



Ministerul Educației Naționale  
*Universitatea Politehnică din București*

**FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII**

*Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii*

*Rezumat*

*Teză de doctorat*

*Tehnologii ecologice cu membrane  
compozite și lichide*

*Doctorand:*

*Ing. ch. Anca – Maria CIMBRU (ANDREI)*

*Conducător științific:*

*Prof. dr. ing. Gheorghe NECHIFOR*

*București 2022*

## *CUPRINS*

1	Mulțumiri .....	13
2	Introducere .....	14
3	Partea Teoretica .....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
A.	Capitolul 1 – Membrane și Procese Membranare	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
1.1.	Considerații Generale cu privire la Membrane ...	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
1.2.	Clasificarea Membranelor.....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
1.3.	Membrane Lichide .....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
1.4.	Membrane Compozite.....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
1.5.	Considerații Generale cu privire la Procesele Membranare	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
		<b>DEFINED.</b>
1.6.	Procese de Membrana .....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
1.7.	Aplicabilitatea Membranelor Lichide .....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
1.8.	Principiile de Baza ale Proceselor Membranare .	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
1.9.	Fenomene de Transport prin Membrane Lichide	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
B.	Capitolul 2 - Procedee Tehnologice cu Membrane Lichide	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
		<b>DEFINED.</b>
2.1.	Pervaporatia .....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
2.2.	Microfiltrarea .....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
2.3.	Ultrafiltrarea.....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
2.4.	Nanofiltrarea .....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
2.5.	Osmoza Inversa.....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
2.	Partea Experimentală .....	17

C. Capitolul 3 – Separări Iono-Moleculare cu Membrane Compozite **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

3.1. Prepararea și Caracterizarea Nanoparticulelor Polisulfonice și Compozite ..... **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

3.2. Separarea Nitrofenolilor prin Ultrafiltrare cu Nanoparticule din Polisulfonă și Compozite **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

3.3. Pervaporatia Nitrofenolilor prin Membrane Compozite din Polisulfonă ..... **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

3.4. Separarea Nitro-Fenolului cu Alcoolii n-Alchilici pe Suport de Membrane Lichide.. **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

3.5. Separarea Nitrofenolilor prin Membrane din Polietercetona Sulfonata pe Polipropilena Capilara ..... **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

3.6. Neutralizarea cu Separare Simultană a Ionilor de Aluminiu și Cupru din Apa de Condens prin Derivați de Polipropilenă Capilară și Celuloză..... **ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

3.7. Industria Farmaceutică Tratarea Apelor Uzate prin Electrocoagulare și Ultrafiltrare Micelară ..... **ER ROR! BOOKMARK NOT DEFINED.**

3.8. Parametrii Operaționali pH și pCl în Separarea unor Ioni Metalici cu Membrane Compozite Chitosan/Sulfonate (Polieter Eter Cetonă)/Polipropilenă din Fibre Goale ..... 17

4. Concluzii Generale. Contribuții Personale. Perspective de Dezvoltare..... 166

4.1. Concluzii Generale..... 166

4.2. Contribuții Personale ..... 167

4.3. Perspective de Dezvoltare..... 171

5. Anexe ..... 173

5.1. Articole Publicate în Tematica Tezei..... 173

5.2. Comunicări Științifice în Tematica Tezei De Doctorat ..... 174

5.3. Alte Articole Publicate..... 174

## 1 Mulțumiri

---

Întregul efort de cercetare doctorală nu ar fi fost posibil fără sprijinul multor colaboratori, colegi, familie și prieteni. Acum am ocazia și momentul să le mulțumesc pentru sprijinul moral și material acordat în tot acest timp.

În primul rând, aș dori să acord mulțumiri speciale coordonatorului meu științific, Domnului **Profesor dr. ing. Gheorghe NECHIFOR**, care mi-a oferit constant îndrumare, sprijin și încurajare pe tot parcursul pregătirii lucrării de doctorat și mai ales în redactarea tezei. Mulțumiri pentru încrederea, profesionalismul, calitatea informațiilor științifice oferite și mai ales pentru răbdarea și înțelegerea de care a dat dovadă în această perioadă.

Aș dori să-i mulțumesc în mod special Doamnei **Profesor dr. ing. Aurelia Cristina NECHIFOR**, care a fost îndrumătorul și mentorul meu, însoțitor în cei doisprezece ani petrecuți în cadrul Universității Politehnica București.

Sincere mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare din cadrul departamentului de Membrane și Procese de Membrana, pentru timpul prețios, sfaturile științifice neprețuite și pentru supravegherea competentă și constantă în vederea dezvoltării și finalizării acestei teze de doctorat.

În același timp, aș dori să mulțumesc tuturor oamenilor minunați care mi-au dat curajul să cred că voi reuși și tuturor celor care direct sau indirect m-au ajutat, încurajat și inspirat să duc la bun sfârșit această lucrare.

Nu în ultimul rând doresc să îi mulțumesc Domnișoarei diriginte **Profesor Florica CHIAR**, pentru toata dragostea, răbdarea și înțelegerea de care a dat dovadă în prezentarea tainelor chimiei din anii de liceu petrecuți la Colegiul Național „Alexandru Ioan Cuza” din Alexandria și pentru

îndrumarea necondiționată oferită în cadrul numeroaselor concursuri și olimpiade de chimie la care am participat împreună.

Cu recunoștință și dragoste deosebită, dedic această lucrare părinților mei care m-au însoțit cu dragoste și răbdare în acest timp și m-au susținut în toate privințele.

## 2 Introducere

---

Tematica de cercetare abordată, în cadrul tezei de doctorat, „Tehnologii ecologice cu membrane compozite și lichide”, este de o importanță deosebită, justificată de direcțiile științifice prioritare în care se încadrează:

- √ materialele membranare și procese de membrană;
- √ tehnologii ecologice și de ecologizare;
- √ aplicațiile chimiei coloidale și ale compușilor moleculari;
- √ ingineria chimică în protecția mediului.

În capitolul de față se ilustrează posibilitatea realizării unor separări iono-moleculare utilizând ultrafiltrarea coloidală cu membrane din polisulfonă a soluțiilor sintetice ale nitrofenolilor și ionilor cuprici prin ultrafiltrarea asistată de nanoparticule polimerice compozite pe baza de polisulfonă.

Pornind de la rezultatele excelente ale extracției pe o faza solidă (polimerică), în această acest capitol se combină adsorbția nitrofenolilor (o, m, și p-nitrofenol) pe nanoparticule polimerice (NP-PSf) și compozite (NP-PSf-PANI) cu ultrafiltrarea coloidală.

În acest capitol, s-au studiat prevaporizarea mono-nitrofenolilor într-o instalație de laborator a Grupului de Procese Membrane, Materiale și Membrane din cadrul Universității Politehnice din București, de la soluții apoase sintetice, la membrane compozite cu matrice polisulfonică (PSf) și incluziuni nanometrice respectiv, Polianilină (PANI), nanotuburi de carbon (CNT), nanoparticule magnetice (MNP) și polieteretercetona sulfonată (PEEKs).

Importanța îndepărtării și/sau separării nitro-fenolilor din soluțiile apoase prin membrane este susținută de multitudinea de cercetări recente din domeniu, care justifică în mare măsură atât motivele economice, cât și cele ecologice ale unei astfel de abordări.

Separarea și îndepărtarea nitrofenolilor din efluenții apoși este în primul rând o problema de protecție a mediului, dar în același timp poate constitui o importantă aplicație tehnologică și tehnico-economică.

Obiectivele tezei de doctorat au fost subordonate necesității de a îmbunătăți metodele îndepărtării nitro-fenililor prin promovarea tehnicilor și metodelor membranare de separare și concentrare:

√ Îndepărtarea și separarea recuperativă a nitrofenolilor este un obiectiv permanent al membranologilor;

√ Separarea sau îndepărtarea nitrofenolilor din soluții apoase diluate a constituit un obiectiv permanent pentru protecția mediului din cauza toxicității dar și pentru concentrarea și revalorificarea acestor compuși de mare interes tehnologic pentru medicamente, coloranți, explozibili, pesticide și rășini fenolice;

√ Experimentele de îndepărtare ale nitrofenolilor au avut drept obiectiv stabilirea condițiilor optime ale procesului de separare prin membrane compozite (PSf-PANI), ținând cont de influența nanoparticulelor polimerice (NP-PSf-PANI) și de cuplarea procesului cu reacții cu transfer de protoni capabile să asigure o separare indusă;

√ Dezvoltarea tehnologiilor ecologice cu membrane compozite;

√ Separări iono-moleculare cu membrane compozite. Prepararea și caracterizarea nanoparticulelor polisulfonice și compozite;

√ Neutralizare cu separare simultană a ionilor de aluminiu și de cupru din apa condensată prin capilarii de polipropilena și derivați de celuloză. Problemele de mediu care decurg din apele acide care conțin aluminiu și cupru din cazanele cu condensare pot fi abordate în mod adecvat utilizând procese cu membrană;

√ Membrane pe bază de polisulfonă.

Teza de doctorat este constituită din două părți: partea teoretică și partea experimentală, împărțite la rândul lor în cinci capitole:

√ **Capitolul 1** – Membrane și Procese Membranare

√ **Capitolul 2** - Procedee Tehnologice Utilizând Membrane Lichide

### √ Capitolul 3 – Separări Iono-moleculare cu Membrane Compozite

Lucrarea de față se încheie cu “**Concluzii generale. Contribuții personale. Perspective de dezvoltare**” unde sunt abordate, prezentate și susținute principalele concluzii, contribuțiile proprii aduse noilor tehnologii precum și posibilitățile de dezvoltare ale acestora. Toate aceste rezultate experimentale, cercetări, analize și concluzii au fost publicate și prezentate în cadrul revistelor de specialitate și în cadrul conferințelor din domeniu.

Tematica de cercetare abordată și studiată a cuprins mai multe repere, respectiv:

1. Prepararea și caracterizarea nanoparticulelor polisulfonice și compozite;
2. Separarea nitrofenolilor prin ultrafiltrarea cu nanoparticule din polisulfonă și compozite;
3. Pervaporația nitrofenolilor prin membrane compozite din polisulfonă;
4. Separarea nitro-fenolilor cu alcooli n-alchilici pe suport de membrane lichide;
5. Separarea nitrofenolilor prin membrane din polietercetonă sulfonată pe polipropilena capilară;
6. Neutralizare cu separare simultană a ionilor de aluminiu și de cupru din apă condensată prin polipropilena capilară și derivați de celuloză;
7. Industria farmaceutică – tratarea apelor uzate prin electrocoagulare și ultrafiltrare micelară;
8. Parametrii operaționali pH și pCl în separarea unor ioni metalici cu membrane compozite din chitosan/sulfona (polieter eter cetona)/polipropilena din fibre goale.

## 2. Partea Experimentală

---

### 3.8. Parametrii operaționali pH și pCl în separarea unor ioni metalici cu membrane compozite chitosan/sulfonate (polieter eter cetonă)/polipropilenă din fibre goale

---

Dezvoltarea unor noi membrane compozite este cerută de necesitatea separărilor de specii chimice din medii agresive fără a utiliza reactivi de corectare. Un astfel de caz îl constituie amestecurile puternic hidroclorice (pH și pCl) care conțin ioni metalici în amestec.

Un astfel de caz este cel al ionilor de cupru, cadmiu, zinc și plumb în amestec binar Cu-Zn și Cd-Pb sau cuaternar. În acest capitol se prezintă obținerea unei membrane compozite chitosan (Chi) - poli sulfonat (eter eter cetonă) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (Chi/sPEEK/PPHF) și utilizarea ei la separarea amestecurilor binare sau cuaternare al ionilor de cupru, cadmiu, zinc și plumb prin nanofiltrare și pertracție.

Membranele obținute au fost caracterizate morfologic și structural: microscopie electronică cu scanare (SEM), SEM de înaltă rezoluție (HR-SEM), analiză prin spectroscopie cu dispersie energetică (EDAX), spectroscopie cu infraroșu cu transformare Fourier (FTIR) și analiză gravimetrică termică, calorimetrie cu scanare diferențială (TGA), dar și în teste preliminare de separare.

Utilizând soluțiile ionilor în acid clorhidric 3 mol/L s-a realizat separarea ionilor de cupru și zinc sau cadmiu și plumb din amestecurile binare. Rezultatele pertracției au fost superioare celor obținute prin nanofiltrare atât din punct de vedere al eficienței extracției cât și pentru că la pertracție cationul separat a fost concomitent concentrat cu un ordin de mărime.

Amestecul celor patru cationi a fost separat prin nanofiltrare (la 5 bar și cu o membrană de 1m<sup>2</sup>) prin varierea a doi parametrii operaționali: pH și pCl.

Retenția cationilor poate ajunge la 95% prin alegerea adecvată a valorilor parametrilor operaționali. În acest capitol se fac câteva recomandări de utilizarea a membranelor compozite chitosan (Chi) - poli sulfonat (eter eter cetonă) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (Chi/sPEEK/PPHF) astfel încât să se obțină retenția maxim posibilă a cationului țintă.



Metalele cu numărul atomic,  $Z$ , mai mare decât al fierului ( $Z=26$ ) sunt cunoscute ca „metale grele” iar importanța lor tehnico-economică a fost atât de mare încât consumul lor pe cap de locuitor a fost un indicator al calității vieții în perioada dezvoltării intensive industriale [304].

Dintre aceste metale, cupru, cadmiul, zincul și plumbul au aplicații tehnice cu totul remarcabile în electronica și electrotehnica, construcții, transport, industria auto, industria coloranților și a pesticidelor, agricultura și telecomunicații [305-307].

Harta distribuției acestor metale pe glob s-a schimbat atât de mult încât zonele cu rezerve naturale dețin mai puțin din aceste elemente, decât regiunile dezvoltate în care au fost aduse pentru utilizare [308].

Concentrația speciilor chimice derivând de la aceste metale s-a dispersat global, astfel încât în mediu apar ca elemente poluante în apă, sol și chiar în aer [309-311]. Nu este deloc surprinzător ca diversele deșeuri conținând cupru, cadmiul, zincul și plumbul constituie o resursă importantă de materii prime, iar cantitatea reciclată din aceste metale a devenit un simbol și indicator al protecției mediului [312].

Zăcămintele naturale bogate au fost exploatare prin tehnici foarte bine dezvoltate tehnologic specifice metalurgiei, dar și chimiei, electrochimiei și hidrometalurgiei (flotație, precipitare-sedimentare, extracție, schimb ionic, electroliza) [313-316].

Din nefericire, reciclarea deșeurilor industriale conținând metalele considerate nu este complet rezolvată atât din cauza complexității diverselor surse, cât și a concentrațiilor diferite și foarte mici [317].

Eliminarea ionilor metalelor grele din ape uzate diverse, până la limitele acceptate prin standarde internaționale [318] apelează la tehnicile convenționale, dar și la utilizarea bio-adsorbției [319], adsorbției pe diverse nanomateriale [320], flotația iono-moleculară [321], separarea magnetică [323] și diverselor membrane și procese membranare [324].

Având în vedere concentrația scăzută a metalelor considerate în diverse deșeuri și ape uzate, de multe ori îndepărtarea lor este suficientă, dar cea mai mare provocare o constituie separarea lor recuperativă [325].

Cerințele pentru tehnologiile de separare recuperative sunt atât proces (selectivitate și productivitate) cât și tehnico-economice și de mediu (reducerea consumurilor materiale și costurilor de operare) [326].

Tehnologiile membranare răspund bine cerințelor de proces, dar sunt încă în stadiu de cercetare-dezvoltate pentru asigurarea unor costuri competitive [327].

Dintre numeroasele materiale membranare folosite în studiul separării și recuperării metalelor grele cum sunt cupru, cadmiul, zincul și plumbul atenția recentă se concentrează pe diverse nanoparticule [328], rășini sintetice [329] și bio-sorbenti [330].

Dintre materialele membranare polimerice cu grupări ionice polieteretercetona sulfonată are din ce în ce mai multe aplicații [331], iar dintre bio-sorbenti, celuloza și derivații ei, cum ar fi chitosanul este din ce în ce mai mult utilizat [332].

Pentru creșterea performanțelor de proces design-ul modulelor membranare este de o importanță covârșitoare și de aceea de fiecare dată când se abordează o separare specifică sunt parcurse cercetări pe module plane, spiralate, tubulare și tip fibră tubulară [333].

