membrane vor fi mici, iar cele de solut vor depinde de geometria speciilor moleculare. Structurile plane vor penetra mai ușor decât cele cilindrice sau sferice.

La viteze mari de forfecare nu se formează structuri ordonate, gradul de cristalinitate al membranei va fi mic. Porii mari generați în acest caz vor permite atingerea unor debite mari de fluid și solut. Caracteristicile membranelor obținute prin diferite tipuri de agitare confirmă mecanismul de formare a rețelelor interpătrunse de poliuretan și derivat celulozic. La agitare redusă s-au obținut structuri membranare cu pori mici și debite de filtrare mici.

S-a încercat astfel caracterizarea membranei preparate prin diferite metode specifice.

Datorită dificultăților de menținere riguros constantă a tuturor parametrilor experimentali în procesul de realizare a membranelor (temperatură, viteză de agitare, evaporare solvent, etc.) structurile membranare rezultate au prezentat unele caracteristici sensibil diferite de la un lot la altul și chiar în cadrul aceluiași lot. Pentru studiile din prezenta

lucrare s-au selectat eşantioane din acelaşi tip de membrană (dar loturi diferite) care prezintă caracteristici apropiate de valorile medii (impunând o dispersie de 5%) [148].

Caracterizarea fizico-chimică a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

Caracteristica funcţională a membranelor este definită de capacitatea lor de reţinere, care depinde în principal de raportul între forma şi mărimea moleculei filtrate şi forma şi mărimea porilor membranei.

Caracterizarea preliminară a membranei compozit acetat de celuloză-poliuretan s-a realizat cu ajutorul unor metode specifice cum ar fi: grosimea membranei, porozitatea, gradul de umflare, diametrul mediu al porilor, rezistenţa la diferiţi solvenţi şi la diferite valori ale pH-ului.

Gradul de umflare şi porozitatea

Gradul de umflare şi porozitatea au fost determinate gravimetric conform metodei [66,84, 148], folosind următoarele relaţii de calcul:

$$G.u. = \frac{(m - m_0)}{m_0} \quad (3)$$

$$\varepsilon\% = \frac{(m - m_0)}{m_0} \cdot 100 \quad (4)$$

unde: m – masa membranei umede, m_0 – masa membranei uscate.

Grosimea membranei

Grosimea membranei variază de la 150-175 μm şi a fost estimată iniţial cu un micrometru, fiind apoi măsurată în câmpul vizual al unui microscop optic cu scală gradată şi cameră video.

Permeabilitatea membranei

Permeabilitatea membranei compozit a fost determinată la 25⁰C prin trecerea unui flux de apă distilată printr-o suprafaţă de membrană cunoscută, utilizând o instalaţie de laborator cu modul frontal de microfiltrare sub vid [149] (figura 6).

Soluţia este alimentată sub presiune, cu ajutorul pistonului, din vasul (6.a), prin canalele modulului de microfiltrare (1), divizate de membrana (3), prinsă între flanşele de etanşare (4). Sub acţiunea gradientului de presiune, microfiltratul circulă pe suprafaţa activă a

membranei, către vasul (6.b). Permeatul este colectat la partea inferioară a canalelor, după trecerea prin membrană, ca urmare a gradientul de presiune realizat cu pompa de vacuum, ajungând în vasul gradat (8). Din permeat, s-au prelevat probe în vederea analizei, prin intermediul capilarei (11), cu ajutorul seringii (12). Pentru regenerarea membranei colmatate prin spălare în sens invers se folosește apă demineralizată alimentată din vasul (13).

Presiunea în modulul de microfiltrare este de maxim 0.4 – 0.5 atm.

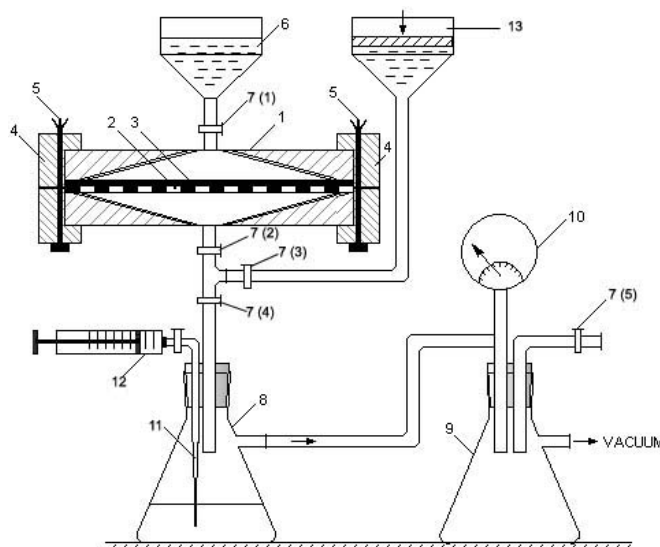


Fig. 6. Instalație de microfiltrare cu alimentare frontală: 1 - modul de microfiltrare, 2 – canal circulație soluție, 3 – membrana, 4 – flanșă, 5 – șurub de etanșare, 6.a – vas cu piston - alimentare soluție de ultrafiltrat, 6.b – rezervor soluție retentat, 7 – robineti, 8 – vas de colectare permeat, 9 – vas tampon, 10.a – manometru, 10.b - vacuumetru, 11- capilară, 12 – seringă de prelevare, 13 – vas alimentare soluție de spălare și decolmatare

Diametrul maxim și mediu al porilor membranei

Diametrul maxim și mediu al porilor membranei au fost determinați cu ajutorul metodei Bubble-Point [150].

În cazul aplicațiilor în separare, este foarte important ca membranele să fie lipsite de defecte așa cum ar fi fracturi sau găuri conice. O tehnică simplă, utilizată pe larg în industria de membrane pentru a detecta orice defect sau porii foarte largi în membranele organice sau anorganice este testul „Bubble-Point“ (presiunea punctului de bulă).

Metoda este utilizată în primul rând pentru determinarea mărimii maxime a porului membranei. Atunci când membrana are defecte, găuri conice sau fracturi, acestea vor fi reprezentate ca fiind cei mai mari pori.

Determinarea se bazează pe fenomenul că pentru a dislocui lichidul din por cu un gaz trebuie să se aplice o diferență de presiune Δp , pe secțiunea transversală a unui por, conform ecuației:

$$D = \frac{4 \cdot \sigma_{H_2O}}{\Delta p} \quad (5)$$

unde: σ_{H_2O} – tensiunea superficială a lichidului, Δp – diferența de presiune.

Porii membranei trebuie saturați cu lichidul de testat. Presiunea aplicată va fi crescută treptat până când bulele țănesc din membrană. În acest moment, gazul de testare apasă asupra lichidului din cei mai mari pori. Această presiune este numită presiunea punctului de bulă, și cu ajutorul acesteia se poate calcula decimetrul celui mai mare por, folosind ecuația 5.

Principalul lichid de testare care se utilizează este apa. Drept gaz se utilizează, de cele mai multe ori, aer sau azot.

Acest test utilizează o instalație experimentală a cărei schemă este redată de figura 7.

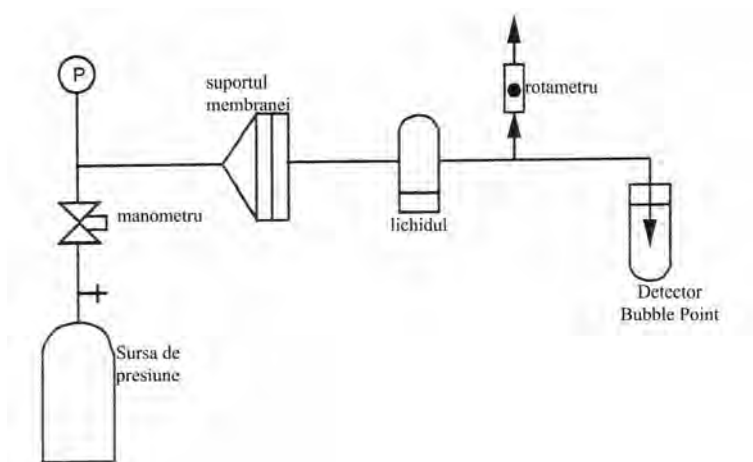


Fig. 7. Schema instalației utilizată la determinarea punctului de bulă

Etapele determinării sunt următoarele:

1. Curgerea gazului prin membrană uscată. Debitul este liniar în funcție de diferența de presiune aplicată
2. Se forțează același gaz prin porii membranei din nou, după saturarea membranei cu lichidul de testat până la „punctul de bulă” și se determină mărirea maximă a porilor
3. Se continuă creșterea presiunii peste punctul de bulă

Această metoda este una general acceptată și recunoscută de standardele internaționale, europene și americane. Metoda „Bubble Point” furnizează date de precizie asupra caracteristicilor porilor într-un timp foarte scurt. Nu necesită aparatură scumpă și nici materiale speciale pentru determinări așa cum cer celelalte metode: porometria cu mercur, microscopia electronică de baleiaj.

Tabel 3. Principalele caracteristici ale membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan, prezentate în comparație cu alte tipuri de membrane utilizate

Membrana	Gradul de umflare, G.u., $\frac{g_{ap\acute{a}}}{g_{membran\acute{a}}}$	Porozitate, ε , %	Permeabilitatea la apă, P, P, [m ³ /h·m ²]	Diametrul mediu al porilor, dm μ m	Grosimea, μ m
AC – PU	2,803	73,71	0,16	0,86	175
T ₂	3,27	70,56	0,46	1,6	175
T ₃	3,51	71,87	0,95	4,7	175
Pall	3,44	77,4	1,88	0,60	150

Compozitul membranar rezultat este constituit sub forma unei membrane subțiri, cu dimensiune mică a porilor și cu debite specifice de filtrare reduse. Aceste caracteristici depind de mecanismul de obținere a membranei, care este dependent de condițiile experimentale de turnare, maturare, temperatura de spălare, viteza de agitare, etc. Porii membranei se vor distribui în spațiile cristaline și amorfă corespunzătoare membranelor poliuretanice preparate.

Influența timpului de maturare

Pentru a studia influența timpului de maturare asupra structurii membranei compozit s-au preparat diferite eșantioane membranare, folosind aceeași polimeri inițiali și aceeași metodă de preparare [151].

Procesul de control al realizării structurii supramoleculare a fost monitorizat având ca obiectiv obținerea unei structuri uniforme în care porii să aibă aceleași dimensiuni, forme și structuri care să asigure reținerea selectivă a speciei ionice sau moleculare vizate.

În tabelul 4 sunt notate cu T₁ membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan descrisă până acum, iar cu T₂ și cu T₃ alte două tipuri de membrane obținute din aceeași polimeri inițiali, și anume acetat de celuloză și poliuretan.

Se poate observa cum creșterea timpului de maturare, de la 30 la 180 min., determină o modificare a diametrului mediu al porilor pentru cele trei tipuri de membrane. Cu cât

membrana compozit este lăsată la maturare mai mult timp cu atât diametrul mediu al porilor crește. Astfel se pot obține din aceeași polimeri mai multe tipuri de membrane.

Tabel 4. Influența timpului de maturare asupra diametrului mediu al porilor

Membrana	Diametrul mediu al porilor, dm μm	Timpul de maturare, minute
T ₁	0,86	30
T ₂	1,6	105
T ₃	4,7	180

A fost studiată și stabilitatea la diferite valori de pH pentru membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan. Membrana obținută prezintă o rezistență bună atât în pH alcalin cât și în pH acid, mai exact într-un domeniu de pH cuprins între 3 și 14.

Deasemenea, membrana prezintă rezistență chimică și mecanică față de diferiți solvenți organici ca: acetat de butil, butanol, etanol, metanol, benzen și toluen. Astfel, se observă o îmbunătățire a caracteristicilor polimerilor inițiali. Membranele de acetat de celuloză sunt stabile într-un domeniu de pH de 4 până la 8.

Caracterizarea în infraroșu a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

Caracterizarea cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan s-a realizat utilizând un spectrometru BOMEM MB 104 (Canada) cu atenuarea reflexiei totale (ATR). Au fost analizate acetatul de celuloză, poliuretanul și respectiv membrana compozit AC – PU. Cantitatea de probă utilizată a fost de 8 – 10 mg, iar cantitatea de bromură de potasiu a fost de 500 mg.

Spectrele ATR-FTIR ale acetatului de celuloză, poliuretanului și respectiv al membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan sunt prezentate în figurile 11, 12 și 13.

