

**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA
MATERIALELOR**

Oana Steluța ȘERBĂNESCU

**Membrane compozite și derivatizate pentru
extracția de gadolinu din apa grea virgină de
moderator**

Rezumat teză de doctorat

Conducător științific: Prof. Dr. Habil. Ing. Ioan Ștefan VOICU

BUCUREȘTI

2021

Teza de doctorat cu titlul “Membrane compozite și derivatizate pentru extracția de gadolinu din apa grea virgină de moderator” a avut ca scop obținerea membranelor compozite și derivatizate pentru extracția de gadolinu din apa grea de moderator, pentru evaluarea posibilității înlocuirii coloanelor schimbatoare de ioni, utilizate în Centralele Nucleare de tip CANDU, pentru purificarea apei grele din Sistemul Moderator, acesta fiind, de asemenea, motivul alegerii temei de cercetare.

Prin importanța, noutatea și actualitatea ei, această temă este încadrată cu prioritate în preocupările internaționale și naționale ale cercetătorilor.

Originalitatea și unicitatea acestei teze este susținută de faptul că raportările cu privire la retenția de gadolinu de-a lungul anilor sunt foarte puține în literatura de specialitate, subiectul acestei teze cuprinzând prima raportare despre membranele derivatizate și compozite utilizate pentru retenția de gadolinu și prima raportare despre membranele cu proprietăți autoindicatoare pentru retenția și indicarea retenției de gadolinu, de asemenea, prima raportare despre membrane funcționalizate cu eter coroană pentru retenția de Gd(III) și prima raportare despre Membrane compozite cu nanofire de silice pentru retenția de Gd(III).

Teza de doctorat este alcătuită din 6 capitole ce cuprind: un studiu de literatură de specialitate în domeniul temei de cercetare, sinteza și caracterizarea membranelor autoindicatoare pentru retenția de gadolinu, sinteza și caracterizarea membranelor cu eteri coroană pentru retenția de gadolinu, sinteza și caracterizarea membranelor cu nanofire de silice pentru retenția de gadolinu, concluzii finale, contribuții personale și realizări științifice.

Ipoteza de cercetare constă în obținerea de membrane derivatizate și compozite pentru retenția de gadolinu, având ca obiective pentru rezolvare în cadrul cercetării științifice: sinteza și caracterizarea membranelor de acetat de celuloza cu proprietăți de autoindicare, prin modificarea culorii suprafeței membranei, a membranelor de acetat de celuloză funcționalizate cu eteri coroană și a membranelor compozite cu nanofire de silice.

Capitolul I al acestei teze de doctorat cuprinde un studiu de literatură despre reactoarele nucleare de tip CANDU, utilizarea și aplicațiile gadoliniului în domeniul nuclear și alte domenii tehnice și metodele/ tehnicile diferite de extracție de gadolinu utilizate atât în domeniul nuclear, pentru purificarea apei grele de moderator, cât și în alte domenii tehnice.

Un reactor nuclear nu poate funcționa fără neutroni, care susțin reacția de fisiune ce produce energia termică în reactoarele nucleare de tip CANDU (CANada Deuterium Uranium) și dă naștere altor neutroni. Aceștia sunt antrenați în reacții în lanț. Majoritatea neutronilor

dintr-un reactor de tip CANDU provin direct din reacția de fisiune. Aproape jumătate din numărul de neutroni dintr-un reactor la putere este emis ca parte a degradării produșilor de fisiune.

În 1939, Hahn și Strassman, în timpul bombardării nucleului de U-235 cu neutroni, au descoperit că uneori nucleul de U-235 se împarte în două nuclee de mase medii apropiate, producându-se energie și eliberându-se alți neutroni. Procesul a fost denumit fisiune nucleară.

Partea reactorului nuclear care produce căldură se numește nucleul reactorului, ce include: combustibilul, apa grea de răcire și moderatorul. [1]

Fabricarea pastilelor de combustibil nuclear pentru centralele nucleare (NPP) este primul pas al ciclului dezvoltării combustibilului nuclear atunci când acesta este transformat din materie primă (de exemplu, uraniu natural sau îmbogățit sau alt material fisionabil) într-un produs de o înaltă calitate, adaptat nevoilor specifice unei centrale nucleare. Proiectarea pastilelor de combustibil este specifică unui anumit tip de reactor (în general pe baza sistemului nuclear de alimentare cu abur) și strategiei specifice de gestionare a combustibilului unei centrale nucleare (care ia în considerare lungimea ciclului de transformare, factorul de capacitate, combustibilul existent în nucleul reactorului etc.). Piața de fabricație a combustibilului nuclear pentru reactoarele cu apă ușoară (LWR) este cea mai mare - aproximativ 82% din centralele nucleare de operare din lume sunt LWR. Printre proiectele LWR, există două categorii generale de instalații: reactoarele cu apă sub presiune (PWR), inclusiv proiectele rusești VVER și reactoarele cu apă fierbinte (BWR), care reprezintă 63,4% și, respectiv, 18,4% din unitățile de operare. Proiectele NPP non-LWR includ: reactoare răcite cu gaz (GCR), reactoare cu apă grea sub presiune (PHWR), reactoare rusești moderate cu grafit (RBMK) și reactoare cu răcire rapidă lichid - metal (LMR). PHWR-urile compun al doilea segment al centralelor nucleare funcționale, după LWR-uri, reprezentând 11% din totalul reactoarelor care funcționează la nivel mondial. [2]

Reactoarele de tip CANDU utilizează UO_2 ca și combustibil, în detrimentul uraniului metalic, deoarece pastilele ceramice de combustibil cu UO_2 prezintă o rezistență excelentă la coroziune și sunt stabile în mediu radioactiv. De asemenea, utilizează apă grea ca și moderator de neutroni, în detrimentul grafitului, deoarece este singura modalitate de atingere a masei critice pentru un reactor ce utilizează uraniu natural.

Principala caracteristică a acestor reactoare este că, datorită proprietăților excelente de moderare a apei grele, pot fi alimentate cu uraniu natural sau doar cu uraniu ușor îmbogățit (de obicei sub 2%). Opțiunea de uraniu natural, în special, are avantajul că nu necesită o instalație de îmbogățire pentru fabricarea combustibilului. Un număr relativ mare de proiecte de

reactoare cu apă grea au fost dezvoltate de-a lungul anilor în diferite țări, utilizând conceptul de tuburi de presiune. [3]

Scopul unei centrale electrice este de a genera electricitate în condiții de siguranță, în mod fiabil și economic. O diferență evidentă între o centrală nucleară și o centrală cu combustibil fosil este sursa de căldură. Combustibilul nuclear produce căldură prin fisiune cu ajutorul Sistemului Moderator. În procesul de fisiune, atomii fisibili se despart după absorbția neutronilor lenti. Aceasta eliberează neutroni rapizi și generează căldură. Neutronii rapizi nu pot genera în continuare fisiuni. Moderatorul încetinește neutronii rapizi, fără a absorbi mare parte din aceștia, astfel încât să se poată genera reacții de fisiune în lanț. Mai puțin de 2% din neutronii de fisiune sunt absorbiți de moderator. La o coliziune cu o moleculă de apă grea, cei mai mulți neutroni își transferă energia la apa grea. Acest lucru încetinește neutronii și încălzește apa grea. Apa grea care circulă prin Sistemul Primar de Transport al Căldurii preia căldura rezultată din reacția de fisiune a combustibilului de dioxid de uraniu, energia nucleară transformându-se astfel în energie termică. La nivelul unui boiler, această căldură vehiculată de apa grea este cedată apei ușoare, care vaporizează. Aburul acționează o turbină care transformă energia termică în energie mecanică. Un generator electric transformă energia mecanică în energie electrică. [1]

Reactoarele cu apă grea sub presiune (PHWR), cu proiectare avansată, prezintă două mecanisme independente de oprire rapidă pentru a răspunde cerințelor actuale de siguranță ale apărării în profunzime. Proiectul PHWR indian de 500 MW (e) este un astfel de reactor proiectat să aibă două sisteme de oprire independente care funcționează pe principii diferite. Primul dintre acestea se numește Sistemul de Oprerire Rapidă nr. 1 (SDS-1) și constă din 28 de bare de oprire mecanice de cadmiu. Al doilea sistem, denumit Sistemul de oprire rapidă nr. 2 (SDS-2), funcționează prin injectarea unei soluții concentrate de material puternic absorbant de neutroni (otravă de moderator) direct în moderator. [5]

Tendința, în ceea ce privește materialele absorbante de neutroni este utilizarea compușilor pe bază de bor, materiale abundente, cu costuri relativ accesibile și cu care dezvoltatorii au o experiență extinsă. Astăzi se dezvoltă în continuare compuși mai eficienți pe bază de bor, deși anhidrida borică precipită și este dificil de extras din apa grea a Sistemului Moderator. Utilizarea pământurilor rare, elementele cu cea mai mare secțiune de absorbție cunoscută dintre toate nucleele stabile, prezintă un mare avans în acest domeniu. În ciuda acestui avantaj, aceste pământuri rare, bazate în principal pe utilizarea samariului și gadolinului, au dezavantajul de a emite radiații gama secundare cu energie foarte mare și de a fi foarte dense, astfel încât utilizarea lor trebuie studiată. O soluție optimă pentru dezvoltarea

de noi materiale absorbante de neutroni este utilizarea materialelor pe bază de bor care încorporează pământuri rare, permițând realizarea unui compromis pentru a dezvolta soluții optime de absorbție a neutronilor, pentru diferite spectre de energie. [6]

Sub formă de soluție de azotat lichid injectată în moderator, gadoliniul este folosit și ca otravă puternică în Sistemul de Opreire Rapidă nr. 2 (SDS-2) a reactoarelor CANDU (Hart și Olmstead, 1995); alegerea nitraților de gadoliniu, în detrimentul anhidridei borice, este datorată în principal de dizolvarea chimică mai rapidă în apa grea a primeia dintre aceste două molecule. Prin urmare, este necesară o evaluare precisă a proprietăților de captare a neutronilor izotopilor de Gd și pentru a estima marjele de siguranță ale SDS-2. [10]

Prin intermediul Sistemului de Adiție Otravă Lichidă în moderator se realizează controlul reactivității prin adaos automatizat de cantități corespunzătoare de nitrat de gadoliniu la aspirația pompei de moderator. Nitratul de gadoliniu nu este adăugat direct în moderator, în consecință, rezultatele nu sunt imediate.

De asemenea, Gd(III) este utilizat, împreună cu chelatori organici, ca agent de contrast în imagistica prin rezonanță magnetică (RMN) și angiografia prin rezonanță magnetică (ARM) pentru îmbunătățirea contrastului, ca material funcțional în refrigerarea magnetică și pentru obținerea de fibre optice.

Coroziunea este întotdeauna de nedorit, dar deseori nu poate fi împiedicată. Producții de coroziune se formează chiar și în instalații confecționate din oțel inoxidabil sau aliaj de zirconiu și sunt eliberați ca și impurități în fluidul care vehiculează conductele. Pe măsură ce aceste impurități traversează fluxul de neutroni din nucleul reactorului, sunt transformate în specii radioactive ce emit radiație gama, astfel provocând o problemă de natură radiologică pentru personal în timpul operării. O parte din acești produși de coroziune sunt solubili și, ca specii ionice, cauzează o problemă suplimentară de creștere a procesului de radioliză. Nivelele mari de impurități ionice tind să împiedice reacția de recombinație naturală dintre D_2 și O_2 . Oxigenul suplimentar rezultat este disponibil pentru a susține în continuare procesul de coroziune. Mai mult, atât oxigenul cât și deuteriul din radioliză sunt eliberați în gazul de acoperire al moderatorului (helium). Circulația gazului de acoperire prin unitățile de recombinație menține o concentrație acceptabil de scăzută de deuteriu, dacă procesul de radioliză este sub control. [1]

Metodele de separare de Gd(III) extrase în urma studiului de literatură sunt: extracția cu rășini schimbătoare de ioni, extracția cu solvenți ionici, extracția cu rășini impregnate cu solvenți, extracția cu agenți de chelare și extracția prin interacție magnetică, cu aplicabilitate atât în domeniul nuclear cât și pentru purificarea apei/ solului, pentru recuperarea selectivă a

elementelor rare din surse secundare. În domeniul nuclear, extracția de gadoliniu se realizează prin intermediul Sistemului de Purificare Moderator, pe baza coloanelor schimbătoare de ioni.