Cantitatea de fluid și concentrația ionilor metalici în alimentare poate decide tipul de modul necesar, dar de cele mai multe ori pentru trecerea la nivel de producție modulele cu fibră tubulară sunt cele preferate [334].

Speciația metalelor din mediul apos de prelucrat constituie un alt element care poate determina costurile unui proces membranar atât din punct de vedere al materialelor membranare necesare, cât și al configurației membranelor în modulul de permeație [335].

Caracteristicile apelor uzate sau a soluțiilor care se obțin prin atacul acid asupra deșeurilor solide industriale sunt dominate de doi parametri restrictivi pH și pCl, iar intervenția cu reactivi de reglare a acestor parametri se impune să fie cât mai economică (număr și concentrație reduse de reactivi) [336-338].

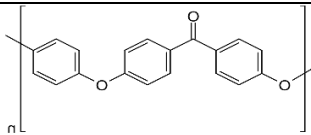
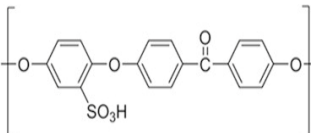
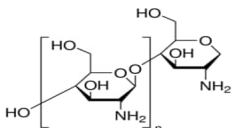
În acest capitol se studiază separarea recuperativă a cuprului, cadmiului, zincului și plumbului din soluții sintetice utilizând membrane compozite chitosan/polieteretercetona sulfonată/polipropilena din fibre goale utilizând pH-ul și pCl ca parametrii operaționali.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaCl}$ , chitosan și acid acetic glacial (grad analitic, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germania) au fost utilizate în studii. Granule de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%),  $\text{HCl}$  35% suprapur și  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% (grad analitic) au fost achiziționate de la Merck KGaA Darmstadt, Germania.

Pentru prepararea soluțiilor de alimentare s-a folosit apă ultrapură.

Caracteristicile compușilor polimerici și derivaților utilizați în studiul sunt prezentate în Table 3.8.1.

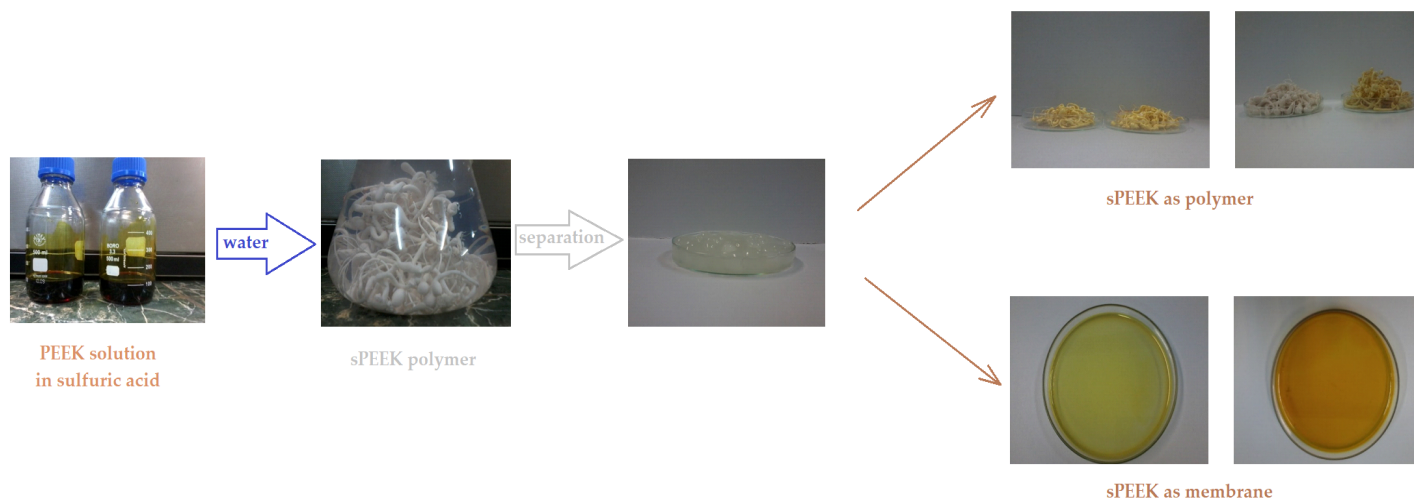
**Table 3.8.1.** Caracteristicile compușilor polimerici și derivați utilizați

Compus polimeric	Simbol	Masa molară (Da)	Solubilitate	pKa*)
	PEEK	30.000	Acid sulfuric	-
	sPEEK		Solvenți polari organici	1.9
	Chi		Apa acidulată	6.5

\*) [339-341]

Într-un flacon de sticlă cu capac de etanșare de 500 mL se introduc 300 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentrație 96%, după care se adaugă treptat 25 g polimer (PEEK), agitându-se continuu manual pentru a se evita aglomerarea polimerului. După circa 2 ore de agitare, flaconul cu soluție polimerică se păstrează fără agitare până la 24 de ore pentru a favoriza dizolvarea completă a polimerului în acid. Nu trebuie depășit acest interval de timp deoarece se produce sulfonarea suplimentară a polimerului [342-343]. Se obține o soluție limpede de culoare portocaliu deschis de concentrație 4.4% poli(eter cetonă) sulfonată (sPEEK).

După aceeași metodă se prepară o soluție din 30 g PEEK și 300 mL acid sulfuric de concentrație 96%. Se obține o soluție de concentrație 5.2% sPEEK, cu diverse grade de sulfonare funcție de timpul de păstrarea a soluției. Culorile soluțiilor variază de la portocaliu deschis la brun, indicând gradul diferit de sulfonare (Fig. 3.8.1).



**Fig. 3.8.1.** Schema de obținerea poli sulfonată (eter eter cetonă) sPEEK ca polimer și ca membrane din soluția de poli (eter eter cetonă) PEEK în acid sulfuric

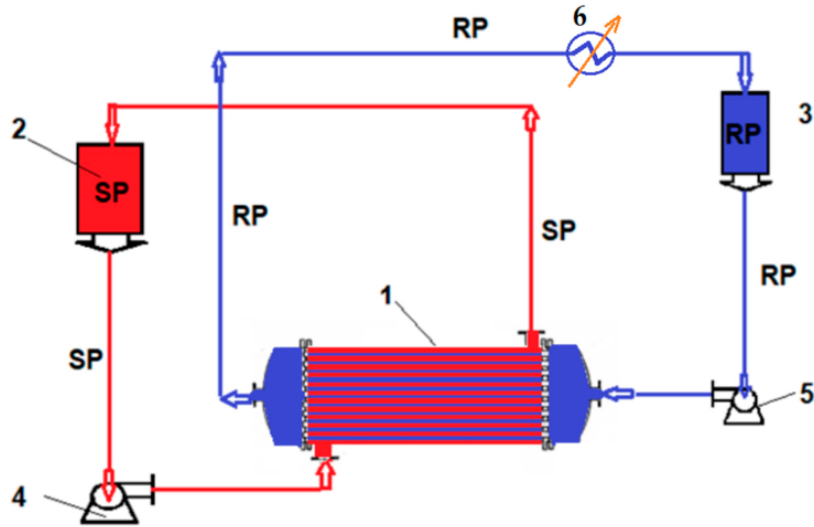
Soluția de poli sulfonat (eter eter cetonă) (sPEEK) se folosește ca atare pentru impregnarea membranelor de polipropilena de tip fibră tubulară utilizând metoda impregnării [344].

Membranele compozite poli sulfonate (eter eter cetonă)/fibre goale de polipropilena PEEK/HFPP se pot condiționa fie prin uscare fie prin imersare în apa sau soluții apoase. Pentru obținerea membranei compozite chitosan/poli sulfonat (eter eter cetonă)/fibre goale de polipropilena Chi/sPEEK/PPHF membrana compozita poli sulfonat (eter eter cetonă)/fibră tubulară de polipropilena sPEEK/PPHF se imersează într-o soluție 3% chitosan în acid acetic 3% [345-349]. Fiecare tip de membrana se spală cu apa și se usucă la vid timp de 24 de ore la temperatura de 50°C.

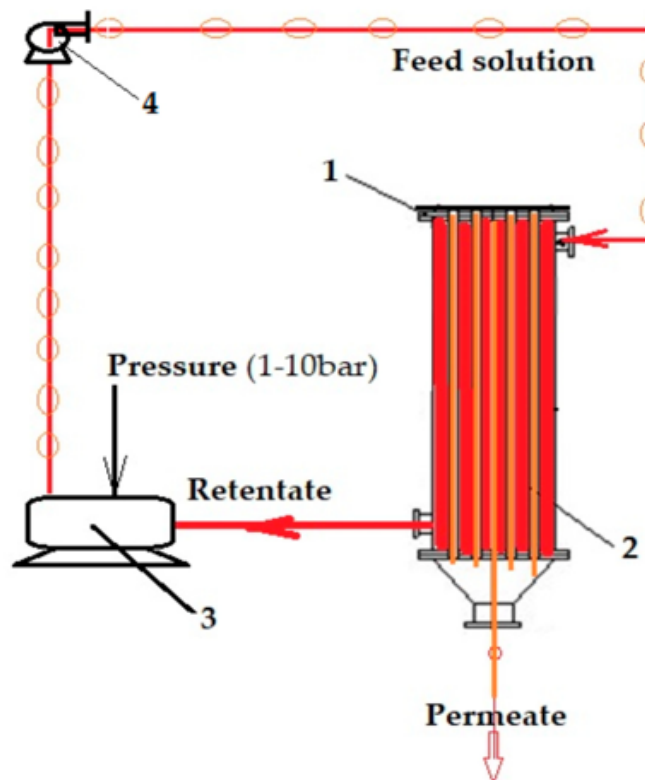
Materialele membranare se caracterizează pentru determinarea porozității [350], morfologiei [351], caracteristicilor termice [352], a capacității de schimb ionic și a capacității de retenție a ionilor metalelor grele [353].

Testele de separare se realizează cu soluții echimolare de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , obținute în apa ultrapură [354].

Pentru realizarea testelor se fac experimente de nanofiltrare și pertracție în instalații cu modul de configurație tubulară [355-358], prezentat în figura 3.8.2. și 3.8.3 Volumul de soluție supus experimentelor este de 10 L, iar concentrația ionilor în gama  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  mol/L. Parametrii operaționali aleși sunt pH-ul și pCl, a căror variație se realizează cu acid clorhidric, hidroxid de sodiu sau amoniac și clorura de sodiu.



**Fig. 3.8.2.** Schema instalației pentru pertracție: SP – fază sursă, RS – fază receptoare. 1. modul de extracție cu fibre goale; 2. SP rezervoare; 3. RP rezervoare; 4. SP pompă; 5. RP pompă.



**Fig. 3.8.3.** Schema instalației pentru nanofiltrare: 1. modul pertracție fibre tubulare, 2. membrane compozite, 3. rezervor presiune, 4. pompa de recirculare

Fluxurile din faza sursă [359] au fost determinate față de masa de permeat măsurată într-un interval de timp determinat, aplicând următoarea ecuație:

$$J=M/(S \cdot t) \text{ (g / (m}^2 \text{ h)) (1)}$$

Unde: M = masa permeat (g),

S = suprafața efectivă a membranei (m<sup>2</sup>),

t = timpul necesar colectării volumului de permeat (h).

Eficiența extracției (EE%) în procesul de separare sau reținere sau reținere în procesul de nanofiltrare a analiților calculată folosind concentrația sau absorbanta soluțiilor [360-364] sunt:

$$EE(\%) \text{ or } R(\%) = ((c_0 - c_f) / c_0) \cdot 100 \text{ (2)}$$

Unde: c<sub>f</sub> - este concentrația finală a solutului (ioni metalici de aluminiu),

c<sub>o</sub> - concentrația inițială de solut (aluminiu).

$$EE(\%) \text{ or } R(\%) = (A_0 - A_s) / A_0 \cdot 100 \text{ (3)}$$

Unde: A<sub>0</sub> - absorbanta inițială a soluției de probă,

A<sub>s</sub> - absorbanta probei curente.

Microscopia de scanare, investigațiile SEM și HR-SEM au fost efectuate pe un sistem Hitachi S4500 (Hitachi High– Technologies Europe GmbH, Mannheim, Germania) [365].

Analiza termică (TG-DSC) a fost efectuată cu un aparat STA 449C Jupiter, de la Netzsch (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Germania). Fiecare probă a cântărit aproximativ 10 mg. Probele au fost plasate într-un creuzet de alumina deschis și încălzite până la 900°C cu o rată de 10 K·min<sup>-1</sup>, sub flux de 50 mL·min<sup>-1</sup> de aer uscat. Ca referință, am folosit un creuzet de alumina gol. Gazele degajate au fost analizate cu un FTIR Tensor 27 de la Bruker (Bruker Co., Ettlingen, Germania), echipat cu o celulă de gaz termostată [366].

Analizele UV-Vis ale soluțiilor au fost efectuate pe un spectrofotometru CamSpec M550 (Spectronic CamSpec Ltd., Leeds, Marea Britanie) [367].

Procesele electrochimice au fost urmărite cu un potențostat PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research, AMETEK Inc., Berwyn, Pennsylvania, SUA). S-a folosit o celulă de sticlă cu trei electrozi configurați. [368].

pH-ul și pCl ale mediului au fost urmărite cu un electrod selectiv combinat (HI 4107, Hanna Instruments Ltd, Leighton Buzzard, Marea Britanie) și un sistem multi-parametri (HI 5522, Hanna Instruments Ltd., Leighton Buzzard, Marea Britanie) [369].

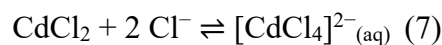
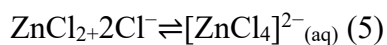
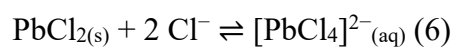
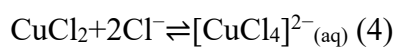
Pentru a evalua și valida conținutul în ioni metalici, a fost utilizat spectrometrul de absorbție atomică AAnalyst 400 AA Spectrometer (Perkin Elmer Inc., Shelton, Connecticut, SUA) cu o lampă cu catod gol cu un singur element, condus de software-ul WinLab32-AA (Perkin Elmer Inc., Shelton, Connecticut, SUA) [370-372].

Separarea ionilor în concentrație mica din diverse sisteme apoase de compoziție complexa reprezintă un obiectiv important al domeniului membranelor si proceselor de membrana. Sisteme sărace în ioni ai metalelor grele s-au trata prin diverse procese de membrana incluzând osmoza inversa, osmoza directa, nanofiltrarea, dializa, electro-dializa sau membranele lichide, dar necesitatea folosirii unei cantității reduse de reactivi si separarea recuperativa încurajează, în continuare, cercetările.

În capitolul de fata se utilizează soluții sintetice care simulează corespunzător soluțiile apoase ce provin din recuperarea deșeurilor din electronica si electrotehnica, în special cele ce provin de la pile Cu-Zn si Pb-Cd. Astfel de soluție conțin, de exemplu, în concentrații de  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  mol/L ioni de cupru, cadmiul, zincul si plumbul în amestec.

Separarea sistemului apos se studiază în module de fibre goale cu membrane compozite polisulfonat (eter eter cetonă) (sPEEK) – polipropilenă din fibre goale (sPEEK/PPHF) sau chitosan (Chi)- polisulfonat (eter eter cetonă) (sPEEK) – polipropilena din fibre goale (Chi/sPEEK/PPHF).

