



Ministerul Educației

Universitatea Politehnică din București

Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii

Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii

REZUMAT

Teză de Doctorat

Membrane compozite selective cu aplicații biologice

Doctorand:

Ing. ch. Cristina BĂRDACĂ (URDUCEA)

Conducător științific:

Prof.dr.ing. Gheorghe NECHIFOR

București 2022



Ministerul Educației

Universitatea Politehnică din București

Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii

Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii

Teza de Doctorat

Decizie Senat Nr. 850 din 09.06.2022

Membrane compozite selective cu aplicații biologice

Doctorand: Ing. ch. Cristina BĂRDACĂ (URDUCEA)

COMISIA DE DOCTORAT

| | | | |
|------------------------|--|-------|---|
| Președinte | Prof. Dr. Ing. Gabriel Lucian RADU | de la | Universitatea Politehnică din București |
| Conducător de doctorat | Prof. Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR | de la | Universitatea Politehnică din București |
| Referent | Prof. Dr. Ing. Ioan MĂMĂLIGĂ | de la | Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași |
| Referent | Prof. Hab. Dr. Simona Gabriela BUNGĂU | de la | Universitatea din Oradea |
| Referent | Prof. Hab. Dr. Ing. Ștefan Ioan VOICU | de la | Universitatea Politehnică din București |

București-2022

CUPRINS

| | |
|---|-----|
| MULȚUMIRI | 3 |
| INTRODUCERE | 8 |
| PARTEA A - SINTEZA DATELOR DE LITERATURĂ | 12 |
| Capitolul I - MEMBRANELE ȘI PROCESELE DE SEPARARE | 12 |
| 1.1.-Introducere | 12 |
| 1.2. Procese de membrană | 14 |
| 1.2.1. Osmoza | 18 |
| 1.2.2. Microfiltrarea | 19 |
| 1.2.3. Dializa | 20 |
| 1.2.4. Electrodializa | 21 |
| 1.2.5. Distilarea prin membrană | 23 |
| 1.2.6. Ultrafiltrarea | 27 |
| 1.3. Tipuri de membrane pe bază de polimeri | 31 |
| 1.4. Obținerea membranelor asimetrice clasice | 37 |
| 1.5. Sumarul metodelor de caracterizare a membranelor | 51 |
| 1.5.1. Caracterizarea membranelor poroase | 52 |
| 1.6. Aplicații | 76 |
| OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT | 85 |
| PARTEA B. PARTEA EXPERIMENTALĂ | 85 |
| Capitolul II. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MEMBRANELOR NANOSTRUCTURATE SELECTIVE APLICATE ÎN PROCESE DE SEPARARE A COMPUȘILOR BIOLOGICI | 87 |
| 2.1. Teste preliminare de obținere a membranelor nanocompozite polisulfonă-fibre de cuarț decorate cu TiO ₂ | 87 |
| 2.1.1. Introducere | 87 |
| 2.1.2. Parte experimentală | 89 |
| 2.1.3. Rezultate și discuții | 93 |
| 2.1.4. Concluzii | 101 |
| 2.2. Membrane nanostructurate din polisulfonă | 102 |
| 2.2.1. Introducere | 102 |
| 2.2.2. Prepararea și caracterizarea membranelor compozite | 102 |

| | |
|--|-----|
| 2.2.2.1. <i>Prepararea soluției de polimer și obținerea membranei</i> | 110 |
| 2.2.2.2. <i>Caracterizarea membranelor poroase obținute</i> | 112 |
| 2.2.3. Rezultate | 116 |
| 2.2.3.1. <i>Evoluția parametrilor electrochimici</i> | 116 |
| 2.2.3.2. <i>Microscopia electronică de baleaj</i> | 116 |
| 2.2.3.3. <i>Analiza termică</i> | 118 |
| 2.2.3.4. <i>Determinarea fluxurilor de apă și retenția de albumină serică bovină (BSA)</i> | 119 |
| 2.2.4. Discuții | 119 |
| 2.2.5. Concluzii | 130 |
| 2.3. Membrane nanocompozite de acetat de celuloză pentru separarea proteinelor | 131 |
| 2.3.1. Introducere | 131 |
| 2.3.2. Parte experimentală | 132 |
| 2.3.2.1. <i>Materiale</i> | 132 |
| 2.3.2.2. <i>Proceduri</i> | 133 |
| 2.3.2.3. <i>Echipamente</i> | 135 |
| 2.3.3. Rezultate și discuții | 135 |
| 2.3.4. Concluzii | 136 |
| 2.4. Rezultate și discuții | 136 |
| 2.5. Concluzii | 142 |
| PARTEA C. Concluzii generale și perspectivele cercetării | 143 |
| C1. Concluzii generale | 143 |
| C2. Elemente de originalitate ale tezei de doctorat | 145 |
| C3. Perspectivele cercetării | 146 |
| ANEXE | 147 |
| Lucări științifice Cristina BĂRDACĂ (URDUCEA) | 147 |
| BIBLIOGRAFIE GENERALĂ | 148 |
| Articolele reprezentative | 165 |

INTRODUCERE

Constituirea tezei de doctorat “**Membrane compozite selective cu aplicații biologice**” reprezintă întru totul, o activitate de cercetare fundamentală, reunită cu activitatea de cercetare aplicativă. Cercetarea aplicativă se referă la separarea compușilor biologici prin membrane nanostructurate selective, obținute în regim propriu ce a urmărit caracterizarea și deopotrivă aplicații ale membranelor nanostructurate.

Obiectivul principal a constat în studierea preparării și aplicabilității membranelor nanostructurate privind separarea unor compuși biologici (proteine).

Teza de doctorat „**Membrane compozite selective cu aplicații biologice**” prezintă rezultate originale ale tuturor cercetărilor experimentale efectuate în vederea testării membranelor obținute, privind utilizarea lor în procedeele de separare pentru compușii biologici, de tipul proteinelor, dar și pentru obținerea de noi materiale membranare destinate scopului propus. Pentru realizarea acestui obiectiv au fost parcurse următoarele etape de cercetare și anume: *Studiul obținerii membranelor prin inversie de fază*: membrane pe bază de polisulfonă; membrane pe bază de acetat de celuloză și deopotrivă *Caracterizarea prin cele mai noi tehnici fizico-chimice*: prin microscopie electronică de baleaj; spectrometrie în infraroșu și UV-Vis; tehnici electrochimice; analiza elementală (EDAX) și termică (ATD; DSC); premeația solvenților; rejecția proteinelor standard și *Studiul separării proteinelor prin membranele nanostructurate preparate*.

Teza abordează un subiect de interes a cărei importanță este cerută de practică.

Teza se încadrează în preocupările de cercetare științifică din țară și din străinătate și este de actualitate cu o importanță teoretică și practică justificată prin obținerea unor membrane pe bază de *polisulfonă*; membrane pe bază de *acetat de celuloză* și deopotrivă caracterizarea lor prin cele mai noi tehnici fizico-chimice, tehnici electrochimice; analiza elementală (EDAX) și termică (ATD; DSC); premeația solvenților; rejecția proteinelor standard. Lucrarea prezintă rezultatele originale ale cercetărilor experimentale efectuate în scopul obținerii de noi membrane.

Justificarea temei este abordarea subiectului, în contextul orientărilor actuale în domeniu, de îmbunătățire a performanțelor procedeeleor membranare aplicabile în domeniile industriale și comerciale.

Teza de doctorat este structurată în două părți: cea teoretică și cea experimentală.

Capitolul I intitulat „MEMBRANELE ȘI PROCESELE DE SEPARARE” a evidențiat progresele aduse de utilizarea membranelor compozite și nanocompozite în separarea de compuși biologici.

Membranele au devenit elemente esențiale ale tehnologiilor de depoluare, de separare recuperativă și concentrare a speciilor chimice din soluții diluate.

Printre cele mai avansate tipuri de membrane cele nanostructurate și pe bază de nanoparticule sau nanospecii chimice reactive sunt cele mai des studiate în etapa actuală.

Aplicațiile membranelor nanocompozite și nanostructurate s-au diversificat astfel încât acoperă industria extractivă, industria alimentară și agricultura, industria chimică și petrochimică, dar și biotehnologiile, biomedicina și protecția mediului înconjurător.

Separarea produșilor biologici și în particular a proteinelor este în acest context un domeniu de mare interes și actualitate.

Capitolul II „OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MEMBRANELOR NANOSTRUCTURATE SELECTIVE APLICATE ÎN PROCESELE DE SEPARARE A COMPUȘILOR BIOLOGICI” se referă la obținerea membranelor prin metoda inversiei de fază, tehnica imersie precipitare care rămâne în continuare una dintre cele mai accesibile pentru obținerea membranelor anizotropice asimetrice.

Deși tehnica imersiei precipitării este simplă, constă în formarea unui film de soluție polimerică, extinderea acestuia pe un suport și imersarea în baia de coagulare, are parametrii operaționali multipli: concentrația soluției polimerului, natura solventului, natura nesolventului și tipul de tratament post formare.

În acest cadru, timpul care se scurge între formarea peliculei de soluție polimerică și contactul acesteia cu baia de coagulare, deși de multe ori este precizat, nu a fost elaborată o metodă de urmărire a influenței asupra formării membranei asimetrice.

În această lucrare se prezintă o tehnică electrochimică de urmărire a evoluției filmului de soluție polimerică și prin alegerea timpilor de contact s-a putut stabili influența asupra membranei formate prin coagularea ulterioară.

Pentru evidențierea acestui proces s-au ales din diagrama parametrilor electrochimici patru timpi reprezentativi pentru alura curbelor din diagramă obținându-se patru membrane: MPSf1; MPSf2; MPSf3 și MPSf4.

Prin tehnici complementare de analiză a membranelor: microscopie electronică cu baleaj, analiza termică, permeația apei, retenția albuminei serice de bovină, dar și porozitate și grosime s-a stabilit că performanțele de proces ale membranelor cresc în ordinea:

$$\text{MPSf1} > \text{MPSf2} > \text{MPSf3} < \text{MPSf4}$$

Această concluzie arată că prin determinarea curbelor de variație a parametrilor electrochimici ai filmului de soluție polimerică se poate impune un timp optim de staționare a

acestui în contact cu mediul astfel încât să obținem performanțele dorite. Totodată se poate stabili timpul maxim de contact cu mediul astfel încât să nu se obțină membrane cu caracteristici inferioare.

Membranele pe bază de biopolimeri și polimeri artificiali au fost reconsiderate în studiile actuale din domeniu, datorită biodegradabilității superioare și a modalității simple de preparare într-o gamă variată de morfologii și design-uri.

În lucrare se prezintă rezultatele utilizării ca materie primă a acetatului de celuloză din filmele cinematografice uzate, valorificând astfel atât polimerul cât și argintul de pe suprafața peliculelor.

Prin inversie de fază, dintr-o soluție de acetat de celuloză 10%, s-au obținut membrane de ultrafiltrare. Membranele din acetat de celuloză recuperat s-au comparat cu membrane obținute, în aceleași condiții ca și cele din acetat de celuloză standard.

Membranele au fost caracterizate morfo-structural (FTIR, SEM) și în procesul de ultrafiltrare a proteinelor (BSA). Fluxurile de permeat au fost mai mari la membranele din acetat de celuloză standard (cu cca 10%), dar retențiile au fost superioare la membranele din acetatul provenit din peliculele cinematografice (cu 10%).

Prezența nanoparticulelor de argint în materialul membranelor recuperat poate furniza o rezistență la biofouling și biodegradare.