Prin urmare, concentrațiile de impurități ionice din moderator sunt menținute la minim pentru a controla procesul de radioliză și pentru a preveni excursia deuteriului în gazul de acoperire moderator și pericolul de explozie. Pentru aceasta, metodele utilizate constau în extracția continuă a impurităților ionice, prin intermediul unor coloane schimbătoare de ioni ce compun Sistemul de Purificare Moderator, și menținerea unui control chimic eficient. Sistemul de Purificare Moderator controlează valoarea reactivității moderatorului prin înlăturarea otrăvurilor solubile de neutroni: nitratul de gadoliniu. [1] Pentru ca gadoliniul să servească ca absorbant de neutroni, acesta ar trebui să fie prezent sub formă dizolvată, iar mediul trebuie să fie ușor acid. Cu toate acestea, pH-ul nu poate fi redus la valori foarte mici din cauza coroziunii crescute a materialelor structurale la creșterea acidității. Astfel, specificațiile tehnice pentru pH-ul sistemului moderator este în intervalul 5-5,5, puritatea apei grele ar trebui menținută prin eliminarea carbonaților și silicei pentru a evita orice precipitare de gadoliniu. Extracția gadoliniului se face în mod normal folosind rășini schimbătoare de ioni disponibile comercial, spre deosebire de substraturile speciale utilizate pentru îndepărtarea lantanidelor și a altor contaminanți metalici din soluțiile apoase. [21-24]

Lichidele ionice au devenit compuși extrem de populari în cercetările recente de separare datorită proprietăților lor fizico-chimice unice. În comparație cu compușii organici convenționali, lichidele ionice se caracterizează prin volatilitate redusă, toxicitate scăzută, stabilitate termică și chimică ridicată, polaritate ridicată, vâscozitate ridicată, hidrofobicitate ridicată și activitate ridicată a suprafeței datorită prezenței atât a speciilor de cationi, cât și a anionilor în aceeași moleculă. [16,17]

Acumularea de lantanide în sol, apă și lanțul alimentar trebuie luată în considerare în studiile de mediu. Sunt disponibile mai multe metode pentru extracția elementelor lantanide, inclusiv adsorbția, schimbul ionic, reacțiile de precipitare și evaporarea. Tehnica de impregnare este un tip de schimbător selectiv de ioni bazat pe extracția solventului. Procesul de impregnare are un potențial avantaj față de extracția solventului, cum ar fi utilizarea minimă a solventului organic, mai puțină acumulare a deșeurilor, operare simplă și costuri reduse. Conceptul de rășină impregnată cu solvent se bazează pe încorporarea extractantului într-o matrice de material poros fie printr-o tehnică de impregnare fizică, fie prin introducerea extractantului în timpul sintezei matricei poroase. Unele considerații trebuie luate în procesul de impregnare, cum ar fi: solubilitatea extractantului în apă trebuie să fie scăzută pentru a preveni pierderea extractantului impregnat în timpul procesului de extracție, extractantul ar trebui să aibă o

vâscozitate adecvată, astfel încât extractantul să poată pătrunde cu ușurință în porii matricei, iar procesul de impregnare nu ar trebui să afecteze structura chimică și fizică a materialului suport. [18]

Proprietățile de sorbție ale gadoliniului (Gd) de către un polimer acrilamidic bazat pe carbamoilmetilfosfonat (cmp), care combină atât proprietățile de chelare, cât și proprietățile termosensibile și anume poli-(diethyl-6-(acrilamido)hexil-carbamoil-metilfosfonatul) (P(CPAAm6C)). Noi procese de retenție, cum ar fi ultrafiltrarea îmbunătățită cu polimeri sau ultrafiltrarea asistată de polimeri (PEUF / PAUF), care asociază un polimer funcționalizat (solubil sau insolubil) pentru a complexa metalele cu o etapă de ultrafiltrare a membranei pentru a recupera polimerul după complexare. De exemplu, Ricoux și colab. au raportat dezvoltarea unui proces de retenție pentru paladiu folosind un polimer funcțional din oxid de fosfină insolubil. Un alt exemplu mai interesant este Graillot și colab. Proces TEMF (Thermosensitive Enhanced MicroFiltration) care a permis eliminarea metalelor din apă prin utilizarea copolimerilor solubili în apă P (NnPAAm-stat hMAPC1). NnPAAm a prezentat proprietăți termosensibile, în timp ce monomerii MAPC1 au permis complexarea metalelor. Utilizarea acestui tip de polimer termosensibil complexat are două avantaje: (i) polimerul termosensibil este solubil în soluție la o temperatură mai mică decât punctul de rouă (CP) favorizând astfel complexarea metalelor și (ii) polimerul devine insolubil la o temperatură mai mare de CP, ceea ce duce la creșterea dimensiunilor particulelor și, astfel, la o etapă de filtrare mai ușoară, care permite o economie de energie. Într-o lucrare anterioară, a fost raportat primul homopolimer termosensibil-complexat (P(CPAAm6C)).

Polimerii magnetici de b-ciclodextrină, care sunt sintetizați în trei etape, ar putea fi ușor regenerați, păstrând în același timp performanțe bune de adsorbție pentru poluanții organici și metalele grele din apele uzate (Hu și colab., 2020; Zhang și colab., 2017). [51]

Deși se obține un randament bun de retenție de Gd(III), dezavantajele acestor metode de separare sunt: costurile mari, necesarul mare de spațiu, inventarul mare de solvenți, etanșare slabă a sistemului, timp lung de așteptare, consumul mare de apă grea utilizată pentru deuterarea rășinii, necesitatea dedeuterării rășinii după epuizare, cantitatea mare de deșeuri.

Capitolul II al tezei corespunde primului obiectiv al cercetării, care este îndeplinit prin prezentarea unei noi metode, revoluționare și facile, pentru evaluarea procesului de separare printr-o membrană, bazat pe schimbarea culorii suprafeței membranei în timpul procesului de separare. Pentru acest scop, o membrană din acetat de celuloză a fost modificată în mai mulți pași – inițial cu amino-propil-trietoxisilan, urmată de reacția cu glutaraldehidă și funcționalizarea cu calmagit – indicator cu dublu rol, acela de a facilita procesul de separare al

Gd(III), cât și de a schimba culoarea suprafeței membranei și implicit de a demonstra separarea cationului dorit.

Soluțiile complexate și sărurile pe bază de gadolinu sunt utilizate pentru două aplicații principale: ca agenți de contrast pentru imagistica cu rezonanță magnetică clinică și de cercetare (RMN) [83,84] și ca otravă pentru reactoarele nucleare, pentru a controla reacția nucleară [85]. Problema toxicității cu Gd (III) este dată de faptul că urmele acestui element sau ale altor soluții complexate bazate pe Gd (III) pot rămâne în creier, provocând efecte toxice [86,87]. Pe lângă faptul că este un element extrem de toxic, unul dintre cele mai mari provocări ale utilizării acestui element în aplicațiile sale, cunoscute în prezent, este dat de situația practică ce nu poate afecta mediul, deoarece agenții RMN de contrast sunt supuși unor reglementări foarte stricte, și, de asemenea, apa care este utilizată ca moderator al reactoarelor nucleare cu conținut de otravă de moderator este menținută într-un circuit închis și bine controlat, fără a afecta mediul, din cauza aceluiași reglementări stricte. Din aceste motive, retenția de Gd(III) din apă este limitată la o aplicație practică unică: a reglării concentrației de Gd(III) în apa grea utilizată pentru a modera reacțiile nucleare de fisiune. Pentru această aplicație, se utilizează o singură soluție de separare: rășini schimbătoare de ioni. Majoritatea rășinilor utilizate se bazează pe polistiren [88], cu grade de retenție care variază de la 150 la 178 mg Gd (III) / g rășină. Randamente mai mari pentru procesul de retenție pot fi obținute folosind o coloană schimbătoare de ioni cu rășină în pat mixt (MB), constând din rășină cationică puternic acidă (SAC) și rășină anionică puternic bazică (SBA) [89], obținându-se un grad de retenție de 250 mg Gd(III) / g de rășină. Au fost testate noi sisteme bazate pe silice mezoporoasă funcționalizată [90,91] sau pe compozite cu nanoparticule magnetice [92], dar schimbul de ioni rămâne soluția tehnică cu cea mai mare eficiență de retenție. Până acum, chiar dacă luăm în considerare un proces de separare, niciun material membranar nu a fost raportat ca fiind utilizat pentru retenția de Gd(III). Noi propunem în acest studiu un material membranar, care nu numai că are capacitatea de a separa Gd(III) din apa folosită pentru a modera reacțiile nucleare, dar și cu proprietatea remarcabilă a schimbării culorii sale, indicând vizual separarea de Gd(III).

Materialele membranare sunt unice dintre toate materialele cunoscute și utilizate în acest moment deoarece, pe lângă caracteristicile și proprietățile lor structurale și funcționale, dețin o proprietate unică: selectivitatea [93]. O membrană este un material funcțional care acționează în mod esențial ca o barieră pentru un anumit tip de ioni, molecule și particule, dar este permeabilă pentru restul speciilor dintr-un sistem multicomponent [94]. Dezvoltarea proceselor de separare a membranelor s-a bazat atât pe factori tehnici, cum ar fi selectivitatea separației, fiabilitatea tehnologiei, eficiența energetică și productivitatea, cât și pe factori

economici, precum costul instalației, al echipamentelor [95-97], al operării, al întreținerii [98] și costul materiei prime [99]. Membranele și procesele membranare constituie un domeniu interdisciplinar a cărui evoluție explozivă a fost determinată de implicarea nelimitată a științei materialelor, matematicii, fizicii, chimiei fizice, biologiei și ingineriei în fiecare etapă, de la teorie la proces industrial. O dovadă în acest sens sunt multiplele aplicații în diferite domenii, cum ar fi științele biomedicale: hemodializa [100-102], separarea proteinelor [103,104], osteointegrarea [105-107], celulele de combustibil [108-110], decontaminarea mediului [111]. După efectuarea unui proces de separare membranar, un pas foarte important este evaluarea eficienței de separare. Pentru aceasta, soluției cu specii separate se aplică diferite metode de analiză, cum ar fi spectroscopie UV-VIS [112], absorbție atomică [113] și plasmă indusă cuplată cu spectrometrie de masă ICP-MS [114].

Principiul de bază al acestei cercetări a fost găsirea unei substanțe care prezintă simultan două roluri: separarea gadoliniului de soluții apoase și indicarea faptului că gadoliniul a fost separat, prin schimbarea unei proprietăți a membranei care poate fi ușor observată, și anume culoarea suprafeței membranei. În acest scop, a fost căutat un indicator care îndeplinește ambele condiții și poate fi immobilizat pe suprafața membranei. Principiul de funcționare al acestui indicator se bazează pe reacția de complexare a cationilor metalici generați de cele două grupări hidroxil și de cei doi atomi de azot [119]. Gradul de noutate al acestei cercetări este dat de faptul că, fără metode instrumentale suplimentare de analiză, eficiența separației poate fi observată vizibil de către operator prin schimbarea culorii suprafeței membranei.

Materialele sintetizate au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu cu transformantă Fourier (FT-IR), analiză termică (TGA-DTA), spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS) și spectroscopie Raman, dovedind sinteza materialului membranar cu proprietăți autoindicatoare. La separarea Gd (III), având ca sursă nitratul de gadoliniu, utilizat ca otravă de moderator în reactoarele nucleare, membrana și-a schimbat culoarea de la albastru la roz pal, analizele ICP-MS arătând o eficiență a procesului de separare a Gd(III) de 86%, raportată la soluția inițială de alimentare, după 5 cicluri de recirculare.

Microscopia SEM a relevat câteva aspecte importante privind modificările morfologice ale suprafeței membranelor sintetizate. Spre deosebire de membrana standard de acetat de celuloză, membrana funcționalizată cu APTES prezintă o porozitate a suprafeței scăzută datorită efectului de reticulare indus de interacțiunea covalentă între APTES și grupările hidroxil libere de la suprafața membranei. În plus, în cazul membranei funcționalizate cu APTES, pe suprafața poroasă, se observă o serie de aglomerații datorită polimerizării APTES-ului, în prezența urmelor de apă din alcool, în timpul reacției de funcționalizare.

Ca urmare a imobilizării calmagitolui, structura de suprafață a membranei crește foarte mult, ceea ce se datorează cel mai probabil respingerii moleculelor de calmagit (un număr mare de electroni neparticipanți la atomii de azot și atomii de oxigen din grupările sulfonice). După filtrarea gadoliniului, morfologia suprafeței se modifică. Acest lucru se datorează reacției de complexare care are loc între electronii neparticipanți din atomii de azot și grupările hidroxil din moleculele adiacente, ceea ce duce la o reticulare și la restrângerea suprafeței. În plus, pe suprafața poroasă, putem observa prezența unor cristale mari de gadolinu, care s-au format probabil în jurul situsurilor de creștere, care au apărut în urma complexării inițiale a calmagitolui.

Aspectul optic al membranelor sintetizate a relevat faptul că principiul de bază, de la care a pornit ideea acestei cercetări, funcționează. În fazele de hidroliză ale funcționalizării membranei - imobilizarea APTES și glutaraldehidă - suprafața membranei rămâne albă. După imobilizarea calmagitolui, suprafața membranei are culoarea albastru închis. După filtrarea nitrului de gadolinu, se poate observa o schimbare radicală a culorii de la albastru închis la roz, vizibilă pentru ochiul liber; pe lângă proprietățile de separare, membrana prezintă și proprietăți de autoindicare.

Spectrele FT-IR prezintă modificări majore, dovedind funcționalizarea membranelor utilizate. Astfel, după hidroliza parțială a membranelor de acetat de celuloză, pentru a crește numărul de grupări hidroxil la suprafața membranei, banda specifică pentru grupările C = O scade în intensitate, deoarece numărul grupărilor acetyl a fost redus în timpul procesului de hidroliză. În plus, funcționalizarea cu APTES determină o mișcare a tuturor benzilor, datorită prezenței atomilor de Si. Imobilizarea calmagitolui a determinat o modificare a intensității tuturor benzilor (datorită modificării grupărilor funcționale în raport cu suprafața totală a membranei: prezența grupărilor $-N = N-$ și $-SO_3H$), precum și deplasarea lor ușoară (din aceleași motive). Banda de la 1750 cm^{-1} , atribuită grupărilor C=O, are cea mai mare intensitate în acetat de celuloză, și este foarte diminuată după hidroliză cu hidroxid de sodiu. Banda este încă prezentă în cazul altor membrane, ceea ce indică faptul că hidroliza membranei nu este completă, lăsând în urmă mai puține grupări C=O. În plus, o altă scădere a intensității poate fi observată pentru banda de 1250 cm^{-1} , atribuită grupărilor eterice C-O. Acest lucru se explică și prin hidroliza parțială a grupărilor acetyl din acetatul de celuloză, dar se poate datora și hidrolizei lanțurilor polimerice, așa cum este indicat prin analiza termică. În orice caz, formarea de noi conexiuni cu eter are loc și prin imobilizarea APTES pe suprafața membranei. Scăderea intensității benzii poate fi explicată prin ruperea mai multor legături în locul formării de legături noi, precum și prin împiedicarea sterică generată de volumul

molecular mare al APTES. Alte modificări apar în regiunea $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, care sunt specifice pentru legăturile de hidrogen în apă și grupările hidroxil. În cazul acetatului de celuloză, după tratamentul cu hidroxid de sodiu (pentru a crește numărul de grupe -OH), intensitatea benzii crește din cauza creșterii numărului de grupări hidroxil. Intensitatea este, de asemenea, foarte mare pentru membrana CA / APTES / GA din cauza efectului de reticulare asupra membranei și a retenției mari de apă [126–129].