Caracteristicile membranei compozit AC – PU sunt comparate cu cele ale acetatului de celuloză și poliuretanului din care a fost obținută membrana. Astfel, s-a putut observa faptul că membrana compozit AC – PU conține grupe structurale comune cu acetatul de celuloză și poliuretanul din care a fost realizată.

După compararea spectrului ATR FTIR al membranei compozit (figura 13) cu spectrul acetatului de celuloză (figura 11) se observă două maxime în domeniul numărului de undă cuprins între 1300 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} , la 1228 cm^{-1} și 1041 cm^{-1} , ce corespund vibrației de

valență a grupării C-O-C (modul de întindere al legăturii simple C-O). Aceste două maxime sunt similare cu cele ce apar în spectrul acetatului de celuloză unde la 1224 cm^{-1} și 1037 cm^{-1} se poate observa aceeași bandă de intensitate mare.

Între 3500 cm^{-1} – 3150 cm^{-1} apare o bandă largă (centrată la 3315 cm^{-1}), cu intensitate medie, corespunzătoare vibrațiilor de valență ale grupărilor NH și OH. Faptul că apare această largire (comparativ cu compușii neamestecați) se datorează, cel mai probabil unor asociații intermoleculare prin legături de hidrogen între lanțurile macromoleculare de celuloză și uretanice, mai precis gruparea NH din uretan cu C=O din celuloză și OH din celuloză cu C=O din uretan.

Acest aspect este confirmat și de faptul că între 1740 cm^{-1} – 1500 cm^{-1} apare o bandă lărgită (cu intensitate mare) având un maxim foarte intens la 1735 cm^{-1} și alte maxime mai reduse în intensitate (1645 cm^{-1} , 1587 cm^{-1}). Această bandă se datorează vibrațiilor de valență ale grupărilor carbonil din lanțurile de uretan și celuloză, grupări carbonil care sunt asociate prin interacțiuni intermoleculare prin legături de hidrogen [155].

În regiunea 1600 cm^{-1} – 1570 cm^{-1} se mai pot suprapune și vibrațiile de valență a C=C aromatic iar la 1533 cm^{-1} se regăsește un maxim mediu corespunzător vibrației de deformare a grupării NH.

În regiunea 3000 cm^{-1} – 2800 cm^{-1} se găsește banda corespunzătoare vibrațiilor de valență CH, CH₂, CH₃, cu două maxime la 2920 cm^{-1} și 2853 cm^{-1} . În această regiune există pick-uri ce corespund vibrațiilor de întindere ale grupărilor metil și metilen ale C-H antisimetric precum și simetric [156, 157]. Această bandă are o intensitate mult mai mare comparativ cu compușii neamestecați, datorită creșterii cantitative a numărului de astfel de grupări în amestec.

Conform spectrului ATR FTIR se observă în membrană amestecul de domenii „hard” și „soft” reprezentate prin grupările specifice. Domeniile „hard” sunt puse în evidență de grupările NH, CH₂, CH₃ iar domeniile „soft” sunt puse în evidență de grupările C-O-C [148].

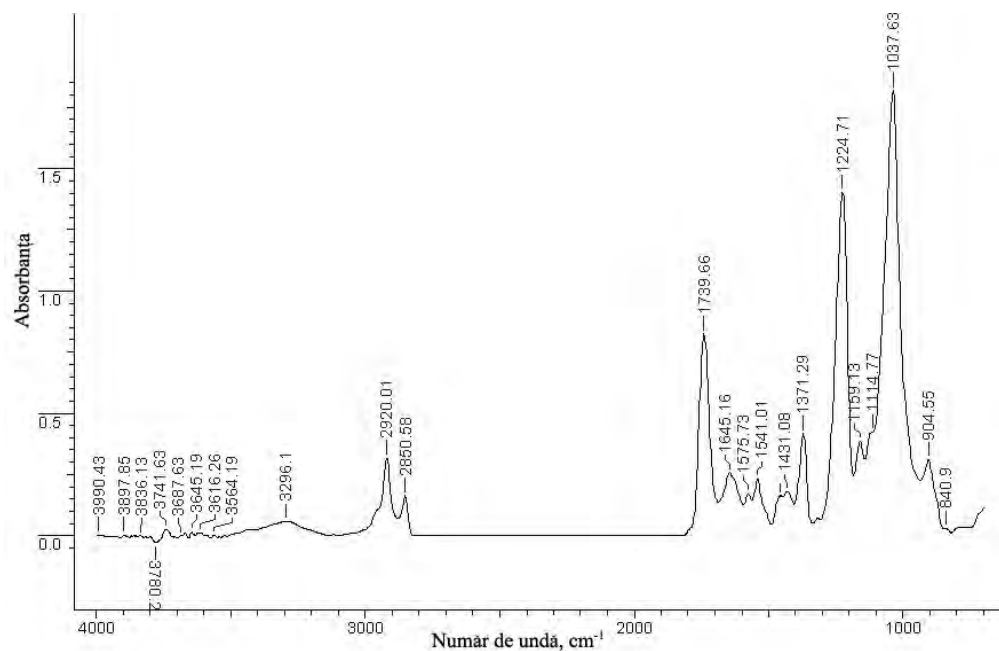


Fig. 11. Spectrul ATR FTIR al acetatului de celuloză

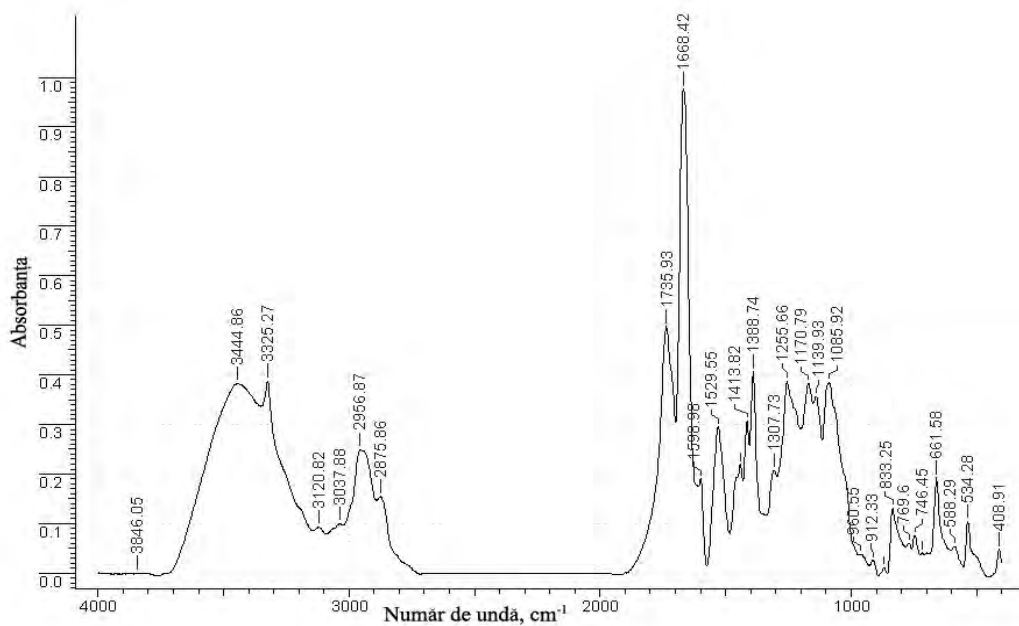


Fig. 12. Spectrul ATR FTIR al poliuretanului

Pentru o mai bună înțelegere a spectrului ATR FTIR al membranei compozit AC – PU în tabelul 5 sunt prezentate principalele pick-uri ce apar în spectru.

Tabel 5. Caracteristicile spectrului ATR FTIR ale acetatului de celuloză

Nr. crt.	Număr de undă, cm^{-1}	Absorbanța	Lățimea benzii la jumătate din maxim	Asimetrie	Intensitatea benzii	Observații
1.	840.90	0.030	-	-	foarte largă	
2.	904.55	0.311	-	-	largă	
3.	1037.63	1.817	67.10	0.42	intensitate foarte mare	vibrație valență C-O-C, bandă cu intensitate foarte mare
4.	1114.77	0.424	-	-	largă	
5.	1159.13	0.385	-	-	largă	
6.	1224.71	1.402	50.69	0.40	intensă	vibrație valență C-O-C, bandă cu intensitate foarte mare
7.	1371.29	0.417	33.69	0.29	largă	
8.	1431.08	0.179	-	-	largă	vibrație deformație CH, bandă cu intensitate mică
9.	1456.15	0.164	-	-	largă	
10.	1541.01	0.233	-	-	largă	
11.	1575.73	0.173	-	-	largă	
12.	1645.16	0.258	-	-	largă	
13.	1739.66	0.823	42.57	-0.03	medie	vibrație valență, carbonil ester acetat, bandă cu intensitate foarte mare
14.	2850.58	0.164	28.32	0.86	largă	vibrații valență, CH_3 , CH_2 , CH, intensă
15.	2920.01	0.318	32.51	0.12	largă	vibrații valență, CH_3 , CH_2 , CH, intensă
16.	3296.10	0.058	166.67	0.29	foarte largă	vibrații valență OH, bandă slabă, lățită, OH asociat
17.	3564.19	0.002	-	-	foarte largă	
18.	3616.26	0.013	22.74	0.08	foarte largă	
19.	3645.19	0.014	9.53	-0.26	foarte largă	
20.	3687.63	0.000	-	-	foarte largă	
21.	3741.63	0.027	21.32	-0.43	foarte largă	
22.	3780.20	-0.026	31.52	-0.74	foarte largă	
23.	3836.13	0.000	-	-	foarte largă	
24.	3897.85	0.004	7.04	-0.44	foarte largă	
25.	3990.43	0.003	12.96	-0.39	foarte largă	

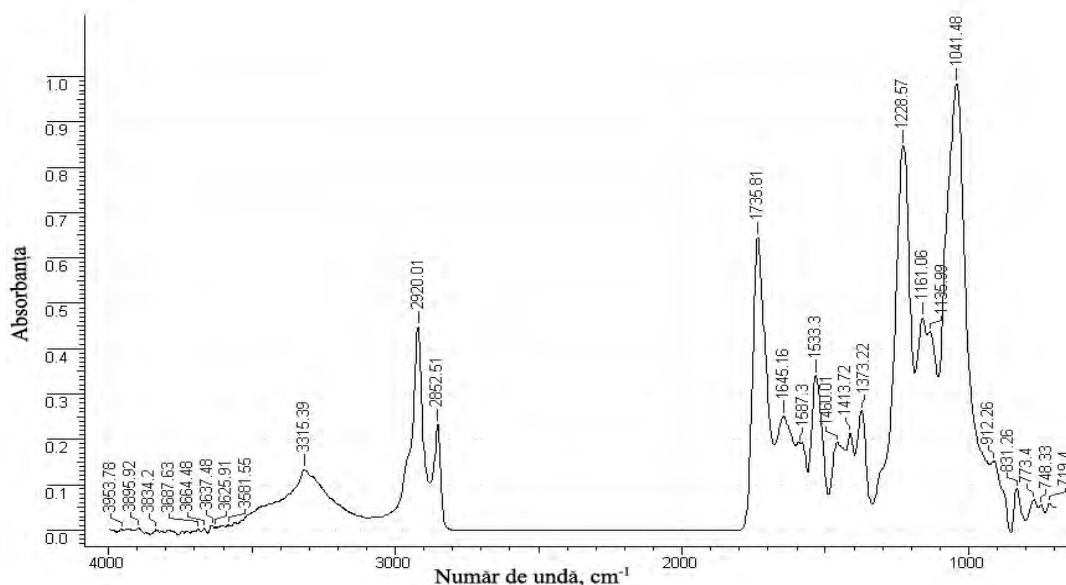


Fig. 13. Spectrul ATR FTIR al membranei compozit AC – PU

Caracterizarea termogravimetrică a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

Analiza termică a membranei compozit AC – PU și a polimerilor inițiali s-a realizat folosind un derivatograf TGA-SDTA851e Mettler Toledo. Pentru analiza termogravimetrică s-au folosit 3 – 5 mg de probă de membrană respectiv acetat de celuloză și poliuretan. Probele au fost încălzite într-un domeniu de temperaturi cuprins între 25°C și 700°C. Gradul de încălzire a fost de 10°C/min. Analizele s-au realizat în atmosferă inertă obținută printr-un debit continuu de azot de 20 mL/min.