În partea C „CONCLUZII GENERALE cu ELEMENTE DE ORIGINALITATE ALE TEZEI DE DOCTORAT și PERSPECTIVELE CERCETĂRII”, în cadrul tezei „**Membrane compozite selective cu aplicații biologice**” s-au obținut trei tipuri de membrane noi:

- Membrane nanostructurate din nanofibre de cuarț decorate cu dioxid de titan-polisulfonă obținute prin inversie de fază;
- Membrane nanostructurate din polisulfonă obținute prin inversie de fază controlată prin tehnici electrochimice;
- Membrane compozite derivat celulozic recuperat din filme cinematografice pe suport microporos de polipropilenă.

Două noi procese de separare implicând membrane compozite au fost dezvoltate:

- Separarea prin membrane compozite derivat celulozic-suport microporos condusă de gradientul de pH.
- Separarea proteinelor (BSA) prin nanostructurate și nanocompozite pe bază de polisulfonă;

Cercetările întreprinse în cadrul stagiului de cercetare doctorală „**Membrane compozite selective cu aplicații biologice**” permit dezvoltarea de noi aplicații ale proceselor de separare prin membrane compozite în câmp magnetic și cu gradient de pH.

Capitolul II

OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MEMBRANELOR NANO- STRUCTURATE SELECTIVE APLICATE ÎN PROCESELE DE SEPARARE A COMPUȘILOR BIOLOGICI

2.2. Membrane nanostructurate din polisulfonă

2.2.1. Introducere

Prepararea membranelor din soluții polimerice prin metoda inversării de fază, tehnica imersie-precipitare a dovedit încă de la începutul obținerii membranelor tehnologice cea mai versatilă și simplă posibilitate de a crea nanostructuri de membrane polimerice. În mod clasic, tehnica inversării de fază implică patru etape esențiale: Prepararea unei soluții de polimer în solventul dorit, formarea peliculei de soluție de polimer pe un suport plat, imersarea filmului într-o baie de coagulare care conține solvenți polimerici și condiționarea membranei. Toate etapele de inversare a fazelor sunt importante pentru nanostructura membranei pregătite și au fost studiate în detaliu de mai bine de șase decenii. În această lucrare am explorat, printr-o tehnică electrochimică, influența timpului de contact cu mediul filmului polimeric până la introducerea în baia de coagulare. Sistemul ales pentru prepararea membranei este polisulfonă-dimetilformamidă-soluție apoasă de etanol (PSf-DMF-EW). Membranele nanostructurate obținute au fost caracterizate morfologic și structural prin microscopie electronică cu scanare (SEM) și analiză termică (TA), și din punct de vedere al performanței procesului prin permeație în apă și retenție de albumină serică bovină (BSA). Caracteristicile membranei au fost corelate cu timpul de expunere a filmului polimeric la mediu până la contactul cu baia de coagulare, urmând diagrama parametrilor electrochimici furnizați de tehnica electrochimică.

2.2.2. Prepararea și caracterizarea membranelor compozite

Primele rezultate remarcabile ale membranelor: rinichiul artificial [244] și desalinizarea apei de mare [245] s-au bazat pe membrane obținute din derivați celulozici [246].

Dar, deși membranele de acetat de celuloză au reprezentat punctul de cotitură în dezvoltarea tehnologică a membranelor și proceselor de membrană, totuși acest tip de membrane a fost, începând cu anii 1980, aproape complet abandonat [247-249].

Astfel s-a trecut la extinderea claselor de polimeri utilizați, către polimeri sintetici, în special poliaramatici (polisulfone, polifenilen oxizi, polietercetone, poliamide, polifenilenoxizi), care furnizau o rezistență fizico-chimică mărită și performanțe de proces superioare pentru membranele preparate [250-254].

Rezistența fizico-chimică din procesul membranal s-a dovedit până la urmă un dezavantaj major al membranelor pe bază de polimeri sintetici care nefiind biodegradabili au ridicat probleme imense asupra mediului înconjurător, inclusiv întregului proces de reciclare [255, 256].

Se justifică astfel, de ce în ultima decadă membranele și procesele de membrană implicând membrane pe bază de biopolimeri sau polimeri biodegradabili au luat o amploare deosebită [257-260].

Reconsiderarea biopolimerilor și polimerilor biodegradabili ca material membranar a fost sprijinită de apariția diverselor nanomateriale care au crescut atât caracteristicile fizico-chimice (rezistență la pH divers, temperatură, coroziune sau murdărire), cât și performanțele de proces (selectivitate și flux) [261-263].

Pe de altă parte, biopolimerii și polimerii artificiali sunt accesibili, biodegradabili și pot fi procesați după metode și tehnici consacrate pentru prepararea tuturor tipurilor de membrane:

- simetrice, asimetrice, compozite (după structură) [264],
- plane, tubulare, fibre lumen (după forma geometrică) [265],
- selective, sensitive, hibride, inteligente (după destinație) [266].

În această lucrare se abordează obținerea membranelor asimetrice din acetat de celuloză, recuperat din filmele cinematografice uzate, prin metoda inversei de fază, tehnica imersie precipitare, destinate separării proteinelor din soluții sintetice.

Membranele polimerice constituie cea mai largă categorie de material filtrant nanostructurat studiat, comercializat și aplicat la nivel de laborator dar și industrial [244-246].

La momentul actual, între membranele polimerice, cele din polisulfonă constituie o excelentă variantă de membrană filtrantă (micro-, ultra-, nano- și hiper-filtrare), dar și o performantă matrice suport pentru membrane lichide și compuși macromoleculari sau enzime [247, 248].

Polisulfona (PSf) este caracterizată de prezența unei grupări sulfonice, fiind parte a unității sale repetitive. În cele mai multe cazuri se studiază polisulfona provenind din bisfenol A și *p, p'* diclorodifenil sulfona:

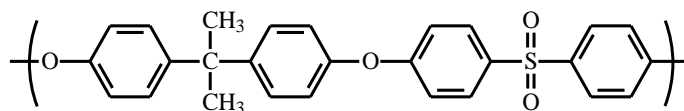


Fig. 1.18. SCHEMA I: Formula chimică a polisulfonei tip UDEL.

Alegerea polisulfonei în prepararea membranelor compozite a reieșit din frecvența cu care acest polimer este menționat în literatura de specialitate [250]. Polimerul prezintă proprietăți care îl fac extrem de interesant în a fi utilizat ca material membranar [251]:

- prezintă o solubilitate bună în solvenții utilizați în mod obișnuit în vederea obținerii membranelor (solvenți aprotici dipolari ca dimetil-acetamida, N-metil-pirolidona, dimetil-sulfoxidul, dimetil-formamida);
- rezistența ridicată la acizi și baze deasemenea și la alți agenți chimici într-un domeniu larg de pH, la oxidare și la diferite solicitări mecanice și termice;
- există modalitatea de a fi modificat chimic, datorită prezenței nucleelor aromatice reactive;
- temperatura tranziției fazei sticloase destul de ridicată ($T_g = 190^\circ\text{C}$);
- absența cristalinității.

Soluțiile din polisulfonă 8-20% (utilizate uzual la obținerea membranelor) prezintă o consistență favorabilă formării filmelor, acestea fiind aderente la diverse suprafețe (sticlă, oțel inox, cupru, aluminiu, PVC, teflon) [9].

Membranele de tip asimetric au fost descoperite de Loeb și Sourirajan și pot fi anizotrope difuze sau anizotrope microporoase [252, 253].

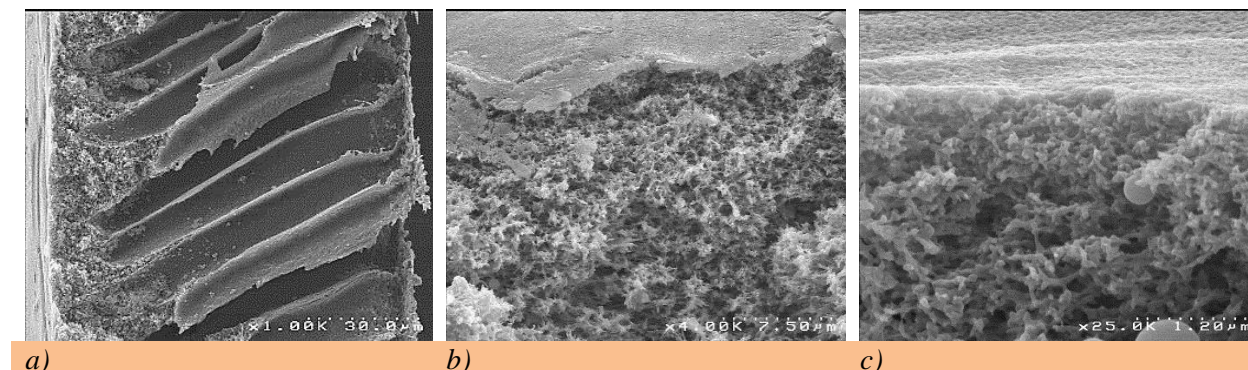


Fig. 1.9. Reprezentarea schematică a nanostructurii unei membrane din polisulfonă *a*-secțiune, *b*-detaliul secțiunii (strat activ); *c*- detaliul secțiunii.

Proprietățile materialelor membranare polimerice obținute prin inversie de fază sunt influențate de compoziție pentru că interacțiile polimer-solvent sau polimer-solvit afectează conformația lanțurilor polimerice și de temperatură [254].

Inversia de fază este metoda cea mai cunoscută și totodată una dintre cele mai aplicate privind obținerea de membranelor la nivel industrial. Ca și concept, inversia de fază, a fost introdus în literatura de specialitate de Kesting [255] și se referă la transformarea unei soluții polimerice omogene, într-un sistem ce cuprinde două faze: o fază bogată în polimer, care formează partea continuă a membranei poroase și cealaltă fază săracă în polimer, fiind cea care umple porii din structura acesteia.

Procesul cuprinde trei etape principale [255, 256]:

dizolvarea polimerului în solventul adecvat sau un amestec de solvenți;

peliculizarea soluției polimerice pe o suprafață plană sau tubulară de sticlă, metal, teflon, material textil;

precipitarea polimerului prin tratarea cu un nesolvent (inversia de fază propriu-zisă).

Prin inversarea fazei, funcție de tipul polimerului, grosimea peliculei, concentrația soluției polimerice, modalitatea și condițiile pentru precipitare, se obțin membrane pentru majoritatea aplicațiilor cunoscute: microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF), osmoză inversă (IO), nanofiltrare (NF), ce au structură simetrică sau asimetrică, fie în formă plană sau formă tubulară [258, 259].

Etapa care definește structura membranei este etapa de precipitare prin imersie. După formarea peiculei de soluție polimerică aceasta se imersează într-o soluție de coagulare (precipitare) unde componentul principal este nesolventul iar soluția de coagulare trebuie aleasă astfel încât să permită dizolvarea solventului specific

funcție de polimerul utilizat; precipitarea polimerului este rezultatul pierderii solventului și penetrării filmului de polimer de către nesolvent; [260].

Tehnica a fost descrisă și pusă în practică pentru prima oară de Loeb și Sourirajan având un succes recunoscut privind prepararea membranelor de (OI) osmoză inversă [261, 262].

Prin această tehnică-inversia de fază, imersie-precipitare, se obțin membrane din cei mai diverși polimeri: nylon 6,6, polisulfonă, [263] derivați de celuloză, polifenilenoxid [264], polioxadiazoli, poliimide, policarbonat, poliamide [265], etc.

Procesul de inversie de fază este caracterizat de următoarele particularități:

Sistemul ternar . Procesul implică cel puțin o fază polimerică, un solvent și un nesolvent. Solventul și nesolventul trebuie să fie miscibile (fig. 1.20).

Transferul de masă . Soluția polimerică este supusă unui proces de transfer de masă, în sensul îmbogățirii în nesolvent a filmului polimeric. Transferul de masă începe de la interfața dintre filmul polimeric și mediul de coagulare (vapori sau lichid). Schimbările de compoziție din filmul polimeric sunt guvernate de fenomenul de difuzie.

