

Ministerul Educației

Universitatea Politehnica din București

Facultatea de Inginerie Chimica și Biotehnologii

Școala Doctorală “Inginerie Chimică și Biotehnologii”



Decizie Nr. 1058. din 10 iulie 2023.

Rezumatul tezei de doctorat

Sisteme retard cu membrane sintetice/
Retard systems with synthetic membranes

Doctorand:

Andreea FERENCZ (Dinu)

Conducător de doctorat:

Prof. dr. ing. Gheorghe NECHIFOR

Septembrie

București 2023



Ministerul Educației
Universitatea Politehnică din București
Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii
Școala Doctorală “Inginerie Chimică și Biotehnologii”

Decizie Nr. 1058. din 10 iulie 2023.

Rezumatul tezei de doctorat

Sisteme retard cu membrane sintetice/ Retard systems with synthetic membranes

Doctorand:

Andreea FERENCZ (DINU)

Comisia de susținere

Președinte	Prof. Habl. Dr. Ing. Ștefan Ioan VOICU	De la	Universitatea Politehnică din București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR	De la	Universitatea Politehnică din București
Membru	Prof. Dr. Ing. Maria TOMOAI-A-COTISEL	De la	Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca
Membru	Prof. Dr. Rodica Mariana ION	De la	Universitatea VALAHIA din Târgoviște
Membru	Prof. Dr. Ing. Gabriel Lucian RADU	De la	Universitatea Politehnică din București

Septembrie 2023, București

CUPRINS

Abrevieri	5
Introducere	6
Part A. Capitolul 1. Sinteza datelor de literatura	7
1.1. Istoric	8
1.2. Clasificarea membranelor	9
1.2.1. Membrane neporoase	10
1.2.2. Membrane poroase	11
1.2.3. Membrane asimetrice	12
1.2.4. Membrane compozite	14
1.2.5. Membrane dinamice	14
1.3. Caracteristicile membranelor	14
1.4. Procese de baromebrana	18
1.5. Forța motrice	20
1.6. Transport în membrane lichide	21
1.6.1. Transport fizic simplu	21
1.6.2. Transport facilitat de căraș (transportor)	22
1.6.3. Transport cuplat	23
1.6.4. Active transport	25
1.7. Factori ce influențează transportul	25
17.1. Proprietățile transportorului	25
1.7.2. Proprietățile solventului	28
Concluzii	29
BIBLIOGRAFIE	31
Partea B. Parte Experimentală	31
Obiectivele tezei de doctorat	21
Capitolul 2. Caracterizarea și obținerea membranelor compozite selective aplicate în procesele de separare, transport și sinteza compușilor de interes în medicina sportivă și bio-medicina	36
Capitolul 2.1. pH-ul și design-ul membranelor lichide de volum bazate pe n-alcooli pentru îmbunătățirea transportului și separării derivaților fenolici	32
2.1.1 Introducere	34
2.1.2. Parte experimentală	37
2.1.2.1. Materiale	37
2.1.2.2. Proceduri	38
2.1.2.3. Echipamente	42
2.1.3. Rezultate și discuții	43
2.1.3.1. Scurt argument pentru alegerea pH-ului fazelor apoase pentru transportul membranelor al speciilor chimice fenolice slab acide	43
2.1.3.2. Transportul p-nitrofenolului în sistemul de membrane cu sfere în rotație liberă	45
2.1.3.3. Influența naturii materialului pentru realizarea sferelor de contact	47
2.1.3.4. Influența concentrației de clorură de sodiu asupra eficienței extracției p-nitrofenolului	50
2.1.3.5. Transportul și separarea derivaților fenolici	53
Concluzii	59
Capitolul 2.2. Limitele operaționale ale membranelor lichide hibride vrac bazate pe sisteme de dispersie	61
2.2.1. Introducere	63

2.2.2. Parte experimentală	65
2.2.2.1. Materiale	65
2.2.2.2. Proceduri	67
2.2.2.3. Echipamente	70
2.2.3. Rezultate și discuții	71
2.2.3.1. Pierderile de material membranar în fazele apoase ale sistemului hibrid	72
2.2.3.2. Influența parametrilor operaționali ai membranei asupra eficienței separării	78
2.2.3.3. Studiul influenței parametrilor fazei apoase asupra performanței sistemului hibrid	83
2.2.3.4. Avantajele, limitele și parametrii recomandați pentru sistemul de membrană hibrid propus	87
Concluzii	88
Capitolul 2.3. Recuperarea osmiului ca nanomaterial membranar prin metoda de reducere a acidului 10-undecenoic	90
2.3.1.1. Introducere	92
2.3.1.2. Parte experimentală	93
2.3.2.2. Proceduri	94
2.3.2.3. Echipamente	97
2.3.3. Rezultate și discuții	98
2.3.3.1. Caracterizarea membranelor lichide nanoparticule de osmiu–alcool–fibră goală din polipropilenă (Os–A–PPM)	99
2.3.3.2. Performanțe ale membranelor lichide din nanoparticule de osmiu–alcool–fibră goală din polipropilenă (Os–A–PPM) în procesul de reducere a p-nitrofenolului	109
Concluzii	114
Capitolul 2.4. Eliberarea simultană a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic din membranele impregnate cu nanoparticule de argint-oxid de fier	115
2.4.1. Introducere	117
2.4.2. Parte Experimentală	119
2.4.2.1. Materiale	119
2.4.2.2. Proceduri	120
2.4.3. Echipament	125
2.4.4. Rezultate și discuții	126
2.4.4.1. Influența compusului organic și a matricei polimerice asupra eliberării ionilor de argint	127
2.4.4.2. Influența morfologiei suportului membranei și a conținutului de argint al nanoparticulelor de oxid asupra eliberării ionilor de argint în soluție apoasă	132
2.4.4.3. Influența puterii ionice a ionilor de argint și eliberarea simultană a acidului 10-undecenoic	136
Concluzii	138
Partea C. Concluzii generale, originalitate și perspectivele cercetării	140
C1. Concluzii generale	140
C2. Originalitate	146
C3. Perspective de cercetare	148
ANEXE	176
A.1. ARTICOLE ISI	176
A2. ALTE PUBLICATIONS	177
BIBLIOGRAFIE SELECTIVA	178

Introducere

Teza de doctorat „Sisteme retard cu membrane sintetice” este o lucrare în care se prezintă principalele aspecte ale sistemelor care transportă, separă sau sintetizează specii chimice de interes biologic și/sau biomedical prin intervenția membranelor sintetice.