Imobilizarea calmagitolui pe suprafața membranei funcționalizate poate fi observată în spectrul IR al membranei CA / APTES / GA / CAL unde, pe lângă benzile corespunzătoare acetatului de celuloză, se poate observa prezența a două benzi suplimentare la 1579 și 1520 cm^{-1} din structura CAL. Aceste peak-uri corespund vibrației legăturilor de tip amidă C=O și NH₂ și sunt în concordanță cu valorile raportate în literatura de specialitate [130]. Aceste rezultate au fost susținute în continuare de spectrele Raman respective. Mai multe peak-uri noi atribuite prezenței de noi grupări funcționale pe membrana inițială au fost clar vizibile. Intensitățile peak-urilor membranei inițiale au fost mai mari după funcționalizare, ceea ce a dus la o suprafață îmbunătățită, demonstrată de spectrele Raman [122].

Mai multe dovezi că procesul de funcționalizare a avut loc sunt prezentate în curbele XPS. Analiza XPS a fost efectuată pentru a observa modificarea compoziției chimice a suprafeței membranei de CA după procesul de funcționalizare. Spectrul XPS al membranei de CA prezintă două peak-uri alocate C 1s și O 1s situate la $284,72\text{ eV}$ și, respectiv, $531,34\text{ eV}$. Funcționalizarea suprafeței membranei de CA conduce la unele modificări, atât în procentul atomic de C 1s cât și în O 1s, precum și la apariția unor noi peak-uri în spectrele XPS. De exemplu, în spectrele XPS ale membranelor de CA / APTES, procentul C 1s crește de la $45,16\%$ la $64,96\%$, iar procentul O 1s scade de la $44,8\%$ la $20,49\%$. În plus, pe lângă peak-ul corespunzător CA, s-a putut observa un nou peak situat la $102,12\text{ eV}$, atribuit lui Si 2p ($8,64\%$). Acest lucru indică faptul că legarea de APTES la suprafața membranei a avut loc. Etapa suplimentară de funcționalizare implică reacția cu GA, care prezintă următorul procent atomic: $62,69\%$ pentru C 1s, $28,64\%$ pentru O 1s, $5,34\%$ pentru N 1s și $3,7\%$ Si 2p. Imobilizarea calmagitolui este demonstrată printr-o creștere a procentului de O 1s la $25,04\%$ și o scădere a procentului atomic de C 1s la $63,27\%$, acest lucru datorându-se orientării moleculelor de calmagit la suprafață, înregistrată de echipamentele XPS. În plus, scăderea procentului atomic N 1s până la $3,24\%$ se datorează scutului planeității sterice induse de polaritatea inelelor aromatice. Rezultatele XPS demonstrează că procesul de modificare a fost realizat.

Pentru a demonstra funcționalizarea membranelor de CA, s-au înregistrat spectre de înaltă rezoluție de C 1s, O 1s, N 1s și Si 2p. După funcționalizarea cu APTES, apare un peak la 281 eV, care este atribuit grupării C-Si. În plus, în membrana de CA / APTES, peak-ul de 288 eV este atribuit unei legături C – N. Intensitatea peak-ului O – C – O (la o energie de legare de 289 eV) este ridicată în cazul membranei de CA / APTES, din cauza creșterii acestor legături după imobilizarea de APTES. Următorul pas al funcționalizării (reacția cu GA) a fost demonstrat de prezența unui nou peak la 288 eV, care este atribuit legăturii C = N [49-51].

În plus, spectrul O 1s prezintă trei peak-uri centrate la 530, 531 și 532 eV, alocate legăturilor O = C, O – C și O – H, pentru membrana de CA. În cazul membranei de CA / APTES, apariția unui peak specific grupării O-Si la 529 eV sugerează imobilizarea de APTES la suprafața membranei. După imobilizarea calmagitolui, legătura O=S la 534 eV este prezentă doar în structura indicatorului folosit [131–133].

Spectrele pentru N 1s arată prezența legăturilor N–C în membranele de CA / APTES, CA / APTES / GA, respectiv CA / APTES / GA / CAL, la 399 eV și a legăturilor N=C în membranele de CA / APTES / GA și CA / APTES / GA / CAL, la 402 eV [134]. Legat de spectrele pentru Si 2p, putem observa legăturile Si–O (la 103 eV) și legăturile Si–C (la 102 eV) din APTES, utilizat ca linker, prezente în membranele CA / APTES, CA / APTES / GA și CA / APTES / GA / CAL [135].

Pentru aplicațiile industriale, stabilitatea termică a materialului este, de asemenea, un parametru important. Având în vedere acest lucru, stabilitatea termică și profilul de degradare al membranelor de CA pure și a membranelor de CA modificate au fost evaluate prin analiza termică. Membranele pure de CA prezintă profilul tipic de descompunere cu două etape de degradare atribuite evaporării solventului și degradării lanțului polimeric [30]. În cazul membranelor de CA modificate, profilele de degradare termică ilustrează o tendință similară ca și pentru membrana pură de CA, ceea ce înseamnă că materialele sintetizate sunt stabile din punct de vedere termic. Se observă o creștere a masei în cazul membranei de CA / APTES, care ar putea fi atribuită fragmentelor de SiO₂ din structura APTES și ar putea dovedi că imobilizarea agentului de cuplare silanic pe suprafața membranei de CA a fost realizată [136].

Cea mai scăzută masă reziduală (2%) a fost înregistrată în cazul membranei de CA / APTES / GA / CAL și se datorează degradării termice datorită umidității organice pe suprafața membranei de CA. Există multe studii care demonstrează că temperatura de degradare depinde de grupările funcționale grefate pe suprafața acetatului de celuloză [137].

Temperatura la care pierderea de masă este de 5% (Td_{5%}) a fost înregistrată pentru a arăta stabilitatea termică a membranei sintetizate. Datele raportate în Tabelul 1 indică o creștere

semnificativă a stabilității termice a membranei de CA modificate, după fiecare etapă de modificare. Îmbunătățirea stabilității termice a membranei de CA / APTES este atribuită interacțiunii chimice dintre grupările hidroxil din CA și APTES. Mai mult, această creștere a stabilității termice ar putea fi o consecință a unui ușor efect de reticulare indus după imobilizarea de APTES pe suprafața membranei de CA, susținută și de imaginile SEM [138]. În cazul membranei de CA / APTES / GA, îmbunătățirea stabilității termice corespunde legăturilor puternice obținute în membrana de CA / APTES / GA, așa cum s-a observat în studiile noastre anterioare [123]. Cea mai mare stabilitate termică a fost înregistrată în cazul membranei cu calmagit imobilizat pe suprafața CA. Acest lucru ar putea fi atribuit în principal inelelor aromatice cu înaltă stabilitate termică și legăturilor puternice construite pe suprafața acetatului de celuloză. Un comportament similar a fost observat și de Abdel-Naby și colab. când au reușit să modifice chimic acetatul de celuloză cu dialilamină [139]. Rezultatele termogravimetriei diferențiale DTG nu arată modificări semnificative.

Comportamentul termic al membranei nu este modificat radical, ceea ce indică stabilitatea sintetizată în timpul procesului de transformare. Micile modificări pot fi explicate prin multiple modificări chimice ale membranelor sintetizate, care au un efect nu numai asupra imobilizării calmagitului, ci și asupra hidrolizei parțiale a polimerului care constituie materialul. Cea mai mare stabilitate termică în cazul membranelor de CA / APTES / GA / CAL este atribuită prezenței legăturilor covalente în întreaga structură a materialului.

De asemenea, au fost studiate fluxurile prin membranele sintetizate, iar capacitatea de retenție a membranei a fost evaluată prin cinci treceri succesive a 500 ml soluție de concentrație 1 g/L de azotat de gadoliniu. În cazul membranei de acetat de celuloză, fluxul inițial de apă a fost de aproximativ 160 L / m²h, dar după funcționalizarea cu calmagit, fluxul a crescut la aproximativ 600 L / m²h. Acest lucru poate fi explicat prin caracterul hidrofil al moleculei de calmagit, care induce, de asemenea, un caracter hidrofil mai ridicat materialului membranar.

După primul ciclu de recirculare, scăderea fluxului poate fi explicată prin stabilizarea hidrodinamică a straturilor de polimer din structura membranei.

Retenția totală, evaluată de ICP-MS, a fost de 86% pentru membrana funcționalizată, comparativ cu 64% pentru membrana standard de acetat de celuloză. Această diferență poate fi explicată prin reacția de complexare a indicatorului calmagit la suprafața membranei. În plus, în consecință, odată cu valori mai mari de retenție, se produce schimbarea culorii suprafeței, indicând vizual retenția de Gd (III). Studiile ulterioare, legate de această nouă generație de materiale membranare, vor avea în vedere și vor valida metodele cantitative pentru a indica vizual concentrația cationului reținut, în funcție de culoarea suprafeței.

Capitolul III al tezei de doctorat a fost dezvoltat pentru îndeplinirea celui de-al doilea obiectiv al tezei, potrivit căruia suprafața unei membrane de acetat de celuloză a fost modificată în mai multe etape: inițial cu amino-propil-trietoxisilan, urmată de reacția cu glutaraldehidă și imobilizarea de eter coroana. Materialele sintetizate au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu cu transformantă Fourier (FT-IR) și spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS), care demonstrează sinteza membranei cu proprietăți de separare de Gd (III). Performanțele de retenție ale membranei au fost testate prin analize de plasmă indusă cuplată cu spectrometrie de masă (ICP-MS), demonstrându-se o eficiență a procesului de separare de 91 % în raport cu soluția inițială de alimentare.

Polisulfona este unul dintre cei mai utilizați polimeri pentru obținerea membranelor, datorită proprietăților remarcabile ale acesteia, cum ar fi: stabilitatea chimică, proprietățile mecanice și termice și posibilității de a produce o gamă largă de membrane polimerice cu diferite aplicații. Funcționalizarea membranei reprezintă procesul cheie pentru a obține materiale membranare de înaltă calitate. Domeniul materialelor și tehnologiei membranelor este unul dintre cele mai importante din aria de interes a polimerilor și aplicațiilor acestora, datorită variatelor aplicații utilizate în mod curent în viața de zi cu zi, de la purificarea apei [140] la procese medicale avansate, cum este eliberarea controlată a medicamentelor [141], hemodializa [142] sau osteointegrarea [143]. Există două metode principale de utilizare a proprietăților membranelor polimerice – prepararea membranelor compozite [144], respectiv funcționalizarea suprafeței acestora [145]. În general, membranele compozite polimerice sunt obținute cu scopul de a îmbunătăți proprietățile termice [146], proprietățile mecanice [147] și proprietățile de separare [148], în special în cazul nanotuburilor de carbon [149, 150] sau grafenelor ca materiale de umplere [151, 152]. Polisulfonele reprezintă o clasă de polimeri termoplastici amorfi, caracterizați prin valori ridicate ale temperaturii de tranziție sticloasă, rezistență mecanică bună, caracteristici termice remarcabile și rezistența la medii oxidante. Datorită proprietăților lor, acești polimeri sunt din ce în ce mai utilizați în variate aplicații comerciale. O unitate repetitivă de bază din orice polisulfonă conține o grupare sulfonică, una sau mai multe grupări de tip aril, o grupare de tip eter și alte grupări funcționale. Polisulfonele aromatice prezintă numeroase caracteristici cheie, cum ar fi: un punct de tranziție sticloasă ridicat (T_g , în general mai mic decât 170°C) și un grad ridicat de stabilitate termică și oxidativă. Prin natura lor, acestea prezintă transparență optică, sunt rezistente la hidroliză în apă fierbinte sau abur, la temperaturi medii, și la acizi sau baze într-un domeniu larg de concentrații și temperaturi [153].

Au fost obținute membrane schimbătoare de anioni pe bază de PSF funcționalizată, prin funcționalizarea polimerului cu trimetilamină și N, N, N, N'-tetrametil-1,6-hexandiamină, utilizând clorometilarea, aminarea și alcalinizarea [154]. Principalul avantaj al strategiei de sinteză aleasă este dat de faptul că N, N, N, N'-tetrametil-1,6-hexandiamina prezintă un lung lanț alchilic ce este utilizat atât pentru reticulare cât și pentru aminare într-un singur pas și, de asemenea, ce intensifică proprietățile fizico-chimice ale membranei. Conductivitatea ionică raportată este superioară altor membrane dublu stratificate schimbătoare de anioni pe bază de polisulfonă funcționalizată cu hidroxil – 23.6 mS/cm [155] sau cu grafenă 10.7 mS/cm [156].