Precipitarea. Ca rezultat al creșterii concentrației de nesolvent, soluția polimerică devine termodinamic instabilă aparând o separare a fazelor. Un aspect important al inversiei de fază este reprezentat de apariția unui fenomen de separare în sistemul polimeric ternar. Acest fenomen nu include numai un echilibru dar și o cinetică a separării fazelor, ca formare a membranelor într-un proces dinamic [264-266].

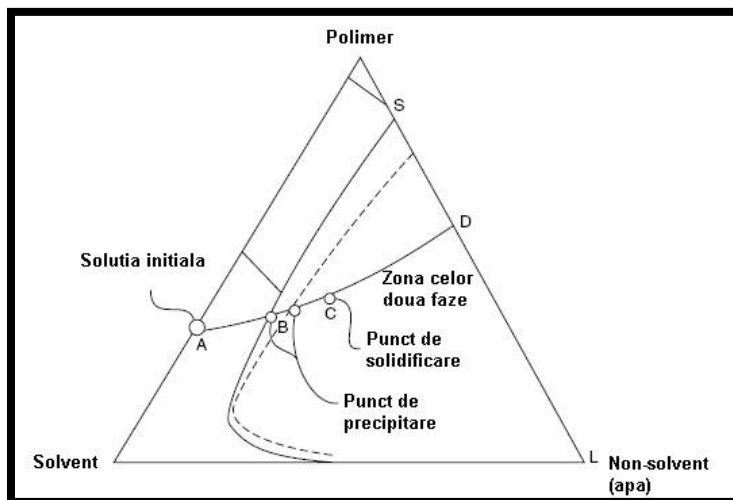


Fig. 1.20. Diagrama sistemului ternar polimer-solvent-nonsolvent.

Inversia de fază are loc atunci când concentrația de nonsolvent în sistemul de polimer/solvent/nonsolvent a crescut la un asemenea nivel încât soluția nu este stabilă termodinamic, și deci, segregarea soluției va avea loc [267].

Determinarea structurii membranelor se face în funcție de:

Viteza de difuziune a solventului în afara polimerului și nonsolventului în interiorul polimerului.

Alegerea unui sistem polimer-solvent-nonsolvent.

După imersare, suferă o epuizare rapidă a solventului din film iar penetrarea va fi relativ mică a nonsolventului. Concentrația polimerului de la interfața film-baie crește iar atunci are loc gelifierea. Stratul de gel subțire și dens format în acest mod este un strat de protecție care va acționa ca o rezistență la difuzia exterioară a solventului. Scindarea va duce la scăderea concentrației polimerului și la creșterea concentrației nonsolventului. În acest moment tipul de scindare va fi separarea de fază lichid-lichid [266].

Cele două tranziții sunt evidențiate în diagrama sistemului ternar (Fig.1.20).

Mai mulți cercetători au realizat studii aprofundate asupra procesului de formare a membranelor de ultrafiltrare, metoda inversiei de fază prin imersie precipitare [263-270].

Soluția concentrată de polimer este în primul rând răspândită sub forma unui strat, film pe un suport și apoi imersată într-o baie de nonsolvent după care are loc difuzia nonsolventului, iar solventul induce separarea fazei formând structura poroasă a membranei.

Mărimea și distribuția porilor membranei sunt determinate de termodinamica [268] și cinetica [237] procesului inversiei de fază, fiind strâns legate de proprietățile, compoziția soluției de polimer și a nonsolventului [242], și condițiile de funcționare [241].

Înțelegerea profundă a procesului inversiei de fază este valoroasă pentru a ajusta în mod eficient și controla structura membranei, fluxul, selectivitatea și procesul de colmatare [235-237].

În trecut au fost elaborate o serie de studii cu privire la cinetica și termodinamica inversiei de fază [142, 143]. Tompa a determinat mai întâi termodinamica diagramei de fază a sistemului polimer-solvent-nonsolvent bazat pe teoria Flory-Huggins [150]. Mai mult, Altena și Smolders au investigat sistemul ternar binodal luând în considerare dependența concentrației de parametri de interacțiune [151]. Pentru a studia cinetica inversiei de fază, Cohen și alții au propus pentru prima dată un model de transfer de masă cu o serie de ipoteze [152] și ulterior Reuvers și alții au luat în considerare difuzia de la interfața și coeficienții de frecare pentru componente [153, 154]. Aceste modele au luat în considerare o ipoteză comună a condițiilor la limita de echilibru de la interfața dintre soluția de polimer și baia de coagulare dar au fost în imposibilitatea de a studia descompunerea spinodală a inversiei de fază. Prin urmare, Kim și alții au introdus formal un transfer de masă pentru a studia descompunerea spinodală [155]. Akthakul și alții au aplicat mai multe modele fază și multi-component Lattice -Boltzmann (LB) pentru a simula procesul de precipitare [156] și au evidențiat asimetria structurii membranei cu stratul superior mai gros și cel compact interior mai subțire. Ei au constatat, de asemenea că, odată cu creșterea interacțiunii între polimer și non-solvent, morfologia membranei s-a modificat trecând de la neporoasă la poroasă.

Cercetările unui grup de cercetatori chinezi [157] s-au concentrat asupra simulării computerizate a procesului inversiei de fază a soluției de polimer de la interfața către interior prin descompunere spinodală, utilizând metoda Monte Carlo. Acestia au studiat efectul concentrației soluției de polimer și a temperaturii asupra difuziei solventului și nonsolventului, precum și mecanismul de formare a structurii asimetrice a membranei poroase.

Putem conchide următoarele: clasic tehnica inversiei de fază presupune patru etape importante: prepararea soluției unui polimer în solventul dorit, formarea peliculei de soluție polimerică pe un suport plan, imersarea peliculei într-o baie de coagulare conținând nesolvenți ai polimerului, condiționarea membranei.

Toate etapele inversiei de fază sunt importante pentru nanostructura membranei preparate și au fost studiate detaliat mai bine de șase decade.

În această lucrare se studiază, printr-o tehnică electrochimică, influența timpului de contact cu mediul ambiant al peliculei de polimer până la introducerea în baia de coagulare. Sistemul ales pentru prepararea membranelor este polisulfona-dimetilformamida-soluție apoasă de etanol (PSf-DMF-EW).

2.2.2.1. Prepararea soluției de polimer și obținerea membranei

Cantitatea determinată de polimer de bază (PSF-BASF), preparată la o concentrație dorită, de 12 %, a fost introdusă treptat, sub agitare (agitator magnetic), într-un vas prevăzut cu un capac în care se află solventul. S-a realizat agitarea până la dizolvarea totală a polimerului.

Obținerea soluției polimerice dorite s-a realizat în cel mult 4 ore.

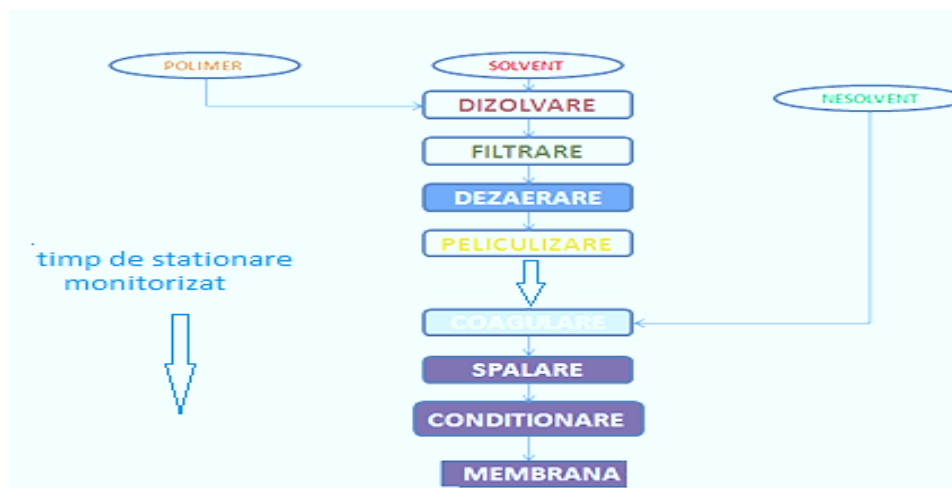
Soluția obținută a fost filtrată pe un dispozitiv prevăzut cu o sită metalică realizată din fire de inox, cu dimensiunea de 20 x 20 μm. Prin acest proces s-a urmărit îndepărtarea impurităților solide (cele nedizolvate) ce influențează în mod negativ întrg procesul de peliculizare și implicit caracteristicile structurale ale membranei.

Soluția s-a supus procesului de dezaerare în scopul îndepărtării aerului ce a fost înglobat în timpul procesului de dizolvare. Soluția polimerică cu bule de aer poate duce la apariția de discontinuități și implicit defecte în structura membranei, în timpul procesului de peliculizare. Dezaerarea s-a realizat prin staționare în vas închis ermetic, timp de 48 de ore.

După dezaerare, soluțiile au fost ulterior stocate în vase închise ermetic, în vederea utilizării lor în procesul de realizare a membranelor.

Peliculizarea soluției polimerice s-a realizat la temperatura și umiditatea mediului ambiant, utilizând o anumită cantitate de soluție, prin aplicarea direct pe o suprafața netedă de sticlă (destinată cromatografiei pe strat subțire) la o grosime de 500 μm.

Imersarea în baia de coagulare etanol-apă (EW), în raport volumic 1:1, s-a efectuat după un timp predeterminat. *SCHEMA II* prezintă principalele operații desfășurate pentru obținerea membranei, cu evidențierea etapei care constituie obiectul studiului de față (fig. 2.8).



SCHEMA II - Operațiile în tehnica imersiei



Fig. 2.8 . Pelicula polimerică în etapa studiată (săgeata din SCHEMA), între peliculizare (a), staționare în mediu (b) și coagulare în baie (c).

2.2.2.2. Caracterizarea membranelor poroase obținute

Este necesară o caracterizare completă a membranelor prin determinarea parametrilor fizico-chimici, termomecanici și hidrodinamici ai acestora [129-133].

În continuare sunt prezentate succint metodele de caracterizare a membranelor produse în studiu:

Porozitatea (ϵ) este fracția de goluri din structura membranei și reprezintă raportul între volumul tuturor porilor și volumul aparent al membranei (2.1):

$$\epsilon = \frac{V - V_r}{V} \quad (2.1)$$

unde: V = volumul aparent al membranei-(cm^3);

V' = volumul real al membranei-(cm^3);

În această lucrare porozitatea a fost determinată gravimetric, utilizând ca agent de udare apa, astfel încât porozitatea se determină ușor prin considerarea volumului de apă din membrană raportat la volumul geometric al membranei (2.2) [129].

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{apă}}}{V_{\text{membrană}}} \quad (2.2)$$

Permeabilitatea lichidelor (apa) se exprimă ca un flux hidrodinamic lichidelor la aplicarea unui gradient de presiune, ce oferă posibilitatea determinării razei medii a porilor din ecuația Hagen-Poiseuille, adaptată de Vellicangil și Howell privind membranele asimetrice (2.3)[133]:

Pentru membranele asimetrice se folosește ecuația Hagen-Poiseuille, adaptată de Vellicangil și Howell (2.3)[133]:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r \cdot \Delta p}{3 \cdot \pi \cdot \eta} \quad (2.3)$$

unde: J = fluxul hidrodinamic,

r = raza medie a porilor,

Δp = diferența de presiune la măsurarea fluxului J ,

η = vâscozitatea lichidului de referință (apa).

Microscopia electronică se deosebește de microscopia electronică de baleaj prin posibilitatea vizualizării structurii poroase a membranelor [131]. Ea redă o imagine clară a structurii generale a membranei prin analiza suprafeței superioare, inferioare și a secțiunii transversale. Din acestea rezultă grosimea *stratului activ și macroporos* și astfel se pot face estimări ale porozității și distribuției porilor după mărimea razei.