Lucrarea include Partea A. Sinteza datelor din literatură, Partea B. Partea experimentală și Partea C. Concluzii generale, originalitate și perspective de cercetare.

Partea care conține experimentele originale se referă la:

Capitolul 2.1. pH și design pe alcooli n-alchilici membrane lichide în vrac pentru îmbunătățirea transportului și separării derivaților fenolici

Capitolul 2.2. Limitele operaționale ale membranelor lichide hibride vrac bazate pe sisteme de dispersie.

Capitolul 2.3. Recuperarea osmiului ca nanomateriale membranare prin metoda de reducere a acidului 10-undecenoic

Capitolul 2.4. Eliberarea simultană a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic din membranele impregnate cu nanoparticule de argint-oxid de fier.

B. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivul tezei de doctorat „Sisteme retard cu membrane sintetice” se referă la transportul, separarea și sinteza produselor de interes biologic (specii chimice cu potențial terapeutic) cu implicații biomedicale utilizabile în biomedicină și medicina sportivă în sisteme cu întârziere sau livrare dirijată.

Obiective specifice

- Obținerea membranelor compozite pe baza de dispersii
- Caracterizarea fizico-chimică și morfo-structurală a noilor membrane
- pH și proiectare pe membrane lichide în vrac de alcooli n-alchilici pentru îmbunătățirea transportului și separării derivaților fenolici
- Limitele operaționale ale membranelor lichide hibride vrac bazate pe sisteme de dispersie
- Recuperarea osmiului ca nanomateriale membranare prin metoda de reducere a acidului 10-undecenoic
- Eliberarea simultană a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic din membranele impregnate cu nanoparticule de oxid de argint

Capitolul 2.1. pH-ul și design-ul membranelor lichide de volum bazate pe n-alcooli pentru îmbunătățirea transportului și separării derivaților fenolici

Rezumat: Indiferent de tipul de membrană lichidă (LM): Membrane lichide în vrac (BLM), Membrane lichide suportate (SLM) sau Membrane lichide în emulsie (ELM), transportul și separarea speciilor chimice sunt condiționate de operațiuni (OP) și parametrii constructivi de proiectare (DP) ai modulului de permeație. În studiul de față, pH-ul fazei sursei apoase (SP) și fazei receptoare (RP) a sistemului de membrană propus au fost selectați ca parametri operaționali. Modul de contact a fazelor a fost ales ca generator de transport convectiv. Tipul de membrană luat în considerare în experimente este BLM cu sfere în rotație liberă, ca elemente de contact peliculei ale fazelor apoase cu membrana. Speciile chimice țintă au fost selectate în gama de derivați fenolici (PD), 4-nitrofenol (NP), 2,4-diclorofenol (DCP) și 2,4-dinitrofenol (DNP), toate fiind substanțe tehnico-economice și de mediu. interes. Datorită caracterului lor acid, ele permit evaluarea influenței pH-ului ca parametru operațional determinant de transport și separare printr-o membrană formată din n-octanol sau n-decanol (n-AlcM). Studiul comparativ efectuat pentru transportul 4-nitrofenolului (NP) arată că modulul pe bază de sfere (Ms) este mai performant decât cel cu dispersie de fază sub formă de picături (Md). Materialul de producere a sferei influențează transportul 4-nitrofenolului (NP). Modulul de transport cu sfere de sticlă (Gl) este superior celui cu sfere de cupru (Cu), dar mai ales cu cel cu sfere de oțel (St). În toate cazurile studiate, modulul bazat pe sferă (Ms) are rezultate de transport superioare comparativ cu modulul cu picături (Md). Eficiența extracției (EE) și transportul 2,4-diclorofenolului (DCP) și 2,4-dinitrofenolului (DNP), studiate în modulul cu sfere de sticlă, arată că cei doi derivați fenolici pot fi separați prin ajustarea pH-ului fazei sursei. La pH acid al fazei sursă (pH = 2) cei doi derivați se extrag cu rezultate bune (EE > 90%), în timp ce pentru pH cuprins între 4 și 6 se pot separa, DCP având o eficiență de separare dublată față de DNP. La un pH = 8 al fazei sursei, eficiența extracției se înjumătățește pentru ambii compuși fenolici.

Cuvinte cheie: proiectare membrane lichide; proiectarea modulelor de permeație; parametru operațional pH; membrane lichide în vrac; membrane n-octanol; membrane de n-decanol, transporturi de derivați fenolici; separarea derivaților fenolici.

Capitolul 2.2. Limitele operaționale ale membranelor lichide hibride vrac bazate pe sisteme de dispersie.

Rezumat: Membranele lichide au de obicei trei variante constructive principale: membrane lichide în vrac (BLM), membrane lichide suportate (SLM) și membrane lichide în emulsie (ELM). Proiectarea variantelor hibride este foarte actuală, având ca scop principal creșterea fluxului de substanță prin membrană, dar și îmbunătățirea selectivității. Acest capitol prezintă limitele operaționale ale unui tip de membrană hibridă constituită sub formă de membrană lichidă în vrac (BLM), dar care funcționează prin dispersarea fazelor de sursă apoasă (SP) și de recepție (RP), membrana însăși fiind o dispersie de nanoparticule într-un sol-vent organic (NP-OSM). Parametrii operaționali abordați sunt: volumul fazelor sistemului hibrid de membrană, grosimea membranei lichide, temperatura de lucru, debitul fazelor apoase, dimensiunea picăturilor fazelor apoase dispersate pe membrană, natura și concentrația de nanoparticule din membrană, diferența de pH între fazele apoase, natura solventului organic, concentrația de sare în fazele apoase și natura speciilor chimice transportate. Pentru acest studiu, ionul de argint (SI) și p-nitrofenolul (PNP) au fost aleși ca specii chimice transportabile, alcoolii n-alifatici (C6...C12) ca solvent organic membranar, acidul 10-undecenoic (UDAc) și alcoolul 10-undecilenic (UDAl) ca purtători și oxizi magnetici de fier ca nanoparticule

dispersate în faza membranei. În condițiile de funcționare stabilite experimental, se obțin eficiențe de separare de peste 90% atât pentru speciile chimice ionice, cât și pentru cele moleculare (ioni de argint și p-nitrofenol). Rezultatele arată posibilitatea creșterii fluxului de specii chimice transportate, de aproape 10 ori pentru ionul de argint și cca. de 100 de ori pentru p-nitrofenol, prin alegerea adecvată a parametrilor operaționali, dar și expune limitele acestora în raport cu stabilitatea sistemului membranar.