Pe baza experimentelor realizate într-o singură celulă de combustibil H₂/ O₂, se poate concluziona faptul că proporții corespunzătoare de agenți de aminare și reticulare pot conduce la obținerea membranelor cu performanțe echilibrate de transport ionic și stabilitate. De asemenea, reticularea a fost utilizată pentru obținerea membranelor schimbătoare de cationi de polisulfonă cu diferite gade de sulfonare pentru electrodiализă. Reacția de reticulare a fost realizată în mediu UV, folosind oxid de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfină (TPO) ca fotoinițiator și trimetilolpropan-triacrilat (TMPTA) ca reticulant [157]. Membranele reticulate de polisulfonă sulfonată schimbătoare de cationi obținute prin această metodă au demonstrat o creștere a stabilității între 40-70°C și o performanță ridicată în electrodiализă cu o eficiență de separare pentru NaCl de 89.1%. În ultimii ani, membranele compozite de polisulfonă/ TiO₂ aminate au fost sintetizate pentru separarea de Cr(VI) din soluțiile apoase, pe baza capacității de schimb ionic (IEC) a membranei [158]. Este binecunoscut faptul că membranele inițiale de polisulfonă prezintă IEC neglijabil [159]. După aminare, IEC crește considerabil. Procentul de separare de Cr(VI) a fost afectat de formarea perechilor de ioni în soluția de alimentare, sarcina fixă a membranei și competiția ionilor ce interferează [158]. Polisulfonele funcționalizate cu acid fosforos și ester fosforos (reticulate și ne-reticulate) au fost utilizate ca extractant pentru extracția hidrocarburilor clorurate (CHC) din apă [160]. Membranele au fost funcționalizate utilizând o procedură în doi pași – clorometilarea urmată de reacția Michaels – Arbuzov [161]. Polisulfonele clorometilate au fost utilizate ca precursori pentru diferite aplicații [162-164], printre acestea incluzându-se obținerea de PEM pentru celulele de combustibil alcaline [165, 166]. Membranele schimbătoare de anioni de poli(aril-eter-sulfonă) au fost obținute prin policondensarea amestecurilor de monomer cu un conținut de hexametildihidroxibifenil cu copolimeri cu masă moleculară mare, urmată de brominări benzilice complete și reacții Menshutkin, rezultând membrane poli(arilen-eter-sulfonice) cu unități difenil distribuite aleator, legate cu exact șase grupări imidazolice.

Aceste membrane oferă o bună capacitate de retenție pentru CHC aromatice, datorită hidrofilicității sporite și interacțiilor π electron donor-acceptor dintre matricea polimerică și grupările aromatice [167].

Membranele sintetizate au manifestat o capacitate mai mare de schimb ionic la o cantitate mai mică de apă, fiind potrivite pentru aplicații electrochimice, cum ar fi bateriile cu flux redox. În același scop, au fost sintetizate membrane compozite pe bază de polisulfonă cuaternizată (QPSF) și hidroxid dublu-stratificat (LDH) [168]. Polisulfona a fost dizolvată în dimetilacetamidă (DMA) și, înainte de turnare, a fost adăugat N, N, N, N'-tetrametil-etilendiamină (TMEDA) în soluția de polimer ca agent de reticulare pentru a provoca reticularea parțială a membranelor. LDH a fost obținut prin controlul condițiilor de precipitare omogenă a ureei [169], membranele compozite fiind realizate prin dispersia de LDH în soluția de polimer, urmată de turnare și precipitare. Membranele nanocompozite QPSF/ 5% LDH au arătat un grad de adsorbție redus, o îmbunătățire a rezistenței la întindere și o conductivitate ionică mai ridicată decât membranele QPSF. Proprietățile de anti-depunere ale membranelor de PSF au fost îmbunătățite prin introducerea de grupări amino în lanțul polimeric. Polisulfona a fost inițial clorometilată, această grupare funcțională fiind substituită ulterior cu metansulfonamidă sau benzensulfonamidă [170].

Membranele funcționalizate au demonstrat un grad de adsorbție pentru BSA mai mic, în comparație cu membranele de PSF simple, datorită formării legăturilor de hidrogen dintre moleculele de apă și grupările de sulfonamidă hidrofilice din polimer.

Cu scopul de a obține membrane schimbătoare de anioni, au fost sintetizate membrane compozite pe bază de PSF funcționalizată și oxid de grafenă. Polimerul a fost modificat în doi pași: clorometilare și adăugare de dimetilamină, respectiv trietilamină, cu formarea grupărilor funcționale de tip azidă. În timpul unui proces de reticulare obișnuit la 160°C, s-a format o structură covalentă reticulată între lanțurile laterale cu grupări azidă și rGO cu grupări alchenil fără a sacrifica grupările ionice. Astfel, s-a obținut o membrană compozită cu rGO, în care umplutura este aceeași cu agentul de reticulare [171]. De asemenea, membranele de polisulfonă cuaternizată cu catalizator metalic sunt utilizate pentru producerea de biodiesel din ulei de soia, acestea dovedind o conversie foarte bună. Pentru a obține membrane funcționalizate de PSF cu aplicații catalitice, membranele inițiale au fost funcționalizate în trei pași – clorometilare, cuaternizare și alcalinizare [172]. S-au cercetat aplicațiile oxidului alcalino-pământos Sr/MgO în procesul de transesterificare de obținere a biodieselului și s-a ajuns la o conversie de 90% în 30 min [173]. Membranele funcționalizate cu componente catalitice active au atras atenția considerabil în procesul de producție al biodieselului [174]. Cu toate că biomasa modificată s-

a dovedit a fi eficientă și economică pentru separarea și recuperarea ionilor metalici din mediu apos, aceasta prezintă limitări tehnice în aplicațiile pe scară largă și procesele continue. Pentru separarea biomasei în suspensie din faza apoasă, manipularea dificilă și posibilele colmatări ale liniilor și filtrelor din producție s-au dovedit a fi o adevărată provocare pentru adsorbantii sub formă de pudră [175, 176]. Însă, cu scopul de a susține tematica de cercetare a membranelor schimbătoare de ioni bazate pe polisulfonă funcționalizată, au fost obținute membrane pe bază de polisulfonă (PS) ca adsorbant de înaltă performanță, rezistent în mediu acid pentru retenția grupărilor metalice cu platină (PGM) din apa uzată. S-a preparat o membrană compozită de PS cu biomasă (*Escherichia coli*) acoperită cu polietilenimină (PEI) (PEI-PSBF), prin amestecarea membranelor de PS-biomasă în apă și reticularea cu glutaraldehidă. Prezența biomasei în membrană a condus la o îmbunătățire a capacității de retenție pentru Pt(IV) a PSBF și joacă rolul de legătură între PSBF și PEI prin donarea grupărilor funcționale cu sarcină negativă pentru atașarea grupărilor funcționale cu sarcină pozitivă de tip amino în moleculele de PEI [177]. În același timp, a fost obținută o nouă membrană catalitică nanocompozită pe bază de PS modificată chimic și particule de paladiu. În urma analizelor FT-IR, ¹HNMR, TGA, DSC, UV-VIS și SEM, aceste membrane au demonstrat o bună activitate catalitică și o stabilitate ridicată la reutilizarea lor de 30 de ori, fără o pierdere semnificativă a productivității [178]. Una dintre reacțiile practice catalizată de paladiu este reacția de cuplare Suzuki. Legăturile C-C formate în această reacție au o importanță substanțială în industria producătoare de medicamente, heterocicluri, produse agro-chimice și parfumuri. Reacțiile de cuplare Suzuki s-au desfășurat în prezență de catalizatori de paladiu omogeni diferiți. Reutilizarea limitată a catalizatorului, ce cauzează contaminarea produsului cu paladiu rezidual și un cost ridicat, reprezintă principalul defect al acestui tip de catalizator. Membranele catalitice descrise anterior reprezintă o metodă de depășire a acestei limitări [179].

Pe baza cercetărilor anterioare, s-a demonstrat că există două strategii de obținere a membranelor solide cu rezoluție chirală. Prima strategie implică formarea membranei dintr-un polimer sintetic sau natural ce conține atomi de carbon chiral activi în lanțurile sale: celuloza sau derivații acesteia, malginat de sodiu, chitosan etc. [180-182]. O altă strategie este introducerea directă a selectorilor chirali modificați pe substrat [183]. Astfel, o membrană PSF a fost modificată cu polidopamină (PDA), iar β-ciclodextrina (β-CD) a fost ulterior integrată pe suprafața membranei [184].

Clorometilarea nu este ușor de controlat, iar numărul grupărilor clorometil atașate de polimer poate fi foarte mic, ceea ce afectează conductivitatea membranei. Reacția produce deseori apariția unui gel, dacă nu este controlată corespunzător. Utilizând o cuaternizare

adecvată se poate optimiza conductivitatea membranei pentru obținerea de membrane alcaline schimbătoare de anioni (AAEM) [195-197]. Deși accesibilitatea grupărilor funcționale clorometil utilizate sunt limitate, clorometilarea se poate îmbunătăți prin ajustarea temperaturii și a timpului de reacție [198].

Un element de noutate îl constituie sinteza unei membrane hibride, pe bază de PSF cuaternizată cu oxid de grafenă (GO) imobilizată (Q-PSF/GO), prin inversie de fază, utilizând GO ca aditiv și trietanolamină (TEOA) ca agent de aminare. Imaginile FT-IR au arătat că GO a fost imobilizată de grupările amoniu cuaternare, iar ionii zwitter cu conținut de grupări amoniu cuaternare și grupări GO carboxilate s-au format pe membrana Q-PSF/GO_{0.5}, aceasta arătând o bună capacitate de permeație și de retenție [204]. Performanța membranei este dată de încorporarea de GO [205-208], datorită grupărilor funcționale hidrofilice (hidroxil, carboxil și epoxi) [209, 210]. Cu toate acestea, dispersia omogenă a derivaților de grafenă este restricționată de tendința lor puternică de a forma agregate [211, 212]. În mod asemănător, pentru a obține membrane cu matrice mixtă, sunt utilizate polisulfone derivatizate și particule de zeoliți. APTMS (aminopropiltrimetoxisilan) a fost utilizat ca agent de cuplare pentru a lega covalent, fără a rezulta defecte de membrană, particulele de zeoliți de polimerul modificat cu acrilat. Rezultatele analizelor au arătat o îmbunătățire considerabilă a permeației gazelor pure sau amestecurilor de gaze cu selectivitate pentru H₂/CO₂, în funcție de amestecul din gazul de alimentare sau de temperatura de operare [213].

Mai nou, se dorește o stabilitate de durată pentru dezvoltarea membranelor conductoare de protoni la temperatură ridicată ca electroliți pentru conversia cu energie curată a celulelor de combustibil. Pentru a se optimiza stabilitatea polimerului în funcție de structura grefată cu imidazol, s-au utilizat șase tipuri de imidazol - polisulfone cu diferiți compuși de imidazol și polisulfonă clorometilată, fiind preferate tipurile cu grupări alchil hidrofobe acceptoare de electroni cele mai lungi, datorită stabilității chimice superioare. Membranele cu terminația lungă a lanțului lateral de decil în imidazol au demonstrat cea mai mare conductivitate [219].

Soluțiile complexate și sărurile pe bază de gadoliniu sunt utilizate pentru două aplicații principale - ca agenți de contrast pentru imagistica cu rezonanță magnetică clinică (NMR) [220, 221] și ca otravă pentru reactoarele nucleare pentru a controla reacția nucleară [222], dar urmele acestui element sau ale altor soluții complexate bazate pe Gd (III) pot rămâne în creier, provocând efecte toxice [223, 224]. Retenția de Gd (III) din apă este limitată la aplicarea practică unică a reglării concentrației de Gd (III) în apa utilizată pentru a modera reacțiile nucleare, deoarece reziduurile rezultate în urma utilizării clinice sunt strict controlate și reglementate. În acest moment, reglarea concentrației de Gd (III) în apa utilizată pentru a

modera reacțiile nucleare, se utilizează o singură soluție: rășini schimbătoare de ioni, în special cele pe baza de polistiren [225], cu performanțe care variază de la 150 la 178 mgGd (III) / g rășină. Randamente mai mari pentru retenție pot fi obținute folosind o coloană de rășină cu pat mixt (MB) constând din rășină cationică puternic acidă (SAC) și rășină anionică puternic bazică (SBA) [226], obținând o retenție de 250 mg Gd (III) / g de rășină. Au fost testate noi sisteme bazate pe silice mezoporoasă funcționalizată [227, 228] sau compozite cu nanoparticule magnetice [229], dar schimbul de ioni rămâne soluția tehnică cu cea mai mare retenție. Mai nou, a fost dezvoltat un sistem membranar pentru retenția de Gd(III), pe bază de acetat de celuloză funcționalizată cu calmagit, membrană cu două proprietăți remarcabile adiacente – retenția de Gd(III) prin reacția de complexare a calmagitolui și schimbarea culorii membranei, indicând astfel realizarea procesului de retenție [230].

Materialele membranare sunt unice dintre toate materialele cunoscute și utilizate în acest moment deoarece, pe lângă caracteristicile și proprietățile lor structurale și funcționale, dețin o proprietate unică: selectivitatea [231]. O membrană este un material funcțional care acționează în mod esențial ca o barieră pentru un anumit tip de ioni, molecule și particule, dar este permeabilă pentru restul speciilor dintr-un sistem multicomponent [232]. Multe domenii au fost dezvoltate în ultima perioadă având în centru membranele polimerice, altele decât cele separative. Aplicații precum ingineria tisulară [233-236] sau reactoarele membranare pentru fotodegradarea oxidativă compusilor organici și-au găsit aplicabilitate din ce în ce mai pronunțată între procesele membranare clasice [237,238]. Metodele de modelare ale proprietăților separative ale membranelor includ utilizarea de surfactanți adăugați în soluția de polimer [239], sinteza de membrane compozite în care umplutura are rol activ în procesul de separare [240-243], sau sinteza de materiale membranare funcționalizate [244-246].