Din punct de vedere al capacității de separare și al caracteristicilor de curgere performanțele membranelor sunt date de două mărimi fundamentale: flux și selectivitate.

Fluxul (J) este volumul de fluid (apă, în acest caz) ce parcurge membrana în unitatea de timp pe unitatea de suprafață (2.4) [131, 132]:

$$J = \frac{V}{S \cdot t} \quad (2.4)$$

unde: J = flux ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$);

V = volumul de fluid trecut prin membrană-(L);

S = suprafața membranei-(m^2);

t = timpul-(h).

Potrivirea privind utilizarea unei membrane pentru un anumit proces, se bazează în primul rând pe caracteristica standardizată cu numele de “flux normalizat de apă distilată”. Acesta este determinat din raportarea volumului de apă distilată ce parcurge o membrană, într-un timp determinat la o anumită diferență de presiune (2.5):

$$J = \frac{V}{S \cdot t \cdot \Delta p} \quad (2.5)$$

unde: J = flux-(L/m²h bar);

V = volumul de apă distilată-(L);

S = suprafața membranei-(m²);

t = timpul-(h)

Δp = diferența de presiune-(bar).

Membranele adesea, sunt testate pentru determinarea fluxului normalizat de apă la o diferență de presiune de 1 bar.

Selectivitatea sau Retenția (R) membranelor se referă la capacitatea acestora de a reține la suprafața lor un singur component dintr-un amestec (soluție). Se exprimă sub forma gradului de retenție (R), determinat conform formulei (2.6) [132, 133]:

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (2.6)$$

unde: c_f = concentrația de solut în fluidul de alimentare-(% masice, g/l, moli/l);

c_p = concentrația de solut în permeat-(% masice, g/l, moli/l).

În cazul nostru am folosit albumina serică bovină (BSA, 69 kDa, Merck).

Analiza termică a urmărit atât pierderea în greutate (TG) cât și efectele termice (DSC).

Pregătirea eșantioanelor din proba de membrană

După coagularea peliculei polimerice, membrana se spală și se usucă la etuva de vid 48 de ore la 60°C. După debitarea părții centrale a membranei la dimensiunea de 15 cm x 15 cm se decupează cinci eșantioane sub formă de discuri cu diametrul de 5 cm și două dreptunghiuri (Fig. 2.9 SCHEMA III).

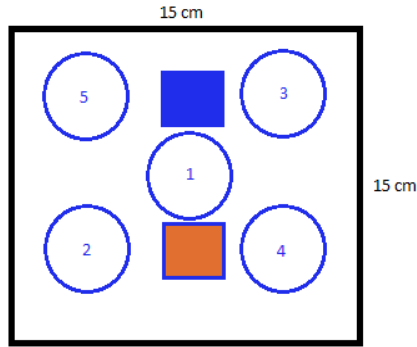


Fig. 2.9. SCHEMA III. Prelevarea eşantioanelor circulare: 1, 2, 3, 4, 5 și a dreptunghiurilor maro și albastru din membrana supusă analizei.

Porozitatea, fluxurile de apă și retențiile de BSA s-au determinat pentru fiecare tip de membrană, utilizând cele cinci eşantioane, iar la analiza termică s-a folosit eşantionul maro și, respectiv, la microscopie electronică eşantionul albastru.

Monitorizarea electrochimică a filmului polimeric între peliculizare și introducerea la coagulare s-a efectuat utilizând o sondă electrochimică pe care s-a depus filmul de soluție de polisulfonă.

Solvenții utilizați: dimetilformamida (DMF) și alcoolul etilic (E) de puritate analitică (Merck), iar apa ultrapură a fost obținută cu un sistem Millipore RO.

2.2.3. Rezultate

2.2.3.1. Evoluția parametrilor electrochimici

Evoluția principalilor parametri electrochimici ai filmului polimeric, până la imersarea în baia de coagulare, este prezentată în diagrama din figura 2.10.

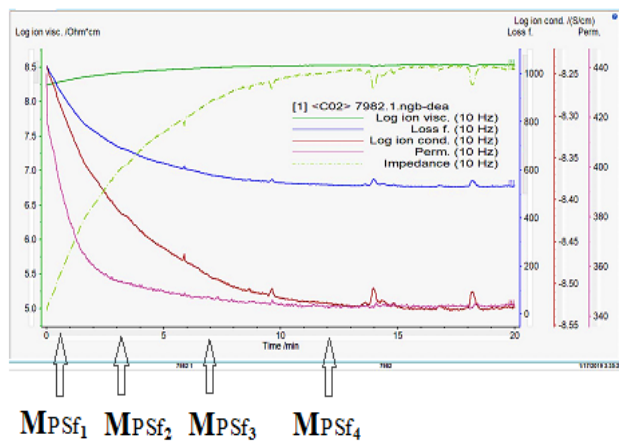


Fig. 2.10. Diagrama parametrilor electrochimici vs. timp și pozițiile în care fiecare film a fost introdus în baia de coagulare pentru a obține membranele supuse analizei (MPSf₁...₄).

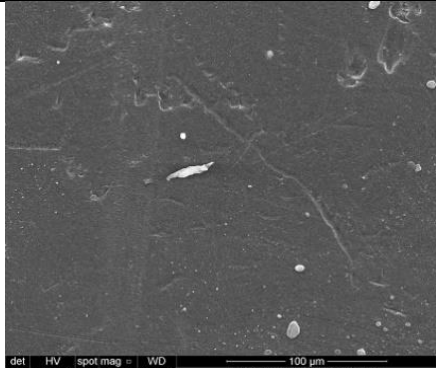
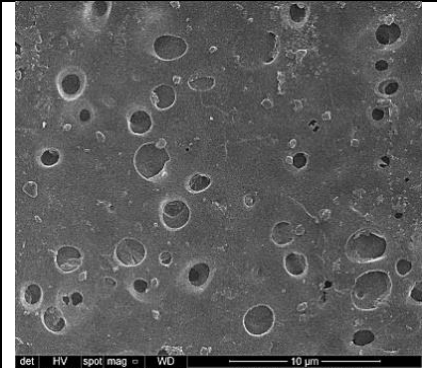
În diagrama prezentată în figura 2.10 se indică timpul după care filmul polimeric format pe suportul de sticlă și expus la mediul ambiant este imersat în baia de coagulare. Fiecare film este lăsat în contact cu mediul (atmosfera) 1, 3, 7 și, respectiv, 12 minute după care este imersat în baia de coagulare formând membranele MPSf_{1...4}.

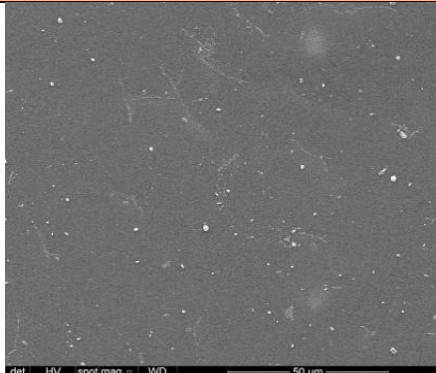
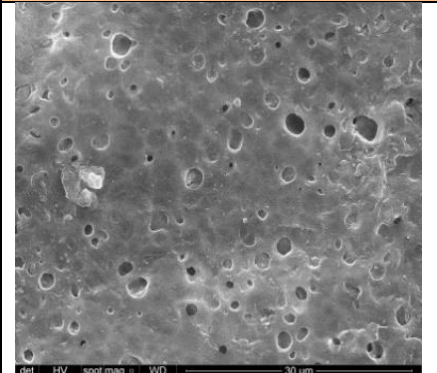
2.2.3.2. Microscopia electronică de baleaj

Eșantionul dedicat studiului morfologic prin microscopie electronică cu baleaj a fost fracturat în azot lichid și s-au vizualizat suprafața, suprafața posterioară și secțiunea membranei (Tabelul 2.1). Grosimea medie a membranelor și porozitatea sunt prezentate în același tabel.

Tabelul 2.1. Morfologia pe suprafață, suprafața posterioară și secțiunea membranei, și diametrul mediu al porilor de pe suprafața posterioară.

| Membrane | Suprafață | Suprafața posterioară | L (μm) | ε (%) |
|-------------------|-----------|-----------------------|---------|--------|
| MPSf ₁ | | | 126 ± 2 | 72 ± 3 |
| MPSf ₂ | | | 124 ± 2 | 69 ± 3 |

| | | | | |
|-------------------|---|--|---------|--------|
| MPSf ₃ |  |  | 123 ± 2 | 67 ± 3 |
|-------------------|---|--|---------|--------|

| Membrane | Suprafață | Suprafața posterioară | L (μm) | ε (%) |
|-------------------|--|---|---------|--------|
| MPSf ₄ |  |  | 117 ± 6 | 63 ± 5 |

2.2.3.3. Analiza termică

Analiza termică efectuată pe eșantionul decupat din fiecare dintre cele patru tipuri de membrană este prezentată ca ansamblu în figura 2.11.

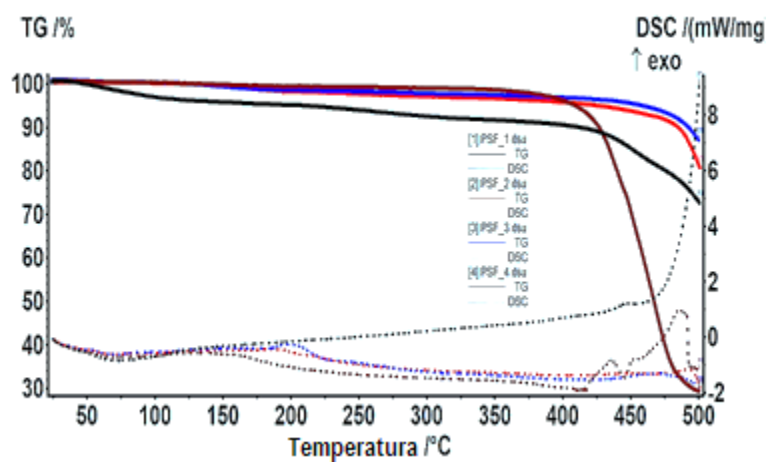


Fig. 2.11. Ansamblul datelor de analiză termică pentru cele patru membrane

Datele centralizate prezintă atât pierderea în greutate (TG) cât și efectele termice (DSC) la evoluția cu 10°C/min, în aer a eșantioanelor din membranele MPSf_{1...4}.

2.2.3.4. Determinarea fluxurilor de apă și retenția de albumină serică bovină (BSA)

Performanțele de proces au fost verificate pentru cinci eșantioane din fiecare dintre cele patru membrane preparate. Experimentele au fost efectuate pe un dispozitiv de module filtrante paralele, Sartorius, pentru o cât mai bună comparare și măsurare a fluxurilor și respectiv retenției.

Experimentele privind stabilirea fluxului normalizat (J) au fost efectuate cu apă pură la o presiune transmembranară de 2 bar [132], iar pentru selectivitate (R) a fost reținută BSA din soluție de 100 mg/L [133] (Tabelul 2.2).

Tabel 2.2. Performanțele hidrodinamice (apa) și retenție (BSA) ale celor patru tipuri de membrane preparate

| Tipul Membranelor | Permeabilitatea la apă (L / m ² h bar) | Retenție (%) |
|-------------------|--|--------------|
| MPSf ₁ | 73 ± 2 | 75 ± 3 |
| MPSf ₂ | 61 ± 2 | 82 ± 3 |
| MPSf ₃ | 54 ± 2 | 93 ± 3 |
| MPSf ₄ | 51 ± 2 | 84 ± 3 |

2.2.4. Discuții

Conceptul de inversie de fază introdus de Kesting [146] în anii '70 poate fi rezumat astfel: o soluție omogenă de polimer este transformată într-un sistem ce cuprinde două faze: faza solidă ce este reprezentată de polimerul care va forma membrana, în timp ce faza lichidă aflată într-o proporție foarte mică în structura polimerului va ocupa și va duce la formarea porilor. Inversia de fază prin imersie-precipitare rămâne în continuare un subiect extrem de important pentru cercetare întrucât detaliile procesului tehnologic de obținere a membranelor (SCHEMAII), care deși este relativ simplu, implică parametrii multipli de operare, secundari. În cazul de față timpul de staționare în mediu (atmosfera) a filmului polimeric înainte de intrarea în baia de coagulare.