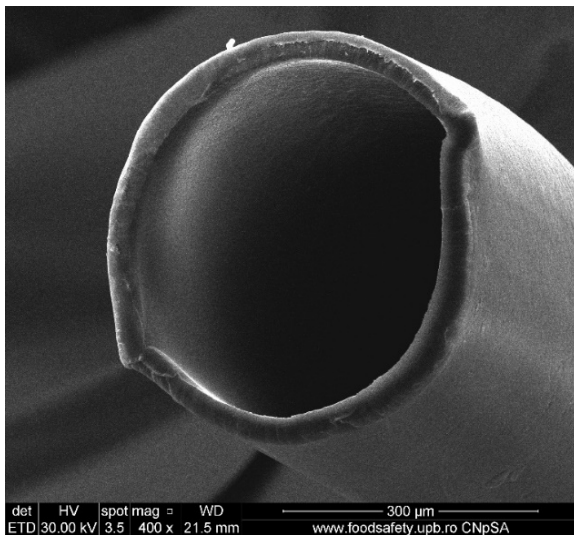
Utilizarea parametrilor operaționali pH si pCl se bazează pe echilibrele (4-7) care se stabilesc în soluțiile hidroclorice de alimentare:



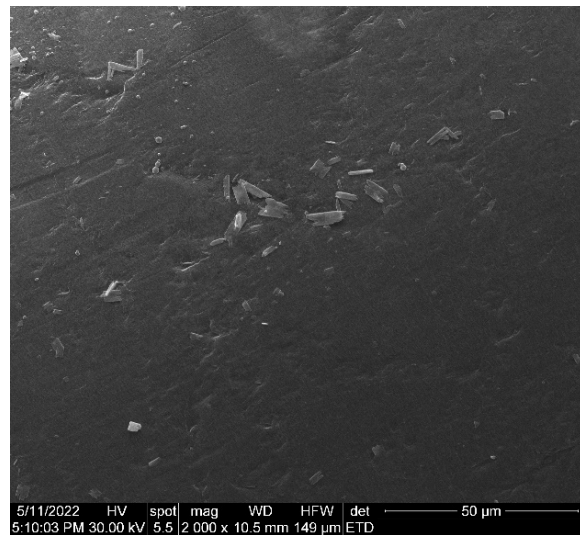
Aceste echilibruri au fost intens studiate [373], iar speciția chimică joacă un rol primordial în procesele de separare membranare abordate.

Morfologia obținută prin microscopia electronică de baleaj furnizează informații importante atât pentru operarea cât și pentru condiționarea membranelor din modulele de permeație. În figura 3.8.4 sunt prezentate secțiuni și detalii ale membranelor compozite obținute. Se observă că polipropilena din fibre goale membrane (PPHF) (Fig. 3.8.4 a și b, Fig. 3.8.5) are un diametru interior de cca. 300  $\mu\text{m}$  și o grosime a peretelui membranar de cca 20  $\mu\text{m}$  (Fig. 3.8.4 a Fig. 3.8.5) și o suprafață relativ netedă (Fig. 3.8.4 b).

Prin depunerea stratului de polisulfonă (eter eter cetonă) pe suportul polipropilenic se obține o membrana compozită (sSPEEK-PPHF) (Fig. 3.8.4 c și d, Fig. 3.8.5) în care stratul de polisulfonă (eter eter cetonă) are o grosime de cca.10  $\mu\text{m}$  (Fig. 3.8.4 c, Fig. 3.8.5), iar suprafața membranei prezintă pori și micropori specifici membranelor de ultrafiltrare [374], depunerea ulterioară de chitosan pentru obținerea membranei compozite chitosan (Chi) - polisulfonă (eter eter cetonă) (sPEEK) – polipropilenă din fibre goale (Chi/sPEEK/HFPP) nu crește semnificativ grosimea peretelui membranei (Fig. 3.8.4 e), dar modifică semnificativ aspectul suprafeței fibrelor compozite (Fig. 3.8.4 f).

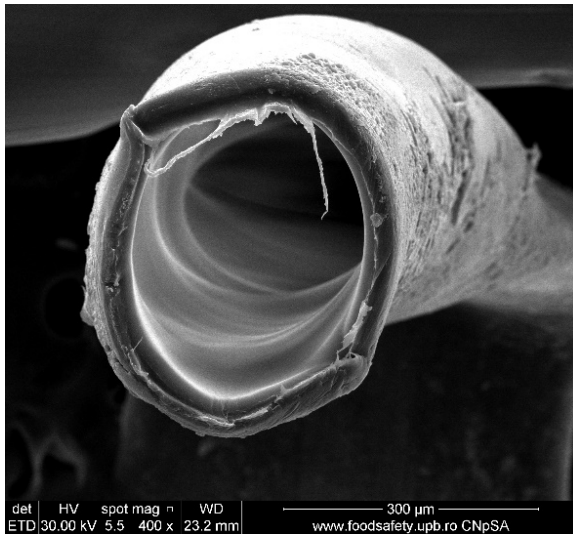


(a)

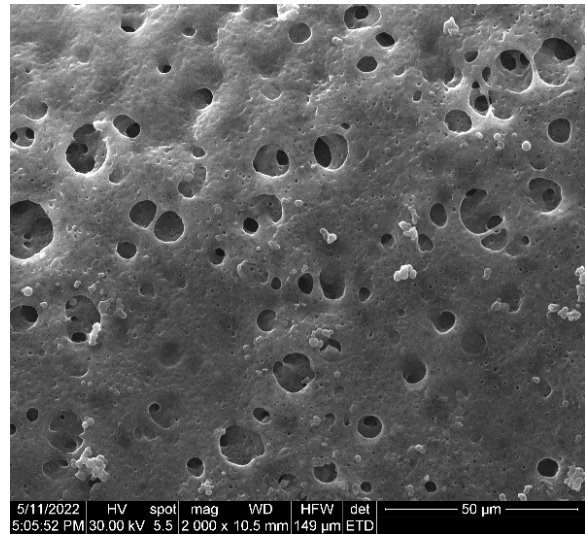


(b)





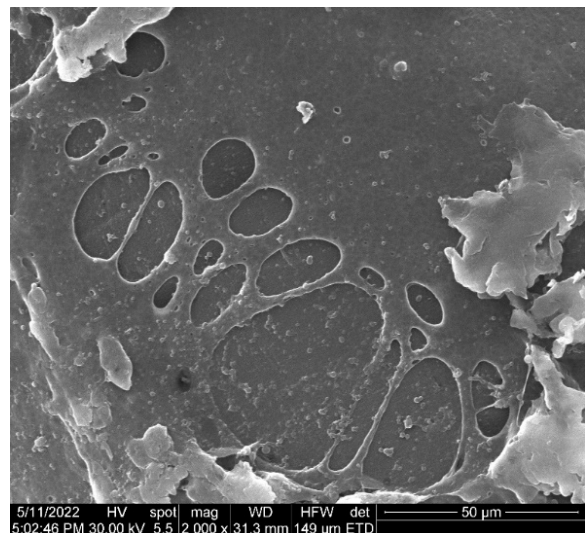
(c)



(d)



(e)

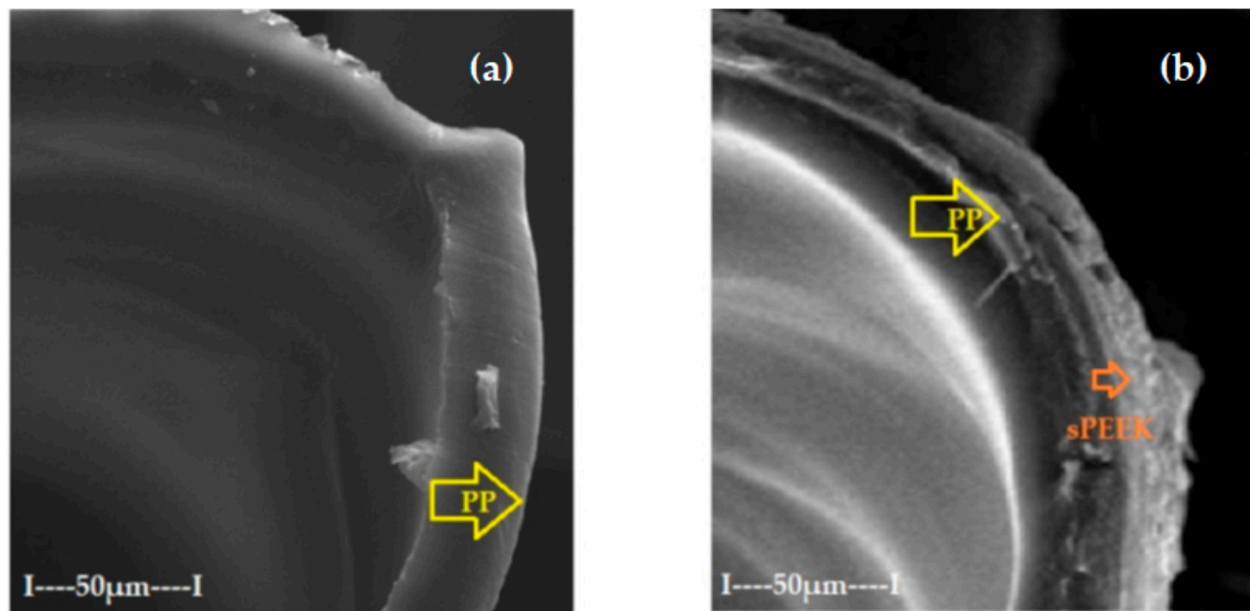


(f)

**Fig. 3.8.5.** Microscopie electronică de scanare (SEM) pe: (a) membrană tubulară din polipropilenă (PPHF); (b) detaliu pe suprafață; (c) poli sulfonată (eter eter cetonă) (sPEEK)-polipropilenă membrană tubulară (sPEEK/PPHF); (d) detaliu pe suprafață; (e) chitosan (Chi)-poli sulfonată (eter eter cetonă) (sPEEK) - polipropilenă membrană tubulară (Chi/sPEEK/ PPHF); (f) detaliu pe suprafață.

Este interesant ca Energy Dispersive X-ray Analysis (EADX) (Fig. 3.8.6) evidențiază schimbarea compoziției suprafeței. Astfel dacă la suportul polipropilenic apar doar atomii de carbon și oxigen (Fig. 3.8.6 a), la membranele compozite se schimbă atât raportul atomic C:O, cât

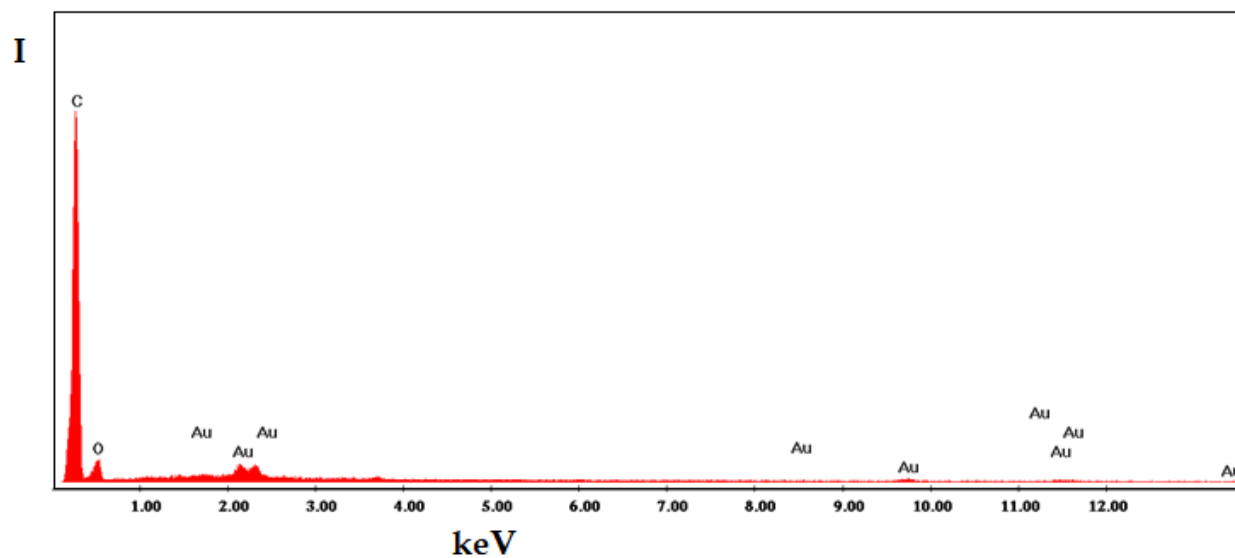
și compoziția prin apariția atomilor de sulf (Fig. 3.8.6 b și c). Deși este o analiză strict locală Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX) este foarte utilă pentru a urmări calitativ procesul de formare a membranelor cât și procesul de separare a sistemului complex.



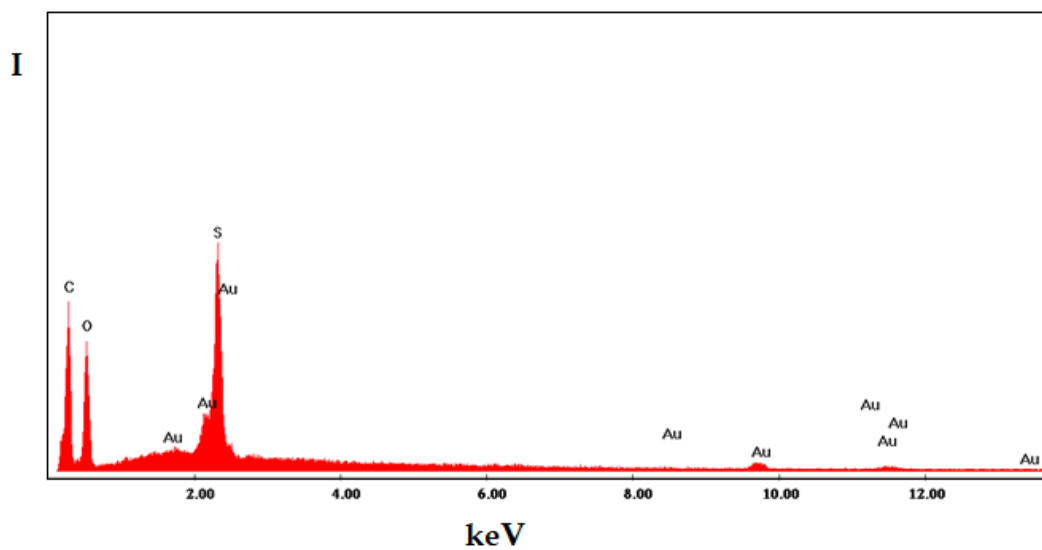
(a)

(b)

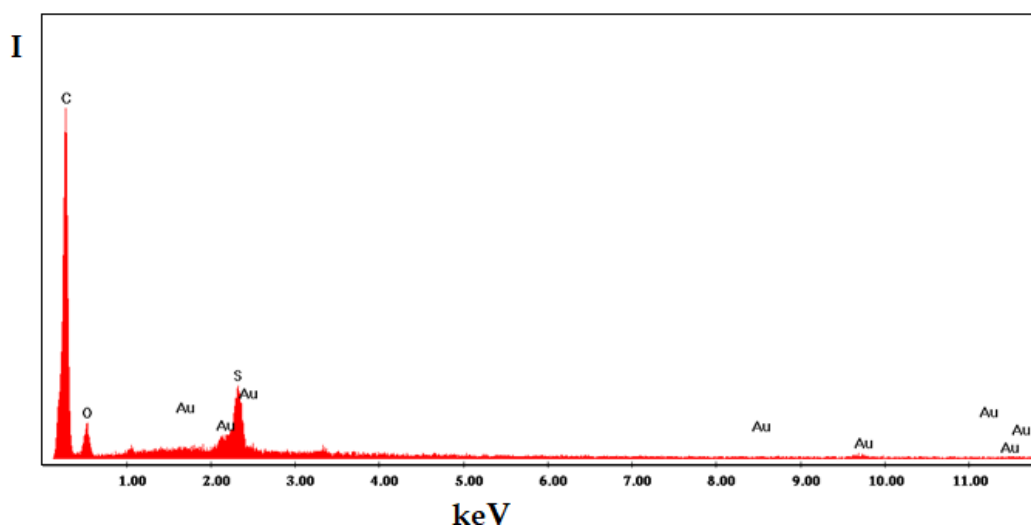
**Fig. 3.8.5.** Microscopie electronică de scanare (SEM) pe: (a) detaliu pe membrană tubulară din polipropilenă; și (b) detaliu pe membrană compozită



(a)



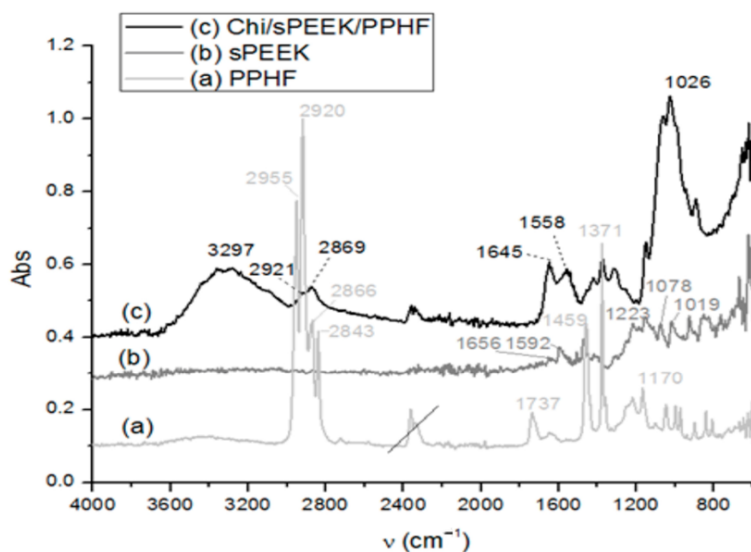
(b)



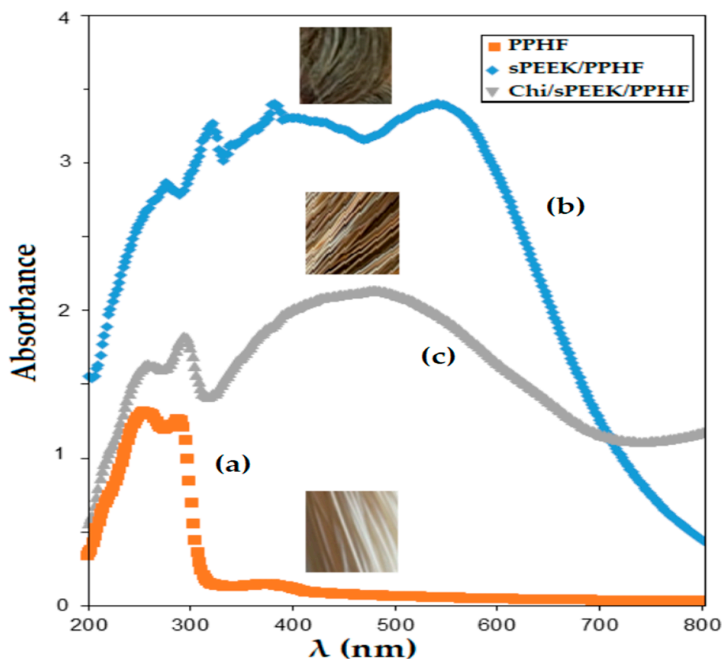
(c)

**Fig. 3.8.6.** Analiza cu raze X cu dispersie energetică (EADX) pe: (a) membrană din fibre goale din polipropilenă (PPHF); (b) poli (eter eter cetonă) sulfonată (sPEEK)-polipropilenă tufă din fibră (sPEEK/PPHF) și (c) chitosan (Chi)-poli sulfonată (eter eter cetonă) (sPEEK) - polipropilenă tufă din fibră (Chi/sPEEK/ PPHF).