Caracterizarea termică a membranei și a polimerilor utilizați la obținerea acesteia s-a realizat cu ajutorul următoarelor tehnici: analiza termogravimetrică (TG), analiza termică diferențială (DTA) și analiza termogravimetrică a variației greutății (DTG) [148].

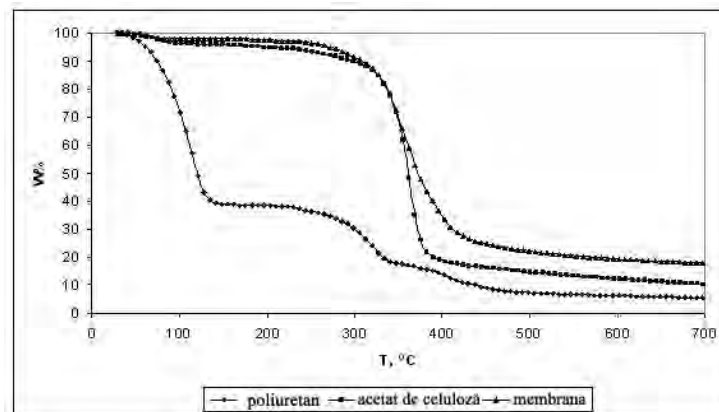


Fig. 19. Curbele TG ale cetatului de celuloză, poliuretanului și membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

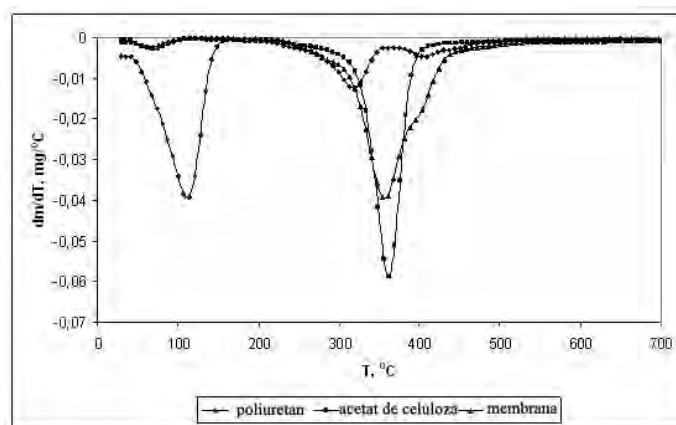


Fig. 20. Curbele DTG ale cetatului de celuloză, poliuretanului și membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

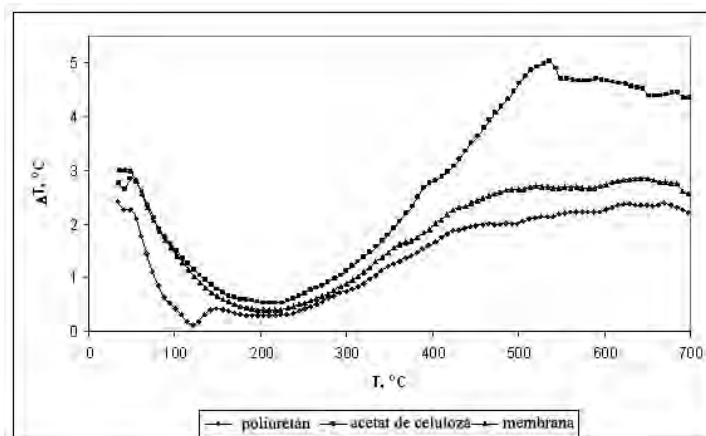


Fig. 21. Curbele DTA ale cetatului de celuloză, poliuretanului și membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

Pentru o mai bună înțelegere a datelor obținute în studiile termice o serie de caracteristici ale materialelor studiate sunt prezentate în tabelul 8: temperatura la care începe degradarea (T_{onset}), temperatura la care viteza de degradare este maximă (T_{peak}), temperatura la care se termină etapa de degradare (T_{endset}) precum și masa procentuală de probă pierdută (W). Deasemenea sunt prezentate și cantitatea totală de reziduu rămasă la sfârșitul operației de tratare termică a probei precum și caracteristica DTA a fiecărei etape de degradare termică.

Tabel 10. Caracteristicile termogravimetrice ale poliuretanului, acetatului de celuloză și membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan

Materialul	Etapă de degradare termică	T_{onset} , °C	T_{peak} , °C	T_{endset} , °C	W, %	Reziduu	Caracteristica DTA
Poliuretan	I	57	114	135	61.15	5.63	Endoterm
	II	261	320	335	21.85		Exoterm
	III	394	406	500	11.37		Exoterm
Acetat de celuloză	I	51	69	89	4.62	9.54	Endoterm
	II	323	361	383	85.84		Exoterm
Membrana	I	51	65	88	2.05	17.28	Endoterm
	II	261	346	372	13.4		Exoterm
	III	326	357	372	37.49		Exoterm
	IV	372	398	423	29.78		Exoterm

Așa cum se poate observa din figurile 19, 20 și 21 precum și din tabelul 8 membrana compozit CA – PU prezintă un comportament termic diferit față de acetatul de celuloză și poliuretan. Membrana prezintă o stabilitate termică mai bună în comparație cu acetatul de celuloză și poliuretan.

Poliuretanul prezintă trei etape de degradare, acetatul de celuloză două etape de degradare iar membrana prezintă patru etape de degradare. Prima etapă de degradare în cazul poliuretanului începe la 57°C și se termină la 135°C, cu un maxim de degradare la 114°C și cu o masă procentuală de probă pierdută de 61,15%. Această scădere a masei procentuale poate fi atribuită evaporării solvenților și produșilor volatili folosiți la obținerea poliuretanului. Acest lucru nu influențează procesul de obținere a membranei deoarece, așa cum s-a precizat la modalitatea de obținere a membranei, înainte de a fi utilizat poliuretanul este supus unui proces de uscare.

Conform rezultatelor obținute, degradarea termică a acetatului de celuloză prezintă două etape: prima etapă se referă la evaporarea produșilor volatili și dehidratare și a doua etapă este degradarea termică propriu-zisă [158].

Prima etapă de degradare termică a membranei compozit, care, conform curbei DTA este endotermă, prezintă o viteză maximă de degradare la temperatura de 65°C (curba DTG). Masa procentuală de probă pierdută este de 2.05% și luând în considerare intervalul de temperatură în care are loc procesul, putem considera că are loc îndepărtarea apei și a unor solvenți rămași în membrană din etapa de obținere a acesteia.

Din curba DTA se observă că următoarele trei etape de degradare sunt exoterme. Acestea reprezintă de fapt etapele principale de descompunere termică a membranei, masa procentuală de probă pierdută fiind de 80.67%.

Din grafic se observă că etapele II și III se suprapun, amândouă etapele prezentând aceeași temperatură la care se termină etapa de degradare, 372°C. Etapa a IV-a de degradare începe exact când se termină etapele II și III, prezentând o viteză maximă de degradare la temperatura de 398°C.

Conform curbei DTG etapele II, III și IV sunt succesive și trec fără formarea de elemente intermediare stabile. La temperatura de 261°C are loc degradarea lanțurilor uretanice, deci a segmentelor „hard” [159]. În etapele următoare are loc degradarea segmentelor „soft” [160].

Comparând graficele obținute pentru membrană cu cele obținute pentru poliuretan se observă o asemănare cu privire la temperatura la care începe degradarea la etapa II a membranei cu etapa II a poliuretanului, și anume 261°C, dar masa procentuală de probă pierdută în cazul membranei este de 13.40% față de poliuretan care are 21.85%.

Deasemenea, comparând graficele obținute pentru membrană cu cele obținute pentru acetat de celuloză se observă o asemănare în ceea ce privește temperatura la care începe etapa de degradare, la etapa III de degradare termică a membranei (326°C) cu etapa II de degradare termică a acetatului de celuloză (323°C), dar cu diferențe în ceea ce privește temperatura la care viteza de degradare este maximă (372°C și respectiv 383°C).

În cazul acetatului de celuloză pierderea de masă procentuală, în a doua etapă de degradare termică este mare, și anume 85.84% în timp ce pentru membrană în etapa a treia de degradare termică, masa procentuală de probă pierdută este de 37.49%. În cazul acetatului de celuloză această pierdere se datorează degradării lanțurilor polimerului și anume piroliza scheletului polimerului, urmată apoi de deacetilarea acetatului de celuloză [158, 161-162].

Comparând etapa III de degradare termică a poliuretanului cu etapa IV de degradare termică a membranei se observă o ușoară scădere a temperaturii la care viteza de degradare

este maximă, de la 406°C la poliuretan la 398°C la membrană. Se poate concluziona faptul că membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan prezintă propriile caracteristici, diferențiindu-se de materialele polimerice din care este obținută.

Din prima etapă de degradare termică a membranei, datorită cantității mici de masă procentuală de probă pierdută, se poate trage concluzia că materialul obținut are un grad de puritate superior.

Caracterizarea cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM) a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

Microscopia electronică de baleiaj este importantă pentru determinarea morfologiei suprafeței membranare. Confirmarea structurii membranei compozit obținută s-a realizat cu ajutorul imaginilor SEM realizate pe ambele fețe ale membranei: fața de deasupra denumită și „fața lucioasă” și fața de dedesupt denumită „fața mată” (figura 22).

Aparatul utilizat pentru realizarea imaginilor SEM a fost un TESLA BS 301. Pentru înregistrarea imaginilor SEM suprafața membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan a fost acoperită cu un strat subțire de argint. Acest strat de argint a fost pulverizat utilizând metoda fizică de pulverizare cu vapori. Imaginile au fost înregistrate cu o magnitudine de 3000.

Se observă că în timpul procedurii de turnare apare un strat de suprafață, denumit și fața lucioasă a membranei. Apariția acestui strat este o consecință a distribuției neuniforme a polimerilor, ce au greutatea moleculare diferite, în câmpul de forță centrifugal utilizat la obținerea membranei compozit [148].

Suprafața membranei compozit este caracterizată prin existența unor microcavități distribuite neuniform. Porii sunt distribuiți inegal și au diametre diferite. Razele medii ale porilor variază între $0.5 \div 1.1 \mu\text{m}$.

Caracteristica funcțională a membranelor este definită de capacitatea lor de reținere, care depinde în principal de raportul între forma și mărimea moleculei filtrate și forma și mărimea porilor membranei. Forma și mărimea porilor formați sunt dependente de timpul de maturare, precum și de modificările efectuate asupra matricii polimere obținute.

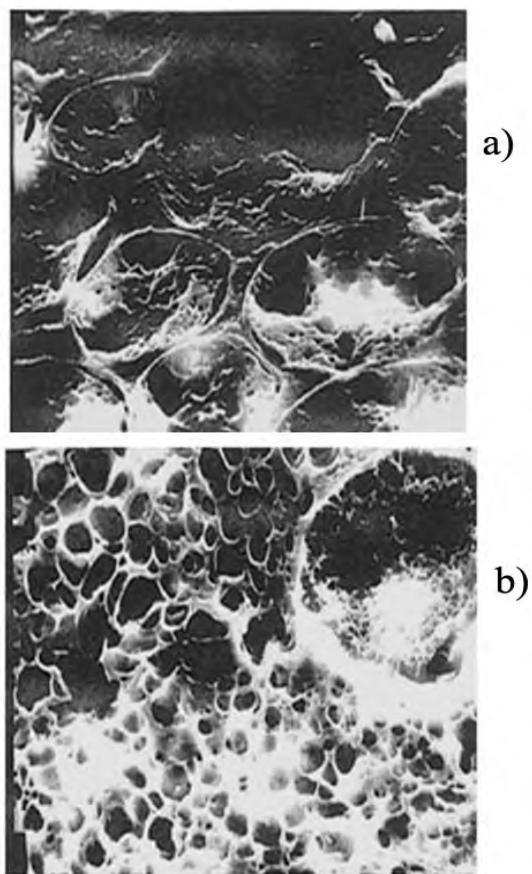


Fig. 22. Imagini microscopice de baleiaj ale membranei compozit AC – PU
a) fața lucioasă b) fața mată

Aplicații în domeniul epurării apelor a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan

În acest capitol sunt vizate studii privind procesul de microfiltrare pe noi structuri membranare (sintetizate și caracterizate în capitolul anterior) în vederea reținerii unor compuși organici (fenoli, coloranți) din apele uzate, la reținerea ionilor metalici din apele uzate și la reținerea microorganismelor dintr-o apă de suprafață [187, 188, 189].