Se acceptă cvasiunanim că în timpul procesului de imersie-precipitare, membrana se formează prin extragerea solventului în nesolvent (cei doi solvenți fiind miscibili). Koenhen [133], dar și Smolders [66] au sugerat că stratul activ se formează printr-un proces de gelifiere, în timp ce formarea stratului suport poros este rezultatul unei separări de faze de tip lichid-lichid ce are ca rezultat apariția centrilor de nucleație și creșterea structurii polimerului în jurul acestora (Fig. 2.12). Factorul determinant pentru tipul separării de faze în orice punct al soluției este concentrația locală de polimer în timpul precipitării. În prima fracțiune de secundă de la imersare are loc o migrare rapidă a solventului din jurul lanțurilor macromoleculare de polimer concomitent cu o ușoară penetrare a nesolventului. Aceasta se reflectă într-o creștere a concentrației polimerului la interfața dintre film și baia de coagulare, astfel începând formarea stratului de gel. Gelul

format, reprezentând de fapt stratul activ (într-o formă incipientă) al membranei, va începe să acționeze ca o barieră asupra solventului remanent conducând astfel la solidificarea gelului (creșterea concentrației de nesolvent și scăderea concentrației de solvent). Astfel, în figura 2.12 se explicitează drumul parcurs în formarea stratului activ și respectiv a substratului microporos al membranei asimetrice obținut prin inversie de fază. Stratul activ al membranei noastre, evidențiat în secțiune (Fig. 2.13 a) și suprafețele: stratul activ (Fig. 2.13 b) și suprafața posterioară (Fig. 2.13 c și Fig. 2.13 d) printr-o analiză independentă de laboratorul nostru, care confirmă rezultatele perentate în secțiunea experimentală Tabel 2.2).

Ceea ce se studiază în lucrarea de față, este poziția punctului A (Fig. 2.12) din care se pleacă spre coagulare, în discuția sistemului ternar PSf-DMF-EW.

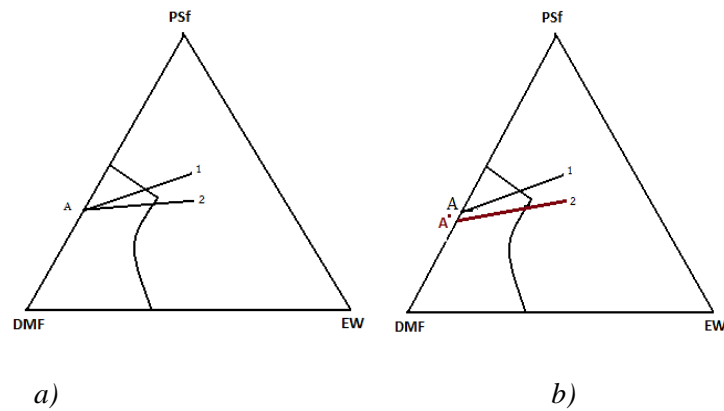
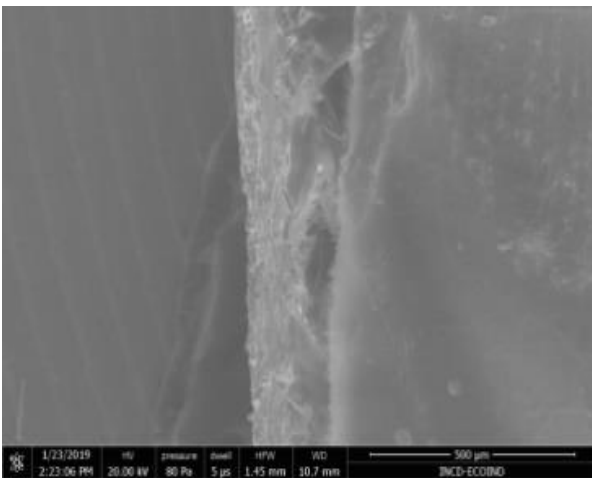
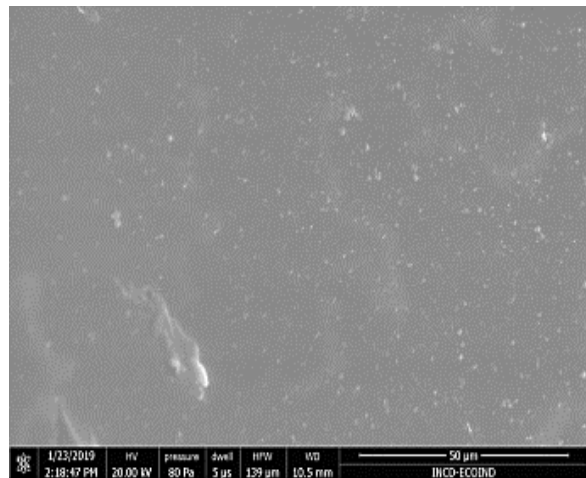


Fig. 2.12. Cursul schematic al compoziției pentru stratul activ (1) și stratul poros (2) a filmului polimeric pornind de la compoziția inițială A (conform teoriei-a și conform acestei lucrări-b)



a)



b)

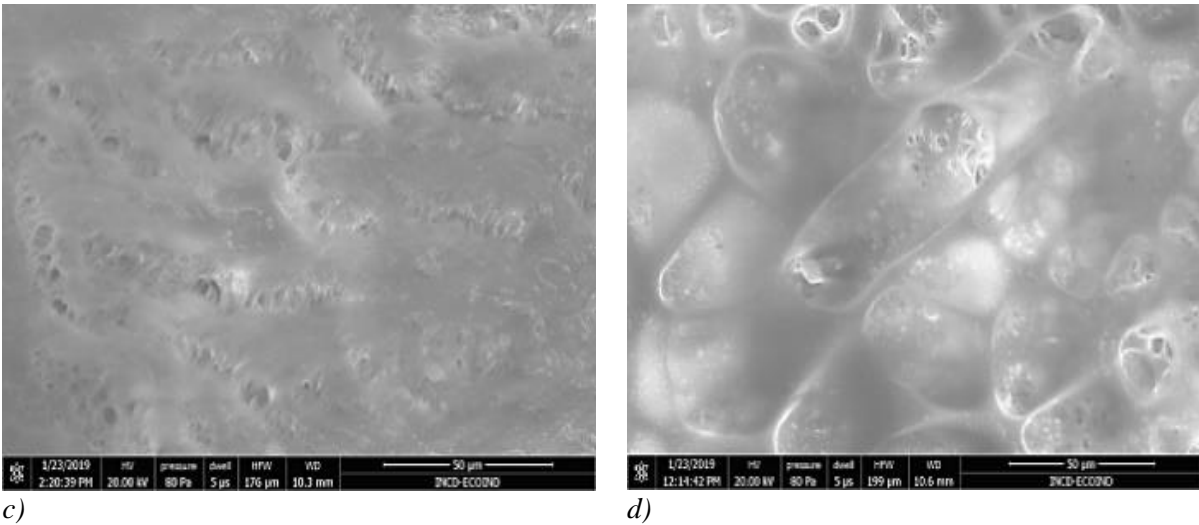


Fig. 2.13. Membrană de polisulfonă (analize independente de validare): a-evidențierea asimetriei secțiunii, b-suprafața stratului activ, c și d-suprafața posterioară (*bottom surface*).

Astfel, plecarea în sistemul ternar din punctul A (soluție omogenă de polisulfonă în DMF), atât pentru formarea stratului activ cât și a substratului microporos (Fig. 2.12 a) este evident forțată. Aceasta afirmație se justifică atât pentru faptul că după formarea stratului activ o cantitate de polimer se elimină din sistem și coagularea pentru stratul macroporos începe într-o soluție de concentrație mai mică (punctul A' Fig. 2.12 b), cât și pentru faptul că pelicula de polisulfonă în dimetilformamidă, nu pleacă practic niciodată din punctul A care se află latura PSF-DMF, adică dintr-un sistem omogen. Mult mai aproape de realitate, și experimentele din aceste lucrări o demonstrează, punctul de plecare în coagulare este în interiorul diagramei, deci coagularea în baie porneste de la un sistem ternar (Fig. 2.14).

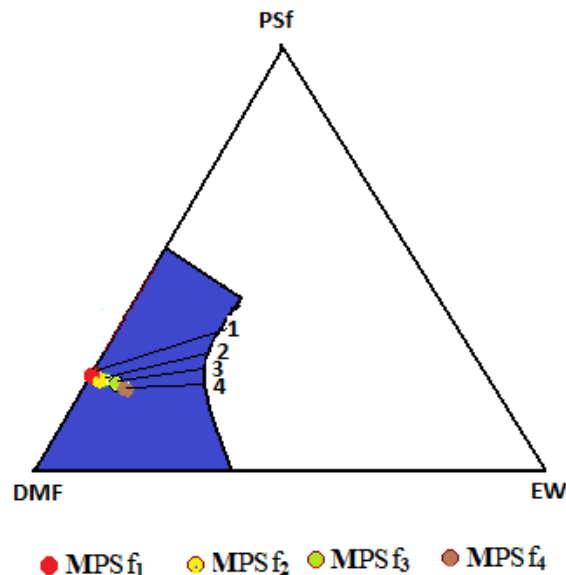


Fig. 2.14. Cursul schematic al compoziției filmului polimeric pornind de la compoziția determinată de contactul cu mediul la timp de 1min ($MPSf_1$), 3min ($MPSf_2$), și 7min ($MPSf_4$).

Evident din considerente grafice poziția a fost exagerată spre stânga și în jos, dar realitatea fizică se respectă în aceea că în filmul polimeric pătrund specii chimice din atmosferă (vapori, apă și dioxid de carbon) care determină începerea inversiei de fază, trecerea în sistem bifazic (dispersie de nanoparticule polimerice în soluție de polisulfonă cu o concentrație ușor mai mică (Fig. 2.14). În acest mod se obțin membrane asimetrice (Fig. 2.14) cu caracteristici diferite. Astfel, dacă aspectul asimetric este identic, morfologia suprafețelor activă și posterioară (Tabel 2.1) se schimbă evident, conducând la dimensiuni de pori din ce în ce mai mici.