Prezentul studiu a fost realizat pentru separarea Gd (III) din soluții apoase, utilizând membrane din acetat de celuloză funcționalizate și derivatizate cu eteri coroană. Nitratul de gadoliniu este unul dintre cei mai utilizați compuși chimici pentru controlul reacțiilor nucleare care, în ultimul an, a înlocuit cu succes anhidrida borică pentru acest tip de aplicație [247–249]. Ideea de bază a cercetării actuale a fost aceea de a găsi o metodă ușoară de îndepărtare a gadoliniului din soluții apoase. Întrucât soluțiile utilizate în energia nucleară sunt soluții foarte pure, posibilitatea de a avea alte interferențe pentru a fi separate în sistem a fost eliminată din start [250]. Excesul de gadoliniu trebuie separat pentru a controla reacția nucleară la parametrii doriți.

Între polimerii utilizați pentru obținerea membranelor polimerice, celuloza și derivații acesteia ocupă un loc aparte, primele membranele obținute vreodată fiind obținute din

nitroceluloză. Derivații de celuloză prezintă marele avantaj de a fi solubili într-o gamă largă de solvenți polimerici, acest fapt oferind versatilitate la obținerea de membrane prin inversie de fază sau evaporare de solvent. Totuși, domeniile de aplicabilitate ale acestor membrane sunt limitate din cauza rezistenței chimice și mecanice scăzute, existând în special pericolul hidrolizei în medii prea acide sau prea bazice, cu ruperea lanțurilor de polimer și scăderea rezistenței mecanice și hidrodinamice ale membranei.

Atât rezistența chimică și mecanică, cât și selectivitatea membranelor din derivați de celuloză pot fi îmbunătățite prin reacțiile de funcționalizare și derivatizare. Utilizarea APTES s-a dovedit a fi o metodă ideală pentru imobilizarea altor specii pe membranele din derivați de celuloză, prezentând și avantajul de a reticula suprafața membranei cu rol în stabilizarea acesteia [256]. APTES a fost utilizat pentru imobilizarea de particule magnetice [257], compatibilizarea nanocelulozei cu polietersulfonă [258] sau alcool polivinilic [259], hidrofobizarea țesăturilor pe baza de celuloză [260, 261], sau retenția reactivă de coloranți pentru purificarea apelor uzate [262-265].

Pentru aplicația prezentată în acest studiu, acetatul de celuloză, în ciuda proprietăților chimice sau mecanice nu neaparat remarcabile, poate fi un candidat ideal, deoarece, din punct de vedere chimic, soluția de moderator a unui reactor nuclear este cât mai curată din punct de vedere al conținutului de compuși, care ar putea varia aciditatea sau bazicitatea, fiind de fapt o soluție ce conține majoritar Gd(III).

Spectrele FT-IR prezintă modificări majore, dovedind funcționalizarea membranelor utilizate. Astfel, după hidroliza parțială a membranelor de acetat de celuloză, pentru a crește numărul de grupări hidroxil la suprafața membranei, banda specifică pentru gruparea C = O scade în intensitate, deoarece numărul grupărilor acetyl a fost redus în timpul procesului de hidroliză. În plus, funcționalizarea cu APTES determină o deplasare a tuturor benzilor datorită prezenței atomilor de Si. Imobilizarea eterului coroană a determinat o modificare a intensității tuturor benzilor (datorită modificării grupărilor funcționale în raport cu suprafața totală a membranei), precum și deplasarea lor ușoară (din aceleași motive). Banda de la 1750 cm^{-1} , atribuită grupărilor C=O, are cea mai mare intensitate în acetat de celuloză, și este foarte diminuată după hidroliză cu hidroxid de sodiu. Banda este încă prezentă în cazul altor membrane, ceea ce indică faptul că hidroliza membranei nu este completă, lăsând în urmă mai puține grupări C=O. În plus, o altă scădere a intensității poate fi observată pentru banda de 1250 cm^{-1} atribuită grupărilor eterice C-O. Acest lucru se explică și prin hidroliza parțială a grupărilor acetyl din acetatul de celuloză. În orice caz, formarea de noi conexiuni cu eter are loc și prin imobilizarea APTES pe suprafața membranei. Scăderea intensității benzii poate fi

explicată prin ruperea mai multor legături în locul formării de legături noi, precum și prin împiedicarea sterică generată de volumul molecular mare al APTES. Alte modificări apar în regiunea 3200–3600 cm^{-1} , care sunt specifice pentru legăturile de hidrogen în apă și grupările hidroxil. În cazul acetatului de celuloză, după tratamentul cu hidroxid de sodiu (pentru a crește numărul de grupe -OH), intensitatea benzii crește din cauza creșterii numărului de grupări hidroxil. Intensitatea este, de asemenea, foarte mare pentru membrana CA / APTES / GA din cauza efectului de reticulare asupra membranei și a retenției mari de apă [265,266].

Imobilizarea de eter coroană pe suprafața membranei funcționalizate poate fi observată în spectrul IR al membranei CA/APTES/GA/CE unde, pe lângă benzile corespunzătoare acetatului de celuloză, se poate observa prezența a două benzi suplimentare la 1070 și 1140 cm^{-1} din structura CE. Aceste peak-uri corespund vibrației de întindere a legăturilor de tip amidă C-O și C-O-C și sunt în concordanță cu valorile raportate în literatura de specialitate [266]. Mai multe dovezi că procesul de funcționalizare are loc sunt prezentate în curbele XPS. Analiza XPS a fost efectuată pentru a observa modificarea compoziției chimice a suprafeței membranei de CA după procesul de funcționalizare. Spectrul XPS al membranei de CA prezintă două peak-uri alocate C 1s și O 1s situate la 284,72 eV și, respectiv, 531,34 eV. Funcționalizarea suprafeței membranei de CA conduce la unele modificări atât în procentul atomic de C 1s cât și în O 1s, precum și la apariția unor noi peak-uri în spectrele XPS. De exemplu, în spectrele XPS ale membranei de CA / APTES, procentul C 1s crește de la 45,16% la 64,96%, iar procentul O 1s scade de la 44,8% la 20,49%. În plus, pe lângă peak-ul CA, s-a putut observa un nou peak situat la 102,12 eV atribuit lui Si 2p (8,64%) și acest lucru indică faptul că legarea APTES de suprafața membranei a avut loc. Etapa suplimentară de funcționalizare implică reacția cu GA, care prezintă următorul procent atomic: 62,69% pentru C 1s, 28,64% pentru O 1s, 5,34% pentru N 1s și 3,7% Si 2p. Imobilizarea de eter coroana este demonstrată printr-o creștere a procentului de O 1s la 25,04% și o scădere a procentului atomic de C 1s la 63,27%, acest lucru datorându-se orientării moleculelor de eter coroana la suprafață înregistrată de echipamentele XPS. În plus, scăderea procentului atomic N 1s până la 3,24% se datorează scutului planeității sterice induse de polaritatea inelelor aromatice. Rezultatele XPS demonstrează că procesul de modificare a fost realizat.

Termostabilitatea materialelor a fost studiată prin intermediul curbelor TGA și DTG. Toate probele ilustrează același profil de descompunere având două etape de degradare: prima datorată evaporării solventului, iar cea de-a doua datorată descompunerii lanțului polimeric. Pentru a observa termostabilitatea membranelor, au fost înregistrate valorile temperaturii la care pierderea masei a fost de 5% (Td5%). Astfel, s-a putut observa o creștere a termostabilității

membranelor după primele două etape de modificare, urmând apoi ca aceasta să scadă în cazul membranei care conține moleculele de CE immobilizate la suprafață. Cea mai bună termostabilitate a fost înregistrată în cazul membranei de CA/APTES/ GA, iar aceasta se datorează efectului de reticulare obținut la suprafața membranei în urma immobilizării GA. O scădere semnificativă a termostabilității a fost observată în cazul membranelor cu CE, aceasta fiind datorată ruperii moleculelor de GA în urma derivatizării cu CE. Rezultate similare au fost obținute în cadrul unui studiu anterior unde am reușit să immobilizăm molecule de resveratrol pe suprafața membranei de CA. În ceea ce privește curbele DTG, nu s-a putut observa nici o modificare semnificativă, ceea ce înseamnă că membranele sintetizate sunt stabile în timpul procesului de modificare.

De asemenea, au fost studiate fluxurile prin membrane sintetizate, iar capacitatea de retenție a membranei a fost evaluată prin cinci treceri succesive de 500 ml de 1 g / L soluție apoasă de azotat de gadoliniu. În cazul membranei cu acetat de celuloză, fluxul inițial de apă a fost de aproximativ 160 L / m²h, dar după funcționalizarea cu eter coroață, fluxul a crescut la aproximativ 682 L / m²h. Acest lucru poate fi explicat prin hidrofilicitatea moleculei de eter coroață, care induce, de asemenea, un caracter hidrofil mai ridicat materialului membranar. După primul ciclu de recirculare, scăderea fluxului poate fi explicată prin stabilizarea hidrodinamică a straturilor de polimer din structura membranei.

Retenția totală, evaluată prin ICP-MS, a fost de 91% pentru membrana funcționalizată, comparativ cu 64% pentru membrana standard de acetat de celuloză. Această diferență poate fi explicată prin reacția de complexare cu eter coroață immobilizat la suprafața membranei.

Capitolul IV al tezei evidențiază cel de-al treilea obiectiv al tezei, care a fost atins prin obținerea de membrane compozite cu nanofire de silice pentru retenția de gadoliniu. Pentru aceasta, a fost preparată o soluție de acetat de celuloză 12% (masă) în DMF. Nanofirele de silice au fost ulterior dispersate în soluția de acetat de celuloză, în diferite concentrații (1,25, 2,5 și 5%). Membranele sintetizate au fost caracterizate prin SEM, unghi de contact al apei, FT-IR și TGA-DTA, dovedind obținerea materialului membranar, iar analizele ICP-MS au demonstrat o eficiență a procesului de separare de Gd(III) de 75%, pentru membrana cu cel mai mare conținut de nanofire de silice, față de 58%, pentru membrana de CA inițială.

Utilizarea de SiNW ca umplutură aduce mai multe avantaje în ceea ce privește formarea porilor și stabilitatea acestora, datorită interacțiunilor de interfață cu matricea polimerică, ce afectează în mod semnificativ formarea porilor.

Sinteza acestui tip de membrane se bazează pe acetat de celuloză (CA) ca matrice și SiNWs ca umpluturi.

În ultimele decenii, membranele polimerice au atins statutul lor de materiale extrem de avansate datorită utilizării lor într-o varietate de aplicații în diverse domenii, cum ar fi purificarea apei [267], electronica [268], senzorii [269], tehnicile de decontaminare a mediului [270], separările [271], biomedicina [272], hemodializa [273] sau osteointegrarea [274,275].

Cei mai cunoscuți polimeri pentru sinteza membranelor includ: polisulfone (PSF) [276], polietersulfone [277], polieter cetonă [278], oxid de polifenilen [279], sulfat de polifenilen [280], celuloză [281], nitroceluloză [282] și acetat de celuloză [283]. Forma, distribuția și diametrul porilor pot fi ajustate prin alegerea solventului, concentrația soluției de polimer, temperatura de coagulare sau adăugarea de aditivi la soluția de polimer [268].

Una dintre cele mai utilizate tehnici pentru îmbunătățirea proprietăților membranelor polimerice, atât structurală, cât și funcțională este reprezentată de prepararea membranelor compozite [284, 295]. Printre diferitele materiale de umplură utilizate, nanotuburile de carbon (CNTs) [286, 287], respectiv grafenul și derivații săi [288, 289] sunt utilizate pe scară largă datorită proprietăților lor remarcabile [290], cum ar fi proprietățile termice [291], electrice [292], mecanice și induse ale materialelor compozite [293-295].

Sunt prezentate cele mai recente abordări în domeniul membranelor compozite de polisulfonă cu nanotuburi de carbon sau grafenă din ambele perspective – sinteză și aplicații.

Pentru a depăși dezavantajele asociate cu tratamentul acid, pentru a crește caracterul hidrofил al nanotuburilor de carbon cu pereți multipli (MWNT), acestea au fost acoperite cu polidopamină (P dop). Folosind diferite concentrații de P dop-MWNT, între 0,1 și 0,5% (procente de masă), mai multe membrane PSF, PSF/ P dop-MWNT au fost sintetizate prin metoda inversiei de fază. Membranele nanocompozite obținute prezintă o creștere a permeabilității apei în comparație cu membrana de PSF-ul inițială, datorită creșterii caracterului hidrofил al membranei prin adăugarea de MWNT acoperit cu P dop în matricea polimerică. În același timp, creșterea caracterului hidrofил al membranei datorită funcționalizării cu MWNT prin procesul de acoperire a condus la o creștere a proprietăților de anticoagulare și a rezistenței la rupere a membranei. De asemenea, modificările morfologice ale membranei prezintă o scădere a diametrului porilor corelată cu creșterea concentrației de CNT. Datorită proprietăților mecanice superioare, aceste membrane ar putea fi utilizate pentru procesele de ultrafiltrare. Concentrația optimă de P dop pentru îmbunătățirea proprietăților hidrofилle a fost de 0,1% (procente de masă) P dop [296].