Experimentele pentru determinarea gradului de purificare s-au realizat folosind soluții sintetice, de concentrații diferite utilizând o instalație de microfiltrare cu alimentare frontală în variantă de laborator prezentată în figura 6.

Performanța de separare a membranelor în raport cu diferitele soluții apoase s-a determinat prin calcularea gradului de epurare a soluției apoase pe baza concentrației inițiale și respectiv a celei filtrate, conform relației:

$$G\% = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (6)$$

unde: C_1 – concentrația inițială a soluției, C_2 – concentrația soluției filtrate.

Studiul performanțelor separative ale membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea compușilor organici (fenoli, coloranți) din apele uzate.

În cazul analizei **soluțiilor apoase fenolice** o serie de tehnici complementare de investigare, necesare pentru confirmarea unora dintre rezultatele anterioare, apelează la tehnici spectroscopice ATR FTIR, folosind un spectrometru de tip BOMEM MB 104, CANADA. Pentru analiza permeatului s-a folosit o metodă spectrofotometrică de determinare a fenolului din apă, folosind ca reactiv de culoare p-nitro-anilina diazotată [190]. Determinările s-au realizat la $\lambda = 480$ nm, folosind un spectrofotometru METERTECH, SP 870 PLUS.

Prin modulul de microfiltrare au fost trecute soluții de fenol de concentrații diferite, și anume: 0,1 g/L, 0,5 g/L și 1 g/L.

În vederea comparației performanțelor materialelor filtrante, s-au folosit, în afară de membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan preparată și membrana poliamidică de ultrafiltrare produsă de firma Pall, ale cărei caracteristici de bază sunt prezentate în tabelul 3.

Gradul de epurare a soluțiilor fenolice obținut pentru fiecare dintre cele trei concentrații inițiale este prezentat în figurile 26, 27 și respectiv 28.

Separarea fenolului din apă este guvernată de sorbția acestuia în masa membranară, care este constituită dintr-o structură poroasă, alcătuită din domenii microcristaline (segmentele „tari”) și domenii amorfe (segmentele „moi”). Sorbția fenolului se realizează în formă neutră, prin interacțiunile intra și intermoleculare dintre acesta și membrană, manifestate în special prin legături de hidrogen, la care se mai adaugă forțe Wan der Waals și/sau forțe de dispersie London. O creștere a sorbției fenolului poate fi obținută prin asigurarea unei suprafețe specifice mari, cu o anumită geometrie, care să favorizeze interacțiunile mai sus menționate.

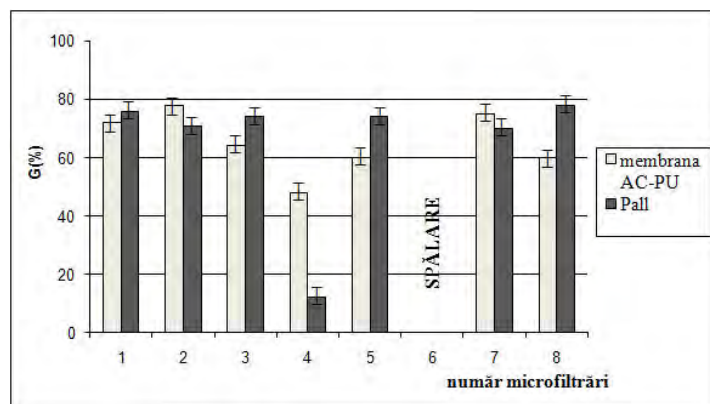


Fig. 26. Gradul de epurare a soluției fenolice pentru concentrații inițiale de 0,1 g/L (membranele AC-PU și Pall)

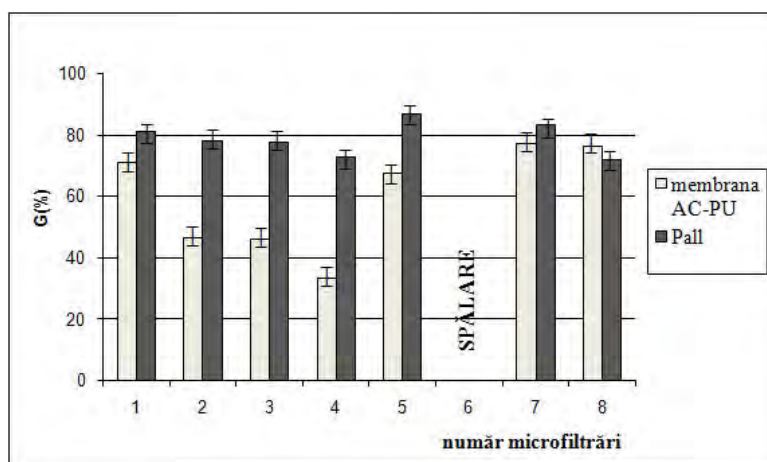


Fig. 27. Gradul de epurare a soluției fenolice pentru concentrații inițiale de 0,5 g/L (membranele AC-PU și Pall)

Pentru a studia fenomenul de colmatare a membranei, același eșantion membranar a fost folosit la micro-ultrafiltrarea succesivă (robinetul 7(1) închis) a unui număr de șapte volume de soluție fenolică (1 volum fiind egal cu 20 mL soluție fenolică), observându-se o scădere a permeabilității acesteia, ca urmare a blocării porilor. Rezultatele după o primă trecere sunt satisfăcătoare, obținându-se un grad de epurare a soluției de 72% pentru concentrația inițială de 0,1 g fenol/L; de 71% pentru concentrația inițială de 0,5 g fenol/L și de 59,4% pentru concentrația inițială de 1g fenol/L. După trecerea a 5 volume de soluție fenolică se ajunge la o scădere a gradului de epurare de până la 50% din valoarea corespunzătoare primei treceri. Pentru a se realiza decolmatarea membranei s-a încercat spălarea acesteia în sens invers cu un volum de 20 mL de apă distilată. S-a observat astfel că

prin regenerare, membrana își recapătă o parte din proprietăți, realizând performanțe de separare identice cu cele inițiale.

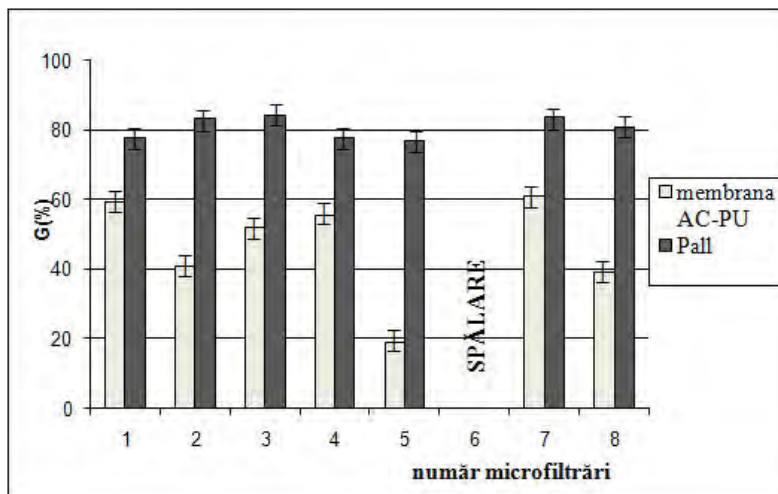


Fig 28. Gradul de epurare a soluției fenolice pentru concentrații inițiale de 1,0 g/L (membranele AC-PU și Pall)

Pentru concentrații inițiale de 0,1 g fenol/L rezultatele obținute cu membrana compozit AC-PU sunt chiar mai bune (trecherile 2, 4 și 7) față de membrana poliamidică Pall. Pentru aceste concentrații se observă (Fig. 26) efectul benefic al primei colmatări, astfel că la a doua trecere performanța separativă crește ca urmare a „formatării” dimensiunii porilor, după dimensiunea moleculelor de separat.

La trecherile ulterioare colmatarea are deja un efect negativ, fapt demonstrat prin diminuarea gradului de epurare a soluției. Se remarcă că după patru-cinci trecheri (Fig. 26, 27, 28) începe procesul de desorbție a fenolului reținut anterior ca și cum s-ar produce o spălare, prin alimentare cu microfiltrat proaspăt. După spălarea propriu-zisă, performanțele separative sunt restabilite, indiferent de încărcarea inițială în fenol a apei procesate. Procesul de colmatare al membranei Pall are loc într-o manieră mai redusă deoarece gradul de epurare a soluției este aproximativ constant (~70%). Această observație este valabilă atât la concentrații mici, cât și la concentrații mari.

Fenomenul de sorbție-desorbție este cu atât mai pronunțat cu cât concentrația inițială a soluției crește, având alura unei sinusoide cu maxime și minime periodice.

În figura 29 este pus în evidență prin spectroscopie FTIR faptul că masa de fenol reținută pe membrană este dependentă de concentrația acestuia în soluția inițială.

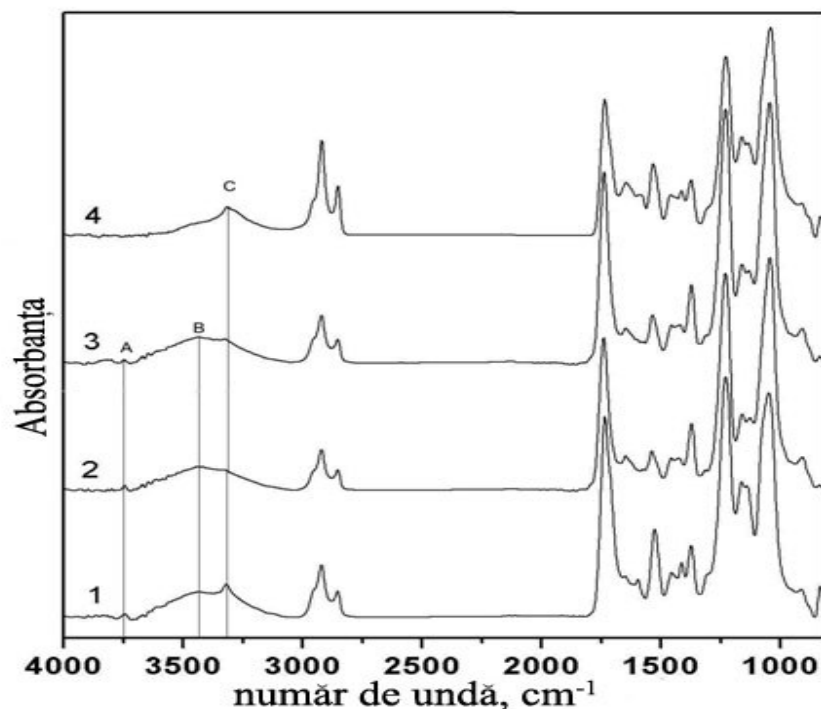


Fig. 29. Spectrul FTIR al membranei poliuretanică corespunzător momentului inițial și final după o singură trecere a soluției fenolice la diferite concentrații: 1 – concentrație inițială 1 g fenol/L, 2 – concentrație inițială 0,5 g fenol/L, 3 – concentrație inițială de 0,1 g fenol/L, 4 – membrana poliuretanică nefolosită (modul de microfiltrare cu alimentare frontală, la scară de laborator)

Afinitatea membranei față de anumite cantități de fenol arată că la concentrații mici se manifestă preponderent sorbția fenolului, iar odată cu creșterea concentrației are loc un fenomen de desorbție, ceea ce se poate demonstra prin monitorizarea intensității picului (de la 3440 nm) corespunzător vibrațiilor de alungire a legăturilor O–H din fenol. Astfel, odată cu creșterea concentrației fenolului (curbele 3, 2, 1 din Fig. 29) și intensitatea pick-urilor caracteristice fenolului crește, fiind urmată de o descreștere (curba 1, corespunzătoare desorbției fenolului, începe să prezinte semnale similare celor prezente în curba 4, corespunzătoare membranei nefolosite).

Din studiul spectrelor înregistrate pentru membrana poliuretanică inițială (curba 4) și, respectiv, membranele încărcate diferențiat cu fenol (curbele 3, 2, 1) se evidențiază modificări în regiunile $3750 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ și, respectiv, $1400 - 900 \text{ cm}^{-1}$. În prima regiune se observă

modificări ale intensității benzilor situate la A- 3750 cm^{-1} , B- 3440 cm^{-1} (caracteristică fenolului asociat), C- 3300 cm^{-1} .