Membranele studiate au din punct de vedere structural au funcțiuni specifice care pot fi puse în evidenta prin analiza spectrală Fourier Transform InfraRed (FTIR) (Fig. 3.8.7). Totodată spectrul UV-Vis poate indica diferențe semnificative (Fig. 3.8.8).



**Fig. 3.8.7.** Transformată Fourier InfraRed (FTIR) pe: (a) membrană tubulara din polipropilenă (PPHF); (b) poli sulfonată (eter eter cetonă) (sPEEK) și (c) chitosan (Chi)-poli sulfonată (eter eter cetonă) (sPEEK) - polipropilenă din fibră (Chi/sPEEK/ PPHF).

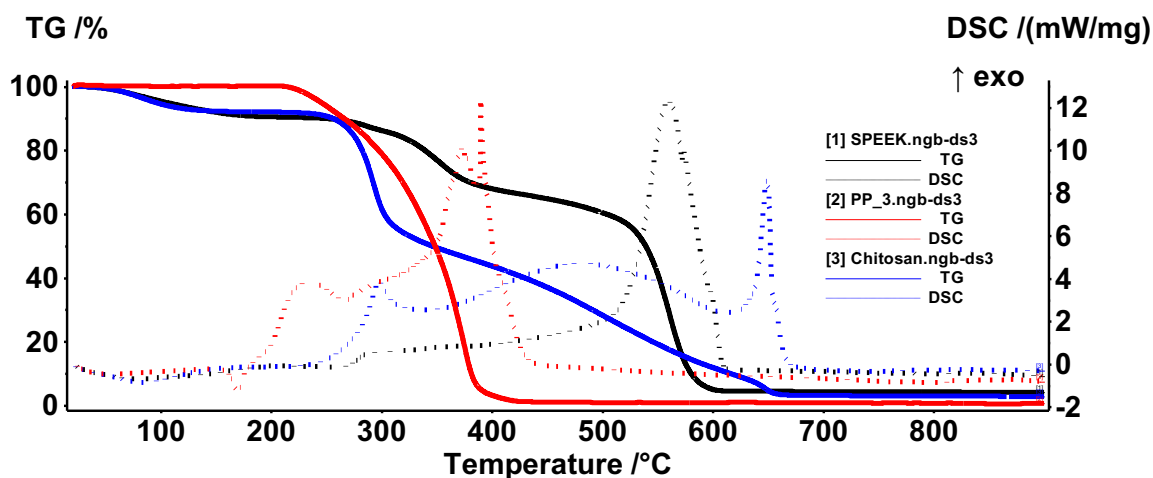


**Fig. 3.8.8.** Spectrometrie UV-Vis pe: (a) membrană din fibre goale din polipropilenă (PPHF); (b) poli (eter eter cetonă) sulfonată (sPEEK)-polipropilenă din fibră goală

(sPEEK/PPHF) și (c) chitosan (Chi)-poli sulfonată (eter eter cetonă) (sPEEK) – polipropilenă din fibră (Chi/sPEEK/ PPHF).

Analiza termică, TG-DSC (termogravimetrie și scanare calorimetrică diferențială), a fost efectuată cu un aparat STA 449C F3, de la Netzsch (Selb, Germania), între 20-900°C, în atmosferă de aer dinamic (50 mL/min). Gazele degajate au fost analizate cu un FTIR Tensor 27 de la Bruker (Bruker Co., Ettlingen, Germania), echipat cu o celulă de gaz termostată.

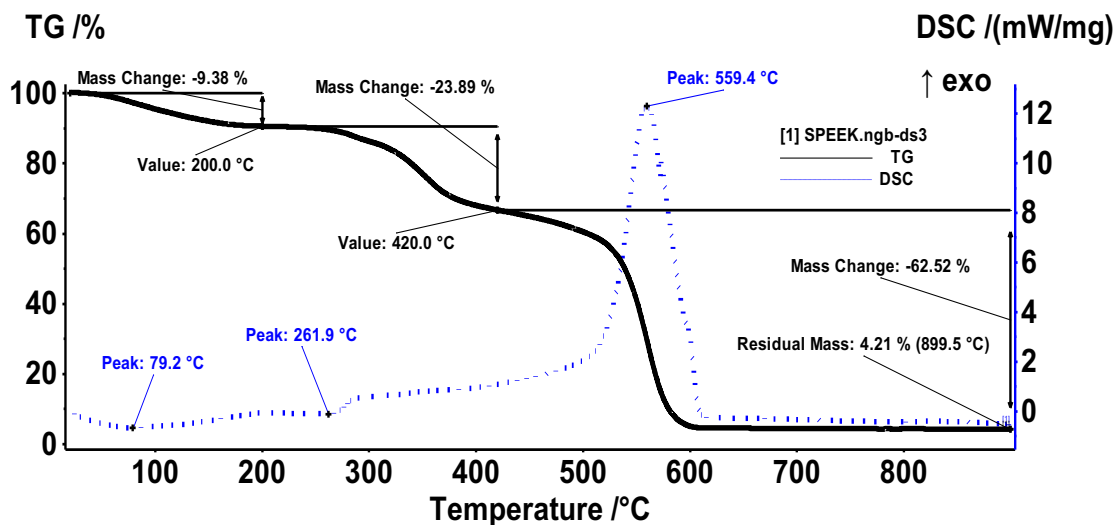
Diagrama celor trei materiale de baza pentru obținerea membranelor compozite este prezentata ca ansamblu în Fig. 3.8.9.



**Fig. 3.8.9.** Diagramele termice comparative ale celor trei membrane

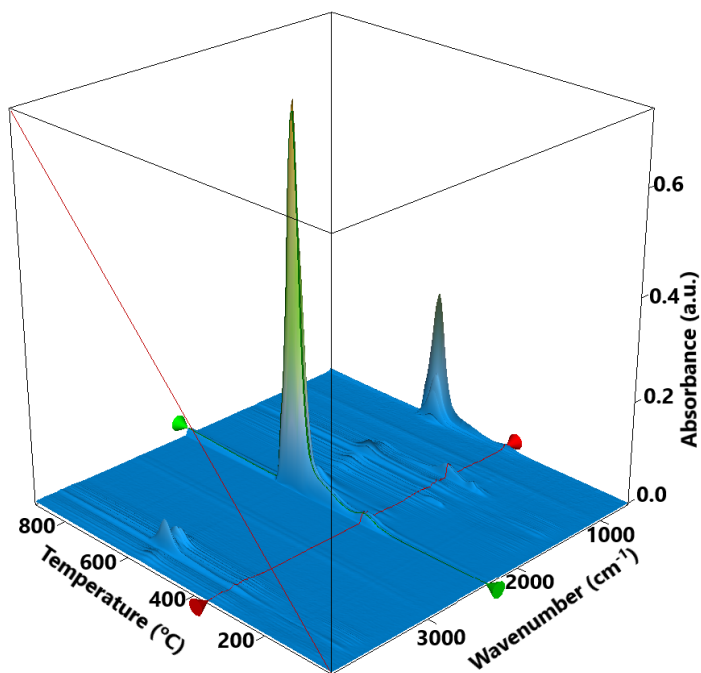
Proba sPEEK (Fig. 3.8.10) pierde 9,38% din masa inițială în intervalul RT-200°C, într-un proces endotermic, cu minimumul la 79,2°C. Acest lucru poate fi atribuit eliminării unor molecule de apă. Prezența apei adsorbite în sPEEK este un fenomen natural deoarece acesta este un polimer cu grupări sulfonice.

Ca atare, vorbește un compus hidrofil în care apa este mai degrabă legată și, prin urmare, este necesară o temperatură mai mare pentru a o elimina. Între 200-420°C probele pierd 23,89%, procesul fiind asociat cu un efect endotermic cu minim la 261,9°C. Acest lucru poate fi atribuit procesului de desulfurare al sPEEK și proceselor de oxidare slabă care urmează. Defalcarea coloanei vertebrale polimerice și oxidarea completă are loc între 420-600°C, cu un efect exotermic puternic asociat cu maxim la 559,4°C [76-doi: 10,3390/polym10020194].

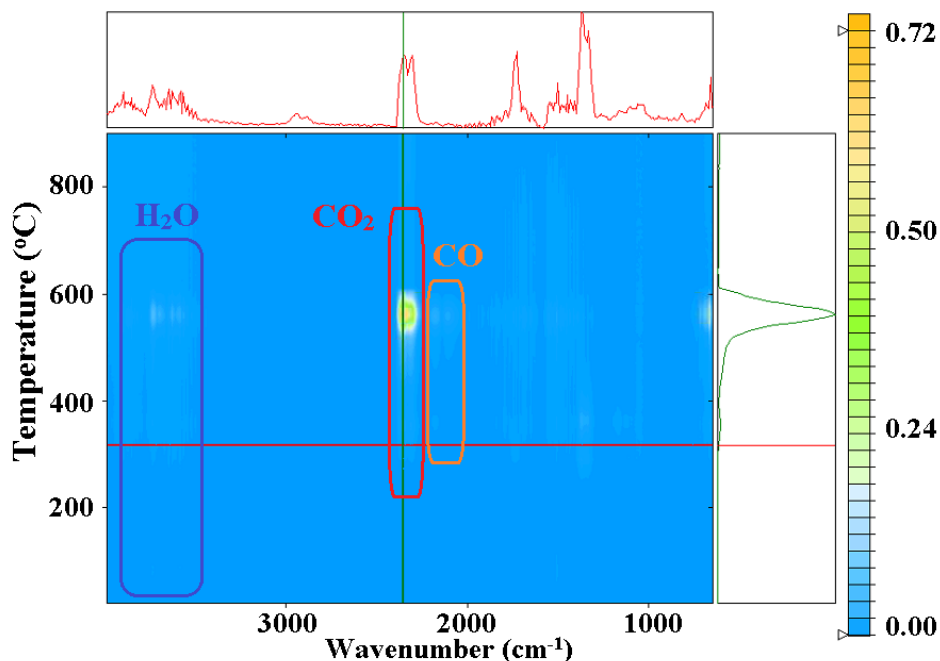


**Fig. 3.8.10.** Diagrama termica detaliata a polisulfonă (eter eter cetona) (SPEEK)

Graficul FTIR 3D (Figura 3.8.11 a) prezintă evoluția spectrului FTIR în funcție de temperatură. Prin proiectarea acestei hărți în spațiu 2D (număr de undă vs temperatură) putem identifica cu ușurință componentele și intervalele de temperatură atunci când sunt eliminate din probă (Figura 3.8.11 b).



(a)

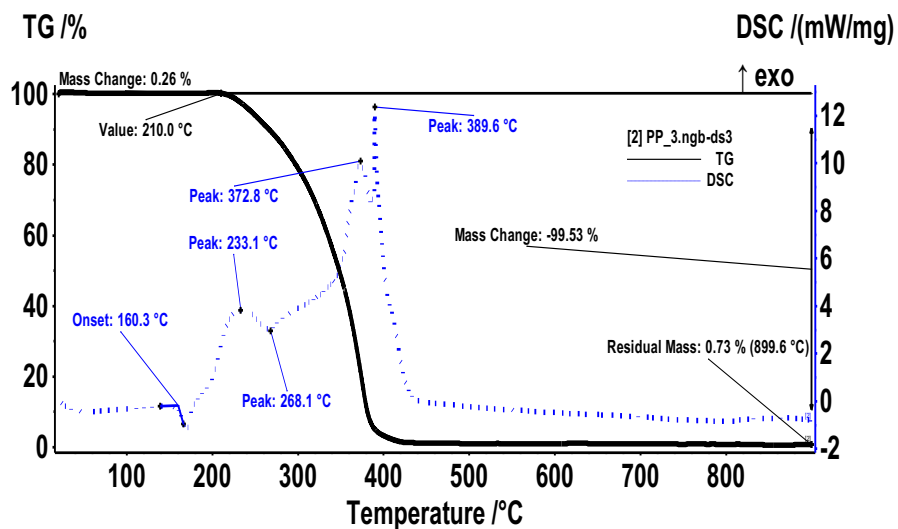


(b)

**Fig. 3.8.11.** Diagrama FTIR 3D a gazelor evaluate pentru proba SPEEK (a) și proiecția sa 2D cu intervale de identificare/temperatura atribuite (b)

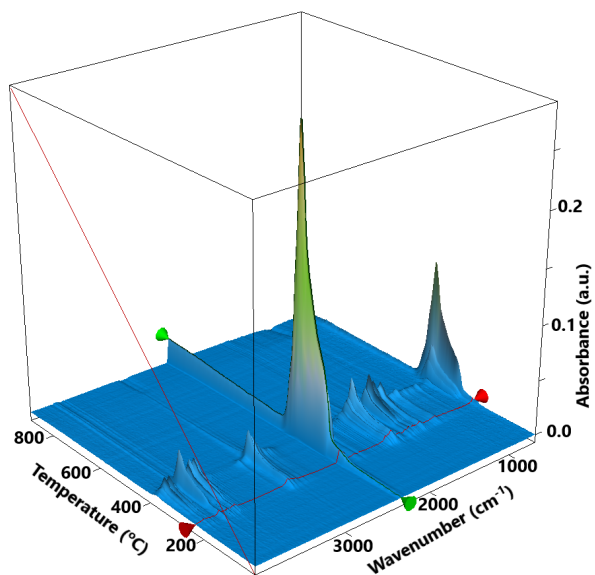
Spectrele FTIR înregistrate pentru gazele degajate indică prezența dioxidului de carbon și a moleculelor de apă în principal, în intervalul 500-600°C, dar și a unor urme de monoxid de carbon. Prezența fragmentelor de hidrocarburi sulfonate poate fi identificată și în jurul valorii de 300-400°C.

Proba PPHF (Figura 3.8.12) este stabilă până la 210°C cu o pierdere de masă neglijabilă de 0,26%. Pe curba DSC un efect endotermic cu debut la 160,3°C corespunde procesului de topire a PP. Proba începe să se degradeze între 210-440°C, când practic se pierde toată masa (99,53%). Procesul este însoțit de o serie de efecte endo-termice (268,1°C) și exoterme (233,1 și 372,8°C), corespunzătoare ruperii lanțurilor polimerice și oxidării fragmentelor. Ultimul efect exo-termic puternic de la 389,6°C corespunde arderii masei reziduale carbonice.