De asemenea, a fost studiată încorporarea mai multor concentrații de MWNT oxidat (oMWNT), prin tratament cu un amestec de acizi, în matricea PSF pentru a obține membrane îmbunătățite. Rezultatele testelor fluxurilor de apă efectuate pe membranele obținute au arătat

o similitudine a celor trei concentrații ale fibrelor discontinue din poliester (16, 18 și, respectiv, 28%), datorită unei creșteri inițiale a fluxului de apă, urmată de o scădere treptată, odată cu creșterea concentrației de oMWNT. Analizele au înregistrat o scădere a unghiului de contact odată cu creșterea concentrației agentului de armare, datorită caracterului hidrofîl ridicat al suprafeței membranei. Introducerea oMWNT hidrofîl în matricea polimerică a dus la o schimbare a dimensiunii porilor, care tind mai întîi să crească și apoi să scadă. [297]

Pe de altă parte, a fost studiat efectul reacției de carboxilare a nanotuburilor de carbon (MWNT-COOH) asupra proprietăților membranei de ultrafiltrare pe bază de PSF și a fost observată o modificare a caracterului hidrofîl și a permeabilității acesteia în funcție de gradul de carboxilare obținut. S-a observat faptul că adăugarea MWCNTs într-un amestec de acid sulfuric : acid azotic (3:1) nu conduce la un grad de funcționalizare de 100%. Acest lucru este demonstrat prin spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS). Cantități semnificative de grupări hidroxil și grupări carbonil sunt observate pe structura MWCNTs. Prezența MWNT-COOH a dus la o creștere a rezistenței la tracțiune a membranei atunci când gradul de carboxilare a fost mai mic de 2,56%, urmată de o scădere a rezistenței membranei la tracțiune la un grad de funcționalizare superior, în comparație cu MWNT pur. S-a observat că un grad de carboxilare peste această valoare are un efect negativ asupra proprietăților mecanice ale membranei, ducând la o scădere a eficienței de retenție a membranei și la o fracționare a CNT în membrane, datorită distrugerii legăturilor din structura CNT în urma procesului de modificare. [298]

În același timp, s-a studiat funcționalizarea grupurilor amino prin dispersarea de MWCNTs (f-MWCNT) în soluție de 1,3-fenilendiamină, pentru a sintetiza de membrane nanocompozite în strat subțire (TFN), cu aplicații în osmoza directă, prin polimerizare la interfață. A fost observată o modificare a rugozității membranei și o creștere a caracterului hidrofîl direct proporțional cu cantitatea de f-MWCNT încorporată în matricea polimerică (0,01, 0,05, 0,1%). Performanța membranei a fost evaluată folosind o soluție de alimentare cu NaCl de 10 mM și o soluție de filtrare NaCl de 2 M. S-a observat o creștere a permeabilității de aproximativ 160% ($95,7 \text{ L} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$) pentru TFN cu f-MWCNT, în comparație cu TFN inițial [299].

Folosind o altă metodă, cu solvenți, au fost sintetizate mai multe membrane nanocompozite MWCNT-PSF, cu diferite concentrații de MWCNT. Analizele termogravimetrice (TGA) au demonstrat o creștere a termostabilității nanocompozitului, în urma adăugării agentului de armare. Această creștere s-a datorat, pe de o parte, stabilității termice ridicate a MWCNT, iar pe de altă parte, prevenirii transferului termic în membranele

nanocompozite prin dispersarea de MWCNT. Membranele nanocompozite sintetizate au fost, de asemenea, studiate din punct de vedere al proprietăților electrice. Studiile dielectrice au fost efectuate la mai multe frecvențe (10 Hz - 1 MHz), folosind contorul LCR, observându-se o creștere a constantei dielectrice și a pierderilor dielectrice direct proporțional cu conținutul de MWCNT, datorită polarizării la interfața dintre MWCNT conductiv și PSF. S-a observat, de asemenea, o scădere a rezistivității constantelor dielectrice (DC) în fibrele discontinue din poliesterul pur, de la $10^{14} \Omega \text{ cm}$ la $10^4 \Omega \text{ cm}$, după adăugarea unei concentrații de 1% MWCNT, urmată de o scădere la $10^2 \Omega \text{ cm}$, după creșterea conținutului de MWCNT până la o concentrație de 7% [300].

În aceeași direcție de cercetare, a fost studiată influența a două tipuri de CNT (brut și oxidat) asupra proprietăților fizico-chimice și a performanței de filtrare a membranelor compozite de tip PSF/CNT. Membranele compozite au fost obținute prin metoda inversiei de fază, folosind fibre discontinue din poliester ca polimer. În timpul fabricării membranei, a fost observată o pierdere de CNT, care pare să fie mai mare în cazul CNT oxidat (fCNT), comparativ cu CNT brut (rCNT). Conform spectroscopiei Raman, dispersia CNT în matricea polimerică se modifică în micromediul nanotuburilor. Din testele de porozitate s-a observat o creștere a porozității membranei cu 54 % după adăugarea rCNT și cu 68% după adăugarea de fCNT în matricea fibrelor discontinue din poliester. În același timp, prezența fCNT în matricea polimerică a dus, de asemenea, la o îmbunătățire a termostabilității membranei și a proprietăților sale mecanice. S-a înregistrat o creștere semnificativă a fluxului de apă prin membranele compozite cu un conținut anorganic de 2%, în comparație cu membranele inițiale. Testele de permeație cu 2-naftol pentru membranele sintetizate au demonstrat o îmbunătățire de două ori a capacității de permeație pentru membranele compozite în comparație cu membranele inițiale [301].

Folosind metoda evaporării cu solvent, au fost sintetizate mai multe membrane simetrice de tip PSF cu CNT. Pentru a obține membrane simetrice, funcționalizarea grupurilor amino pe suprafața membranelor de CNT cu derivați de eter coroană a fost efectuată inițial folosind o membrana polimerică. Membranele compozite au fost caracterizate prin diferite metode avansate de analiză [302]. Noile membrane polimerice de tip PSF cu CNT funcționalizate cu N și P (fP-CNT și fN-CNT), cu permeabilitate și selectivitate ridicate, au fost dezvoltate cu succes folosind un proces modificat de inversie de fază. Aceste membrane au fost caracterizate din punct de vedere morfologic, al caracterului hidrofil, al permeabilității și al retenției și s-a observat o dependență de cantitatea și tipul de CNT încorporat în matricea polimerică. Astfel, rezultatele obținute au arătat o îmbunătățire semnificativă a caracterului

hidrofil și a fluxului de apă în cazul membranelor compozite. În același timp, dispersia de CNT oferă membranei un grad de permeație mai bun și o selectivitate mai bună, datorită creșterii dimensiunii porilor membranei și hidrofilicității sale direct proporțional cu adaosul de CNT. S-a raportat o îmbunătățire cu 30% a proprietăților de retenție atunci când mici fracțiuni de fN-CNT sau fP-CNT au fost introduse în matricea fibrelor discontinue din poliester. Această îmbunătățire s-ar putea datora grupărilor funcționale, ceea ce a condus la o respingere electrostatică între grupurile funcționale prezente pe suprafața membranei și moleculele de acid humic (agent de reticulare) [303].

În plus, noile nanocompozite din nanofibre de carbon și polisulfonă (PSF) au fost sintetizate prin metoda de amestecare a soluțiilor și au fost studiate efectul dispersiei și al concentrației nanofibrelor de carbon (CNF) adăugate asupra proprietăților fibrelor discontinue din poliester. Analiza FESEM a nanocompozitului cu o concentrație de CNF de 5% prezintă câteva aglomerări, ceea ce se poate datora concentrației ridicate de CNF în matricea PSF. Pentru a îmbunătăți polarizarea la interfață dintre CNF și PSF, CNF au fost funcționalizate prin oxidarea la aer. Prezența CNF în matricea polimerică a dus la o îmbunătățire a termostabilității materialelor odată cu creșterea concentrației de agent anorganic, datorită împiedicării transferului termic al matricei polimerice și legăturile intermoleculare de hidrogen dintre fibrele discontinue din poliester și CNF. S-a observat o scădere a rezistivității constantei dielectrice (DC) de la $1,08 \times 10^{14}$ la $1,2 \times 10^5$, după adăugarea unei concentrații de CNF de 1%. S-a observat, de asemenea, o dependență a rezistivității curentului alternativ (AC) de frecvență la concentrații scăzute de CNF (0,5 și 1%), dar la concentrații ridicate de CNF (1, 3 și 5%) rezistivitatea nu a mai fost afectată de frecvență, deoarece s-a format o rețea CNF conductivă. Materialele sintetizate au fost, de asemenea, caracterizate din punct de vedere dielectric și o creștere remarcabilă a constantei dielectrice a fost observată după adăugarea CNF. Cea mai mare valoare a sa a fost de $6,9 \times 10^{11}$ și a fost obținută la 10 Hz pentru membranele compozite cu cea mai mare cantitate de CNF. Datorită îmbunătățirii remarcabile a proprietăților materialelor, acestea ar putea fi utilizate în diverse aplicații industriale, cum ar fi interferențele electromagnetice și descărcările electrostatice [304].

De asemenea, a fost studiată influența agenților de armare asupra proprietăților membranelor compozite pe bază de fibre discontinue din poliester. Ulterior, aceste membrane au fost utilizate pentru a obține noi membrane de poliamidă în strat subțire (TFM), a căror performanță a fost testată în osmoza directă, folosind apă distilată și soluție de NaCl 0,6 M ca solvent. MWCNT pur, MWCNT funcționalizat, oxid de grafenă (GO) și compozit Carbon-TiO₂ au fost utilizate ca agenți de armare. Comparativ cu PSF pur, prezența MWCNT pur în

matricea polimerică favorizează formarea unui suport hidrofob, în timp ce MWCNT funcționalizat cu GO conduc la un material hidrofil cu porozitate ridicată și pori interconectați. După adăugarea agentului de armare (polivinilpirolidonă (PVP)) și a compozitului carbon-TiO₂ în PSF, s-a observat o îmbunătățire a porozității membranei și a hidrofilității. Aceste membrane au fost, de asemenea, testate pentru permeabilitate. Rezultatele testelor au arătat că membranele PSF care conțin MWCNT funcționalizate cu GO prezintă cea mai mare permeație a apei și retenție a soluției, în comparație cu cele care conțin MWCNT pur sau PSF simplu. Prezența PVP în membranele hidrofile MWCNT permite trecerea unui flux de apă ridicat în comparație cu cele care conțin GO și MWCNT, datorită structurii interconectate, care permite o selectivitate scăzută la NaCl. O îmbunătățire semnificativă a fost observată și în cazul compozitelor carbon-TiO₂ și PVP. Cea mai bună permeație a fost obținută pentru membrana care conține 0,5% GO-TiO₂ și PVP (9,6-12,5 L · m⁻² · h⁻¹). Cu toate acestea, cele mai bune rezultate au fost obținute atunci când GO a fost înlocuit cu MWCNT funcționalizat (8,4-20,3 L · m⁻² · h⁻¹) [305].

În mod similar, au fost obținute noi membrane compozite nanostructurate bazate pe fibre discontinue din poliester și diferite tipuri de nanotuburi de carbon (nanotuburi de carbon cu pereți unici - SWCNT și nanotuburi de carbon cu pereți multipli – MWCNT) ca agenți de armare. Pentru sinteza membranei, două tipuri de solvenți (N-dimetilformamidă (DMF) și anilină) au fost utilizați pentru solubilizarea pulberii polimerice. De asemenea, a fost studiată legarea covalentă dintre MWCNT și matricea polimerică. Pentru aceasta, nanotuburile de carbon de tip MWCNT au fost funcționalizate cu grupări de aminoacizi, iar PSF a fost formilat. Formilarea fibrelor discontinue din poliester a fost efectuată folosind metoda Vilsmeier-Haak [306]. Analizele efectuate au arătat o îmbunătățire semnificativă a proprietăților membranei compozite în comparație cu membrana pură [307].

Pe de altă parte, influența seriilor de tratamente pentru funcționalizarea CNT, cum ar fi colesterolul (octanamină (OCA) și octadecilamini (AOD)) și acidul azotic au fost studiate pentru a îmbunătăți stabilitatea lor în trei tipuri de solvenți (n-vinilpirolidonă (NMP), trinitrofuran (THF) și DMF). Prin metoda soluției, prin variația concentrației CNT în matricea fibrelor discontinue din poliester, au fost sintetizate 4 tipuri de compozite polimerice (0-5%) Analizele efectuate au arătat o îmbunătățire a stabilității CNT după procesele de modificare, cu o creștere mai mare a NMP și DMF comparativ cu THF. Atât testele mecanice, cât și analiza termică au confirmat prezența unui solvent rezidual în toate probele, rezultând o reducere semnificativă a temperaturii de tranziție sticloasă (T_g) [308].

Ulterior, membranele polimerice simetrice au fost obținute și caracterizate, în locul membranelor asimetrice, prin metoda evaporării solvenților, folosind polisulfona ca polimer și CNT-amino ca aditivi. Obținerea membranelor simetrice a fost rezultatul prezenței CNT. După aceasta, membrana polimerică a fost utilizată ca suport pentru funcționalizarea CNT cu derivați de eter de coroană [309]. Caracterul simetric a fost dat de metoda de sinteză aleasă – evaporarea solventului la 40°C. Datorită vitezei de evaporare scăzută a solventului la formarea membranei și, de asemenea, a prezenței CNT în structura filmului polimeric, a fost generată o structură simetrică cu același diametru al porilor pe ambele părți ale membranei.

Mai târziu, pentru a elimina dezavantajul aglomerării CNT din cauza interacțiunilor puternice Van der Waals între tuburile CNT, molecule organice au fost legate la suprafața lor. Noi tipuri de fibre discontinue din poliester, cu diferite unități structurale în structura polimerică, au fost utilizate ca medii de dispersie pentru MWCNT. Pe baza analizelor, s-a observat că prezența grupărilor de tip sulfură în PSF favorizează dispersia MWCNT în matricea polimerică, datorită interacțiunilor donator-acceptor dintre grupările sulfură și MWCNT interacțiunilor π - π dintre grupurile aromatice și MWCNT. Dispersia omogenă a MWCNT în matricea polimerică a condus la o îmbunătățire a proprietăților mecanice și termice ale materialelor compozite, în comparație cu membranele polimerice pure [310].