Banda de la 3300 cm^{-1} corespunzătoare legăturilor NH din poliuretan, se estompează odată cu creșterea concentrației de fenol, din cauza intensității relativ mari și suprapunerii parțiale cu banda corespunzătoare legăturilor O–H din fenolul asociat. În a doua regiune se observă, de asemenea, modificarea intensității benzilor corespunzătoare vibrațiilor de alungire ale legăturii C–O din structura fenolului, care confirmă variația cantității de fenol reținută în structura membrănară.

La îndepărtarea **colorantului albastru direct** din soluții apoase sintetice s-a studiat aplicabilitatea metodei MEUF la microfiltrarea agregatelor micelare, formate din surfactantul clorură de cetilpiridiniu – colorant albastru direct, pe membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan [192].

Clorura de cetilpiridiniu (CCP) este un surfactant cationic care poate fi utilizat la îndepărtarea compușilor organici dizolvați din apele uzate [193, 194].

Coloranții direcți sunt utilizați la vopsirea ceulozei. Majoritatea coloranților direcți au structuri diazo și triazo și reprezintă totodată cea mai mare clasă de coloranți cu o varietate de culori. Acești azo coloranți sunt ușor solubili în apă și la concentrații mici ($10 - 50\text{ mg/mL}$) se pot obține efluenți apoși extrem de colorați [173]. Colorantul albastru direct (AD) este un colorant diazo, anionic (tetrasodiu 6,6'-[(3,3'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-4,4'-diil)bis(azo)]bis[4-amino-5-hidroxinaftalen-1,3-disulfonat]).

Soluțiile apoase sintetice de colorant albastru direct au avut concentrații cuprinse între $2.7 \cdot 10^{-6}\text{ M}$ și $2.21 \cdot 10^{-5}\text{ M}$. Concentrația la care se formează agregatele micelare surfactant – colorant a fost studiată conductometric cu ajutorul unui conductometru Inolab 730 și spectrofotometric cu un spectrofotometru UV-VIS Shimadzu 2450.

În soluții apoase formarea micelilor poate fi detectată cu ajutorul schimbărilor ce apar în caracteristicile fizico-chimice ale soluțiilor. Una din aceste proprietăți fizico-chimice este conductibilitatea. Pentru soluțiile de colorant albastru direct, se poate observa (figura 33) mai întâi o creștere a conductibilității specifice datorată adăugării clorurii de cetilpiridiniu, urmată apoi de o scădere a conductibilității specifice.

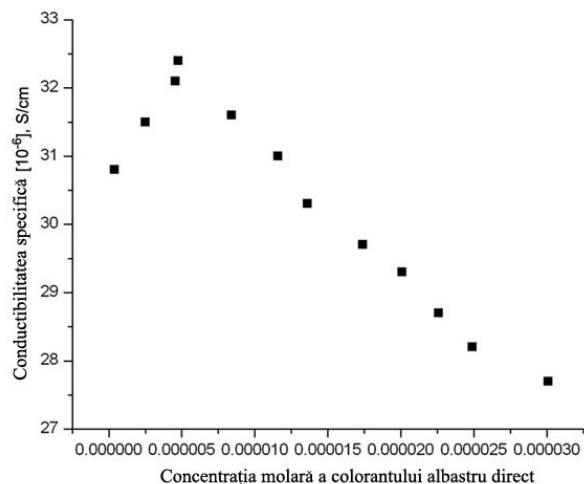


Fig. 33. Conductibilitatea specifică a colorantului albastru direct în prezența clorurii de cetilpiridiniu

Coloranții pot fi și ei considerați molecule amfifile deoarece conțin grupări funcționale ionice. Dar, deoarece ei nu conțin lanțuri lungi de grupări alchil au o activitate la suprafață slabă și nu pot forma micelle în apă [183]. Creșterea concentrației de colorant poate conduce la formarea de agregate (dimeri, trimeri), în funcție de balanța lor hidrofil/hidrofobă.

Adăugarea clorurii de cetilpiridiniu la o concentrație submicelară în soluția de albastru direct de concentrație $2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$, conduce la interacții între monomeri de CCP și agregatele AD și în final la formarea micelilor mixte. Scăderea conductibilității specifice (figura 33) se datorează formării micelilor mixte colorant – surfactant.

Shimbările ce apar în spectrele de absorbție, prezentate în figura 34, sunt datorate interacțiilor dintre colorant și surfactant.

Din figura 34 se poate observa o creștere semnificativă a absorbanței în domeniul vizibil, din cauza interacțiilor între clorura de cetilpiridiniu și grupările azo ale moleculelor de colorant. Pe măsură ce concentrația CCP crește, din ce în ce mai multe molecule de colorant crează o legătură cu surfactantul și în acest mod este blocată conjugarea π - π . Scăderea absorbției observată în spectru pentru soluția 1:1, AD ($2.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) – CCP ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$) coincide cu scăderea observată în graficul pentru conductivitate specifică, demonstrând astfel formarea micelilor.

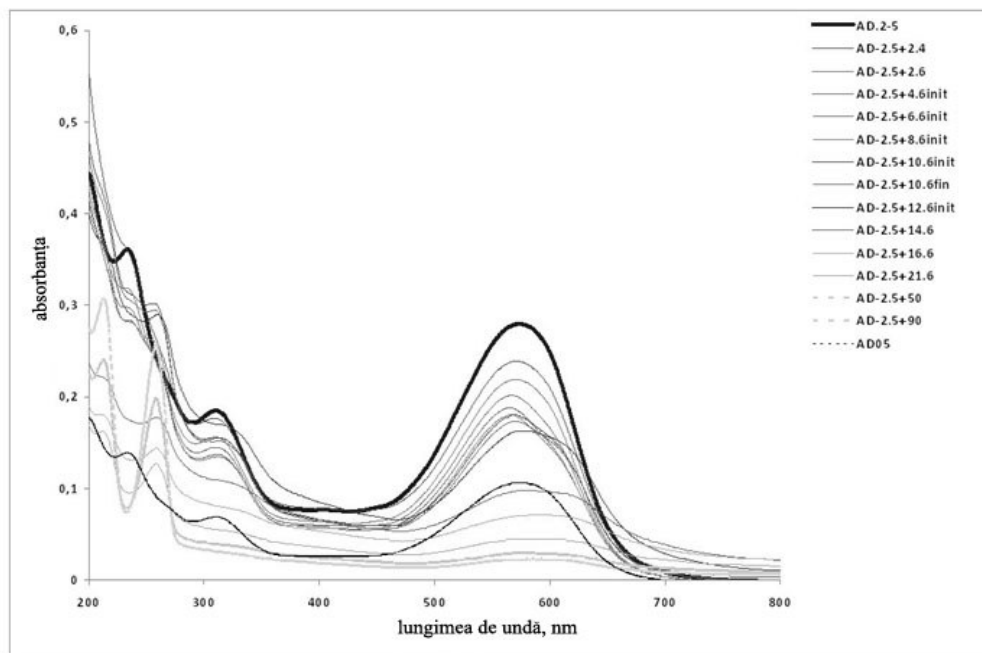


Fig. 34. Spectrul UV-VIS pentru soluțiile amestec AD – CCP

După ce s-a aflat concentrația la care se formează micellele de asociație, soluția amestec AD – CCP a fost microfiltrată utilizând membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan.

Pentru operația de microfiltrare soluțiile de albastru direct și de surfactant CCP au fost amestecate atât într-un raport molar de 1:4 cât și într-un raport molar de 1:8. Măsurătorile au fost realizate la lungimea de undă de 574 nm utilizând un spectrofotometru METERTECH SP 870 PLUS.

Gradul de epurare obținut la microfiltrarea soluțiilor de colorant AD este prezentat în figura 37 și prezintă valori cuprinse între 25.6% și 95%. Adăugarea surfactantului CCP, la concentrație submicelară, în soluțiile de AD, conduce la o creștere a gradului de epurare.

Pentru raportul molar de 1:4 gradul de epurare al amestecului AD – CCP este cuprins între 69% și 100% (figura 38). Cel mai bun grad de epurare a fost obținut la microfiltrarea soluțiilor amestec AD – CCP în raport molar de 1:8 (figura 39).

După cum se observă din figura 39, gradul de epurare de 100% apare în cazul a două concentrații de albastru direct, și anume concentrația de $2.77 \cdot 10^{-6}$ M și concentrația de $5.54 \cdot 10^{-6}$ M.

Monomerii CCP și agregatele de colorant AD interacționează conducând la formarea agregatelor micelare de colorant AD – CCP. Formarea acestor agregate micelare determină un grad de epurare curins între 64% și 100% la microfiltrarea soluțiilor de AD – CCP.

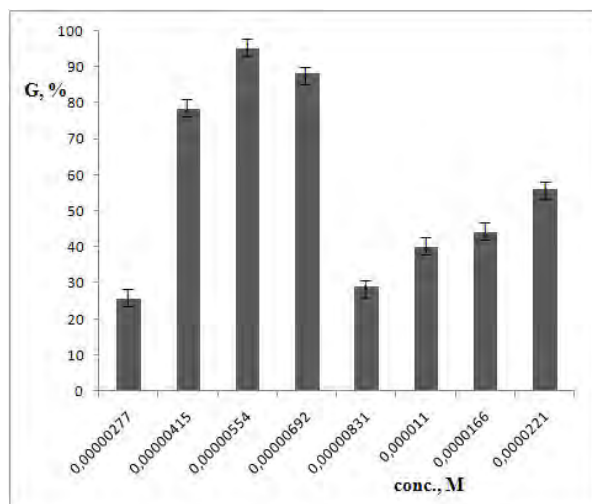


Fig. 37. Gradul de epurare obținut la purificarea soluțiilor de colorant AD

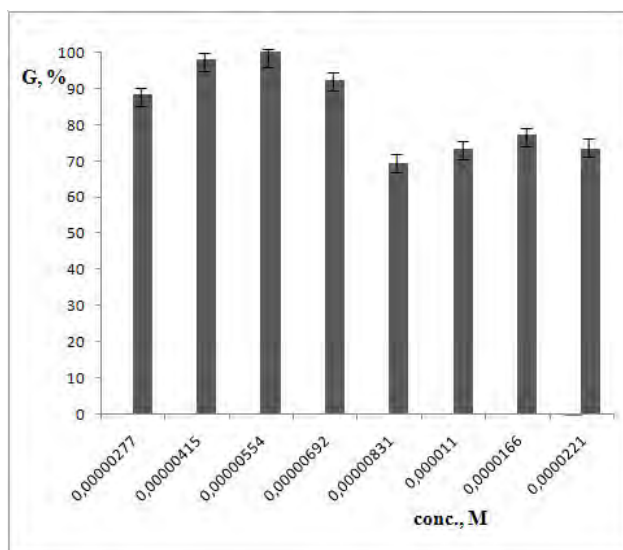


Fig. 38. Gradul de epurare obținut la purificarea soluțiilor de colorant AD – CCP (raport molar 1:4)

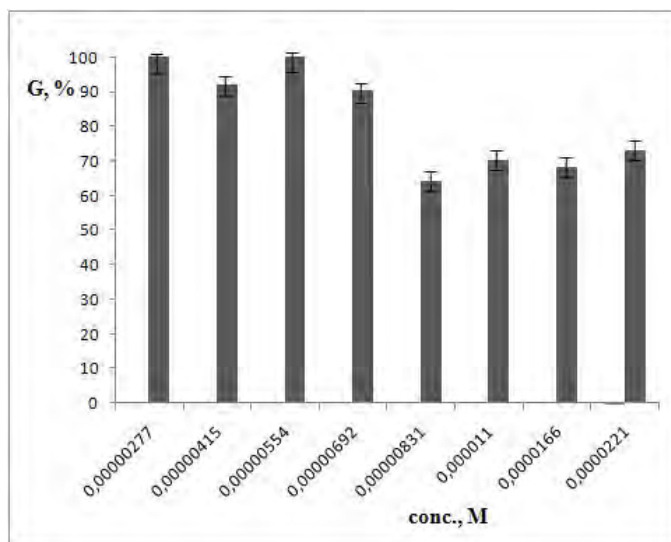


Fig. 39. Gradul de epurare obținut la purificarea soluțiilor de colorant AD – CCP (raport molar 1:8)

Pentru a investiga performanța separativă a membranei obținute s-a studiat și procesul de separare a unui nou **colorant textil** (natriu-2-((2-hidroxi-6-sulfonatonaftalen-1-ol)diazen)-6-methoxibenzotiazole-5 și 7-sulfonat [1]) [195, 196].