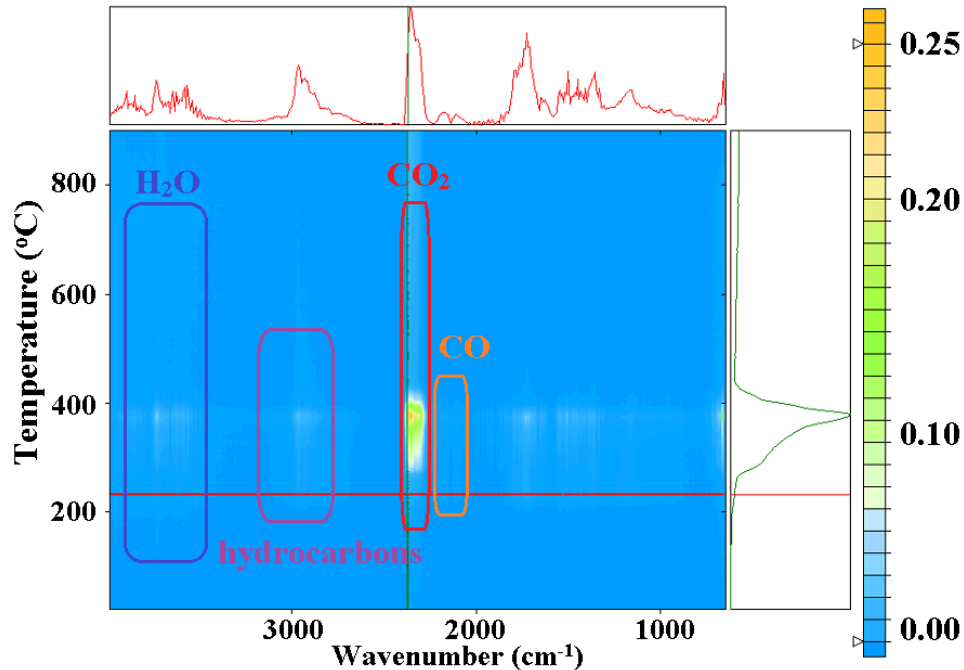
**Fig. 3.8.12.** Diagrama termică detaliată a membranei de fibre goale din polipropilenă (PPHF);

Graficul FTIR 3D (Figura 3.8.13 a) prezintă evoluția spectrului FTIR în funcție de temperatură. Prin proiectarea acestei hărți în spațiu 2D (număr de undă vs temperatură) putem identifica cu ușurință componentele și intervalele de temperatură atunci când sunt eliminate din probă (Figura 3.8.13 b). Spectrele FTIR înregistrate pentru gazele degajate indică prezența apei și moleculelor de dioxid de carbon în principal, dar și unele urme de monoxid de carbon și fragmente de hidrocarburi pot fi identificate între 200-400°C.



(a)





(b)

**Fig. 3.8.13.** Diagrama 3D FTIR a gazelor evaluate pentru proba PPHF (a) și proiecția sa 2D cu intervale de identificare / temperatură atribuite (b)

Proba de chitosan (Figura 3.8.14) prezintă un proces de degradare termică în trei etape. Proba pierde 8,16% din masa sa până la 230°C. Acest proces poate fi atribuit eliminării moleculelor de apă, deoarece efectul asociat asupra curbei DSC este endotermic cu un minim la 83,6°C. În a doua etapă, între 230-320°C proba pierde 37,64% din masă, procesul fiind asociat cu un efect exotermic cu maxim la 297,5°C. Acest proces poate fi atribuit ruperii lanțurilor de polizaharide și oxidării fragmentelor mai mici.

Spectrele FTIR ale gazelor degajate permit identificarea fragmentelor de apă, CO<sub>2</sub> și hidrocarburi în acest interval de temperatură. A treia etapă este o oxidare lentă continuă, în care proba pierde 45,75% între 320-630°C. Procesul este asociat cu un efect exotermic mare asupra curbei DSC cu maxim la 482,1°C. Masa reziduală carbonică se arde după 630°C, efectul exotermic corespunzător prezentând un maxim la 648,5°C.

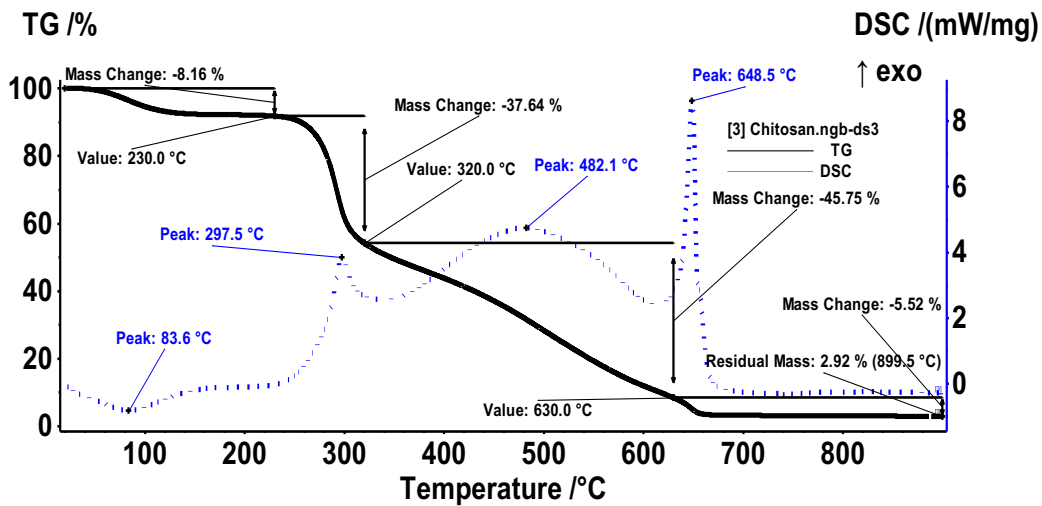
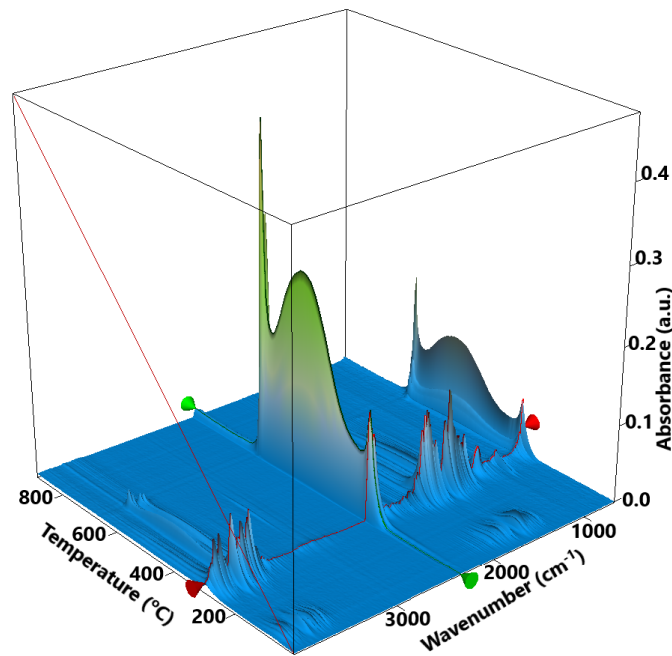
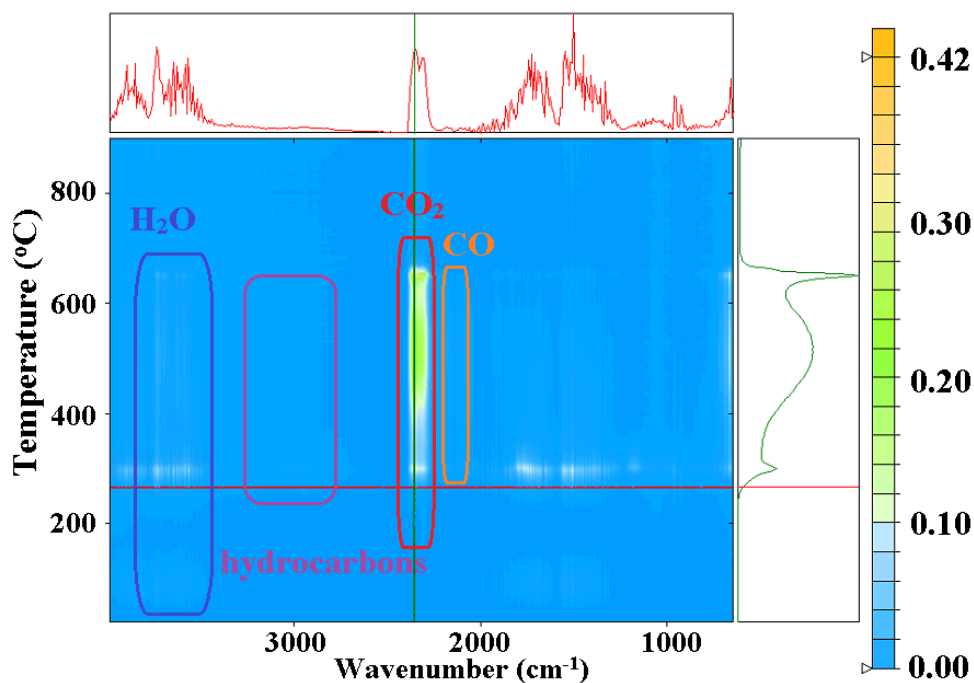


Fig. 3.8.14. Diagrama termica detaliata a chitosanului

Graficul FTIR 3D (Figura 3.8.15 a) prezintă evoluția spectrului FTIR în funcție de temperatură. Prin proiectarea acestei hărți în spațiu 2D (număr de undă vs temperatură) putem identifica cu ușurință componentele și intervalele de temperatură atunci când sunt eliminate din probă (Figura 3.8.15 b).



(a)



(b)

**Fig. 3.8.15.** Diagrama 3D FTIR a gazelor evolute pentru proba de Chitosan (a) și proiecția sa 2D cu intervale de identificare/temperatura atribuite (b)

Specetrele FTIR înregistrate pentru gazele degajate indică prezența apei și a moleculelor de dioxid de carbon în principal, dar și a unor urme de monoxid de carbon. Fragmentele de hidrocarburi pot fi identificate începând de la 250°C.

Separarea recuperativa a ionilor de cupru, cadmiu, zinc si plumb se studiază prin doua procese membranare: nanofiltrare si pertracție, utilizând sisteme binare cupru-zinc si plumb-cadmiu si cuaternare cupru, cadmiu, zinc si plumb.

Modulul de nanofiltrare sau pertracție are o suprafața utila a membranei de 1m<sup>2</sup>, diferența de comportare a membranelor fiind impusa prin circulația forțata la presiune (nanofiltrarea) sau curgerea prin exteriorul membranei a fazei sursa cu captarea ionilor transportați în faza receptoare din interiorul membranei (pertracție) (Figura 3.8.3).

Operarea în procesul de nanofiltrare se efectuează sub presiune de 4-6 bar, cu un debit de recirculare al fazei sursa, prin exteriorul membranei compozite, de 0.1-1L/min.

În cazul pertracției modulul joacă rolul de contactor prin exteriorul membranei compozite membrane circula faza sursă cu un debit de 0.1-1 L/min. iar prin interiorul acestora faza receptoare cu un debit de 0.10-0.100 L/min.

Membranele utilizate în modulele de separare sunt chitosan (Chi) - polisulfonă (eter eter cetona) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (Chi/sPEEK/PPHF), dar s-au efectuat și teste comparative cu polisulfonă (eter eter cetona) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (sPEEK/PPHF), în același timp sau alternativ.

Parametrii operaționali variabili sunt pH-ul și pCl încercându-se utilizarea unui număr cât mai redus de reactivi, considerând alimentarea o soluție puternic acida care conține și ioni clorura în exces (provenind atât de la acidul clorhidric cât și de la clorura de sodiu).

Reglarea pH-ului se realizează fie cu soluție hidroxid de sodiu, fie cu amoniac, care se constituie și în sisteme de eluție.

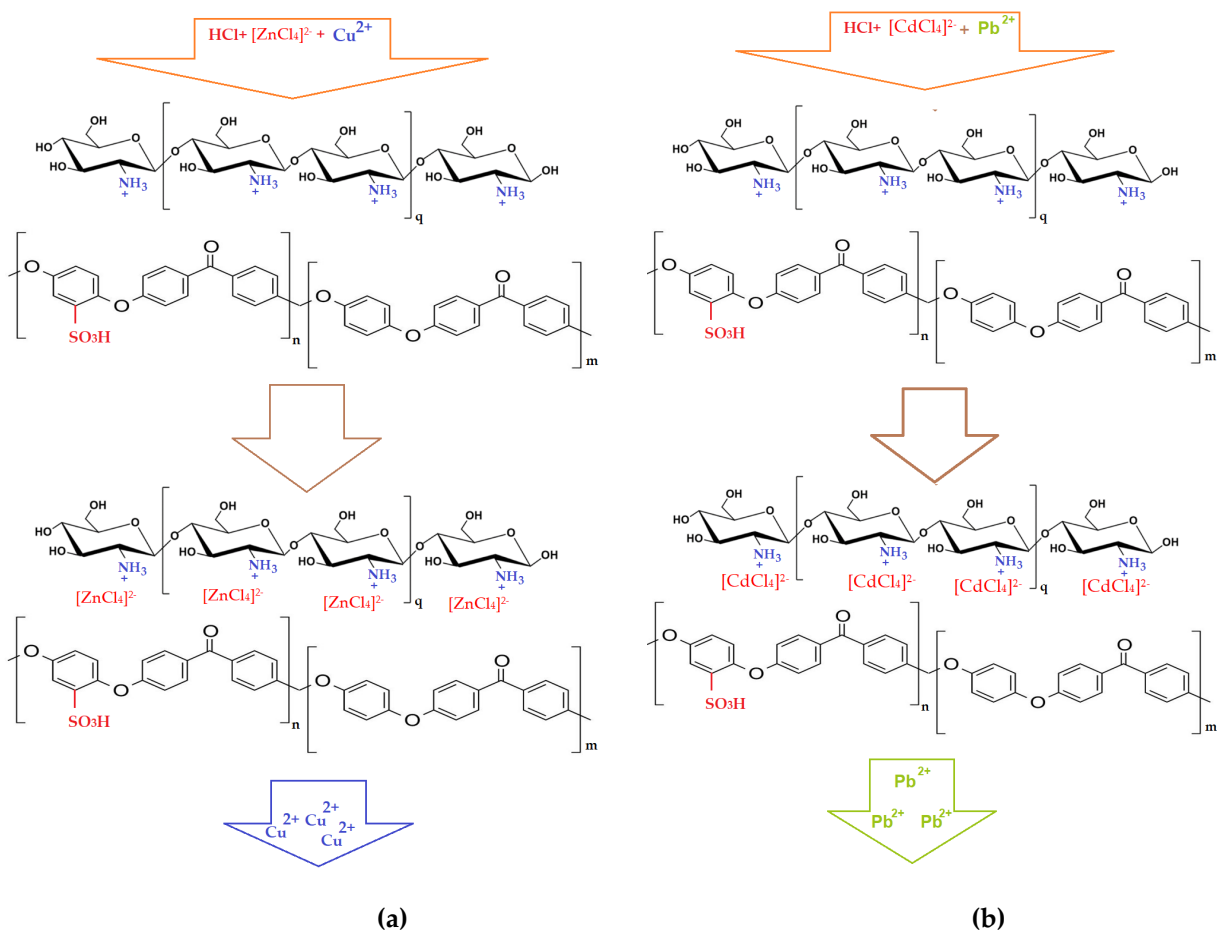
Primul sistem studiat s-a constituit dintr-o soluție 3 mol/L acid clorhidric conținând ioni de cupru și zinc în amestec echimolar de concentrație 10<sup>-4</sup> mol/L. Acest sistem poate fi separat cu membrane chitosan (Chi) - Poli sulfonat (eter eter cetona) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (CHI/sPEEK/PPHF), cele sulfonat poli (eter cetona) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (sPEEK/PPHF) neputând interacționa cu anionii [MCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

În funcție de concentrație, cuprul și zincul formează combinații complexe de stabilități diferite cu acidul clorhidric (ecuațiile de echilibru (4) și (5)). Zincul formează un anion complex, [ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, în prezența a HCl 3 M, în timp ce cuprul rămâne sub forma unui cation Cu<sup>2+</sup> sau a unui complex mai puțin stabil, deci cei doi ioni sunt izolați din modulul membranelor de chitosan (Chi) - poate fi separat. Acid polisulfonic (eter eter cetona) (sPEEK) - Fibră tubulară din polipropilenă (Chi/sPEEK/PPHF). Anionul complex ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> este reținut pe film, în timp ce complexul de tetraclorură de cupru (II) este mult mai puțin stabil, permițând Cu<sup>2+</sup> să treacă prin modul fără restricții [375-379].