Dimensiunea porilor este determinată de dimensiunea nanoparticulelor care prin intercalare îi generează (Fig. 2.15), care (aceasta) scade în ordinea: $MPSf_1 > MPSf_2 > MPSf_3 > MPSf_4$

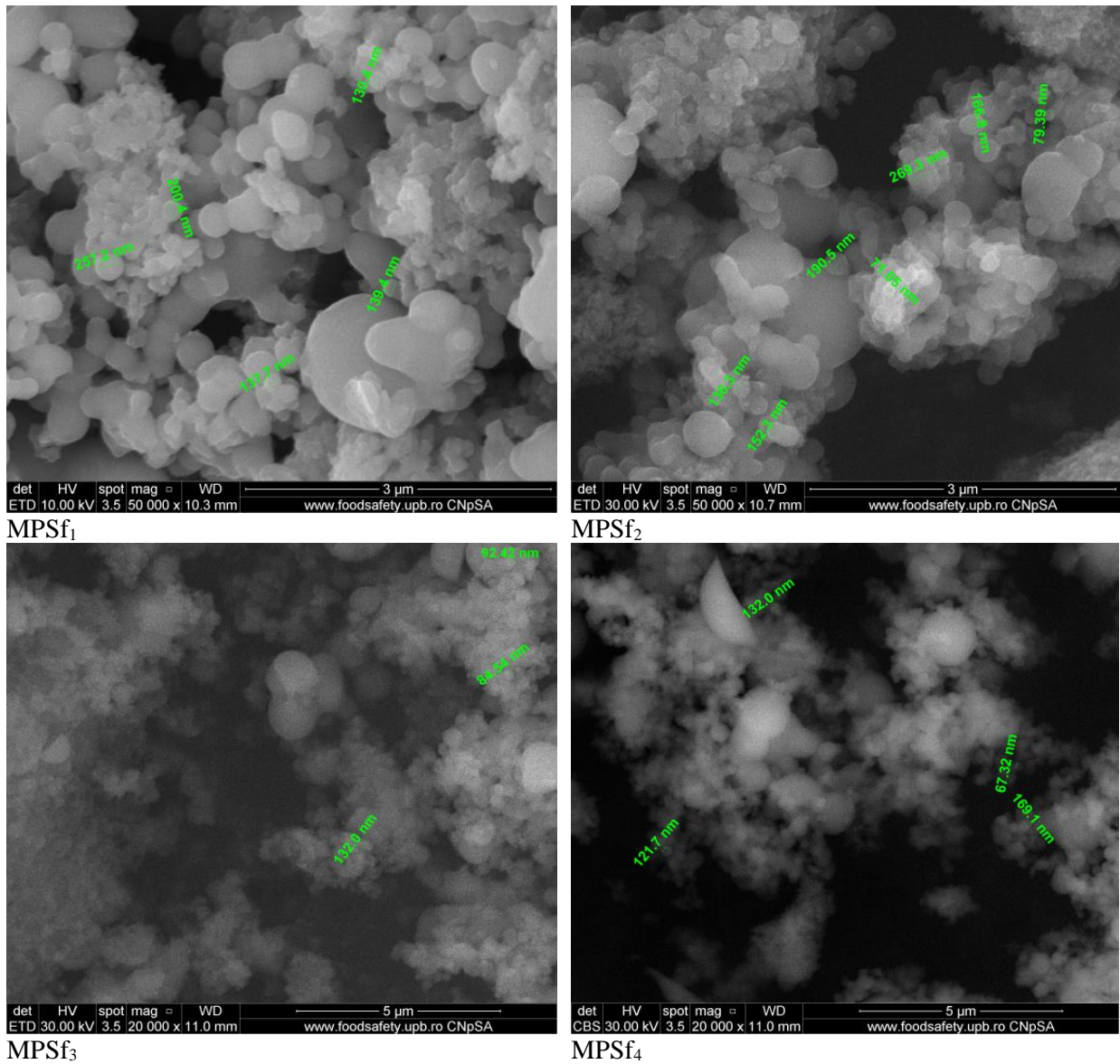


Fig. 2.15. Morfologia micro-și nano-particulelor din secțiunea membranei.

Desigur, distribuția mărimii microporilor deschiși pe suprafața posterioară este în același sens: $MPSf_1 > MPSf_2 > MPSf_3 > MPSf_4$ și s-a determinat prin măsurarea tuturor porilor de pe imaginea obținută prin microscopie SEM așa cum este indicat (ca exemplu în Fig. 2.16).

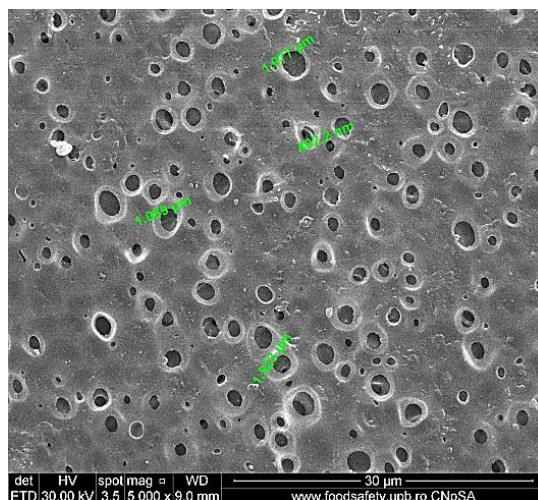


Fig. 2.16. Ilustrarea distribuției mărimii porilor pe suprafața posterioară în imaginea SEM obținută pentru $MPSf_1$.

Desigur caracterizarea morfologiei suprafețelor înseamnă vizualizarea unei arii extrem de reduse, iar informația poate fi relativă, dar prin determinare macroscopică, cum este porozitatea membranelor determinată gravimetric prin udare cu apă (Tabel 2.1) observația anterioară se confirmă, respectiv porozitatea, scade în ordinea: $\epsilon_{MPSf1} > \epsilon_{MPSf2} > \epsilon_{MPSf3} > \epsilon_{MPSf4}$.

Caracterizarea termică, care teoretic ar fi generat rezultate identice pentru cele patru membrane, a furnizat informații interesante și care confirmă atât faptul că cele patru membrane au grosimi diferite, cât și că sunt formate din nanoparticule de dimensiuni diferite, care în subsidiar (chiar dacă au fost condiționate) au un conținut de solvent remanent adsorbit (Fig. 2.17-2.20).

Proba $MPSf_1$ (Fig. 2.17) pierde 4.41% din masa inițială până la 150°C, procesul fiind însoțit de un efect endoterm cu minimumul la 71.9°C. Cel mai probabil, proba pierde molecule de solvent (apă) slab legate. Între 150-375°C proba pierde 4.58% din masă, fără un efect conturat clar pe curba DSC (pot să se suprapună efecte exoterme cu endoterme cam de aceeași intensitate și practic vedem doar rezultanta, ceea ce ar însemna o ușoară descompunere, însoțită de o oxidare parțială).

După 375°C proba începe să sufere o degradare oxidativă accelerată, până la 500°C pierzând 18.60% din masa inițială. Un prim efect exoterm se observă la 447.1°C, al doilea efect exoterm având maximum după 500°C. Masa reziduală la 500°C este de 72.50%.

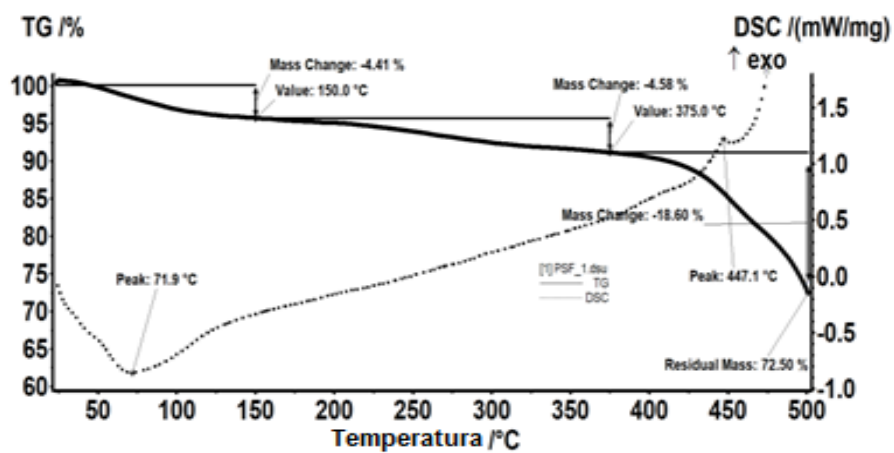
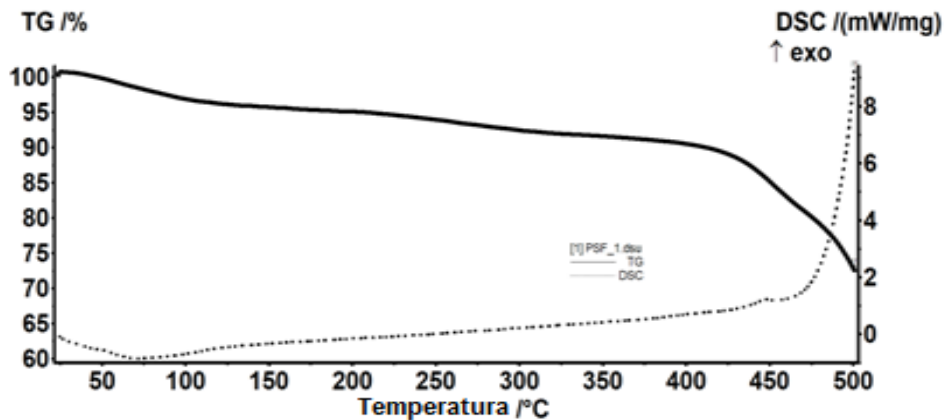


Fig. 2.17. Diagramele TG si DSC din figura 2.11. detaliată pentru MPSf₁.

Proba MPSf₂ (Fig. 2.18) pierde 2.05% din masă, între RT-200°C. Procesul este însoțit de un efect endoterm cu minim la 71.4°C, ceea ce indică pierderea unor molecule de solvent/apă. Spre sfârșitul intervalului se poate observa un peak la 184.2°C, probabil de la o oxidare slabă.

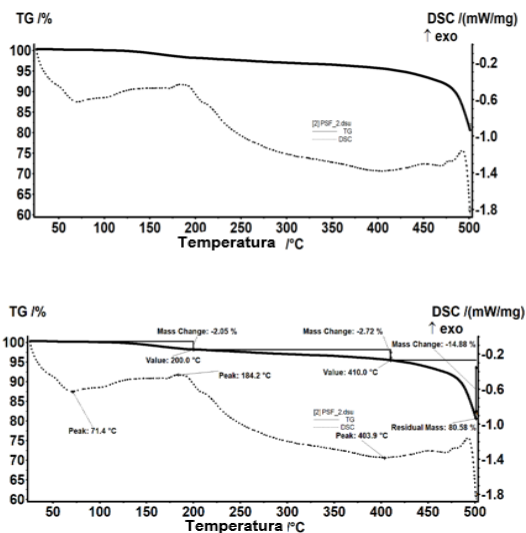


Fig. 2.18. Diagramele TG și DSC din figura 2.11. detaliată pentru MPSf₂.

Între 200-410°C proba pierde 2.72% din masa inițială, procesul fiind însoțit de un efect slab endoterm, larg, ceea ce indică o descompunere ușoară. După 410°C proba începe să se descompună mai rapid, până la 500°C pierzând 14.88% din masă. Efectul termic este endoterm ceea ce indică faptul că predomină procesul de descompunere (spre deosebire de cel de la PSF1 unde predomină oxidarea). Masa reziduală la 500°C este 80.58%.

Proba MPSf₃ (Fig. 2.19) pierde 1.48% din masă între RT-200°C. Procesul este însoțit de un efect endoterm cu minim la 70.4°C, ceea ce indică pierderea unor molecule de solvent/apă. Spre sfârșitul intervalului se poate observa un peak exoterm la 197.4°C, probabil de la o oxidare slabă.

Între 200-410°C proba pierde 1.86% din masa inițială, procesul fiind însoțit de un efect slab endoterm, larg, ceea ce indică o descompunere ușoară. După 410°C proba începe să se descompună mai rapid, până la 500°C pierzând 9.60% din masă. Efectul termic este endoterm ceea ce indică faptul că predomină procesul de descompunere. Masa reziduală la 500°C este 87.06%.

Pentru proba MPSf₄ (Fig. 2.20) În intervalul RT-150°C proba pierde 0.56% din masa inițială, procesul endoterm având minimul la 71.4°C. Între 150-370°C proba mai pierde 1.72% din masă.

După 370°C începe procesul de descompunere a probei, pierderea de masă fiind de 68.79% până la 500°C. Pe curba DSC se observă două efecte endoterme (corespunzătoare descompunerilor) cu minime la 412.8 și 445.6°C, acestea fiind urmate apoi de un proces exoterm cu maximumul la 485.9°C, acesta din urmă indicând un proces de oxidare.