Pentru a compara performanța materialului filtrant, pe lângă membrana compozit acetat de celuloză poliuretan au fost investigate și:

- membrana pe bază de acetat de celuloză produsă de Whatman, Scheicher & Schuell;
- membrana pe bază de nitrat de celuloză produsă de Whatman, Scheicher & Schuell;
- membrana poliamidică NL 17 produsă de Whatman, Scheicher & Schuell.

Membranele separative folosite în studiul procesului de reținere au avut caracteristici identice, și anume diametrul mediu al porilor este de 0.45 μm , diametrul membranei 47 mm.

Controlul analitic al permeatului, și anume scăderea concentrației a fost determinată spectrofotometric atât pentru soluția apoasă de colorant cât și pentru complexul său cu Fe (III).

Măsurătorile au fost realizate la lungimea de undă de 495 nm utilizând un spectrofotometru METERTECH SP 870 PLUS.

Pentru a studia fenomenul de colmatare a membranei, același eșantion membranar a fost folosit la microfiltrarea succesivă (robinetul 7(1) închis) a unui număr de opt volume de soluție de colorant necomplexat și complexat (1 volum fiind egal cu 15 mL de soluție).

În figurile 44 și 45 sunt prezentate gradele de epurare ale membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan în comparație cu membrana acetat de celuloză și nitrat de celuloză

atât pentru soluția de colorant necomplexată cât și pentru soluția de colorant complexată. Așa cum era de așteptat s-a observat o îmbunătățire a gradului de epurare în cazul colorantului complexat cu ioni de Fe (III) în raportul molar de 3:1.

Soluțiile de colorant complexat și necomplexat au fost trecute prin cele trei tipuri de membrane. S-a observat faptul că moleculele de colorant au fost stabile după formarea complexului cu ionii de fier (III) într-un domeniu de pH cuprins între 1.5 și 6.5. Acest lucru este foarte important în vederea aplicațiilor în epurarea apelor uzate rezultate din industria textilă cu ajutorul microfiltrării.

În concordanță cu rezultatele obținute, reprezentate în figurile 44, și 45, procesul de separare nu este suficient de eficient în cazul colorantului complexat, deoarece dimensiunea moleculelor de colorant este mai mică în comparație cu porii membranari. Așa cum se observă din figurile 44 și 45, gradul de epurare crește în cazul complexului format între moleculele de colorant și ionii de fier (III), fapt ce poate fi explicat prin creșterea dimensiunii particulelor datorită formării complexului dintre colorant și ionii metalici.

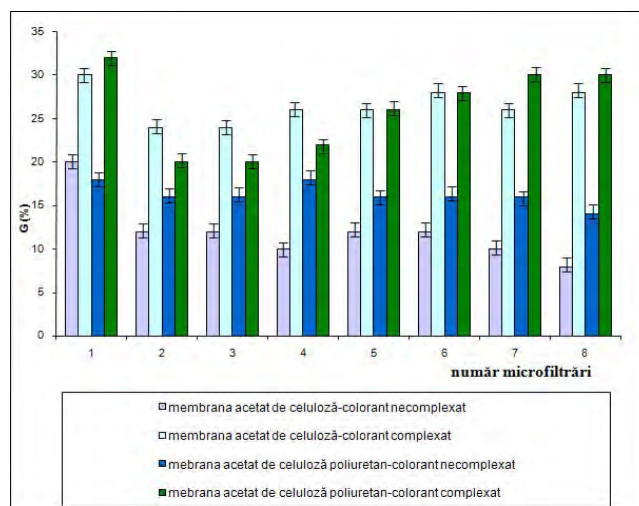


Fig. 44. Gradul de epurare al soluțiilor de colorant complexat și necomplexat după trecerea prin membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan în comparație cu membrana din acetat de celuloză

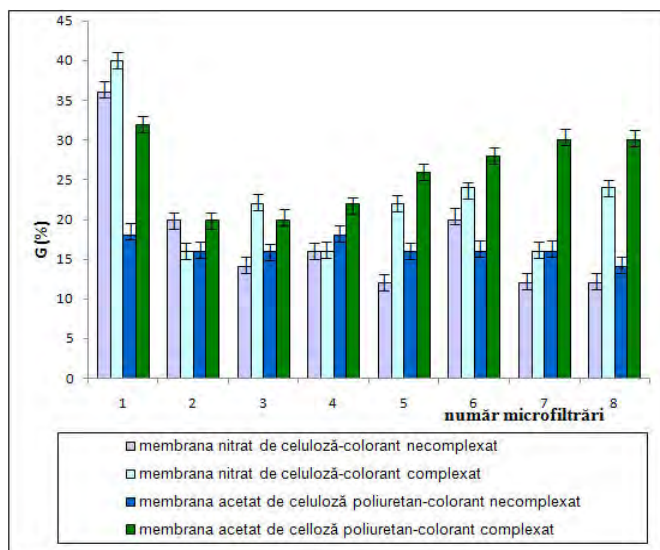


Fig. 45. Gradul de epurare al soluțiilor de colorant complexat și necomplexat după trecerea prin membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan în comparație cu membrana din nitrat de celuloză

Conform rezultatelor prezentate în figura 44, performanțele de separare ale membranei compozit au fost similare sau chiar cu 10% mai mari în comparație cu membrana de acetat de celuloză [148]. Cel mai bun grad de epurare pentru membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan (33%) a fost obținut după prima trecere a complexului colorant – Fe (III). În comparație cu membrana din nitrat de celuloză, membrana compozit AC – PU prezintă aproximativ același comportament.

După trecerea a opt volume de soluție de colorant (atât necomplexat cât și complexat) se poate observa faptul că membrana compozit prezintă aproximativ aceeași capacitate de reținere.

Studiul performanțelor separative ale membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea microorganismelor din apele de suprafață.

În acest capitol se studiază îndepărtarea microorganismelor din apa prelevată din râul Bahlui, utilizând o membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan [197].

Pentru analiza microbiologică a apei prelevate din râul Bahlui și a permeatului s-au utilizat medii de cultură nutritive:

- Geloză în principii pentru toate microorganismele

- Sabouraud pentru fungi

Sterilizarea membranelor s-a realizat în autoclavă de tip ECOCELL cu temperaturi de 20-220°C. Observarea (citirea sau număratoarea) microorganismelor s-a realizat pe microfiltratele experimentale.

În prelucrarea rezultatelor experimentale proprii, obținute la dezinfecția apei râului Bahlui s-a ținut seama de următoarele condiții igienico-sanitare ale apei [198]:

- Apa nu trebuie să conțină organisme animale, vegetale și particule abiotice văzute cu ochiul liber, dar nici organisme dăunătoare sănătății: ouă, larve de paraziți sau alte organisme biologice;
- Apa nu trebuie să conțină organisme care prin înmulțire în masă modifică proprietățile organoleptice sau chimice ale apei: ferobacterii.

Numărul total de germeni este reprezentat de numărul de bacterii din apă care se dezvoltă la 37°C supranumite: *Microorganismele Mezofile* respectiv flora mezofilă și de microorganismele capabile de creștere la temperaturi cuprinse între 10-25°C respectiv *Flora Psihrofila*.

Analiza microbiologică a permeatului (Fig. 47) a evidențiat capacitatea membranei de a reține mai multe tipuri de microorganisme precum și fungii, care erau prezenți în apa Bahlui (Fig. 48). În figura 49 sunt prezentate imaginile de la probele de ser fiziologic steril trecut prin membrană cu scopul de a arăta că celulele bacteriene au aderat la suprafața solidă membranară.

Studiul performanțelor separative ale membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan pentru reținerea ionilor metalici din apele uzate.

Pentru a se obține un grad de epurare superior pentru ionii de cupru s-a încercat crearea unor agregate micelare între aceștia și un surfactant anionic, așa cum ar fi laurilsulfatul de sodiu [198].

S-a studiat influența concentrației ionului de cupru asupra tensiunii superficiale și, implicit, a concentrației critice micelare și asupra conductibilității. Rezultatele obținute dovedesc capacitatea surfactantului anionic de a adsorbi ionul de cupru. Concluzia acestui studiu este că microfiltrarea micelară tangențială constituie o metodă eficientă de îndepărtare a metalelor grele din apă.

Tensiunea superficială s-a determinat utilizând metoda bulei de gaz. Prin aceste măsurători s-a determinat concentrația critică micelară (CCM) la agentul activ de suprafață și efectul ionului metalic asupra tensiunii superficiale.

Ionul metalic s-a determinat utilizând un spectrofotometru de absorbție atomică Perkin-Elmer.

Instalația de filtrare tangențială este prezentată în figura 51. S-au microfiltrat câte 100 mL probă, conținând diverse concentrații de surfactant și ion metalic.

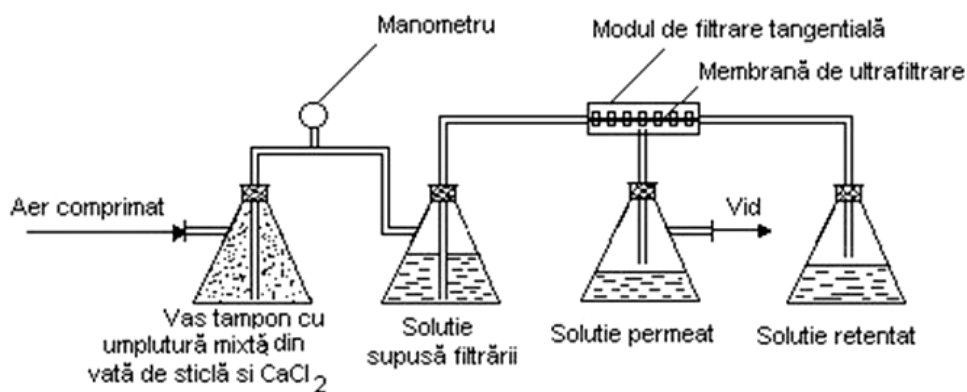


Fig. 51. Instalația de microfiltrare tangențială

Măsurătorile de tensiune superficială s-au efectuat pentru a determina concentrația critică micelară a laurilsulfatului de sodiu (Fig. 52).

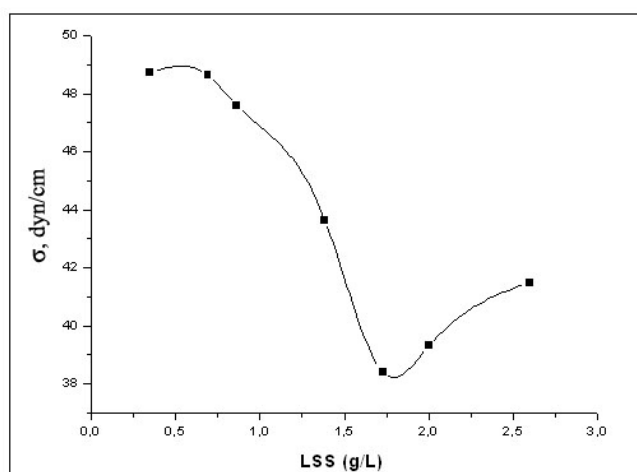


Fig. 52. Variația tensiunii superficiale în funcție de concentrația LSS.

Concentrația la care curba $\sigma = f(c)$ prezintă un punct de inflexiune reprezintă valoarea CCM, adică a concentrației la care moleculele amfifile de surfactant formează miclele de asociație. Această valoare este de 1.8 g/L. Sarcina negativă a surfactantului permite legarea ionului metalic pozitiv din soluție (Figura 53).

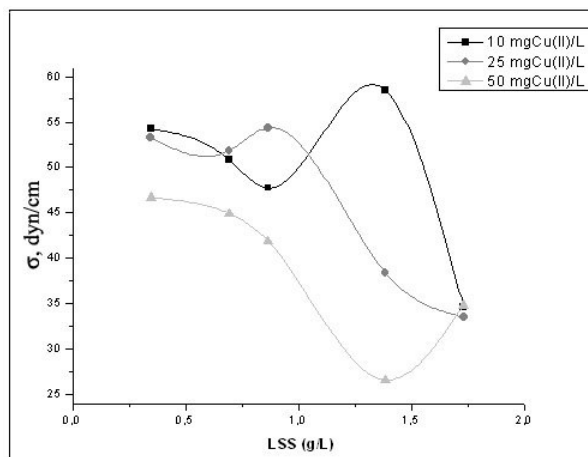


Fig. 53. Efectul concentrației ionului de metal asupra valorii CCM

Creșterea concentrației Cu (II) determină o scădere a CCM-ului surfactantului. Aceasta se datorează legării ionului de metal de LSS, ceea ce determină o reducere a forțelor de respingere dintre moleculele de surfactant, ceea ce permite agregarea lor la concentrații mai mici. Când concentrația Cu (II) este egală cu 10 mg/L, CCM-ul este egal cu 0.86 g/L, iar când Cu^{2+} este de 25 mg/L, CCM este 0.69 g/L.