Eluția Zn<sup>2+</sup> din modul se face în prezența de HCl 3·10<sup>-2</sup> M, care nu mai asigură condiții pentru existența anionilor complecși iar cationii Zn<sup>2+</sup> vor părăsi membrana (Fig. 3.8.16). Schema prezentată în figura 3.8.16 a specifică nanofiltrării prin membrana chitosan (Chi) - poli sulfonat (eter eter cetona) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (Chi/sPEEK/PPHF).

Al doilea sistem studiat s-a constituit dintr-o soluție 3 mol/L acid clorhidric conținând ioni de plumb și cadmiu în amestec echimolar de concentrație 10<sup>-4</sup> mol/L.

Clorura de plumb este insolubila, iar cea a cadmiului este foarte slab dissociata, dar în soluție puternic hidroclorică (3 mol/L HCl) și la temperatura de 50°C, prin nanofiltrare prin membrane chitosan (Chi) - poli sulfonat (eter eter cetonă) (sPEEK) -polipropilenă fibră tubulară (Chi/sPEEK/PPHF) cadmiul ca anion  $[CdCl_4]^{2-}$ , se retine iar plumbul trece în permeat ca cationi de plumb (Fig. 3.8.16 b).



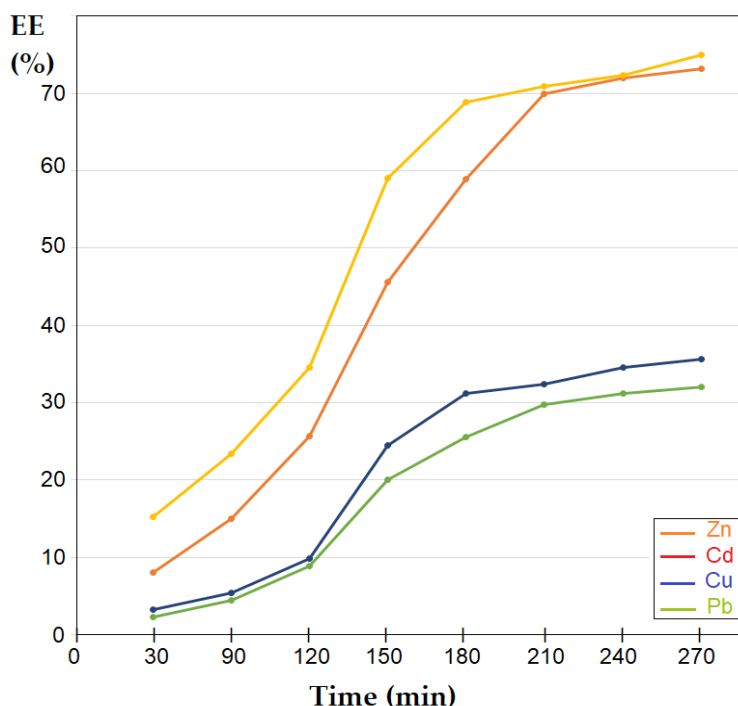
**Fig. 3.8.16.** Separarea amestecului de ioni de cupru și zinc sau cadmiu și plumb cu soluție puternic acidă (3mol/L acid clorhidric) prin nanofiltrare pertracția ionilor cupru și zinc (a) și pertracția ionilor cadmiu și plumb (b).

Alura curbelor de retenție-eluție în cazul nanofiltrării indică performanțe inferioare la separarea ionilor de plumb și cupru comparativ cu cea a ionilor de cadmiu și zinc (Figura 3.8.16). Separarea recuperativă a ionilor de zinc și cadmiu, care formează tetra-cloro-complecși mai stabili,

după patru ore de operare, depășește 70% în timp ce pentru ionii de cupru și mai ales plumb separarea recuperativă nu atinge 40%.

O explicație a acestor rezultate ar fi ca membrana totuși reține o parte din ionii de plumb sau cupru fie sub forma de anion-complecși fie îi expulzează (nu permite trecere prin membrana) ca ioni pozitivi.

Rezultatele într-o singură treaptă de separare sunt promițătoare, mai ales ca în alimentare concentrația ionilor test este relativ ridicată,  $10^{-4}$  mol/L.



**Fig. 3.8.17.** Curbele de retenție-eluție la separarea amestecului de ioni cu soluție puternic acida (3 mol/L acid clorhidric) prin nanofiltrare în sistemul cupru - zinc și sistemul plumb - cadmiu.

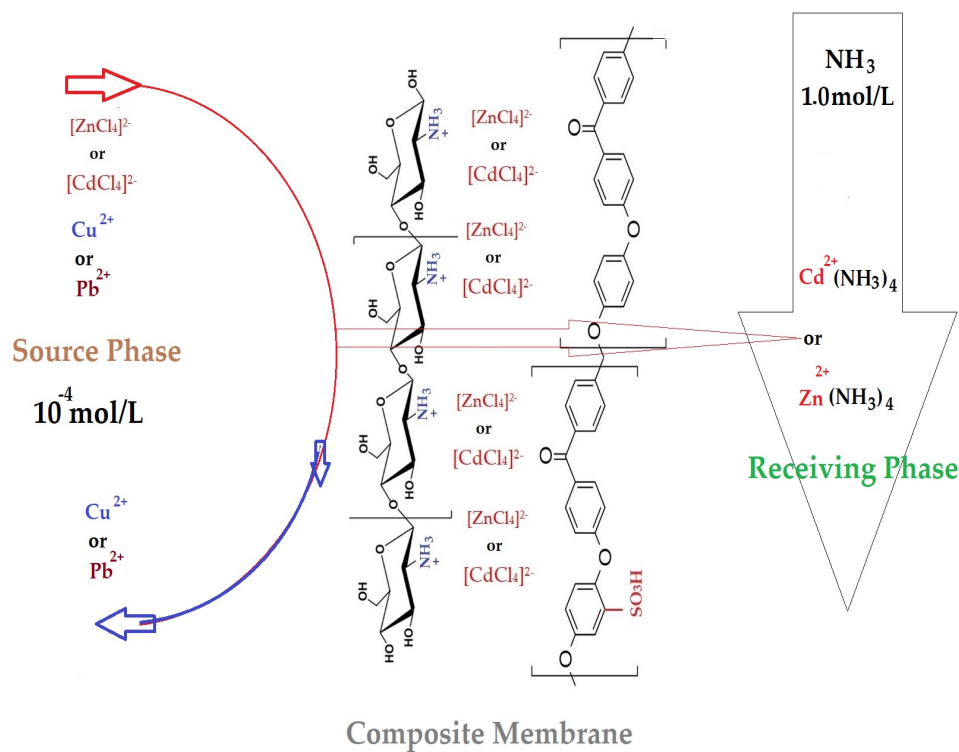
În figura 3.8.18 a se ilustrează separarea sistemului cupru-zinc de concentrație echimolară  $10^{-4}$  mol/L prin membranele chitosan (Chi) - poli sulfonat (eter eter cetonă) (sPEEK) - polipropilenă fibră tubulară (Chi/sPEEK/PPHF), în modul de pertracție în care prin fibre circula soluție receptoare de amoniac 1.0 mol/L, care contribuie la fixarea ionilor de zinc ca ion tetra-amoniacal. Controlul procesului se realizează prin monitorizarea concentrației ionilor de zinc în faza receptoare, iar finalul procesului se considera la atingerea gradului de recuperare de 90% a zinc.

Spre deosebire de nanofiltrare, în acest proces prin membrana trece ionul tetraclorozincat, iar ionul cupric rămâne majoritar în alimentare.

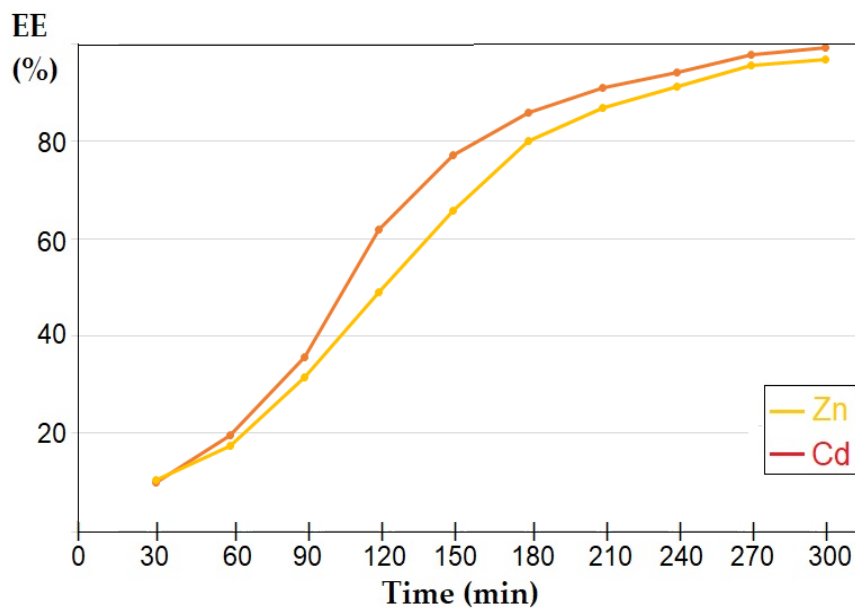
Comportarea aceasta este justificata de mecanismul particular al pertractiei, în care grupările cationice ale chitosanului din mediul puternic acid favorizează transportul anionului mai stabil,  $ZnCl_4^{2-}$ , dar si a faptului ca ionii de cupru,  $Cu^{2+}$ , care ajung spre interfața cu soluția amoniacală bazica sunt reținuți de membrana care în acea secțiune va avea grupările amino libere.

Sistemul plumb-cadmium se comporta în același mod (Fig. 3.8.18 a), confirmând mecanismul de transport propus (Figura 3.8.18 b). Recuperarea celor doi ioni în soluția receptoare depășește 90% după patru ore de operare. Este de remarcat ca ionul de cadmiu se separa cu o eficiența sesizabil mai buna din sistemul lui cu plumbul fata de ionul de zinc din sistemul zinc-cupru.

Avantajul procesului de pertractie, din punct de vedere al eficienței extracției mai ridicate, este dublat de faptul ca soluția receptoare fiind de volum de 10 ori mai mic decât al soluției receptoare (1L  $NH_3$  soluție apoasa 1.0 mol/L), conduce si la concentrarea speciei chimice separate. Ca dezavantaj important al pertractiei este consumul suplimentar de reactivi (amoniac).



(a)



(b)

**Fig. 3.8.18.** Separarea amestecului de concentrație echimolară  $10^{-4}$  mol/L a ionilor de cupru și zinc sau plumb și cadmiu din faza sursă puternic acidă (3 mol/L acid clorhidric) prin pertracție în faza receptoare amoniacală ( $\text{NH}_3$  soluție apoasă 1.0 mol/L): (a) schema transportului transmembrantar; (b) eficiența extracției ionilor de cadmiu sau zinc

Dacă sursa de soluție apoasă din care trebuie să se recupereze ionii de cupru, zinc, cadmiu și plumb are un pH care se încadrează în scala normală de pH, așa cum este cazul apelor de suprafață contaminate cu ionii considerați, utilizarea nanofiltrării prin membranele compozite preparate poate avea ca parametri operaționali atât pH-ul alimentării cât și pCl-ul (salinitatea indusă cu clorura de sodiu).

În tabelul 3.8.2 sunt prezentați principalii parametri ai ionilor de cupru, zinc, cadmiu și plumb în soluții apoase de pH și pCl variabili considerați în stabilirea parametrilor de operare la nanofiltrarea soluțiilor conținând amestecul acestor ioni [380].

Acești parametri trebuie corelați cu sarcinile ionice ale grupărilor funcționale ale membranei compozite (Tabelul 3.8.2), în funcție de pH-ul mediului apos în care funcționează, astfel: la pH până la 1.9 grupările funcționale sunt sub forma  $-\text{SO}_3\text{H}$  și  $-\text{NH}_3^+$ , între pH 2 și 6.4 se regăsesc  $-\text{SO}_3^-$  și  $-\text{NH}_3^+$ , iar după pH-ul 6.5 grupările devin  $-\text{SO}_3^-$  și  $-\text{NH}_2$ .



**Tabelul 3.8.2.** Caracteristicile ionilor metalici testați în soluție acvatică

<b>Ion Metalic</b>	<b>Rază Ionică (Å)</b>	<b>[MCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> pK<sub>instabil</sub></b>	<b>pH</b>	<b>MCl<sub>2</sub> Solubilitatea în apă (g/100mL)</b>	<b>K<sub>s</sub> M(OH)<sub>2</sub></b>
Cu <sup>2+</sup>	1.96	5.30	4.4	75.7	1·10 <sup>-20</sup>
Zn <sup>2+</sup>	0.83	0.15	6.8	432.0	5·10 <sup>-17</sup>
Cd <sup>2+</sup>	0.94	2.46	4.5	119.6	1·10 <sup>-14</sup>
Pb <sup>2+</sup>	1.81	13.22	4.2	0.99	3·10 <sup>-16</sup>

Totodată, modul în care se realizează variația de pH poate influența eficiența separării (retenției) celor patru cationi în procesul de nanofiltrare a 10L soluție echimolară 10<sup>-4</sup> mol/L ioni de cupru, zinc, cadmiu și plumb, la 5 bar cu membrane compozite chitosan (Chi) - polisulfonat (eter eter cetona) (sPEEK) - polipropilenă fibră tubulară (Chi/sPEEK/PPHF) de suprafață activă 1m<sup>2</sup>, la un debit de recirculare de 0.20 L/min.

Variația pH-ul se poate realiza prin neutralizarea soluției stoc inițiale de pH zero (soluție 1 mol/L HCl) cu hidroxid de sodiu solid sau utilizând numai acid clorhidric. În primul caz pH variază de la 0 la 8, iar pCl rămâne identic, iar în cel de al doilea caz atât pH cât și pCl au valori identice (Tabel 3.8.3).

Rezultatele obținute arată că retenția ionilor depinde atât de pH cât și de pCl, pentru că în soluția apoasă există echilibre competitive de formare a clorurilor (MCl<sub>2</sub>), tetracloro complexilor ([MCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>), hidroxizilor (M(OH)<sub>2</sub>), sau chiar a aqua-complexilor și/sau hidroxocomplexilor. Datele din Tabelul 3.8.2 sunt un bun reper pentru justificarea valorilor retenției, însă nu sunt suficiente pentru că interacția fiecărei specii cu membrana este complexă și foarte diferită de la caz la caz. Aceasta și pentru că sarcinile grupărilor funcționale variază odată cu modificarea pH-ului soluției de alimentare.