Cuvinte cheie: membrane lichide; membrane lichide cu design hibrid; parametri operaționali; transportul ionilor de argint; transporturi de p-nitrofenol; flux membranar; selectivitatea membranei; stabilitatea sistemului de membrane.

Capitolul 2.3. Recuperarea osmiului ca nanomateriale membranare prin metoda de reducere a acidului 10-undecenoic

Rezumat: Cantități semnificative de osmiu pot fi găsite ca deșeuri în laboratoarele de microscopie electronică, microbiologie, chimie organică sau biochimie, sub formă de soluții de tetroxid de osmiu (OsO_4). Recuperarea osmiului din tetroxid de osmiu rezidual este o necesitate impusă de toxicitatea sa ridicată, dar și de valoarea tehnico-economică a osmiului metalic. O metoda eleganta si extrem de utila este recuperarea osmiului ca material catalitic membranar, sub forma de nanoparticule obtinute pe un suport polimeric. Acest capitol prezintă pregătirea și caracterizarea unei membrane compozite de tip nanoparticule metalice active – suport polimer, pe bază de nanoparticule de osmiu obținute în situ pe o membrană din fibre goale din polipropilenă. Metoda de reducere a tetroxidului de osmiu pe suportul polimeric se bazează pe utilizarea acidului 10-undecenoic (acid 10-undecenoic) (UDA) ca agent reducător. Influența solventului de tetroxid de osmiu asupra caracteristicilor nanoparticulelor de osmiu obținute în/pe membrana din fibre goale din polipropilenă prin reducere cu UDA,

a luat în considerare alcoolii n-alifatici. Membranele care conțin nanoparticule de osmiu (Os-NP) generate din soluția de tetroxid de osmiu în alcooli n-alchilici prin reducerea cu acid 10-undecenoic pe suportul din fibre goale din polipropilenă (Os-PPM) au fost caracterizate din punct de vedere al punctelor morfologice și structurale ale vizualizare: microscopie electronică cu scanare (SEM), SEM de înaltă rezoluție (HR-SEM), analiză prin spectroscopie cu dispersie energetică (EDAX), spectroscopie cu infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și analiză gravimetrică termică, calorimetrie cu scanare diferențială (TGA, DSC). Performanța procesului preliminar a fost testată într-un proces redox al unui marker organic, p-nitrofenol. Rezultatele obținute arată că membrana compozită osmiu-polipropilenă constituie un material catalitic membranar de interes aplicativ foarte larg.

Cuvinte cheie: nanoparticule de osmiu, membrane nanoparticule-polimer de osmiu, acid 10-undecenoic, membrane compozite din fibre goale din polipropilenă, nanoparticule de osmiu-membrane din fibre goale din polipropilenă, procese redox, reactor cu membrană, acid 10-undecilenic.

Capitolul 2.4. Eliberarea simultană a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic din membranele impregnate cu nanoparticule de argint-oxid de fier.

Rezumat: Beneficiile biomedicale ale ionilor de argint și acidului 10-undecenoic în diverse preparate chimico-farmaceutice sunt incontestabile, justificând astfel numeroasele cercetări de eliberare întârziată și/sau controlată. Această lucrare prezintă efectul matricei polimerice în eliberarea simultană a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic într-un mediu apos cu pH și putere ionică controlate. Studiul a luat în considerare matricele polimerice constând din acetat de celuloză (CA) și polisulfonă (PSf), care au fost impregnate cu nanoparticule de oxid care conțin argint și acid 10-undecenoic. Nanoparticulele de oxid studiate sunt nanoparticule de

oxizi de fier și argint obținute printr-o metodă electrochimică accesibilă. Rezultatele obținute arată că argintul poate fi eliberat, concomitent cu acidul 10-undecenoic, dintr-o membrană polimerică impregnată, la concentrații care asigură capacitatea biocidă și, respectiv, fungică. Concentrațiile de substanțe active pot fi controlate prin alegerea matricei polimerice sau, în unele cazuri, prin modificarea pH-ului mediului țintă. În cazul studiat, concentrații mai mari de ioni de argint sunt re-eliberate din matricea de polisulfonă, în timp ce concentrații mai mari de acid 10-undecenoic sunt eliberate din matricea de acetat de celuloză. Rezultatele studiului arată că se poate stabili o corelație între cele două substanțe țintă eliberate, care este dependentă de solubilitatea compusului organic în mediul apos și de interacțiunea acestui compus cu ionii de argint. Capacitatea acidului 10-undecenoic de a interacționa cu ionul de argint, atât prin intermediul grupărilor carboxil, cât și al alchenei, contribuie la creșterea conținutului de ioni de argint transportați în mediul apos.

Cuvinte cheie: eliberare control; membrane compozite; membrane impregnate; nanoparticule de argint-oxid de fier; ioni de argint; acid 10-undecenoic; derivați de celuloză; acetat de celuloză, 2-hidroxietilceluloză.

1. Introducere

Eliberarea controlată, întârziată sau dirijată a diverselor specii chimice cu activitate chimică, bio-chimică sau biologică reprezintă una dintre cele mai importante aplicații ale membranelor [1,2].

Sunt eliberate controlat, prin sau din membrane, în medii specifice: medicamente, produse farmaceutice și fito-farmaceutice, detergenți și coloranți, îngrășăminte, nutrienți, pesticide, fungicide, sau ierbicide cu avantaje tehnice, economice și de protecție a mediului [3-5].

În toate aceste cazuri membrana (M) este cea care eliberează controlat, întârziat sau dirijat specia chimică activă (A) pe care o înglobează într-un mediu țintă dedicat (Figure 1).

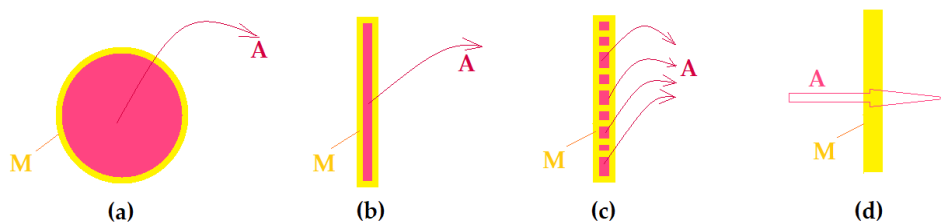


Figure 1. Reprezentarea schematica a eliberării unei specii active (A) dintr-o (a, b, and c) sau printr-o membrana (M) (d)

Aceasta tehnică de administrare a unei specii chimice active conduce la reducerea consumului de substanțe active valoroase, dozarea la nivel constant și controlabil, prelungirea duratei de acțiune, evitarea supradozării și scăderea impactului asupra mediului [6-8].