În figura 54 este prezentată conductibilitatea specifică funcție de concentrația LSS, observându-se și aici valoarea concentrației critice de micelizare de 1.8 g/L.

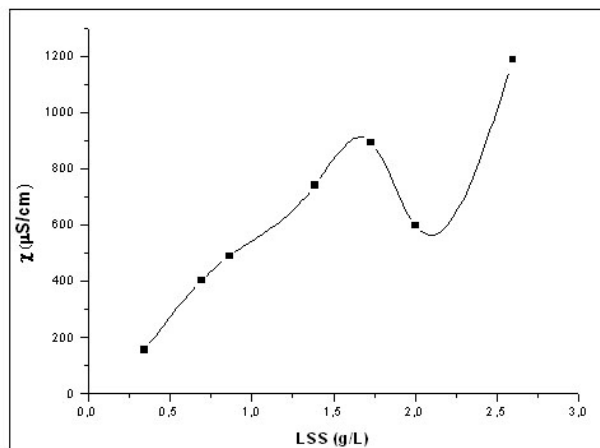


Fig. 54. Conductibilitatea funcție de concentrația LSS

Efectul ionului metalic asupra conductibilității LSS la diverse concentrații ale acestuia și ale ionului metalic sunt prezentate în figura 55.

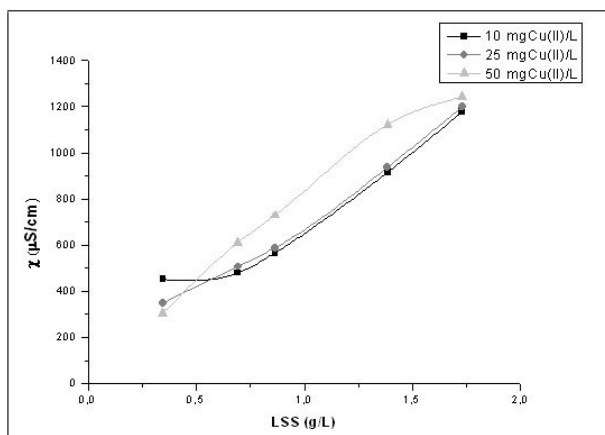


Fig. 55. Efectul ionului metalic asupra conductibilității LSS

Astfel, o creștere a concentrației ionului metalic determină o creștere a conductibilității datorită mobilității mai mari a ionului metalic față de moleculele de surfactant.

Înglobatele micelare de Cu (II) la cele trei concentrații: 10, 25 și respectiv 50 mg/L cu surfactant LSS la CCM au fost microfiltrate tangențial. S-a obținut un grad de epurare de 59 % pentru soluțiile de cupru (II) cu concentrația inițială de 10 mg/L.

Ținând cont de necesitatea valorificării, respectiv reutilizării membranelor colmatate cu masă micobiană (rezultate din studiul anterior), s-a studiat în continuare posibilitatea reținerii ionilor de cupru din soluții apoase sintetice [200].

Din studiile efectuate se poate concluziona că membrana nefolosită are o comportare aproape identică cu membrana folosită după 30 minute, după ce s-a microfiltrat apă prelevată din râul Bahlui. Amândouă prezintă un palier aproape constant indiferent de numărul microfiltrărilor realizate consecutiv.

CONCLUZII GENERALE

- ❖ În această lucrare s-a obținut și caracterizat membrană de tip compozit, cu scopul de a fi utilizate în aplicații de tratare și epurare a apei. Realizarea de materiale polimerice în acest scop este extrem de importantă, în deosebi în contextul actual, când lumea întreagă se confruntă cu probleme din ce în ce mai mari în contextul conservării resurselor de apă.
- ❖ Membrana obținută este o membrană separativă, semipermeabilă, în interiorul căreia există un sistem interconectat de capilare, care influențează porozitatea și performanțele separative ale membranei. Membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan face parte din categoria compozitelor polimerice subțiri, asimetrice, cu strat activ format direct din procedeul de obținere. După modul de transport, membrana realizată este o membrană pasivă, adică transportul este realizat sub acțiunea unui gradient de presiune. Existența a două fețe cu distribuție diferită a porilor determină structura asimetrică a membranei compozit obținută.
- ❖ La realizarea membranei compozit s-au folosit ca și polimeri inițiali acetatul de celuloză și poliuretanul. Acești polimeri au fost aleși la obținerea membranei deoarece acetatul de celuloză ca și poliuretanul au o serie de proprietăți specifice. Astfel, pe lângă prețul de cost relativ scăzut, acetatul de celuloză când este folosit ca membrană prezintă o bună rezistență la colmatare iar poliuretanul prezintă flexibilitate, rezistență la întindere, duritate, rezistență la pH extrem și temperaturi diferite de cea normală. La amestecul celor doi polimeri și după eliminarea solvenților, s-au format goluri de dimensiuni variabile și distribuție neuniformă, care în final generează rețeaua de pori caracteristică membranei polimere.

- ❖ Caracterizarea preliminară a membranei compozit acetat de celuloză-poliuretan s-a realizat cu ajutorul unor metode specifice cum ar fi: grosimea membranei porozitatea, gradul de umflare, diametrul mediu al porilor, rezistența la diferiți solvenți și la diferite valori ale pH-ului. S-a studiat influența timpului de maturare, demonstrându-se că prin modificarea acestui parametru se pot obține membrane diferite din punct de vedere morfologic. Astfel la obținerea unei membrane se poate modifica diametrul mediu al porilor, prin modificarea timpului de maturare.
- ❖ Membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan a fost caracterizată și utilizând spectroscopia în infraroșu cu atenuarea reflexiei totale, identificând în structura acesteia domeniile cristaline și amorfă ce permit evidențierea legăturii ce există între compozitul membranar și compușii polimerici inițiali din care a fost obținută.
- ❖ Pe baza analizei termogravimetrice s-a putut observa o bună stabilitate termică a membranei compozit, față de cea a polimerilor din care aceasta a fost obținută.
- ❖ Prin microscopie electronică de baleiaj s-a pus în evidență faptul că în timpul procedurii de turnare apare un strat de suprafață, denumit „fața lucioasă a membranei” care este o consecință a distribuției neuniforme a polimerilor, ce au greutate moleculare diferite, în câmpul de forță centrifugal utilizat la obținerea membranei compozit.
- ❖ Aplicațiile membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan s-au referit la reținerea compușilor organici (fenoli, coloranți) din apele uzate, la reținerea ionilor metalici din apele uzate și la reținerea microorganismelor dintr-o apă de suprafață, utilizându-se o instalație de laborator cu un modul frontal de microfiltrare.
- ❖ La microfiltrarea soluțiilor fenolice în scopul purificării acestora s-a constatat că membrana compozit prezintă o afinitate în special pentru soluția cu concentrația de 0,1 g fenol/L, la care s-a obținut un grad de epurare de aproximativ 60%. Separarea fenolului din apă este guvernată de sorbția acestuia în masa membranară, care este constituită dintr-o structură poroasă, alcătuită din domenii microcristaline (segmentele „hard”) și domenii amorfă (segmentele „soft”). Sorbția fenolului se realizează în formă neutră, prin interacțiunile intra și intermoleculare dintre acesta și membrană, manifestate în special prin legături de hidrogen, la care se mai adaugă forțe Wan der Waals și/sau forțe de dispersie London.
- ❖ La microfiltrarea soluțiilor colorate, încărcate cu colorant de tip Albastru direct, care simulează ape uzate generate în industria textilă s-a demonstrat aplicabilitatea acestei metode pentru reținerea colorantului după o prealabilă complexare cu un surfactant

cationic (clorura de cetil piridiniu). Prin metode conductometrice și spectrofotometrice au fost studiate interacțiunile dintre colorant și surfactant determinându-se astfel concentrația la care se formează miclele de asociație, care prin volumul superior asigură creșterea performanțelor de separare. Monomerii CCP și agregatele de colorant AD interacționează conducând la formarea agregatelor micelare de colorant AD – CCP. Formarea acestor agregate micelare determină un grad de epurare cuprins între 64% și 100% la microfiltrarea soluțiilor de AD – CCP. Membrana compozit acetat de celuloză – poliuretan a putut fi utilizată cu succes la filtrarea soluțiilor de colorant – surfactant.

- ❖ La microfiltrarea unor soluții de colorant textil de tip natriu-2-((2-hidroxi-6-sulfonatonaftalen-1-ol)diazen)-6-metoxibenzotiazole-5 și 7-sulfonat și complexii săi cu fier (III) performanța de separare a membranei compozit acetat de celuloză – poliuretan a fost aproximativ identică sau chiar cu 10 % mai mare în comparație cu membrana din acetat de celuloză. Rezultatele mai bune s-au obținut atunci când a avut loc complexarea cu ioni de Fe (III) a colorantului textil.
- ❖ Membrana de microfiltrare poate fi utilizată cu rezultate superioare în procesul de epurare a apelor din industria textilă, dacă se procedează la complexarea acestora cu diverși agenți de complexare.
- ❖ Microfiltrarea apei prelevate din râul Bahlui (cunoscută a fi contaminată cu diverse microorganisme), realizată pe membrana compozit acetat de celuloză - poliuretan s-a dovedit eficientă deoarece analiza microbiologică a permeatului a prezentat absența microorganismelor și fungilor din acesta.
- ❖ Metoda MEUF a fost utilizată și la reținerea ionilor de cupru (II) din apele uzate, după o prelucrare anterioară în vederea creșterii volumului ionilor. S-a obținut un grad de epurare de 59 % pentru soluțiile de cupru (II) cu concentrația inițială de 10 mg/L.
- ❖ Pentru că reutilizarea membranelor constituie o problemă, s-a încercat refolosirea acestora după procesul de microfiltrare a apei prelevate din râul Bahlui. Membrana uzată a avut performanțe asemănătoare în comparație cu un eșantion membranar nou (după trei microfiltrări succesive gradul de epurare a fost de aproximativ 30%).
- ❖ Prin spălare membrana compozit se poate refolosi cu eficiență maximă, independent de concentrația soluției uzate procesate anterior, ceea ce demonstrează capacitatea de regenerare a acesteia.
- ❖ Performanțele separative ale membranei compozit prezintă o variație aproximativ sinusoidală datorită fenomenului de colmatare, care este determinat de periodicitatea

fenomenelor de sorbție și desorbție din timpul procesului de microfiltrare. Membrana își păstrează aproximativ aceeași capacitate de retenție și după un număr de opt sau nouă treceri prin același eșantion membranar. Astfel, se observă faptul că membrana prezintă o bună rezistență la colmatare.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

I. Articole publicate

I. 1. Articole publicate în reviste cotate ISI

1. **Daniela Zavastin**, Igor Cretescu, Mariana Bezdadea, Militina Bourceanu, Maria Drăgan, Gabriela Lisa, Ionel Mangalagiu, Vesna Vasić, Jasmina Savić. Preparation, characterization and applicability of cellulose acetate - polyurethane blend membrane in separation techniques. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 2010, 370, 1-3, 120-128.

2. Doina Sibiescu, Mihaela Dana Tutulea, Igor Cretescu, Mihaela Vizitiu, **Daniela Zavastin**, Ioan Rosca. Enhancement of separation performances of a new azoic derivative from industrial water and the possibility to recover its complex as nanomaterial. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2010, 9, 1, 147-151.

3. **Daniela Elena Zavastin**, Igor Cretescu, Mariana Bezdadea, Maria Popescu. Study of separative performances of a cellulose acetate – polyurethane blend membrane for the treatment of some phenolic aqueous solutions. *Journal of Environmental Protection and Ecology*. in press.

4. **Daniela Elena Zavastin**, Igor Cretescu, Mariana Bourceanu, Simona Gherman, Maria Vasilescu, Mariana Bezdadea. Removal of direct blue dye from aqueous solution using a new polyurethane – cellulose acetate blend microfiltration membrane, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, in press.

I. 2. Articole publicate în reviste cotate BDI, B și C

1. Mariana Bezdadea, Eugenia Doniga, Rodica Diaconescu, Militina Bourceanu, Igor Crețescu, **Daniela Zavastin**, Marius Secula. Possibilities of aluminum removal from aqueous

solutions using original polyurethane membranes, *Environmental Engineering and Management Journal*, 3, 4, 2004, 649 – 660.