În mod similar, folosind metoda soluției, mai multe compozite pe bază de fibre discontinue din poliester au fost sintetizate folosind diferite tipuri de CNT modificate. Parametrii de solubilitate Hildebrand au fost utilizați pentru a investiga metodele potențiale de modificare aplicate pentru a crește interacțiunile de interfață și pentru a îmbunătăți dispersia CNT în solvent. CNT-urile testate au fost: pure, tratate chimic cu un amestec de acizi, legate fizic de surfactantul 1-octilamină (OCA), funcționalizate covalent cu OCA, CNT pur, tratate cu acid și modificate ulterior cu metacrilat de polimetil (PMMA). Studiile au arătat o modificare substanțială a lungimii și a diametrului tubului de carbon pentru toate tratamentele aplicate, cu excepția celei care implică adsorbția fizică a surfactantului la suprafața CNT. Cu toate acestea, dintre toate tipurile de CNT studiate, cel mai mic grad de percolare (3%) și cele mai bune proprietăți mecanice au rezultat pentru membrana compozită care conține CNT funcționalizat cu OCA. Analiza termogravimetrică (TGA) a confirmat prezența unui nivel ridicat de solvent rezidual pentru toate tratamentele aplicate, a cărui concentrație este influențată de tipul de tratament utilizat. Cel mai mic procent de solvent rezidual a fost găsit în compozitul pur care conține CNT, din cauza prezenței porilor din CNT, care ajută la îndepărtarea solventului [311].

Ca urmare a variației concentrației CNT, prin metoda soluției, s-au obținut noi membrane policristaline poliuretanică de polisulfonă (PU)/PSF/CNT. Aceste membrane compozite au fost caracterizate morfologic, structural și termic și s-a observat că prezența CNT în matricea polimerică a condus la o creștere a cristalinității materialelor și a termostabilității lor, în comparație cu filmele PU și PSF [312].

Ulterior, mai multe membrane compozite de tip PSF/CNT au fost sintetizate prin metoda inversie de fază. Înainte de sinteza membranelor compozite, acestea au fost dopate cu nanoparticule de argint (Ag-CNT), prin impregnare umedă pentru a crește caracterul hidrofil al CNT. Membranele compozite PSF/Ag-CNT au prezentat o ușoară scădere a fluxului de apă, dar o creștere a stabilității în timpul compactării. Pentru membranele cu o concentrație de Ag-CNT de 0,2% în matricea polimerică, s-a observat cea mai mare recuperare a fluxului de aproximativ 80 % și cea mai mică pierdere totală de flux de 56 %, cu o reducere ireversibilă a rezistenței $R_{ir} = 21\%$. [313]

Substituția electrofilă aromatică în prezența $AlCl_3$ a fost utilizată pentru cuplarea directă la o probă comercială PSF și C60 pentru prepararea de noi materiale C60-polimerice. Studiile ulterioare s-au bazat pe efectul de umplere hidrofobă asupra procesului de inversie de fază, modificările morfologice și proprietățile de separare demonstrând că o dispersie bună a umpluturii în matricea polimerică induce o creștere a vâscozității amestecului la turnare. Interacțiunile covalente dintre C60 și polimer au fost demonstrate de 1H -NMR, FT-IR și analize UV. În același timp, s-a observat că C60 a fost distribuit aleatoriu de-a lungul lanțului polimeric. Prezența C60 în matricea polimerică în concentrații cuprinse între 0,5 și 3,2% a condus la o stabilitate termică ridicată și la proprietăți optice superioare [314].

Nu în ultimul rând, noile nanoparticule de tipul PSF / fulerene și PSF funcționalizate cu nanoparticule magnetice au fost sintetizate cu aplicații în pre-evaporarea aminoacizilor volatili rezultați din industria farmaceutică și a vopselei și în îndepărtarea de Pb și Hg din apele uzate. Membranele de tip PSF / C60 au fost obținute prin procesul de inversie de fază, folosind cloroform și DMF ca solvenți. Testele de pre-evaporare a soluției reziduale de anilină au înregistrat cele mai bune rezultate pentru membranele C60, care utilizează cloroform ca solvent. Valoarea fluxului de pre-evaporare pentru membranele PSF / C60 a fost de $9 \cdot 10^{-6}$ g / s \cdot cm², mai mare decât cea obținută cu membrane de PSF inițiale $2.3 \cdot 10^{-6}$ g / s \cdot cm². Membranele compozite cu fibre discontinue din poliester / nanoparticule magnetice-eter coroană au fost sintetizate prin metoda evaporării cu solvent și testate pentru capacitatea lor de retenție de Pb și Hg. Rezultatele testelor au arătat performanțe remarcabile, aceste membrane

compozite fiind potrivite pentru procesele de decontaminare a apelor uzate de metale grele [315, 316].

Combinatia interesantă de proprietăți ale polimerilor, cum ar fi densitatea scăzută, flexibilitatea, costul redus, rezistența chimică și metodelor simple de manipulare și prelucrare le-au făcut ușor de ales [317-320]. Într-adevăr, materialele pe bază de polimeri sunt utilizate pe scară largă pentru o serie de aplicații și, în ultimii ani, o cantitate semnificativă de studii au fost dedicate îmbunătățirii proprietăților existente ale polimerilor [321-334]. Utilizarea nanomaterialelor în polimerii combinați oferă o serie de aplicații în domeniile biomedicinii (ca rinichi artificial [335], ficat artificial [336], pancreas artificial [337], plămâni artificiali [338], alimentație [339]) și eliberare controlată de medicamente [340-343]. Printre diverse astfel de materiale funcționalizate utilizate pe scară largă astăzi, atât în practica industrială, cât și în cea de laborator, membranele compozite au evoluat ca noi materiale promițătoare, deoarece oferă un spectru larg de aplicații în ceea ce privește participarea activă la procesul de separare. În materialele membranare, utilizarea materialelor de umplură oferă două avantaje principale (i) crește rezistența mecanică și (ii) îmbunătățește proprietățile de separare ale membranei prin modificarea porozității sau prin prezența polimerilor, îmbunătățind semnificativ eficiența acestora pentru diferite aplicații [344-346]. De exemplu, membranele pentru hemodializă bazate pe polisulfură și nanotuburi de carbon legate covalent de polimer au arătat performanțe ridicate pentru separare, dar costurile de producție, riscurile operaționale și de fabricație limitează aplicațiile lor extinse [347].

Diferite membrane compozite pe bază de acetat de celuloză au fost raportate cu diferite materiale de umplură, cum ar fi zeolitul pentru reținerea metalelor grele [348], nanofirele de silice pentru osmoză inversă [349], materiale cu proprietăți de fotoluminescență [350], separări de gaze [351], hidroxiapatită pentru îmbunătățirea proceselor de osteointegrare [352,353] sau nanoparticule de TiO_2 [354]. Au fost studiate membranele compozite de acetat de celuloză cu alcool polivinilic [355], poliuretan [356], poli (hidroxibutirat) [357], poliester [358], poliamidă [359] și polianilină [360]. Membranele transparente pentru radiațiile ultraviolete cu aplicare în fabricarea dispozitivelor fotovoltaice au fost obținute din acetat de celuloză și oxid de grafenă [361]. De asemenea, oxidul de grafenă a fost utilizat pentru a îmbunătăți retenția de albumină serică bovină a membranelor de acetat de celuloză [362]. S-a demonstrat că la o concentrație de 1% oxid de grafenă în membrana polimerică, gradul de retenție a crescut de la 78% la 99%. Acest lucru a fost explicat prin modificarea porilor membranei datorită unui efect de reticulare între polimer și umplură (interacțiuni chimice moi care stabilizează structura membranei). O atenție sporită a fost acordată membranelor compozite acetat de celuloză cu nanotuburi de

carbon, datorită proprietăților lor remarcabile care îmbunătățesc performanțele membranelor compozite (grad ridicat de retenție, proprietăți mecanice sau termice îmbunătățite). Retenția de NaCl crește de la 64% la 96%, îmbunătățirea fiind explicată prin modificarea porilor membranei și, de asemenea, prin adsorbția sărurilor la suprafața nanotuburilor de carbon în structura membranei [363].

Utilizarea nanotuburilor de carbon ca materiale de umplură în domeniul membranelor polimerice pentru purificarea apei este potrivită pentru retenția sărurilor, deoarece suprafața mare a nanotuburilor libere din porii membranei prezintă o capacitate mare de adsorbție. Electronii localizați la suprafața acestor specii interacționează cu cationul îmbunătățind separarea. Prezența nanotuburilor de carbon funcționalizate cu grupări carboxil și grupări sulfonice în membrana acetatului de celuloză s-a dovedit a îmbunătăți capacitatea de retenție a membranei [364]. Membranele testate pentru procesele de osmoză inversă au prezentat un flux mai scăzut, de 57%, cu soluții de alginat din cauza forțelor respingătoare ale alginatului față de membrana de acetat de celuloză inițială.

Recent, a fost descoperită o nouă clasă de nanofire cu structură interconectată 2D-1D (nanofire de silicagel/SiNWs) care au potențialul de a depăși dezavantajele induse de nanotuburile de carbon (CNT) și chiar de a înlocui CNT-urile în anumite aplicații particulare. SiNW-urile constau în general din particule cu dimensiuni de peste 1 μm lungime și aproximativ 20 nm în diametru. Întreaga structură a SiNW-urilor constă din arhitectura interconectată 2D-1D [365, 366]. Nanofirele de silice pot fi obținute pe straturi 2D de particule de argilă, rezultând particule hibride, cu o suprafață mare. Randamentul final al produsului SiNW a fost de peste 78%. Pe baza randamentului de reacție și a raportului tetraortosilicat/montmorillonit de sodiu, SiNW constau în mai mult de 75% segmente 1D (nanofire) și puțin mai puțin de 25% segmente 2D (straturi de argilă minerală). Sinteza unor astfel de nanofire poate fi efectuată chiar și la temperatura camerei, fără utilizarea unor agenți suplimentari. În ciuda sintezei bine stabilite și a mecanismului de reacție [366], până în prezent au fost disponibile doar aplicații limitate ale unor astfel de nanofire. A fost raportată capacitatea SiNW de a forma structuri supramoleculare mari, bazate pe săruri de aminoacizi. Aceste tipuri de umpluturi pe bază de nanofire au potențialul de a aduce mai multe avantaje în ceea ce privește performanțele de separare, costurile, proprietățile mecanice și biocompatibilitatea [367] pentru polimeri mai economici (cum ar fi pe bază de celuloză) cunoscuți pentru procesul de obținere de membrane și pentru alte aplicații [368].

Printre diferitele membrane utilizate în aplicații biomedicale, membranele pe bază de celuloză oferă o serie de avantaje, în special în ceea ce privește biodegradabilitatea și protecția

mediului [369-371]. Membranele pe bază de celuloză sau acetat de celuloză (CA) au fost utilizate în hemodializă și în obținerea de plasturi cu eliberare controlată de substanță activă [372]. În acest context, studiul actual oferă viabilitatea utilizării cu succes a SiNWs similare nanofirelor de silice pură (fără unități 2D), ca agenți de armare în materiale polimerice cu proprietăți mecanice scăzute, cum ar fi membranele de celuloză sau acetat de celuloză. Materialul polimeric nanocompozit ar aduce noi beneficii legate de costuri și versatilitate, deja cunoscute pentru obținerea de membrane polimerice. Prin urmare, studiul actual oferă o perspectivă asupra utilizării SiNWs în membranele CA pentru aplicații biomedicale. Au fost studiate diferite concentrații de SiNW în CA, iar membranele compozite au fost bine caracterizate în ceea ce privește proprietățile mecanice, stabilitatea termică, umectabilitatea, caracteristicile hidrodinamice și retenția albuminei serice bovine. În plus, studiile de citotoxicitate au fost, de asemenea, efectuate pe membranele nanocompozite pentru a evalua apariția efectului citotoxic în prezență de SiNW, ca primele dovezi privind biocompatibilitatea. Această problemă ulterioară are o dublă semnificație pentru viitoarele aplicații biomedicale [373,374].

Toate substanțele chimice au fost utilizate fără nici o purificare ulterioară. Montmorillonitul de sodiu a fost obținut din argilă de sud, Inc., tetraortosilicat, iar N,N'- dimetil formamida (DMF), dimetiltiazolul, bromura de 5-difeniltetrazoliu și 2-propanolul au fost achiziționate de la Sigma Aldrich. Etanolul și soluția de amoniac au fost obținute de la Chimopar, în timp ce albumina serică bovină (BSA) și acetatul de celuloză au fost obținute de la Merck.

În studiul actual, SiNWs au fost sintetizate folosind metoda sol-gel raportată în literatura de specialitate [375]. Pe scurt, a fost obținut un amestec tipic de reacție format din: o soluție de 400 ml apă cu o concentrație de 1% montmorillonit de sodiu dispersat, 38 g tetraortosilicat, 600 ml etanol și 80 ml soluție de amoniac 25%. Reacția a fost efectuată la 75°C, timp de 7 ore, la agitare magnetică de 900 rpm. După finalizarea reacției, produsul final a fost lăsat timp de câteva zile pentru uscare la temperatura camerei. Ulterior, pulberea finală a fost spălată de mai multe ori cu apă deionizată și separată prin centrifugare. Pulberea obținută de SiNW constă din nanofire de silice amorfe (1D), cu un diametru mediu de aproximativ 20 nm și o lungime de peste 1 μm și straturi de argilă minerală (2D) [376].

Pentru a obține membranele nanocompozite, o soluție de acetat de celuloză 12 % în DMF a fost preparată inițial prin dizolvare timp de 1 oră sub agitare intensă. Soluția de polimer a fost lăsată timp de 24 de ore la degazat pentru a preveni formarea golurilor în membrană în etapa ulterioară. SiNWs au fost ulterior dispersate în soluția de acetat de celuloză, într-o baie

ultrasonică, la diferite concentrații (1,25, 2,5 și 5%) la polimerul CA. Membranele nanocompozite de CA, cu o grosime de 300 μm , au fost apoi obținute prin turnarea soluției polimerice pe un substrat de sticlă, urmată de scufundarea acesteia într-o baie de coagulare cu apă deionizată. După turnare, membranele au fost spălate cu etanol și apă și păstrate în apă deionizată pentru a preveni creșterea microorganismelor la suprafață.