Dintre speciile chimice de interes pentru eliberarea controlată a ionilor de argint [9] și 10-undecenoic acid [10] au atras atenția cercetătorilor.

În particular, nanoparticulele de argint pentru acțiunea lor biocidă (bactericidă) au fost amplu studiate [11-15], fiind cunoscute și acceptate trei mecanisme de acțiune asupra celulelor (bacteriilor):

- ✓ atașarea de membrana celulară superficială a nanoparticulei de argint cu dimensiuni sub 10nm, conducând la perturbarea respirației și/sau permeabilității celulare [16];
- ✓ penetrarea membranei celulare și pătrunderea în interior cu blocarea funcțiilor conținând sulf sau fosfor [17];
- ✓ eliberarea de ioni de argint de către nanoparticula, amplificând efectul local al acestora [18].

Pe de altă parte, acțiunea fungicidă a 10-undecenoic acid a constituit obiectul atenției cercetătorilor [19-21], pentru că acesta este un compus foarte accesibil [22-24], dar și pentru că poate fi administrat în variate modalități (creme, unguente, spraiuri, dispersii oxidice) [25-27].

Cercetările din acest studiu au fost inițiate după ce s-a observat pierderea de material membranar, în fazele apoase de contact, dintr-un sistem membranar lichid pe baza de n-alchil alcool-nanoparticule oxidice conținând argint și acid 10-undecenoic [27-30]. Dacă în sistemul membranar considerat pierderea de material membranar (ioni de argint și 10-undecenoic acid) era un dezavantaj al utilizării aceluși device, cercetările de față urmăresc eliberarea dintr-o sau printr-o membrana polimerică impregnată a celor două specii chimice simultan.

Astfel, în această lucrare se studiază eliberarea simultană a ionilor de argint și 10-undecenoic acid dintr-un sistem membranar cu matrice din derivați celulozici (acetat de celuloză (CA) și polisulfone (PSf) cu incluziuni de nanoparticule oxidice conținând argint și 10-undecenoic acid ca mediu de dispersie.

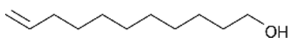
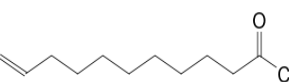
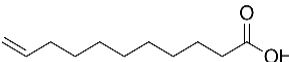
2. Materiale și metode

2.1. Reactivi și materiale

2.1.1. Reactivi

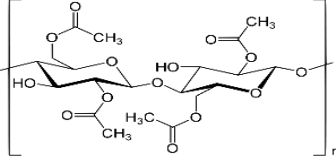
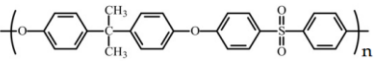
Caracteristicile compușilor organici utilizați în studiul de eliberare a ionilor de argint sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Caracteristicile compușilor organici utilizați

Compus Organic	Simbol	Masa molară (g/mol)	Densitate (g/mL)	Solubilitate în apă (g/L)	pKa
	10-undecen-1-ol (UDAl)	170.29	0.848	0.014 calc 0.044 exp.	16.84
	clorura de 10-undecenoil (UDCl)	202.72	0.944	-	nu
	acid 10-undecilenic (UDAc)	184.28	0.912	0.019 calc 0.0737 exp.	5.02

2.1.2. Materiale

Table 2. Polimeri utilizați în experimente

Polimer	Formula	Masa molară	Simbols Membrane
Acetat de Celuloză (CA)		50,000	CA-UDAc-NP CA-UDAl-NP CA-UDCl-NP
Polisulfone (PSf)		35,000	PSf-UDAc-NP PSf-UDAl-NP PSf-UDCl-NP

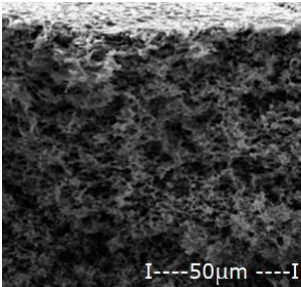
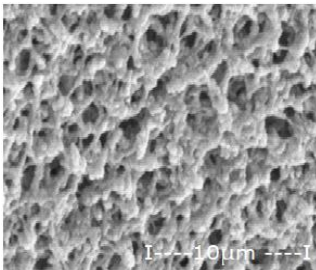
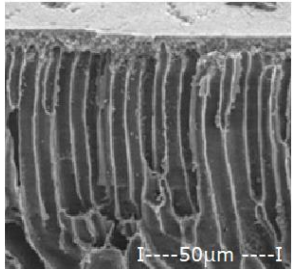
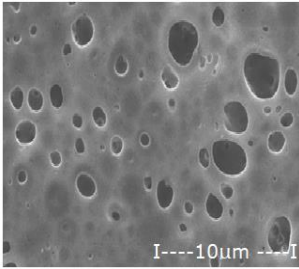
2.2. Metode

2.2.1. Obținerea și caracterizarea membranelor suport

Membranele polimerice matrice s-au preparat prin tehnica inversiei, din filme de soluție de polimer (10% weigh) în dimetilformamida, coagulate în baie de coagulare etanol:apa (1v/1v), inversia de fază fiind prezentată în detaliu anterior [31,32]. După spalare abundentă cu apă deionizată și păstrare timp de 48 ore în apă pură, membranele obținute au fost uscate

la vid de 100mmHg, timp de 72 ore. Membranele uscate au fost debitate la dimensiunea de 100mmx100mm in vederea impregnării cu o dispersie de nanoparticule oxidice continand argint. Caracteristicile generale sunt prezentate in Tabelul 3, fiind determinate prin microscopie electronica de baleaj (SEM), in sectiune si pe suprafata destinata contactului cu mediu de lucru preconizat [33], prin masurarea grosimii cu micrometru [34] si determinarea porozitatii prin metoda gravimetrica [34,35].