2. Militina Bourceanu, Mariana Bezdadea, **Daniela Zavastin**. Removal of Cu^{2+} using micellar-enhanced ultrafiltration, *Roumanian Biotechnological Letters*, 11, 5, 2006, 2923-2929.

3. **Daniela Elena Zavastin**, Mariana Bezdadea, Militina Bourceanu, Mariana Diaconu, Mihaela Cotiugă. Îndepărtarea microorganismelor dintr-o apă de suprafață prin micro-ultrafiltrare. Studiu de caz pe apa prelevată din râul Bahlui, zona industrială a municipiului Iași, *Rev. Med. Chir. Soc. Med. Nat., Iași*, 2008, 112, 2, 1, 477 – 481.

4. Mihaela Mihai, Stela Dragan, Mariana Bezdadea, **Daniela Zavastin**, Luminita Ghimici. Surface modification of membrane properties by alternate adsorption of oppositely charged polyelectrolytes. 8th Symposium of Colloid and Surface Chemistry, Galati, 2005, 79 – 82.

5. Militina Bourceanu, Mariana Bezdadea, **Daniela Zavastin**. L'eloignement du phenol de l'eau par l'ultrafiltration assistee par micelles. Proceedings of the First Applied Sciences Symposium, Editura Alma Mater, Bacău, 2007, 99-103, ISBN 1843-1003.

6. **Daniela Zavastin**, Mariana Bezdadea, Militina Bourceanu, Mariana Diaconu, Mihaela Cotiugă. Posibilități de îndepărtare a cuprului din soluții apoase utilizând membrane poliuretane folosite pentru ultrafiltrarea apei încărcate microbiologic. *Revista de Medicina și Farmacie -Orvosi es Gyogyszereszet Szemle*, 2008, 54, 3, 541-543.

II. Comunicări științifice

1. M. Bezdadea, I. Cretescu, M. Bourceanu, **Daniela Zavastin**, A. Ilascu, M. Mitrofan, L. Chelaru, C. Alexandru, Tanasan R. Comportarea membranelor PU la separarea fenolului din apă. Sesiunea Științifică Studentească a Facultății de Chimie Industrială, Atelier Științific Membrane, mai 2004;

2. M. Bezdadea, E. Doniga, R. Diaconescu, I. Cretescu, M. Bourceanu, **Daniela Zavastin**. Funcționalitatea și structura supramoleculară la membrane PU indigene. Sesiunea Științifică Studentească a Facultății de Chimie Industrială, Atelier Științific Membrane, mai 2004;

3. M. Bezdadea, **Daniela Zavastin**, M. Wolszleger, L. Chelaru, C. Alexandru, Mihalache M., Posteanu L., Danila G., Soare D., Levarda O., Patrascu I. Caracterizarea

funcțională a membranelor poliuretane autohtone. Sesiunea Științifică Studențească a Facultății de Chimie Industrială, Atelier Științific Membrane, mai 2005;

4. M. Bourceanu, **Daniela Zavastin**, M. Wolszleger. Teoria transferului de materie prin membrane. Sesiunea Științifică Studențească a Facultății de Chimie Industrială, Atelier Științific Membrane, mai 2005;

5. M. Bourceanu, M. Bezdadea, I. Crețescu, **Daniela Zavastin**. Îndepărtarea urmelor de cupru din apă prin ultrafiltrare tangențială. Sesiunea Științifică Studențească a Facultății de Chimie Industrială, Atelier Științific Membrane, mai 2006.

6. M. Bezdadea, Al. Savin, **Daniela Zavastin**. Determinarea diametrului porilor prin metoda Bubble Point. Sesiunea Științifică Studențească a Facultății de Chimie Industrială, Atelier Științific Membrane, mai 2006.

7. M. Bourceanu, M. Bezdadea, **Daniela Zavastin**. Îndepărtarea compușilor fenolici din apă prin ultrafiltrarea înglobatelor micelare cu surfactant cationic. Sesiunea de Comunicări Științifice, Zilele Facultății de Inginerie Chimică, 18-19 ianuarie 2007.

8. **Daniela Zavastin**, M. Bezdadea, M. Bourceanu, M. Diaconu, M. Cotiugă. Posibilități de îndepărtare a cuprului din soluții apoase utilizând membrane poliuretane folosite pentru ultrafiltrarea apei încărcate microbiologic. Prima conferință a doctoranzilor în medicină și farmacie, Tg. Mureș, 9-11 iulie 2008.

III. Alte activități

Director GRANT CNCSIS nr. 131, TD, Aplicații ale tehnologiilor membranare în protecția mediului și controlul apelor de suprafață și industriale, 2005, 2006, 2007.

Membru în colectiv:

Compozite polimerice membranare pentru tehnologii și echipamente de separare și control în industria alimentară și protecția mediului. Grant CNCSIS 1070.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Judd S., Jefferson B., *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*, Elsevier, 2003.
6. Bourceanu M., Crețescu I., Bezdadea M., *Tehnici și performanțe în separarea membranară*, Ed. Ceram, Iași, 2008.
7. Savin Alexandru, *Tehnologia membranelor și aplicațiile lor în biotehnologie*, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, 1997.
9. Koros W. J., Ma Y. H., Shimidzu T., *Terminology for membranes and membrane processes, IUPAC recommendations*, Pure and Appl. Chem., 68, 7, 1479 – 1489, 1996.
41. Pearce G., *Water and wastewater filtration: Membrane module format*, Filtration & Separation, 44, 4, 31 – 33, 2007.
44. Chen J. C., Elimelech M., Kim A. S., *Monte Carlo simulation of colloidal membrane filtration: Model development with application to characterization of colloid phase transition*, Journal of Membrane Science, 255, 1-2, 291 – 305, 2005.
52. Bolton G., LaCasse D., Kuriyel R., *Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids*, Journal of Membrane Science, 277, 1-2, 75 – 84, 2006.
53. Bolton G. R., Boesch A. W., Lazzara M. J., *The effects of flow rate on membrane capacity: Development and application of adsorptive membrane fouling models*, Journal of Membrane Science, 279, 1-2, 625 – 634, 2006.
57. Sun X., Kanani D. M., Ghosh R., *Characterization and theoretical analysis of protein fouling of cellulose acetate membrane during constant flux dead-end microfiltration*, Journal of Membrane Science, 320, 1-2, 372 – 380, 2008.
97. Kanani D. M., Sun X., Ghosh R., *Reversible and irreversible membrane fouling during in-line microfiltration of concentrated protein solutions*, Journal of Membrane Science, 315, 1-2, 1–10, 2008.
99. Xu W., Chellam S., Clifford D. A., *Indirect evidence for deposit rearrangement during dead-end microfiltration of iron coagulated suspensions*, Journal of Membrane Science, 239, 2, 243-254, 2004.
106. Dey B. K., Hashim M. A., Hasan S., Sen Gupta B., *Microfiltration of water-based paint effluents*, Advances in Environmental Research, 8, 3-4, 455-466, 2004.

107. Jedidi I., Khemakhem S., Saïdi S., Larbot A., Elloumi-Ammar N., Fourati A., Charfi A., Ben Salah A., Ben Amar R., *Preparation of a new ceramic microfiltration membrane from mineral coal fly ash: Application to the treatment of the textile dying effluents*, Powder Technology, Special Issue, 208, 2, 427-432, 2011.
115. Trivunac K., Stevanovic S., *Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration*, Chemosphere, 64, 3, 486 – 491, 2006.
121. Alpatova A., Verbych S., Bryk M., Nigmatullin R., Hilal N., *Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation–ultrafiltration process*, Separation and Purification Technology, 40, 2, 155 – 162, 2004.
122. Hankins N., Hilal N., Ogunbiyi O. O., Azzopardi B., *Inverted polarity micellar enhanced ultrafiltration for the treatment of heavy metal polluted wastewater*, Desalination, 185, 1-3, 185 – 202, 2005.
123. Yurlova L., Kryvoruchko A., Kornilovich B., *Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration*, Desalination, 144, 1-3, 255 – 260, 2002.
134. Sivakumar M., Mohan D., Rangarajan R., *Preparation and performance of cellulose acetate–polyurethane blend membranes and their applications. Part I*, Polymer International, 47, 311–316, 1998.
139. Sivakumar M., Malaisamy R., Sajitha C. J., Mohan D., Mohan V., Rangarajan R., *Preparation and performance of cellulose acetate–polyurethane blend membrane and their applications—II*, Journal of Membrane Science, 169, 215–228, 2000.
145. Bezdadea M., Ciobanu C., Bădulescu I., Grigoriu R., Romanian Patent 100133, *Procedeu de obținere a unei membrane semipermeabile*, 1990.
147. Ciobanu M. G., Bezdadea M., *SAPO-5 zeolite-filled polyurethane membranes. I. Preparation and morphological characterisation*, Revista de Chimie, 55, 140–143, 2004.
148. **Zavastin Daniela Elena**, Cretescu I., Bezdadea M., Bourceanu M., Drăgan M., Lisa G., Mangalagiu I., Vasić V., Savić J., *Preparation, characterization and applicability of cellulose acetate - polyurethane blend membrane in separation techniques*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering, 370, 1-3, 120-128, 2010.
150. Bhatia S. K., Smith J. L., *Geotextile characterization and pore-size distribution: Part II. A review of test methods and results*, Geosynthetic International, 3, 155–180, 1996.
151. Bezdadea M., Doniga E., Diaconescu R., Bourceanu M., Crețescu I., **Zavastin Daniela Elena**, Secula M., *Possibilities of aluminum removal from aqueous solutions using*

original polyurethane membranes, Environmental Engineering and Management Journal, 3, 4, 649 – 660, 2004.

162. Arthanareeswaran G., Thanikaivelan P., Srinivasn K., Mohan D., Rajendran M., *Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive*, European Polymer Journal, 40, 2153–2159, 2004.

164. Tarakranjan G., Narayan C. P., Basudam A., *Separation of phenol from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based polyurethaneurea membrane*, Journal of Membrane Science, 217 (1-2), 43, 2003.

167. Huang J. H., Zhou C. F., Zeng G. M., Li X., Niu J., Huang H. J., Shi L. J., He S. B., *Micellar-enhanced ultrafiltration of methylene blue from dye wastewater via a polysulfone hollow fiber membrane*. Journal of Membrane Science, 365 (1-2), 138-144, 2010.

169. Zaghbani N., Hafiane A., Dhahbi M., *Removal of Eriochrome Blue Black R from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration*. Journal of Hazardous Materials, 168 (2-3), 1417-1421, 2009.

178. Zhang Z., Zheng G. M., Huan J. H., Fang Y. Y., Xu K., Qu Y. H., Yang C. P., Li J. B., *Removal of zinc ions from aqueous solution using micellar- enhanced ultrafiltration at low surfactant concentrations*, Water SA, 33 (1), 129-135, 2007.

181. Fang Y. Y., Zeng G. M., Huang J. H., Liu J. X., Xu X. M., Xu K., Qu Y. H., *Micellar-enhanced ultrafiltration of cadmium ions with anionic–nonionic surfactants*, Journal of Membrane Science, 320 (1-2), 514-519, 2008.

183. Diaz Garcia M. E., Sanz Medel A., *Dye surfactant interactions: a review*, Talanta, 33 (3), 255-264, 1986.

187. **Zavastin Daniela Elena**, Cretescu I., Bezdadea M., Popescu M. C., *Study of separative performances of a cellulose acetate – polyurethane blend membrane for the treatment of some phenolic aqueous solutions*, Journal of Environmental Protection and Ecology, in press.

188. **Zavastin Daniela Elena**, Crețescu I., Bourceanu M., Gherman S. P., Vasilescu M., Bezdadea M., *Removal of direct blue dye from aqueous solution using a new polyurethane – cellulose acetate blend microfiltration membrane*, Journal of Environmental Protection and Ecology, in press.

196. Sibiescu D., Tutulea M. D., Cretescu I., Vizitiu M., **Zavastin Daniela Elena**, Rosca I., *Enhancement of separation performances of a new azoic derivative from industrial*

water and the possibility to recover its complex as nanomaterial, Environmental Engineering and Management Journal, 9, 147–151, 2010.

199. Bourceanu M., Bezdadea M., **Zavastin Daniela Elena**, *Removal of Cu^{2+} using micellar-enhanced ultrafiltration*, Roumanian Biotechnological Letters, 11, 5, 2923-2929, 2006.