Morfologia membranelor compozite a fost observată prin microscopie electronică de baleiaj, imaginile SEM prezentând o scădere a dimensiunilor porilor în prezență de SiNW, în comparație cu membrana CA inițială.

Efectul s-a dovedit a fi și mai vizibil pe suprafața membranei poroase. Porii suprafeței active ai membranelor tratate de CA au fost abia vizibili, deoarece porii inițial mari interconectați ai membranelor umede se micșorează în timpul uscării (tratament necesar înainte de analizele SEM). Ca urmare, contracția membranei de CA, în urma uscării, determină prezența unor pori sferici. La adăugarea de SiNW, forma reală a porilor membranei a început să fie vizibilă în imaginile SEM. Pe suprafața poroasă, diametrul porilor s-a dovedit a fi de aproximativ 10 ori mai mic pentru membranele de SiNW, în comparație cu membrana de CA inițială. Imaginile SEM au sugerat, de asemenea, o anumită creștere a densității porilor cu odată cu prezența de SiNW, dar acest aspect va fi clarificat prin următoarea analiză efectuată, deoarece analiza SEM prezintă o limitare ridicată atunci când detaliile sunt extrapolate la întregul material macroscopic.

Distribuția dimensiunii porilor pe suprafața poroasă a membranelor variază de la 40 μm , pentru membrana acetatului de celuloză, la 30 μm , pentru membrana de CA cu o concentrație de 1,25% SiNW, la 15-20 μm , pentru membrana de CA cu o concentrație de 2,5% SiNW, respectiv la 5-10 μm , pentru membrana de CA cu o concentrație de 5% SiNW. Porii suprafeței active membranare prezintă un diametru de aproximativ 100 nm, pentru membrana acetatului de celuloză, fiind extrem de greu de detectat pentru membranele compozite (inset).

La sinteza membranelor polimerice prin inversie de fază, solventul din baia de coagulare extrage solventul din membrana polimerică. Distribuția dimensiunii porilor depinde de diverși factori, cum ar fi: echilibrul de extracție între solvent și non-solvent, soluția de polimer sau temperatura non-solventului. O miscibilitate ridicată între solventul polimeric și non-solvent va crește viteza non-solventului prin membrana polimerică, având drept consecință formarea unor pori de dimensiuni mai mici și formarea unui strat mai gros de membrană. În cazul metodei noastre de sinteză, solventul polimeric a fost reprezentat de DMF și non-solventul a fost reprezentat de apă. Prezența nanofirelor de silice (cu caracterul lor hidrofil) va

crește viteza apei la sinteza membranei prin membrana polimerică, fapt ce va conduce la formarea unor pori mai mici și la o subțiere a membranelor.

Acest lucru poate fi observat și prin măsurarea grosimii membranelor în secțiune transversală. Pentru membranele de CA, grosimea măsurată a fost cuprinsă între 71,7-74,2 μm , pentru membranele de CA cu o concentrație de 1,25% de SiNW a fost între 49,7-55,3 μm , pentru membranele de CA cu o concentrație de 2,5% de SiNW a fost între 41,3-41,7 μm , respectiv, de 38,5-39,3 μm pentru membranele de CA cu o concentrație de 5% de SiNW. Odată cu creșterea concentrației de nanofire de silice, grosimea membranei scade.

Studiile privind unghiul de contact al apei, determinate pe membranele uscate, au demonstrat o scădere a unghiului de contact. Aceste rezultate au fost în mare măsură în acord cu observațiile SEM, deoarece conservarea porilor este mai pronunțată în prezență de SiNW. Conservarea porilor în membrana uscată, a favorizat sorbția de apă de pe suprafața membranei. Creșterea densității porilor, confirmată de analizele SEM, a influențat proprietățile de suprafață ale membranei și s-a observat o scădere semnificativă a unghiului de contact pentru membranele compozite [377]. Membrana de CA inițială a prezentat un unghi de contact în jurul valorii de 65° , cu o diferență de aproape 10° între unghiul drept și cel stâng. În cazul membranelor cu SiNW, valorile unghiului de contact au scăzut datorită suprafețelor mai hidrofile (unghi de contact de 45° și 37° – pentru concentrații de 1,25; 2,5 și 5% de SiNW). În plus, dinamica de adsorbție a picăturilor depinde de concentrațiile de SiNWs. O picătură de apă de 6,5 μL a fost adsorbită în aproximativ 7,5 min. pentru membrana CA inițială, în timp ce pentru o concentrație de 5% de SiNW, mai puțin de 2 min. au fost necesare. Diferența dintre unghiul de contact stâng și cel drept poate fi explicată prin alunecarea picăturilor pe suprafața rugoasă a membranei indusă de porii mari. Efectul SiNW-urilor asupra micșorării dimensiunii și a distribuției porilor a fost confirmat de diferența redusă dintre unghiul de contact dreapta și stânga de până la 1° . Acest comportament a confirmat morfologia compactă observată în imaginile SEM pentru membranele nanocompozite. Proprietățile suprafeței sunt confirmate prin îmbunătățirea proprietăților de permeație a apei și indirect prin creșterea densității porilor.

MWCO este un parametru specific pentru membranele polimerice care indică greutatea moleculară minimă a solutelor separate la un grad de respingere de 90% [378]. Pentru membranele de ultrafiltrare, valorile MWCO pot fi într-o gamă largă, între 10000 și 300000 Da [379]. Pentru membranele sintetizate, MWCO determinat a fost stabilit la 50 kDa pentru membrana de CA inițială, 32 kDa pentru membranele de CA cu o concentrație de 1,25% de SiNW, 31 kDa pentru membranele de CA cu o concentrație de 2,5% de SiNW, respectiv 29 kDa pentru membranele de CA cu o concentrație de 5% de SiNW. Aceste valori sunt în mare

măsură în acord cu rezultatele obținute la retenția de BSA și sunt, de asemenea, corelate cu observațiile din analiza SEM și fluxurile de apă.

Fluxurile de apă au fost determinate la temperaturi diferite, pentru membranele compozite cu cea mai mare concentrație de SiNW (5% la conținutul de CA). Prin creșterea temperaturii soluției de alimentare, fluxul prin porii membranei ar trebui să crească datorită expansiunii porilor. Această regulă se aplică tuturor membranelor acetatului de celuloză (flux crescut de apă de la 9800 L/m²h la 20 °C la 12000 L/m²h la 60 °C). Când membranele nanocompozite au fost analizate, expansiunea porilor a fost redusă considerabil (de la 9100 L / m²h la 20 °C la numai 9300 L/m²h la 60 °C). Acest comportament a indicat o creștere semnificativă a stabilității porilor, atribuită prezenței de SiNW. Stabilitatea mai mare la schimbările de temperatură ale apei, față de membranele de CA inițiale, poate fi explicată prin interacțiunea non-covalentă, dar pe o suprafață mare, între SiNW și CA.

Morfologia poroasă a SiNW prezintă o interfață mare, bogată în grupări funcționale hidroxil, care sunt capabile să interacționeze cu lanțul molecular polar de CA. Interacțiunea a fost confirmată și de analizele ulterioare. Pentru utilizarea în aplicații biomedicale, nu este necesară stabilitatea la temperaturi mai mari de 40°C, dar în procesele membranelor, cum ar fi hemodializa, pentru filtrarea sângelui, este necesară o stabilitate ridicată a structurii membranei. Datorită recirculării continue a fluidelor biologice timp de peste 4 ore, este important ca structura membranei să fie stabilă, pentru a menține toți parametrii procesului de separare constanți.

Studiile de retenție BSA au fost, de asemenea, efectuate pe membranele sintetizate. Retențiile de BSA au fost efectuate utilizând o soluție sintetică proteică de 10⁻⁵ M în 500 mL apă deionizată, determinarea retenției fiind efectuată prin analize UV-VIS [380]. După recircularea continuă timp de 120 min, retenția pentru membrana de acetat de celuloză a fost de 62%. În cazul membranelor compozite cu o concentrație de 5% de SiNW, s-a constatat că retenția de BSA a crescut până la 94%. Diferența mare dintre retenția BSA pentru membranele de CA inițiale și membranele cu conținut de SiNW indică, de asemenea, o interacțiune dintre nanofire și proteine, deoarece o astfel de diferență nu poate fi explicată numai prin scăderea porozității membranei. Datele experimentale obținute sunt în mare măsură în acord cu cele raportate anterior, indicând capacitatea nanofirelor de silice de a interacționa cu proteinele și metaloproteinele [381]. Această proprietate a nanofirelor de silice face ca aceste membrane sintetizate să fie utilizate în diferite tipuri de separări biologice pentru: proteine, aminoacizi și peptide sau fluide biologice sau în diferite tipuri de procese de purificare, cum ar fi hemodializa.

Studiul proprietăților termice a evidențiat mai multe aspecte interesante despre interacțiunea fizică dintre materiale de umplutură (SiNW) și matricea polimerică (CA). Pierderile de apă asociate nu au fost influențate prea mult de conținutul de SiNW și acest aspect este în acord cu discuțiile anterioare privind adsorbția apei, în principal, în porii membranei. Degradarea termo-oxidativă (în aer) a prezentat două etape, ambele în funcție de conținutul de SiNW. A doua etapă de degradare termo-oxidativă pare să dezvăluie un aranjament mai compact al matricei acetatului de celuloză în vecinătatea umpluturii care formează o interfază. Reziduul total la 700°C crește direct proporțional cu conținutul de SiNW. Măsurătorile generale TGA au indicat o stabilizare clară a membranelor de CA datorită prezenței structurilor de SiNW. Acest lucru a fost destul de previzibil, deoarece ambele unități de montmorillonit conținute de SiNW au fost descrise în literatura de specialitate ca fiind benefice pentru stabilizarea membranelor de acetat de celuloză în degradarea termo-oxidativă. Mecanismul se bazează pe efectul de împiedicare sterică indus de straturile de argilă pentru produsii de degradare volatili, în procesul de difuzie din membranele de CA.

Interacțiunea fizică dintre umplutura de SiNW și membrana de CA observată în analizele TGA a fost confirmată în continuare de spectrele FT-IR. Spectrele FT-IR au prezentat scăderea intensității peak-urilor pentru grupările hidroxil din membrana de CA inițială, odată cu creșterea conținutului de SiNW. Banda de la 3450 cm⁻¹ a scăzut în intensitate și poziția sa a fost deplasată cu 30 cm⁻¹ când s-a utilizat o concentrație de 1,25% de SiNW și apoi a rămas neschimbată, indiferent de conținutul de SiNW. Modificarea benzii indică în mod clar o interacțiune cu apa "mobilă" și adsorbită, fără a afecta în mod semnificativ apa "legată", din membranele de CA cu SiNW. Vibrațiile de la 1638 cm⁻¹ scad în intensitate, odată cu creșterea concentrației de SiNW, dar frecvența rămâne neschimbată.

Dispresia de SiNW în membranele de CA au condus la o creștere a rigidității și a proprietăților de rezistență, în comparație cu membranele acetat de celuloză inițiale.

Pentru membranele nanocompozite cu o concentrație de 1,25% de SiNW, deviația standard a fost mai mare decât în cazul membranelor nanocompozite cu o concentrație de 2,5% de SiNW. Acest comportament poate fi explicat printr-o distribuție mai puțin uniformă a conținutului scăzut de umplutură de SiNW (1,25%) în matricea membranei de acetat de celuloză. Pentru o concentrație mai mare de SiNW (5%), deviația standard crește și mai mult (10%), ceea ce indică aglomerarea particulelor umplutură de SiNW în matricea membranei de acetat de celuloză. Dispersia optimă de SiNW în cazul membranei cu o concentrație de 2,5% nanofire de silice a fost confirmată și de rezultatele TGA, unde s-a atins cea mai mare stabilitate termică. Chiar și la concentrații mai mici de SiNW (1,25%), creșterea modulului lui Young a

fost substanțială, urmată de o creștere moderată, direct proporțională cu creșterea ulterioară a concentrației de SiNW. Rezistența la tracțiune scade direct proporțional cu scăderea concentrației de SiNW, ceea ce indică un efect clar de armare și o interacțiune între materialul de umplere (SiNW) și membrana de acetat de celuloză (CA).

Membrana cu cel mai mare conținut de nanofire de silice a separat 75% Gd(III), față de 58% pentru membrana de CA inițială (din soluția de alimentare de 1g/L), acest fapt datorându-se mai mult efectului de reticulare al membranei și mai puțin interacției care poate apărea între umplutura de nanofire de silice și Gd(III).

Utilizarea de SiNW ca umplutură aduce mai multe avantaje în ceea ce privește formarea porilor și stabilitatea acestora, datorită interacțiunilor de interfață cu matricea polimerică, ce afectează în mod semnificativ formarea porilor.

Sinteza acestui tip de membrane se bazează pe acetat de celuloză (CA) ca matrice și SiNWs ca umpluturi.

Perspectivile de viitor pentru această teză de doctorat se bazează pe evaluarea posibilității dezvoltării rezultatelor obținute până în prezent pentru implementarea la scară industrială, cu scopul eficientizării sistemului de purificare moderator din punct de vedere: economic, al manipulării și al condițiilor exigente de reținere a rășinii în coloanele schimbătoare de ioni (etanșeitarea coloanelor), al minimizării cantității de deșuri rezultate în urma procesului de înlocuire a rășinii, al scăderii consumului de apă grea utilizată la deuterarea unei rășini proaspăt introduse în coloană, al eliminării procesului de dedeuterare după epuizarea rășinii și minimizării pericolelor radiologice asociate, al minimizării instalației de purificare apă grea moderator.