Table 3. Caracteristicile membranelor suport

Membrane	Microscopie electronica de baleiaj (SEM)		Grosime (μm)
	Sectiune	Parte dorsala	
Cellulose acetate (CA)			162±5
Polysulfone (PSf)			165±3

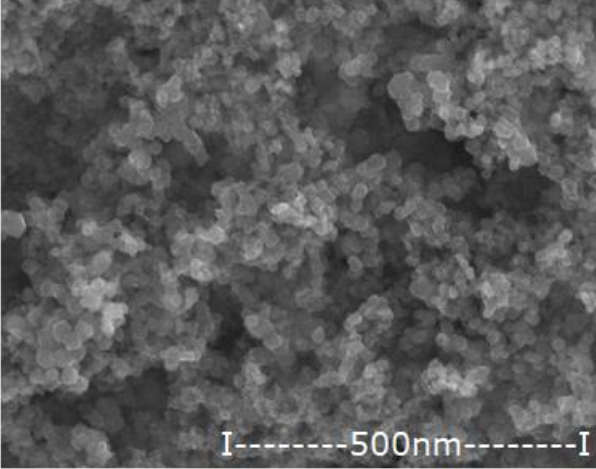
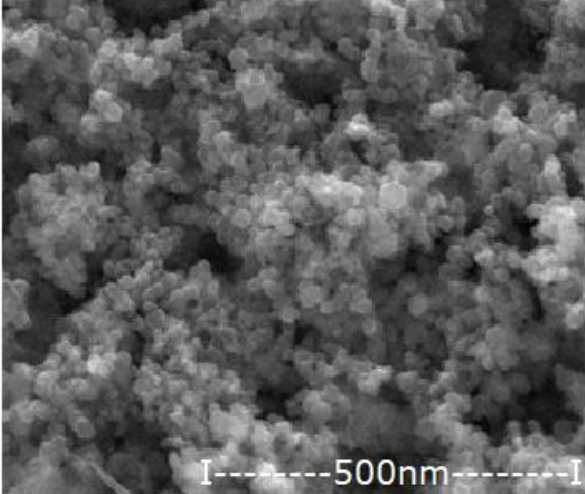
2.2.2. Obținerea și caracterizarea nanoparticulelor oxidice continand argint

Nanoparticulele magnetice pe bază de fier au fost obținute prin metoda electrochimică, prezentată anterior în detaliu [36,37]. În acest caz, electroliza cu electrozi de fier a fost efectuată în apă pură (pentru a obține nanoparticule magnetice de oxizi de fier) și într-un electrolit de azotat de argint de 10^{-3} - 10^{-1} mol/L. In cazul particular al lucrării de fata s-a urmarit obtinerea nanoparticulelor oxidice cu un continut variabil de argint.

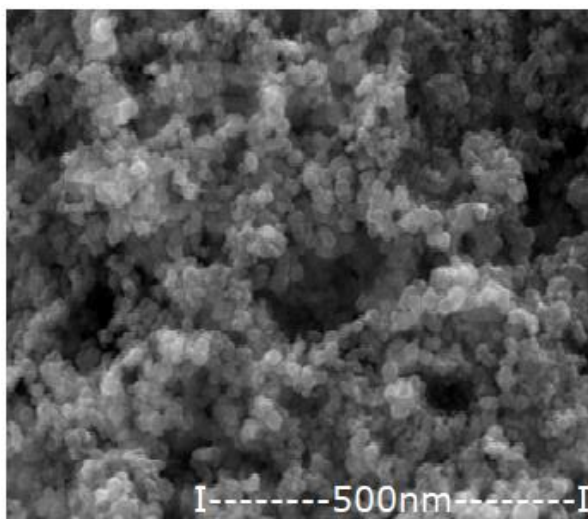
Nanoparticulele obținute prin metoda electrochimică sunt dializate într-o membrană cilindrică Visking (Medicell Membranes Ltd., London, UK) până la pH neutru. După recuperare magnetică și spălare cu etanol, nanoparticulele au fost uscate la temperatura camerei prin sta-

ționare într-o etuva cu flux aer laminar. Caracteristicile esențiale (morfologie, dimensiuni medii și conținut de argint) necesare utilizării la impregnarea membranelor considerate se prezintă în tabelul 4.

Table 4. Caracteristicile nanoparticulelor oxidice

Nanoparticule Oxidice (Ag-NP)	Scanning Electron Microscopy (SEM)	Diametrul Mediu (nm)
NP0.55		42.8
NP1.12		45.4

NP1.63



47.1

2.2.3. Obținerea membranei impregnate și procedura de evaluare a efectului retard

Membranele polimerice uscate cu dimensiunea de 100mmx100mm au fost așezate pe o sticlă de uz cromatografic, iar sub aceasta a fost plasată o ferită cu magnetizare mare (150mmx100mmx30mm, putere 20Kg,) și au fost impregnate cu o dispersie de nanoparticule de oxid de fier conținând cca 0.5-1.5% argint (NP) [36,37], în solventul organic dorit prin dozare cu o imprimantă 3D programată pentru o viteză de depunere constantă (Figura 2).

Dispersiile de nanoparticule oxidice 5gNP/5g compus organic din Tabelul 1, impregnate pe membranele de acetat de celuloză și polisulfona conduce la simbolizate ca în Table 2.

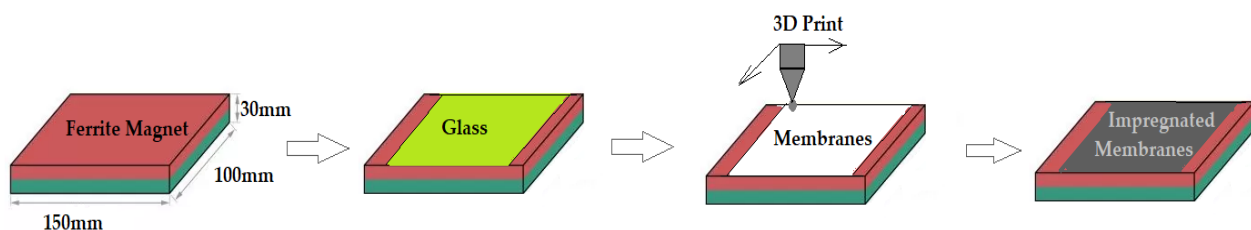


Figure 2. Reprezentarea schematică a procedurii de obținere a membranelor impregnate.

Membranele au fost debitate în discuri de 1cm², care conțin în medie 0.05g nanoparticule și 0.05g compus organic de dispersie.

Discurile de membrana impregnata sunt plasate în capacele unor flacoane de sticlă de 2cm³. În flacoanele de sticlă se introduc 1.0mL soluție apoasă de pH și taie ionică controlată, se etanșează capacul cu membrana impregnata și se plasează cu capacul în jos într-un suport tip godeu în care pot fi introduse 100 flacoane simultan (Figura 3). Godeul suport al flacoanelor se

poziționează central pe ferita utilizata si la impregnarea membranelor, pentru a asigura menținerea nanoparticulelor in membrana suport pe toata desfășurarea studiului, indiferent de cantitatea de solvent de dispersie care s-ar extrage in soluțiile test.