**Tabelul 3.8.3.** Eficienta separării (retenției) ionilor de cupru, zinc, cadmiu si plumb din soluții apoase în funcție de pH si pCl

Caracteristicile soluției		Retenție de ioni metalici R (%)			
pH	pCl	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
0	0	23.12	75.33	74.67	87.58
1	0	29.34	62.42	70.84	89.23
4	0	48.90	45.20	54.08	92.00
6	0	79.85	40.48	59.65	90.23
8	0	93.32	64.84	61.20	70.05
1	1	18.56	60.32	65.44	85.00
4	4	68.26	49.86	51.62	60.88
6	6	90.45	62.95	74.32	50.08
8	8	95.18	78.59	80.51	48.82

Câteva recomandări privind separarea ionilor de cupru, zinc, cadmiu si plumb dintr-un amestec cu membrane chitosan (Chi) - polisulfonat (eter eter cetona) (sPEEK) - polipropilenă fibră tubulară (Chi/sPEEK/PPHF) pot fi:

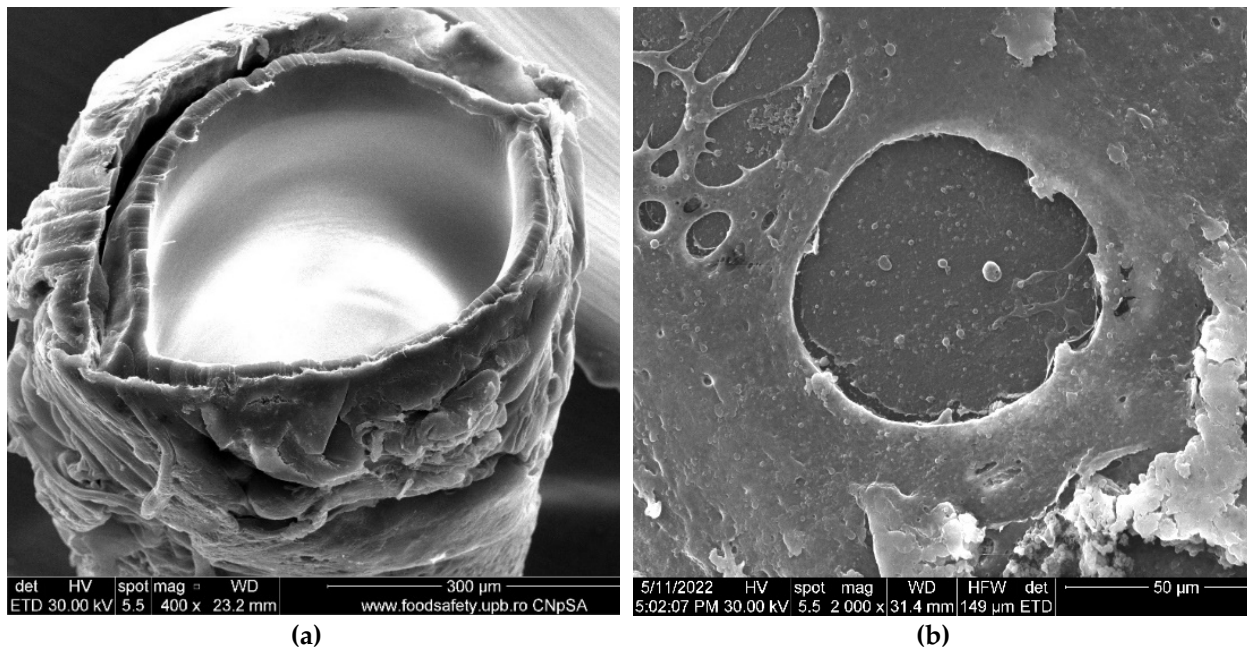
√ Separarea ionilor de zinc si cadmiu este favorizata de concentrații mari de ioni clorura si hidroniu (pCl si pH cat mai mici).

√ Separarea cuprului se realizează excelent la pCl si pH cat mai ridicate.

√ Separarea plumbului în medii cu pCl suficient de mici este influențată puțin de valoarea pH-ului. Totuși se recomanda o precauție atunci când atât pH-ul cat si pCl au valori mari.

La pH ridicat separarea ionilor de cupru, zinc si cadmiu este foarte buna pentru ca interacționează cu membrana atât la grupările sulfonice cat si la cele amino.

Trebuie remarcat ca la utilizări repetate membranele își pierd calitățile (retenția scade pentru toți cationii studiați), cel mai probabil din cauza desprinderii membranei compozite de pe suport (Figura 3.8.19).



**Fig. 3.8.19.** Microscopia electronica de baleaj (SEM) pentru membranele utilizate repetat: (a) secțiune și (b) suprafață

Aplicarea nanofiltrării pentru separarea sistemului cuaternar trebuie să aibă în vedere fluxurile de permeat ale membranei compozite membrane chitosan (Chi) - polisulfonat (eter eter cetonă) (sPEEK) - polipropilenă fibră tubulară (Chi/sPEEK/PPHF), care sunt mult mai reduse decât ale suportului polipropilenic (PPHF) sau a membranei poli sulfonat (eter cetonă) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (sPEEK/PPHF) (Tabelul 3.8.4).

Membrana polipropilenică suport este o membrana specifică micro filtrării și are debite de apă relativ mici fiind hidrofoba. Deși membrana polisulfonată (eter eter cetonă) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (sPEEK/PPHF) are porii suportului acoperiți, prin creșterea presiunii se obțin fluxuri specifice ultrafiltrării, dar trebuie avut în vedere că la suprafața de contact cu alimentarea are stratul hidrofizat de polisulfonată (eter eter cetonă)(sPEEK). În sfârșit, membrana compozită chitosan (Chi)- polisulfonată (eter eter cetonă)(sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă(Chi/sPEEK/PPHF) are fluxuri specifice nanofiltrării, iar operarea la 5 - 6 bar am efectuat-o numai din considerente tehnico economice (obținerea unui flux acceptabil la presiune de lucru medie).

**Tabelul 3.8.4.** Fluxurile transmembranare de apă pentru membranele studiate

Presiune (bar)	Fluxul de apa pura (L/m <sup>2</sup> ·h)		
	PPHF	sPEEK/PPHF	Chi/sPEEK/PPHF
1.0	8.20	-	-
1.5	12.37	-	-
2.0	19.90	-	-
2.5	22.85	-	-
3.0	-	2.32	-
3.5	-	3.48	0.63
4.0	-	5.95	1.45
5.0	-	6.64	2.32
6.0	-	7.22	2.51

În aceasta etapa a studiului nu s-a avut în vedere creșterea presiunii peste 6 bar atât din motive de consum de energie, dar și pentru ca membrana compozita trebuie optimizata printr-o eventuala reticulare ca sa se evite desprinderea de pe suport (Figura 3.8.19).

Printre obiectivele care trebuie atinse prin dezvoltarea studiului acestui tip de membrane trebuie sa se regăsească:

√ urmărirea influenței masei moleculare a chitosanului și gradul de sulfonare al polieteretercetonei;

√ scăderea grosimii stratului de polimeri pe membrana suport;

√ optimizarea flux-retenție în condițiile de limita de presiune impuse.

În acest studiu s-a prezentat obținerea unei membrane compozite chitosan (Chi) - polisulfonată (eter eter cetonă) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (Chi/sPEEK/PPHF), care a fost caracterizată morfologic, structural și din punct de vedere al performanțelor de separare al ionilor de cupru, cadmiu, zinc și plumb în amestec binar Cu-Zn și Cd-Pb sau cuaternar în condițiile unor sisteme puternic hidroclorice (pH și pCl foarte scăzut). Separarea sistemelor binare s-a realizat, din soluții de acid clorhidric 3 mol/L, atât prin nanofiltrare cat și pertracție, iar sistemul cuaternar s-a separat prin nanofiltrare în condiții de pH și pCl variabile.

Membranele obținute au fost caracterizate morfologic și structural: Microscopie electronică de scanare (SEM), SEM de înaltă rezoluție (HR-SEM), analiza spectroscopiei dispersive de energie

(EDAX), spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR) și analiza gravimetrică termică, calorimetria de scanare diferențială (TGA).

Testele preliminare de separare arată că sistemele binare se pot separa cu eficiență atât prin nanofiltrare cât și prin pertracție. Pertracția ar fi mai avantajoasă din punct de vedere al eficienței separării (se ating 90%), dar și pentru că specia chimică care se extrage se concentrează de aproape un ordin de mărime.

Nanofiltrarea prezintă avantajul unei operări mai simple și este aplicabilă sistemelor multiple, dar eficiența separării este puternic influențată atât de pH, cât și de pCl.

În funcție de cationul țintă și condițiile de pH și pCl, se pot obține retenții de peste 90% (pentru Pb) și de aproape 95% (pentru Cu).

## 4. Concluzii generale. Contribuții personale. Perspective de dezvoltare.

---

### 4.1. Concluzii generale

---

1. Procesele cu membrană sunt cele mai utilizate procese de separare în aplicațiile industriale și aparțin clasei de procese avansate de filtrare. Procesele de filtrare includ microfiltrarea, ultrafiltrarea, nanofiltrarea și osmoza inversă, care diferă de filtrarea convențională datorită dimensiunii particulelor reținute pe suprafața membranei.

2. Procesul cu membrană barometrică ocupă prima poziție în domeniul aplicațiilor industriale. Osmoza inversă este așadar similară cu deshidratarea prin filtrare, ultrafiltrarea este similară cu tehnicile de concentrare, purificare și fracționare a dispersiilor macromoleculare sau coloidale, iar microfiltrarea este dedicată separării suspensiilor. Aproape orice proces cu membrană poate fi o alternativă viabilă la alte procese de separare.

3. Membranele lichide în toate variantele aplicate practic (membrane lichide suportate, membrane lichide emulsie, membrane lichide de volum) oferă multiple avantaje economice cum ar fi: echipament compact, aplicarea de diferite forțe motoare (gradient de potențial chimic, de presiune sau temperatură între diferite compartimente, câmpuri electrice etc.) pierderi mici de solvent membranar și/sau transportor, timp de viață mare al membranei, operare continuă într-un singur sens (fază sursă → fază receptoare).

4. Procesele cu membrane compozite au prioritate față de tehnologiile ce utilizează membrane simple, combinând avantajele polisulfonei, polianilinei și polipropilenei și sunt utilizate pe scară largă în cele mai diverse domenii.

5. Analizând pe o scară restrânsă separările iono-moleculare cu membrane compozite din polisulfonă, membrane compozite din polietercetonă pe polipropilenă capilară și membrane compozite din polipropilenă capilară și derivați de celuloză, s-au obținut rezultate deosebite luând în considerare parametrii de operare ai procesului precum și proprietățile specifice ale membranelor obținute.

## 4.2. Contribuții personale

---

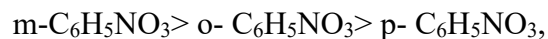
1. Retenția ionilor cuprici și a nitrofenolilor este semnificativ superioară în ultrafiltrarea cu nanoparticule compozite față de nanoparticulele de polisulfonă. Posibilitatea complexării cuprului atât de către nitrofenoli, cât și de către suprafața nanoparticulelor conduce probabil la formarea unor agregate mai stabile în faza sursă, ceea ce poate justifica suficient creșterea retenției. Retențiile speciilor chimice țintă respectă în toate testele efectuate seria:



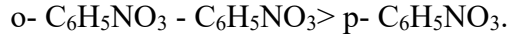
2. Analizând parametrii operaționali ai procesului de absorbție a nitrofenolilor pe nanoparticule polimerice și compozite prin ultrafiltrare coloidală pe membrane compozite (concentrația nitrofenolilor, concentrația nanoparticulelor, pH-ul soluției de alimentare) s-au constatat următoarele:

- √ Fluxul de permeat este optim la o presiune de 5 atm;
- √ Retenția nitrofenolilor depinde de natura acestora;
- √ Rezultate bune au fost obținute la pH=1-3, pentru nanoparticulele de polisulfonă (NP);
- √ Rezultate excelente de retenție au fost obținute la pH=1-3 și respectiv pH>7, pentru nanoparticulele compozite (NP-PSf-PANI);
- √ Rejecția o-nitrofenolului este superioară celorlalți doi nitrofenoli în toate experimentele efectuate.

3. Testele efectuate pe parcursul a 144 de ore la o presiune de 100 mm Hg sau 5 L/min debit de aer la 25°C și pH 7 a soluției de alimentare arată că pervaporarea în vid este mai bună decât vidul. Membranele compozite mai avansate sunt cele cu ionizatoare de polieter-eter celuloză sulfonată (PSf-PEEK-S) și polianilină (PSf-PANI). Rezultatele pervaporării în aer arată că membranele compozite (PSf-PEEK-S și PSf-PANI) prezintă o diferență marcată de flux pentru izomerii mono-nitrofenol, care ar putea fi găsită și într-o selectivitate exploatabilă tehnic. Astfel, în cazul membranei compozite PSf-PEEK-S, fluxurile de mono-nitro-fenol scad în ordinea:



în timp ce pentru membrana compozită PSf-PANI ordinea este:



În același timp, se observă că performanțele de flux ale membranei compozite PSf-PEEK-S sunt superioare pe durata operării, însă prezintă o pantă a scăderii mai pronunțată.

4. Rezultatele separării nitrofenolilor prin membrane compozite de tip membrană lichidă pe suport polimeric capilar (HFCLM) realizată pe bază de *n*-alchil alcooli medii ( $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_8$  și  $\text{C}_{10}$ ) pe un suport polipropilenic tubular bine caracterizat, de concentrație 5 mg/l în faza sursă de pH 4.8, indică următorii parametri optimi de regim hidrodinamic, solvent și pH:

- √ debitul fazei sursă de 4.0 L/min, debitul fazei receptoare de 0.3 L/min;
- √ *n*-octanolul, solventul membranar;
- √ pH-ul fazei receptoare care asigură o eficiență maximă de separare între 10 și 11;
- √ pH care asigură o separare selectivă a *o*- și *p*- nitrofenolilor de *m*-nitrofenol între 8 și 10.

Eficiența separării nitrofenolilor prin membrane compozite de tip membrana lichidă din *n*-alcooli pe suport polimeric capilar din polipropilena ajunge la peste 90% la condițiile de lucru stabilite, însă se va avea în vedere operarea sub pH 12 pentru a nu produce instabilitatea membranei pe suport.

5. Transferul nitrofenolilor printr-un sistem membranar format din capilare poroase de polipropilena (PP) impregnate cu polieteretercetona sulfonată (SPEEK) a fost efectuat într-un modul cu membrane capilare PP-SPEEK, de suprafață utilă de 1 m<sup>2</sup>. Determinările realizate, prin folosirea unei faze sursă cu viteza de curgere prin modul de 4 L/min, de concentrație 5 mg/L nitrofenoli și pH 5 sau pH 7, iar faza receptoare de pH 12 și viteza de curgere prin modul de 0,3 L/min, au evidențiat ca:

- √ *o*- și *p*- nitrofenolul se transferă mult mai rapid decât *m*-nitrofenolul (fluxul este aproape dublu);
- √ faza sursă a sistemului se concentrează în *m*-nitrofenol, iar faza receptoare în *o*- și *p*-nitrofenoli;
- √ datele de transfer se corelează cu solubilitatea în apă mai mare a *m*-nitrofenolului;
- √ mononitrofenolii se transferă mult mai rapid decât dinitrofenolul, dar atât fluxul de mono cât și de dinitrofenol scade în timp;



√ după 4-5 ore de lucru concentrația de mononitrofenolii se triplează în faza receptoare, în timp ce concentrația 2,4 dinitrofenolul se dublează în faza sursă.

6. Procesele cu membrană pot ajuta la evitarea problemelor de mediu generate de apele acide cu urme de aluminiu și cupru generate de cazanele care produc energie termică în condensare. Parametrii optimi de funcționare privind reducerea concomitentă a pH-ului de condensare al instalațiilor termice și îndepărtarea ionilor de aluminiu și cupru utilizând permeabilitatea prin membranele capilare din polipropilenă cu inserții de carboximetilceluloză, au fost determinați: debitul, pH-ul fazei de primire și timpul de lucru. Este interesant de remarcat faptul că, după 4 de ore de funcționare, performanța procesului, în special neutralizarea, scade sugerând un proces osmotic sau retro-dialitic, cauzat de o scădere a gradientului de pH.

7. Tratarea Apelor Uzate prin Electrocoagulare și Ultrafiltrare Micelară din industria farmaceutică au cel mai bun randament la presiuni de lucru de cel puțin 4 atm și cu membrane cu minim 2% până în 12% PSF / DMF. Având în vedere faptul că, la nivel mondial, industria generează aproximativ 3 milioane de tone de deșuri cu potențial toxic și periculos, din care 200,000 tone de nămol, în industria farmaceutică, este justificată încercarea tratamentului prin electrocoagulare și ultrafiltrare micelară a acestui tip de ape uzate. În acest sens au fost determinate următoarele:

√ Evaluarea performanței de electrocoagulare și ultrafiltrare micelară a fost analizată în ceea ce privește influența principalilor parametri operaționali: pH, densitatea curentului, presiunea de lucru, natura și concentrația surfactantului, natura anodului și natura membranei compozite;

√ Cele mai bune rezultate pentru electrocoagulare au fost obținute în următoarele condiții experimentale: pH = 5, I = 13.94 mA/cm<sup>2</sup>, material anod: fier. În această combinație a fost posibilă obținerea unei eficiențe a culorii/materiei organice de aproximativ 99%.