Masa reziduală la 500°C este de 29.22%, ceea ce se explică prin combustia polimerului și a solvenților în exces care generează și efectul termic observat.

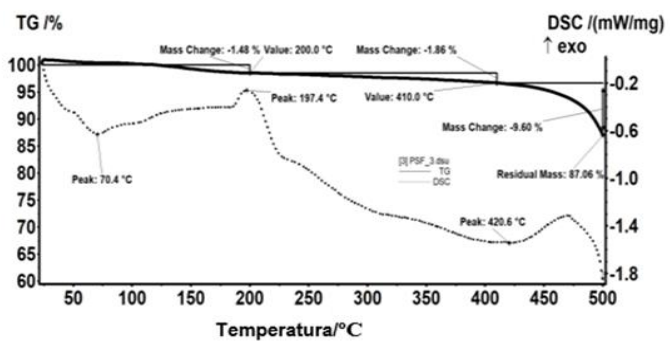
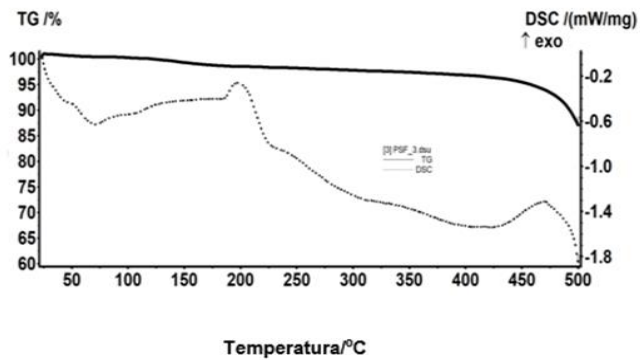


Fig. 2.19. Diagramele TG și DSC din figura 2.11. detaliată pentru MPSf₃.

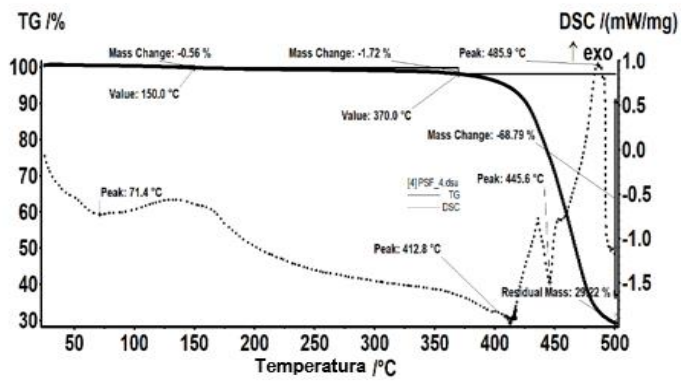
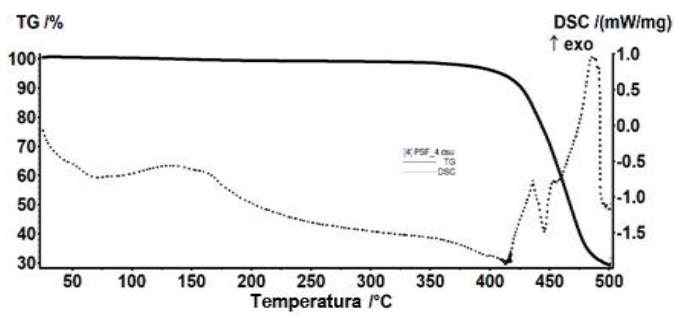


Fig. 2.20. Diagramele TG și DSC din figura 2.11. detaliată pentru MPSf₄.

Două ipoteze explică rezultatele analizei termice:

Se poate ca grosimea membranelor să influențeze indirect acest proces. La analiză trebuie să se pună proba în creuzet cel puțin 4-5 mg. La membrane înseamnă să se pună mai multe rundele tăiate, una peste cealaltă. Dacă membrana este groasă se pun 2-3 runde. Dacă membrana este subțire se poate ajunge la 4-6 runde. Dacă sunt puține runde accesul oxigenului la probă este mai facil. Dacă sunt mai multe runde accesul oxigenului la rundele de la bază este îngreunat. În consecință, în funcție de câte runde sunt puse în creuzet se poate să predomine procesele de descompunere sau cele de oxidare la temperatură înaltă.

Mult mai probabil și mai obiectiv rezultatele sunt influențate de mărimea nanoparticulelor polimerice care compun membranele, dar și de faptul că acestea rețin superficial componenții lichizi ai sistemului ternar.

Ambele ipoteze se corelează cu rezultatele observate și prezentate la microscopie electronică, porozitatea generală și grosimea geometrică (micrometrică) a membranelor din Tabelul 2.1.

Pentru a afirma obiectiv influența decisivă a timpului de expunere, a peliculei de soluție de polisulfonă înainte de imersare în baia de coagulare, asupra procesului de obținere a membranelor prin imersie precipitare am efectuat testele clasice de permeație a apei pure și a retenției unei proteine standard (BSA) (Tabel 2.2).

Rezultatele arată că fluxurile normalizate de solvent (J) scad în ordinea:

$$J_{MPSf1} > J_{MPSf2} > J_{MPSf3} > J_{MPSf4},$$

care se corelează foarte bine cu grosimea și porozitatea membranelor.

Constatările sunt confirmate, în general, și de valorile retenției (R):

$$R_{MPSf1} > R_{MPSf2} > R_{MPSf3} > R_{MPSf4}$$

Scăderea ușoară a retenției în cazul membranei $MPSf_4$ fiind o consecință a colapsării membranei din cauza solvenților rămași în cantitate mai mare pe suprafața particulelor, fapt observat și în deviația celorlalte caracteristici determinate.

2.2.5. Concluzii

Obținerea membranelor prin metoda inversiei de fază, tehnica imersie precipitare rămâne în continuare una dintre cele mai accesibile pentru obținerea membranelor anizotropice asimetrice.

Deși tehnica imersiei precipitării este simplă, constă în formarea unui film de soluție polimerică, extinderea acestuia pe un suport și imersarea în baia de coagulare, are parametrii operaționali multipli: concentrația soluției polimerului, natura solventului, natura nesolventului și tipul de tratament post formare.

În acest cadru, timpul care se scurge între formarea peliculei de soluție polimerică și contactul acesteia cu baia de coagulare, deși de multe ori este precizat, nu a fost elaborată o metodă de urmărire a influenței asupra formării membranei asimetrice.

În această lucrare se prezintă o tehnică electrochimică de urmărire a evoluției filmului de soluție polimerică și prin alegerea timpilor de contact s-a putut stabili influența asupra membranei formate prin coagularea ulterioară.

Pentru evidențierea acestui proces s-au ales din diagrama parametrilor electrochimici patru timpi reprezentativi pentru alura curbelor din diagrama obținându-se patru membrane: MPSf₁ ; MPSf₂ ; MPSf₃ și MPSf₄.

Prin tehnici complementare de analiză a membranelor: microscopie electronică cu baleaj, analiza termică, permeația apei, retenția albuminei serice de bovină, dar și porozitate și grosime s-a stabilit că performanțele de proces ale membranelor cresc în ordinea:

$$\text{MPSf}_1 > \text{MPSf}_2 > \text{MPSf}_3 \leq \text{MPSf}_4$$

Această concluzie arată că prin determinarea curbelor de variație a parametrilor electrochimici ai filmului de soluție polimerică se poate impune un timp optim de staționare a acestuia în contact cu mediul astfel încât sa obținem performanțele dorite. Totodată se poate stabili timpul maxim de contact cu mediul astfel încât să nu se obțină membrane cu caracteristici inferioare.

PARTEA C – CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVELE CERCETĂRII

C 1. CONCLUZII GENENERALE

Teza de doctorat „**Membrane compozite selective cu aplicații biologice**” a urmărit obținerea, caracterizarea și aplicațiile membranelor nanostructurate.

Obiectivul principal al tezei “*Obținerea și caracterizarea membranelor nanostructurate selective aplicate în procese de separare a compușilor biologici* ” a constat în studierea preparării și aplicabilității membranelor nanostructurate la separarea unor compuși biologici (proteine).

Studiul literaturii de specialitate a evidențiat progresele aduse de utilizarea membranelor compozite și nanocompozite în separarea de compuși biologici.

Membranele au devenit elemente esențiale ale tehnologiilor de depoluare, de separare recuperativă și concentrare a speciilor chimice din soluții diluate.

Printre cele mai avansate tipuri de membrane cele nanostructurate și pe bază de nanoparticule sau nanospecii chimice reactive sunt cele mai des studiate în etapa actuală.

Aplicațiile membranelor nanocompozite și nanostructurate s-au diversificat astfel încât acoperă industria extractivă, industria alimentară și agricultura, industria chimică și petrochimică, dar și biotehnologiile, biomedicina și protecția mediului înconjurător.

Separarea produșilor biologici și în particular a proteinelor este în acest context un domeniu de mare interes și actualitate.

Partea experimentală a urmărit obținerea, caracterizarea și aplicațiile a două tipuri de membrane, astfel:

1. Studiul de obținerii membranelor prin inversie de fază:
 - a. Membrane pe bază de polisulfonă;
 - b. Membrane pe bază de acetat de celuloză.
2. Caracterizarea prin cele mai noi tehnici fizico-chimice:

- a. Microscopie electronică de baleaj;
- b. Spectrometrie în infraroșu și UV-Vis;
- c. Tehnici electrochimice;
- d. Analiza elementală (EDAX) și termică (ATD; DSC);
- e. Permeația solvenților;
- f. Rejecția proteinelor standard;

3. Studiul separării proteinelor prin membranele nanostructurate preparate.

Obținerea membranelor prin metoda inversiei de fază, tehnica imersie precipitare rămâne în continuare una dintre cele mai accesibile pentru obținerea membranelor anizotropice asimetrice.

Deși tehnica imersiei precipitării este simplă, constă în formarea unui film de soluție polimerică, extinderea acestuia pe un suport și imersarea în baia de coagulare, are parametrii operaționali multipli: concentrația soluției polimerului, natura solventului, natura nesolventului și tipul de tratament post formare.

În acest cadru, timpul care se scurge între formarea peliculei de soluție polimerică și contactul acesteia cu baia de coagulare, deși de multe ori este precizat, nu a fost elaborată o metodă de urmărire a influenței asupra formării membranei asimetrice.

În această lucrare se prezintă o tehnică electrochimică de urmărire a evoluției filmului de soluție polimerică și prin alegerea timpilor de contact s-a putut stabili influența asupra membranei formate prin coagularea ulterioară.

Pentru evidențierea acestui proces s-au ales din diagrama parametrilor electrochimici patru timpi reprezentativi pentru alura curbelor din diagramă obținându-se patru membrane: $MPSf_1$; $MPSf_2$; $MPSf_3$ și $MPSf_4$.

Prin tehnici complementare de analiză a membranelor: microscopie electronică cu baleaj, analiza termică, permeația apei, retenția albuminei serice de bovină, dar și porozitate și grosime s-a stabilit că performanțele de proces ale membranelor cresc în ordinea:

$$MPSf_1 > MPSf_2 > MPSf_3 \leq MPSf_4$$

Această concluzie arată că prin determinarea curbelor de variație a parametrilor electrochimici ai filmului de soluție polimerică se poate impune un timp optim de staționare a acestuia în contact cu mediul astfel încât să obținem performanțele dorite. Totodată se poate stabili timpul maxim de contact cu mediul astfel încât să nu se obțină membrane cu caracteristici inferioare.

Membranele pe bază de biopolimeri și polimeri artificiali au fost reconsiderate în studiile actuale din domeniu, datorită biodegradabilității superioare și a modalității simple de preparare într-o gamă variată de morfologii și design-uri.