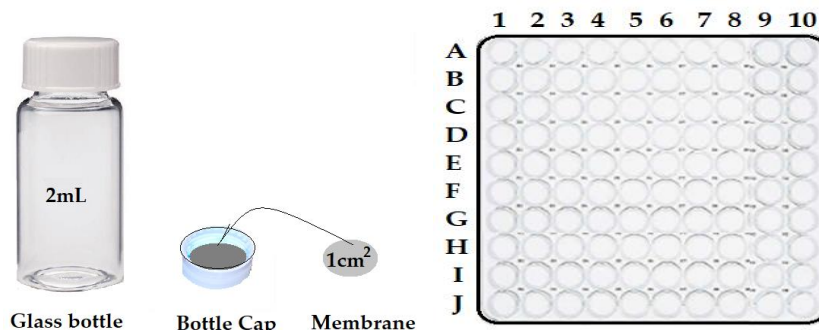


Figure 3. Reprezentarea schematica a dispunerii membranei in capac si poziționării flacoanelor cu probe in vederea eliberării controlate a ionilor de argint/10-undecenoic acid

Cate șapte flacoanele se recuperează zilnic in vederea analizei, astfel încât rezultatele analizei argintului se poată fi mediate, iar trei flacoane se păstrează ca probe martor. Analizele pe un spectrometru de absorbție atomică, pentru determinarea argintului, se efectuează independent de doi cercetători, iar aparatele folosite se calibrează zilnic cu soluție standard. Validarea rezultatelor se realizează periodic prin metode electrochimice si/sau UV-Vis, la un laborator independent.

Analiza prin spectrometrie UV-Vis pentru determinarea 10-undecenoic acid se desfășoară zilnic si independent de doi cercetători, iar validarea periodica a rezultatelor se efectuează prin cromatografie de gaze, la un laborator independent.

3. Rezultate si discuții

Eliberarea întârziată sau /si controlată a unor specii chimice de interes farmaceutic reprezintă un aspect aparte al utilizării membranelor. Dacă sistemul din care se eliberează un compus prin membrana are un singur component țintă atât experimentele de transport prin membrana cat si modelarea acestora au fost amplu si detaliat studiate [46-50]. Pentru sistemele care eliberează simultan doua sau mai multe specii chimice țintă atât experimentele, dar mai ales, modelarea procesului devin mult mai complexe [51-53].

In cazul studiat in aceasta lucrare s-a urmărit eliberarea ionilor de argint si a 10-undecilenic acid dintr-o matrice membranara pe baza de acetat de celuloza sau polisulfona. Materialele au fost alese pentru diferența de udare: polisulfona fiind hidrofoba, iar acetatul de celuloza hidrofil. Ionii de argint si 10-undecilenic acid sunt introduși in matricea polimerica membrana ca dispersie de nanoparticule de oxid de fier si argint in 10-undecenoic acid. Soluția de recepție acelor doua specii chimice este de natura apoasa, cu pH si concentrație de clorura de sodiu prestabilite (Figure 4).

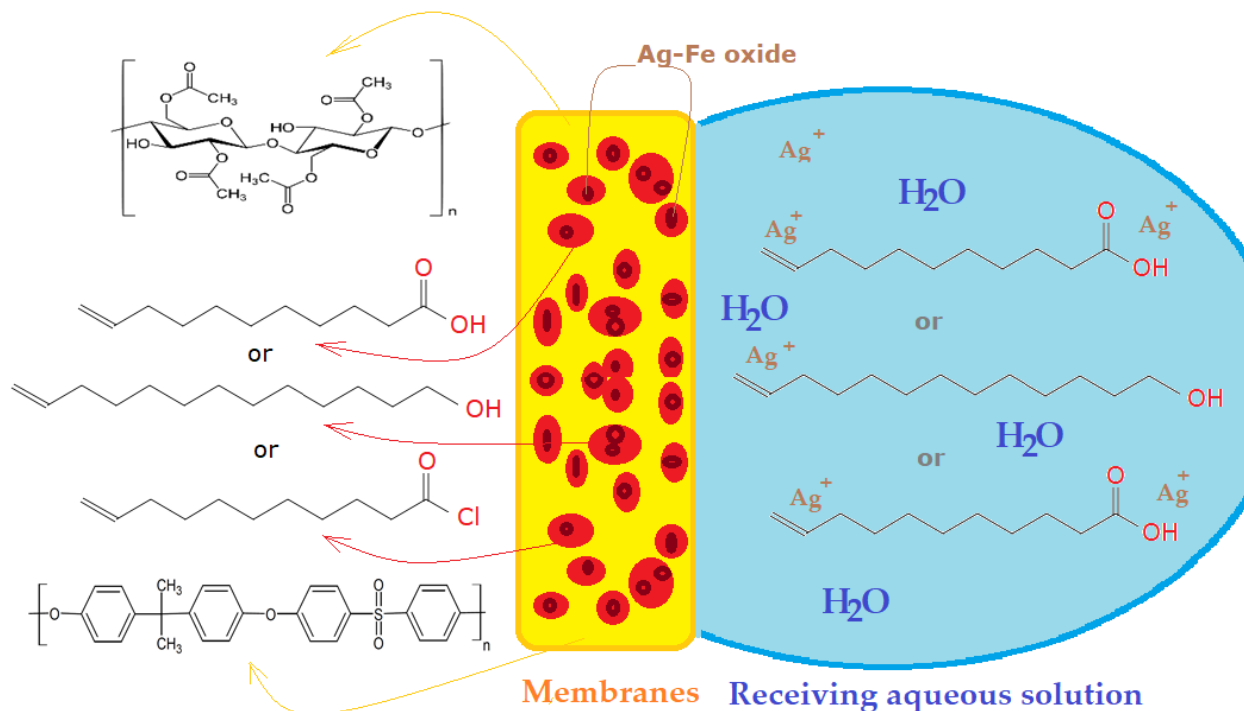


Figure 4. Reprezentarea schematica a sistemului de eliberare a ionilor de argint si 10-undecenoic acid din membrana polimerica impregnata in solutie apoasa

Experimentele efectuate au urmărit efectul naturii compusului organic si al matricei polimerice membranare, influenta pH si tăriei ionice a soluției receptoare si aportul concentrației argintului in nanoparticulele oxidice la concentrația substanțelor țintă eliberate intr-un sistem apos considerat.