√ Cele mai bune performanțe pentru ultrafiltrarea micelară au fost obținute cu: membrane pe bază de 12% polisulfonă și 2% polianilină în dimetilformamidă, surfactant: SPAN 80 la 10<sup>-4</sup> M la o presiune de cel puțin 4 atm și pH = 9.2

8. Membranele compozite chitosan (Chi) - polisulfonată (eter eter cetonă) (sPEEK) - fibră tubulară din polipropilenă (Chi/sPEEK/PPHF) obținute au fost caracterizate morfologic și

structural prin microscopie electronică de scanare (SEM), SEM de înaltă rezoluție (HR-SEM), analiza spectroscopiei dispersive de energie (EDAX), spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR) și analiza gravimetrică termică, calorimetria de scanare diferențială (TGA).

Testele preliminare de separare arată că sistemele binare se pot separa cu eficiență atât prin nanofiltrare cât și prin pertracție. Pertracția ar fi mai avantajoasă din punct de vedere al eficienței separării (se ating 90%), dar și pentru că specia chimică care se extrage se concentrează de aproape un ordin de mărime. Nanofiltrarea prezintă avantajul unei operări mai simple și este aplicabilă sistemelor multiple, dar eficiența separării este puternic influențată atât de pH, cât și de pCl. În funcție de cationul țintă și condițiile de pH și pCl, se pot obține retenții de peste 90% (pentru Pb) și de aproape 95% (pentru Cu).

### 4.3. Perspective de dezvoltare

---

Experiența dobândită în redactarea lucrării de doctorat mă va ajuta să îmi dezvolt cariera profesională abordând subiecte similare în proiectele de la actualul loc de muncă. Vor fi prezentate noi cercetări privind membranele și procesele membranare și vor fi dezvoltate cercetări suplimentare pentru a extinde domeniile de aplicare ale proceselor cu membrane (de exemplu, separarea nitrofenolului, purificarea apei).

Pentru valorificarea și aplicarea la scară a separării nitrofenolilor prin ultrafiltrare cu nanoparticule din polisulfonă și compozite, sunt necesare cercetări suplimentare privind influența parametrilor fizico-chimici: temperatură, regim de curgere variabil, tărie ionică și morfologia nanoparticulelor.

Separarea și îndepărtarea nitrofenolilor din efluenții apoși este în primul rând o problemă de protecție a mediului, dar în același timp poate constitui o importantă aplicație tehnologică și tehnico-economică.

Obiectivele tezei de doctorat au fost subordonate necesității de a îmbunătăți metodele îndepărtării nitro-fenililor prin promovarea tehnicilor și metodelor membranare de separare și concentrare. Îndepărtarea și separarea recuperativă a nitrofenolilor este un obiectiv permanent al membranologilor ce va fi intens analizat, studiat și cercetat în lucrările viitoare.

Separarea sau îndepărtarea nitrofenolilor din soluții apoase diluate a constituit un obiectiv permanent pentru protecția mediului din cauza toxicității dar și pentru concentrarea și revalorificarea acestor compuși de mare interes tehnologic pentru medicamente, coloranți, explozibili, pesticide și rășini fenolice. Experimentele de îndepărtare ale nitrofenolilor au avut drept obiectiv stabilirea condițiilor optime ale procesului de separare prin membrane compozite (PSf-PANI), ținând cont de influența nanoparticulelor polimerice (NP-PSf-PANI) și de cuplarea procesului cu reacții cu transfer de protoni capabile să asigure o separare indusă.

Dezvoltarea tehnologiilor ecologice cu membrane compozite, separări iono-moleculare cu membrane compozite, prepararea și caracterizarea nanoparticulelor polisulfonice și compozite, neutralizare cu separare simultană a ionilor de aluminiu și de cupru din apa de condens prin capilarii de polipropilena și derivați de celuloză, membrane pe bază de polisulfonă, sunt câteva din punctele

de studiu ce vor fi cu siguranță abordate de cercetători în vederea îmbunătățirii performanțelor membranelor și proceselor membranare.

Oportunitățile de dezvoltare profesională sunt urmărite și prin cursuri postdoctorale care aprofundează conceptele implicate în muncă prin efectuarea de cercetări originale.

## 5. Anexe

---

### 5.1. Articole publicate în tematica tezei

---

**5.1.1** Iono-molecular Separation with Composite Membranes. II. Preparation and characterization of polysulphone and composite nanoparticles, Hussam Nadum Abdalraheem Al Ani, **Anca Maria Cimbru**, Corneliu Trisca-Rusu, Szidonia Katalin Tanczos, Adriana Cuciureanu, Aurelia Cristina Nechifor, Revista de Chimie, Volum 68, Issue 2, pag. 203 – 209, Februarie 2017.

**5.1.2.** Iono-molecular Separation with Composite Membranes. III. Nitrophenols separation on polysulphone and composite nanoparticles ultrafiltration, Hussam Nadum Abdalraheem, **Anca Maria Cimbru**, Szidonia Katalin Tanczos, Ion Spiridon Din, Adriana Cuciureanu, Ion Marius Nafliu, Gheorghe Nechifor, Revista de Chimie, Volum 68, Issue 3, pag. 427-434, Martie 2017.

**5.1.3.** Iono-molecular Separation with Composite Membranes. IV. Mono-nitrophenol's pervaporation through polysulfone composite membranes, Hussam Nadum Abdalraheem Al Ani, **Anca Maria Cimbru**, Ion Spiridon Din, Szidonia Katalin Tanczos, Ion Marius Nafliu, Adriana Cuciureanu, Materiale Plastice, Volume 54, Issue 2, pag. 353 – 358, Iunie 2017.

**5.1.4.** Iono-molecular Separation with Composite Membranes. V. Nitro-phenol separation on n-alkyl alcohols supported liquid membranes, Ion Spiridon Din, **Anca Maria Cimbru**, Hussam Nadum Abdalraheem Al Ani, Ion Marius Nafliu, Szidonia Katalin Tanczos, Gheorghe Nechifor, Revista de Chimie, Volum 69, Issue 5, pag. 1084 – 1088, Mai 2018.

**5.1.5.** Iono-molecular Separation with Composite Membranes. VI. Nitro-phenol separation through sulfonated polyether ether ketone on capillary polypropylene membranes, Ion Spiridon Din, **Anca Maria Cimbru**, Abbas Abdul Kadhim Klaif Rikabi, Szidonia Katalin Tanczos, Simona Ticu (Cotorcea), Gheorghe Nechifor, Revista de Chimie, Volum 69, Issue 7, pag. 1603 – 1607, Iulie 2018.

**5.1.6.** Neutralization with Simultaneous Separation of Aluminum and Copper Ions from Condensed Water Through Capillary Polypropylene and Cellulose Derivativ, Alexandra Raluca Grosu (Miron), Ion Marius Nafliu, Ion Spiridon Din, **Anca Maria Cimbru**, Gheorghe Nechifor, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82, Issue 1, pag. 25 – 34, 2020.

**5.1.7.** Pharmaceutical Industry Wastewater Treatment by Electrocoagulation and Micellar Ultrafiltration, Paul Constantin Albu, Hussam Nadum Abdalraheem Al Ani, **Anca Maria Cimbru**, George Alexandru Popa, Alexandra Gabriela Niculae, Alexandra Raluca Miron, Revista de Chimie, Volum 67, Issue 4, pag. 813 – 820, Aprilie 2016.

**5.1.8.** pH and pCl Operational Parameters in some Metallic Ion's Separation with Composite Chitosan / Sulfonated (polyether ether ketone)/Polypropylene Hollow Fibers Membranes, **Anca Maria Cimbru**, Gheorghe Nechifor, Alexandra Raluca Grosu, Szidonia-Katalin Tanczos, Vlad-Alexandru Grosu, Simona Gabriela Bungău, Paul Constantin Albu, Aurelia Cristina Nechifor, Revista MEMBRANES, Volum 12, Issue 9, pag. 833 - 859, August 2022.

## **5.2. Comunicări științifice în tematica tezei de doctorat**

---

**5.2.1.** Neutralization with Simultaneous Separation of Metallic Ions from Condensed Water Through Capillary Polypropylene and Cellulose Derivatives - XVI<sup>th</sup> International Symposium “Priorities of Chemistry for a Sustainable Development” PRIOCHEM XVI, October 28-30, Octombrie 2020.

## **5.3. Alte articole publicate**

---

**5.3.1.** Titanium Dioxide for Biomedical Uses I. The controlled production of nanoparticles by hydrothermal synthesis moderated by dimedone, Gavril Lucian Gheorghievici, Corneliu Trisca Rusu, Elena Voicila, Ion Marius Nafliu, **Anca Maria Cimbru**, Szidonia Katalin Tanczos, Revista de Chimie, Volume: 68, Issue: 1, Pages: 11-15, Ianuarie 2017.

**5.3.2.** Cr (VI) Ion Reduction Reaction on Nickel and Stainless Steel Electrodes in Acid Medium, Ioana Maior, Gabriela Elena Badea, Anca Cojocaru, **Anca Maria Cimbru**, Simona Bungau, Laura Endres, Revista de Chimie, Volum 70, Issue 7, pag. 2321 – 2324, Iulie 2019.

## 6. Bibliografie selectivă

---

- [1]. Alashkar, A.; Al-Othman, A.; Tawalbeh, M.; Qasim, M. A Critical Review on the Use of Ionic Liquids in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Membranes* 2022, 12, 178. <https://doi.org/10.3390/membranes12020178>
- [2]. Maiz-Fernández, S.; Pérez-Álvarez, L.; Silván, U.; Vilas-Vilela, J.L.; Lanceros-Méndez, S. pH-Induced 3D Printable Chitosan Hydrogels for Soft Actuation. *Polymers* 2022, 14, 650. <https://doi.org/10.3390/polym14030650>
- [3]. Nechifor, A.C.; Ruse, E.; Nechifor, G.; Serban, B. Membrane materials. II. Electrodialysis with membranes of chemically modified polyetherketones. *Rev. Chim. (Bucharest)* 2002, 53(6), 472-482
- [4]. Baicea, C.; Nechifor, A.C.; Vaireanu, D.I.; Gales, O.; Trusca, R.; Voicu, S.I. Sulfonated poly(ether ether ketone)-activated polypyrrole composite membranes for fuel cells. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications* 2011, 5, 1181-1185.
- [5]. Din, I.S.; Cimbru, A.M.; Rikabi, A.A.K.K.; Tanczos, S.K.; Ticu (Cotorcea), S.; Nechifor, G. Iono-molecular Separation with Composite Membranes VI. Nitro-phenol separation through sulfonated polyether ether ketone on capillary polypropylene membranes. *Rev. Chim. (Bucharest)* 2018, 69(7), 1603-1607
- [6]. Nechifor, A.C.; Cotorcea, S.; Bungău, C.; Albu, P.C.; Pașcu, D.; Oprea, O.; Grosu, A.R.; Pîrțac, A.; Nechifor, G. Removing of the Sulfur Compounds by Impregnated Polypropylene Fibers with Silver Nanoparticles-Cellulose Derivatives for Air Odor Correction. *Membranes* 2021, 11, 256. <https://doi.org/10.3390/membranes11040256>
- [7]. Xue, Y.; Fu, R.; Xu, T. (-03). Preparation of speak and speak/chitosan composite proton-exchange membranes for application in direct methanol fuel cells. *Acta Polymerica Sinica* (3) 2010, 03, 285-291. <http://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/64463>
- [8]. Palacio, L.; Pradanos, P.; Calvo, J.I.; Hernandez, A. Porosity measurements by a gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization. *Thin Solid Films* 1999, 348(1-2), 22-29. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00197-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00197-2)
- [9]. Ramaswamy, S.; Greenberg, A.R.; Peterson, M.L. Non-invasive measurement of membrane morphology via UFDR: pore-size characterization. *Journal of membrane science* 2004, 239(1), 143-154. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.08.030>



- [10]. 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. *Nanomaterials* 2021, 11, 1204.
- [11]. Nechifor, A.C.; Ruse, E.; Nechifor, G. Membrane materials. I. Polyetherketones. *Rev. Chim. (Bucharest)* 2001, 52 (10), 531-540
- [12]. Gheorghe, E.; Barbu, L.; Nechifor, G.; Luca, C. The Pb<sup>2+</sup> cations transport through liquid membrane with macro cycle benzo-18-crown-6. *Rev. Chim. (Bucharest)* 2006, 57, 940–944.
- [13]. Batrinescu, G.; Scutariu, R.E.; Nechifor, G.; Ionescu, I.A.; Iancu, V.I. Comparative analysis of the processes of collagen concentration by ultrafiltration using different types of membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 2021, 138(12). <https://doi.org/10.1002/app.50055>
- [14]. Nechifor, G.; Totu, E.E.; Nechifor, A.C.; Constantin, L.; Constantin, A.M.; Cărăușu, M. E.; Isildak, I. Added value recyclability of glass fiber waste as photo-oxidation catalyst for toxic cytostatic micropollutants. *Sci. Rep.* 2020, 136(10). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56836-7>
- [15]. Nechifor, A.C.; Pîrțac, A.; Albu, P.C.; Grosu, A.R.; Dumitru, F.; Dimulescu (Nica), I.A.; Oprea, O.; Pașcu, D.; Nechifor, G.; Bungău, S.G. Recuperative Amino Acids Separation through Cellulose Derivative Membranes with Microporous Polypropylene Fiber Matrix. *Membranes* 2021, 11, 429. doi: 10.3390/membranes11060429
- [16]. Nechifor, G.; Păncescu, F.M.; Grosu, A.R.; Albu, P.C.; Oprea, O.; Tanczos, S.-K.; Bungău, C.; Grosu, V.-A.; Pîrțac, A.; Nechifor, A.C. Osmium Nanoparticles-Polypropylene Hollow Fiber Membranes Applied in Redox Processes. *Nanomaterials* 2021, 11, 2526. <https://doi.org/10.3390/nano11102526>
- [17]. Nechifor, G.; Eftimie Totu, E.; Nechifor, A.C.; Isildak, I.; Oprea, O.; Cristache, C.M. Non-Resorbable Nanocomposite Membranes for Guided Bone Regeneration Based on Polysulfone-Quartz Fiber Grafted with Nano-TiO<sub>2</sub>. *Nanomaterials* 2019, 9, 985. <https://doi.org/10.3390/nano9070985>
- [18]. Nechifor, A.C.; Goran, A.; Grosu, V.-A.; Bungău, C.; Albu, P.C.; Grosu, A.R.; Oprea, O.; Păncescu, F.M.; Nechifor, G. Improving the Performance of Composite Hollow Fiber Membranes with Magnetic Field Generated Convection Application on pH Correction. *Membranes* 2021, 11, 445. <https://doi.org/10.3390/membranes11060445>
- [19]. Gill, N.S.; Taylor, F. B. Tetrahalo Complexes of Dipositive Metals in the First Transition Series. *Inorganic Syntheses*. 1967, 9, 136–142. doi:10.1002/9780470132401.ch37

- [20]. Liddell, K.C.; Bautista, R.G. Equilibrium species concentrations in the aqueous HCl-NaCl-ZnCl<sub>2</sub> and HCl-NaCl-CdCl<sub>2</sub> systems: The effect of ionic strength. *Hydrometallurgy*, 1988, 21(1), 113-124. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(88\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(88)90020-5)
- [21]. Szczepański, P.; Guo, H.; Dzieszkowski, K.; Rafiński, Z.; Wolan, A.; Fatyeyeva, K.; Kujawa, J.; Kujawski, W.. New reactive ionic liquids as carriers in polymer inclusion membranes for transport and separation of Cd (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) ions from chloride aqueous solutions. *Journal of Membrane Science* 2021, 638, p.119674.
- [22]. Suhaim, N.S.; Kasim, N.; Mahmoudi, E.; Shamsudin, I.J.; Mohammad, A.W.; Mohamed Zuki, F.; Jamari, N.L.-A. Rejection Mechanism of Ionic Solute Removal by Nanofiltration Membranes: An Overview. *Nanomaterials* 2022, 12, 437. <https://doi.org/10.3390/nano12030437>
- [23]. Zhu, D.; Yang, Y.; Ma, T. Evaluation the Resistance Growth of Aged Vehicular Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack by Distribution of Relaxation Times. *Sustainability* 2022, 14, 5677. <https://doi.org/10.3390/su14095677>
- [24]. Fedorov, V.A.; Kuznechikhina, M.A.; Kanarsh, I.V.; Kirnyuk, G.M.; Chernikova, G.E., *Sov. J. Coord. Chem.*, 1978, 4,33-38
- [25]. Martell, A.E.; Smith, R.M., 1982. *Critical Stability Constants, Vol. 5: First Supplement*, Plenum Press, New York, NY, p. 419.