În lucrare se prezintă rezultatele utilizării ca materie primă a acetatului de celuloză din filmele cinematografice uzate, valorificând astfel atât polimerul cât și argintul de pe suprafața peliculelor.

Prin inversie de fază, dintr-o soluție de acetat de celuloză 10%, s-au obținut membrane de ultrafiltrare. Membranele din acetat de celuloză recuperat s-au comparat cu membrane obținute, în aceleași condiții, din acetat de celuloză standard.

Membranele au fost caracterizate morfo-structural (FTIR, SEM) și în procesul de ultrafiltrare a proteinelor (BSA). Fluxurile de permeat au fost mai mari la membranele din acetat de celuloză standard (cu cca 10 %), dar retențiile au fost superioare la membranele din acetatul provenit din peliculele cinematografice (cu 10%).

Prezența nanoparticulelor de argint în materialul membranelor recuperat poate furniza o rezistență la biofouling și biodegradare.

C 2. ELEMENTE DE ORIGINALITATE ALE TEZEI DE DOCTORAT

În cadrul tezei „**Membrane compozite selective cu aplicații biologice**” s-au obținut trei tipuri de membrane noi:

- Membrane nanostructurate din nanofibre de cuarț decorate cu dioxid de titan-polisulfonă obținute prin inversie de fază;
- Membrane nanostructurate din polisulfonă obținute prin inversie de fază controlată prin tehnici electrochimice;
- Membrane compozite derivat celulozic recuperat din filme cinematografice pe suport microporos de polipropilenă.

Două noi procese de separare implicând membrane compozite au fost dezvoltate:

- Separarea prin membrane compozite derivat celulozic-suport microporos condusă de gradientul de pH.
- Separarea proteinelor (BSA) prin nanostructurate și nanocompozite pe bază de polisulfonă;

C3. PERSPECTIVELE CERCETĂRII

Cercetările întreprinse în cadrul stagiului de cercetare doctorală „**Membrane compozite selective cu aplicații biologice**” permit dezvoltarea de noi aplicații ale proceselor de separare prin membrane compozite în camp magnetic și cu gradient de pH.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- [121]. *Zsigmondy, R., and Bachman, w., Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 103 (1918), 119.
- [122]. *S. Loeb, S. Sourirajan, Adv. Chem.* 38, 1962, 117.
- [123]. *L.Broens, F.W.Altena, C.A.Smolders, D.M.Koehen*, Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena, *Desalination*, 32, 1980, 33-45.
- [124]. *Richard W. Baker*, „*Membrane Technology and Applications*”, 2nd edition, John Wiley & Sons, Ltd., 2004, ISBN: 0-470-85445-6.
- [125]. *M. Mulder*, „*Basic Principles of Membrane Technology*”, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996, pp. 56–58, 420.
- [126]. *Y.D. Kim, J.Y. Kim, H.K. Lee, S.C. Kim*, A new modeling of asymmetric membrane formation in rapid mass transfer system, *J. Membr. Sci.*, 190, 2001, 69–77.
- [127]. *A. Akthakul, C.E. Scott, A.M.Mayes, A.J. Wagner*, Lattice, Boltzmann simulation of asymmetric membrane formation by immersion precipitation, *J. Membr. Sci.*, 249, 2005, 213–226.
- [128]. *X.He, C.Chen, Z.Jiang, Y.Su*, Computer simulation of formation of polymeric ultrafiltration membrane via immersion precipitation, *J. Membr. Sci.*, 371, 2011, 106-116.
- [129]. *G. Arthanareeswarana,, D. Mohanb, M. Raajenthirenb*, Preparation, characterization and performance studies of ultrafiltration membranes with polymeric additive, *J. Membr. Sci.*, 350, 2010, 130–138.
- [130]. *G.Nechifor, SI Voicu, AC Nechifor, S Garea*, Nanostructured hybrid membrane polysulfone-carbon nanotubes for hemodialysis, *Desalination* 241 (1-3), 342-348, 2009.
- [131]. *G.Nechifor, E Eftimie Totu, AC Nechifor, I Isildak, O Oprea, CM Cristache*, Non-Resorbable Nanocomposite Membranes for Guided Bone Regeneration Based on Polysulfone-Quartz Fiber Grafted with Nano-TiO₂, *Nanomaterials* 9 (7), 985, 2019.

- [132]. *MG Miricioiu, C Iacob, G Nechifor, VC Niculescu*, High selective mixed membranes based on mesoporous MCM-41 and MCM-41-NH₂ particles in a polysulfone matrix, *Frontiers in Chemistry* 7, 332, 2019.
- [133]. *RE Scutariu, G Batrinescu, G Nechifor, M Popescu, AG Tenea*, Separation of the collagen protein by ultrafiltration: Effects of concentration on the membrane's characteristics, *Polymer Engineering & Science* 60 (10), 2487-2495, 2020.
- [134]. *A. Idris, L.K. Yet*, The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate asymmetric dialysis membrane performance, *J. Membr. Sci.*, 280, 2006, 920–927.
- [135]. *G. Arthanareeswarana,, D. Mohanb, M. Raajenthirenb*, Preparation, characterization and performance studies of ultrafiltration membranes with polymeric additive, *J. Membr. Sci.*, 350, 2010, 130–138.
- [136]. *N.A. Ochoa, P. Pradanos, L. Palacio, C. Pagliero, J. Marchese, A. Hernandez*, Pore size distributions based on AFM imaging and retention of multidisperse polymer solutes: characterisation of polyethersulfone UF membranes with dopes containing different PVP, *J. Membr. Sci.*, 187, 2001, 227–237.
- [137]. *J. Qin, M.H. Oo, Y. Li*, Development of high flux polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes from a low critical solution temperature dope via hypochlorite treatment, *J. Membr. Sci.*, 247, 2004, 137–142.
- [138]. *R.M. Boom, I.M. Wienk, Th. Van den Boomgaard, C.A. Smolders*, Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive, *J. Membr. Sci.*, 73, 1992, 277–292.
- [139]. *M.J. Han, D. Bhattacharyya*, Characterization of reverse osmosis cellulose acetate membranes by gas adsorption method: effect of casting variables and chlorine damage, *J. Membr. Sci.*, 62(3), 1991, 325-346.
- [140]. *J. Crank, G.S. Park*, "Diffusion in Polymers", Academic Press, New York, 1968
- [141]. *C. Guizard, G. Rios*, Chapter 12 Transport and fouling phenomena in liquid phase separation with inorganic and hybrid membranes, *Membrane Science and Technology*, **vol. 4**, 1996, 569-618.
- [142]. *B.T. Jiang, P.K. Chan*, Effect of concentration gradient on the morphology development in polymer solutions undergoing thermally induced phase separation, *Macromol. Theory Simul.*, 16, 2007, 690–702.
- [143]. *C. Barth, M.C. Goncalves, A.T.N. Pires, J. Roeder, B.A. Wolf*, Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance, *J. Membr. Sci.*, 169, 2000, 287–299.
- [144]. *Q.Z. Zheng, P. Wang, Y.N. Yang, D.J. Cui*, The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane, *J. Membr. Sci.*, 286, 2006, 7–11.
- [145]. *C.S. Feng, R. Wang, B.L. Shi, G.M. Li, Y.L. Wu*, Factors affecting pore structure and performance of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) asymmetric porous membrane, *J. Membr. Sci.*, 277, 2006, 55–64.
- [146]. *Y.Q. Wang, Y.L. Su, Q. Sun, X.O. Ma, X.C. Ma, Z.Y. Jiang*, Improved permeation performance of Pluronic F127-polyethersulfone blend ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 282, 2006, 44–51.
- [147]. *S.Y. Yang, J. Park, J. Yoon, M. Ree, S.K. Jang, J.K. Kim*, Virus filtration membranes prepared from nanoporous block copolymers with good dimensional stability under high pressures and excellent solvent resistance, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 2008, 1371–1377.

- [148]. *A. Akthakul, W.F. MacDonald, A.M. Mayes*, Noncircular pores on the surface of asymmetric polymer membranes: evidence of pore formation via spinodal demixing, *J. Membr. Sci.*, 208, 2002, 147–155.
- [149]. *P. Radovanovic, S.W. Thiel, S.T. Hwang*, Formation of asymmetric polysulphone membranes by immersion precipitation. Part I. Modeling mass transport during gelation, *J. Membr. Sci.*, 65, 1992, 213–229
- [150]. *H. Tompa*, „Polymer Solutions”, Butterworths Scientific Publications, London, 1956
- [151]. *F.W. Altena, C.A. Smolders*, Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent, *Macromolecules*, 15, 1982, 1491–1497
- [152]. *C. Cohen, G.B. Tanny, S. Prager*, Diffusion-controlled formation of porous structures in ternary polymer system, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 17, 1979, 477–489
- [153]. *A.J. Reuvers, C.A. Smolders*, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water, *J. Membr. Sci.*, 34, 1987, 67–86
- [154]. *A.J. Reuvers, J.W.A. van den Berg, C.A. Smolders*, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation, *J. Membr. Sci.*, 34, 1987, 45–65
- [155]. *Y.D. Kim, J.Y. Kim, H.K. Lee, S.C. Kim*, A new modeling of asymmetric membrane formation in rapid mass transfer system, *J. Membr. Sci.*, 190, 2001, 69–77

Lucări științifice Cristina BĂRDACĂ (URDUCEA)

1. **Bărdacă, C.U.**, Nechifor, A.C., Dimulescu, I.A., Oprea, O., Nechifor, G., Totu, E.E., Isildak, I., Albu, P.C., Bungău, S.G. Control of nanostructured polysulfone membrane preparation by phase inversion method. (2020) *Nanomaterials*, 10 (12), art. no. 2349, pp. 1-21. Cited 7 times.
2. Cotorcea, S., Dimulescu, I.A., Pașcu, D., **Bărdacă, C.**, Nechifor, G., Membranes based on cellulose acetate recovered from cinematographic films for protein retention (2021) *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 83 (4), pp. 43-54.
3. Dimulescu, I.A., Nechifor, A.C., **Bărdacă, C.**, Oprea, O., Pașcu, D., Totu, E.E., Albu, P.C., Nechifor, G., Bungău, S.G. Accessible silver-iron oxide nanoparticles as a nanomaterial for supported liquid membranes. (2021) *Nanomaterials*, 11 (5), art. no. 1204, . Cited 9 times.
4. Negrut, N., Bungau, S., Marian, P., Endres, L., Rus, M., Bustea, C., **Bardaca, C.**, Sava, C. Disseminated tuberculosis related to child acute cytomegalovirus infection. (2020) *Revista de Chimie*, 71 (3), pp. 154-160.
5. Hasegan, A., Totan, M., Antonescu, E., Bumbu, A.G., Pantis, C., Furau, C., **Bardaca, C.**, Grigore, N. Prevalence of urinary tract infections in children and changes in sensitivity to antibiotics of *E. Coli* Strains. (2019) *Revista de Chimie*, 70 (11), pp. 3788-3792
6. Abd El Hamid, M.I., Abd El Fatah, W.M., El Morsi, A.A., Draz, M.S., Kallakuri, S., Bungau, S., Endres, L., **Bardaca, C.**, Hafez, E.E. Anti-HIV / HCV activity of cyanobacterial phycobiliproteins by a new standardized method using bacteriophage surrogates. (2019) *Revista de Chimie*, 70 (9), pp. 3115-3122. SOURCE: Scopus.
7. Judea Pusta, C.T., Bungau, S., Buhas, C.L., Popa, A.R., Vesa, C.M., Buhas, B.A., **Bardaca, C.**, Tit, D.M., Daim, M.A., Judea, A.S. Experimental study upon the virulence of infectious microbial agents involved in violent deaths presenting septic states. (2019) *Revista de Chimie*, 70 (8), pp. 2720-2726.