3.1. Influenta compusului organic si al matricei polimerice asupra eliberării ionilor de argint

Compușii organici: 10-undecen-1-ol (UDAl), 10-undecenoyl chloride (UDCl), and 10-undecylenic acid (UDAc) in care se realizeaza dispersia de nanoparticule de oxid de fier continand 1.63% argint au fost alesi astfel incat sa se poata evidentia efectul gruparilor functionale ale acidului 10-undecenoic (alchenica si carboxilica) asupra eliberării ionilor de argint in solutii apoase.

Solutiile apoase receptoare au pH-ul impus: 5.0; 6.8; 7.0; si 7.2 specific determinarilor pentru sisteme in contact cu medii biologice [54,55].

Rezultatele obtinute pentru cele doua tipuri de matrici polimerice membranare (acetat de celuloza si polisulfona) si cei trei compusi organici (Figures 5, 6 and 7) arata evolutia eliberării ionilor de argint in sistemele apoase considerate. In toate cazurile de agent de dispersie membrana de acetat de celuloza (Figures 5, 6 and 7) elibereaza mai greu ionii de argint decat membrana de polisulfona (Figures 5, 6 and 7).

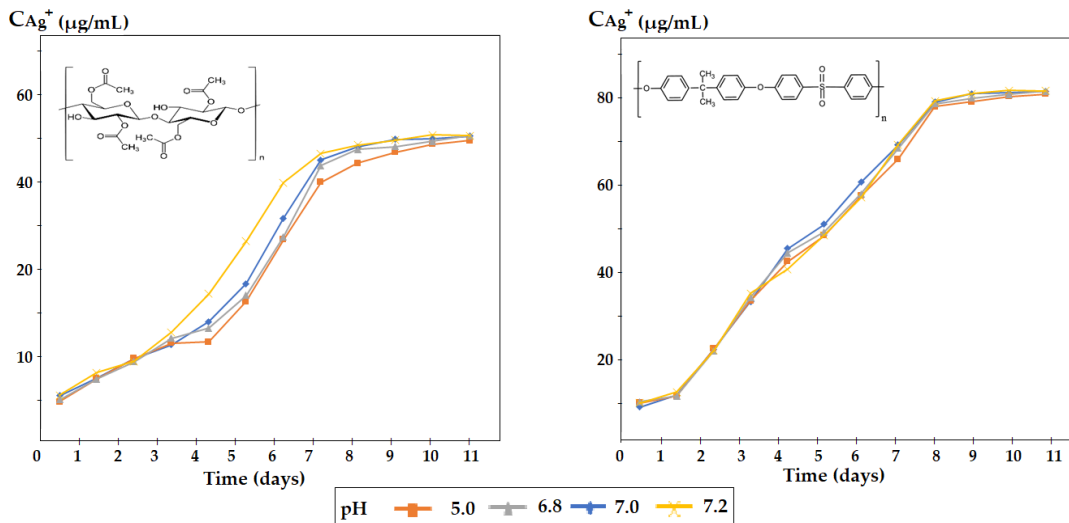


Figure 5. Concentrația ionilor de argint eliberați în faza apoasă receptoare de pH: 5.0; 6.8; 7.0; și 7.2 pentru membrana de acetat de celuloză și de polisulfona în cazul 10-undecilenic acid ca dispersant și nanoparticule oxidice cu 1.63% argint

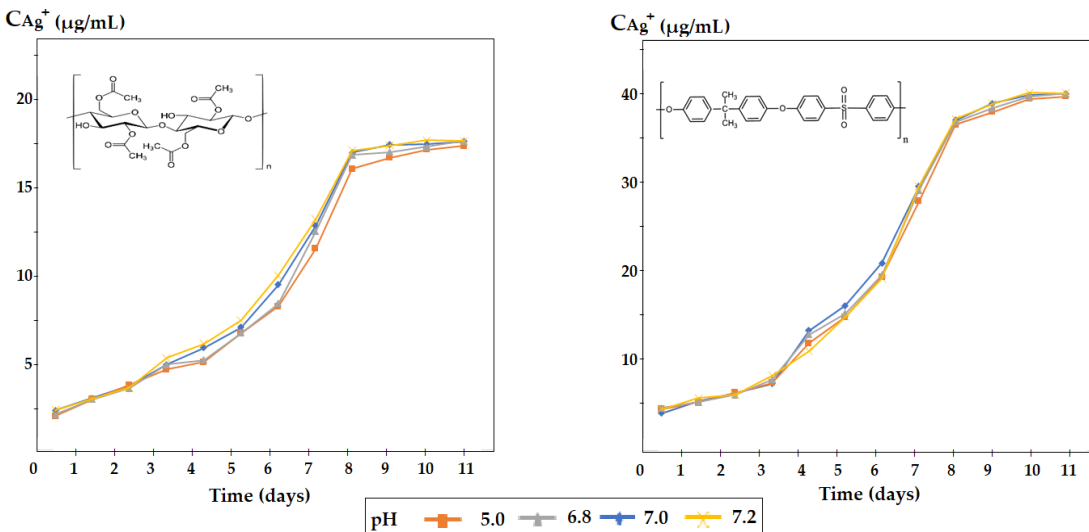


Figure 6. Concentrația ionilor de argint eliberați în faza apoasă receptoare de pH: 5.0; 6.8; 7.0; și 7.2 pentru membrana de acetat de celuloză și de polisulfona în cazul 10-undecen-1-ol ca dispersant și nanoparticule oxidice cu 1.63% argint

Eliberarea mai redusă a ionilor de argint în cazul acetatului de celuloză se poate corela cu interacția mai pronunțată a ionilor de argint cu matricea suport hidrofilă, care îi reține atât prin interacții ion-dipol (argint-grupări carbonil sau hidroxil) cât și prin legături de hidrogen între grupările hidroxil sau/si carbonil și învelișul de hidratare al ionului argint aquacomplex. Pentru ambele matriuri concentrația de ioni de argint după a treia zi de expunere este suficientă

pentru a asigura atat efectul biocid (bactericid) cat si citostatic. In functie de aplicatia urmarita si mediul in care vor fi utilizate ambele matrici polimerice pot fi de folos, dar in studiul de fata se vor continua expeimentele cu matricea de polisulfona.

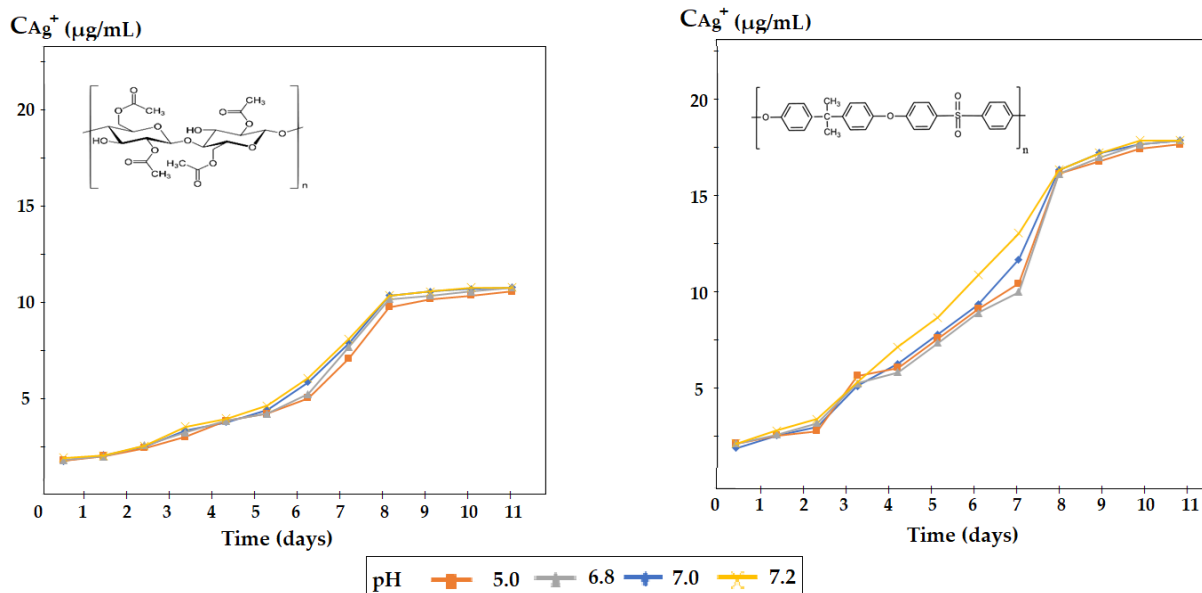


Figure 7. Concentrația ionilor de argint eliberați în faza apoasă receptoare de pH: 5.0; 6.8; 7.0; și 7.2 pentru membrana de acetat de celuloză și de polisulfona în cazul clorurii de 10-undecenoil ca dispersant și nanoparticule oxidice cu 1.63% argint

Din punct de vedere al dispersantului 10-undecenoic acid permite eliberarea de ioni de argint în faza apoasă mult ușor (Figures 5), față de 10-undecen-1-ol (Figura 6) și de aproape un ordin de mărime mai mult decât clorura de 10-undecenoil (Figura 7), atunci când se compară polisulfona (Figura 5) cu acetatul de celuloză (Figura 7).

Rezultatele eliberării ionilor de argint în funcție de natura dispersantului se corelează cu solubilitatea dispersanților în apă (Tabel 1), dar și cu posibilitatea de interacție a ionilor de argint cu acești compuși organici. Alegerea acestora s-a făcut având în vedere că pot interacționa cu ionul de argint atât cu gruparea alchilică, cât și cu grupările carboxil sau hidroxil. Practic succesiunea observată pentru eliberarea ionilor de argint (Figures 5, 6 and 7): 10-undecylenic acid (UDAc) > 10-undecen-1-ol (UDAl) >>> clorura de 10-undecenoil (UDCl), arată că primul compus are un centru de interacție puternică (gruparea carboxil), și unul de interacție medie (gruparea alchilică) și cel de-al doilea două grupări de interacție medie (grupările hidroxil și alchilică), iar cel de-al treilea o grupare de interacție medie (alchilică) și una de interacție slabă carbonil. Este interesant că clorura de 10-undecenoil fiind insolubilă în apă nu favorizează transferul ionilor de argint în soluția apoasă receptoare.

Figurile 5, 6 and 7 nu evidențiază suficient de clar efectul pH-ului fazei apoase receptoare asupra eliberării ionilor de argint, cel mai probabil din cauza intervalului destul de restrâns al

valorilor alese. Totuși, se poate observa că la pH 5.0, eliberarea ionilor de argint este ușor mai rapidă.

Plafonarea concentrației în faza apoasă receptoare după cea de a șaptea zi de lucru indică atingerea unui echilibru transmembranar care depinde atât de tipul matricii polimerice cât și de compusul organic de dispersare.

3.2. Influența morfologiei suportului membranar și a conținutului de argint al nanoparticulelor oxidice asupra eliberării ionilor de argint în soluție apoasă

Pentru matricea membranară suport din polisulfona, care a furnizat concentrațiile cele mai mari de ioni de argint eliberate s-a studiat efectul morfologiei suprafeței macro-poroase (Figure 8) asupra procesului de eliberare utilizând cele trei tipuri de nanoparticule oxidice conținând: 0.55%; 1.12%; și respectiv, 1.63% argint (Figura 9).

Morfologia membranelor suport, care se obține controlat prin reglarea timpului de staționare a filmului în mediu înainte de coagulare [57] influențează moderat eliberarea în soluția apoasă test pe parcursul a 2-5 zile de monitorizare, dar palierul de concentrație a ionilor de argint este determinat de concentrația acestuia în nanoparticulele oxidice din dispersia în 10-undecenoic acid. Astfel cu cât concentrația argintului în nanoparticulele oxidice este mai mare cu atât plafonul concentrației de ioni de argint în soluția apoasă de pH 7 este mai ridicat (Figurele 9a, b and c).

Aceste observații sunt în acord cu rezultatele obținute anterior [58-60] și sunt corelate cu mărimea și distribuția porilor macroporoși suprafața membranei pe care se impregnează dispersia de nanoparticule oxidice conținând argint în primele zile de contact (Figure 8). La un timp mai îndelungat de operare se realizează un echilibru al concentrației ionilor din membrana impregnata cu cea a ionilor din sistemul apos receptor.

Este interesant că pentru cazul studiat raportul concentrației ionilor de argint din soluția receptoare și, respectiv, concentrația argintului în nanoparticulele oxidice este relativ constantă sugerând un echilibru transmembranar de tip Donnan [61].

Datele furnizate de aceste experimente permit controlul concentrației limită a ionilor de argint într-o soluție apoasă dată prin reglarea concentrației argintului în nanoparticulele oxidice.

Pentru utilizarea practică a acestor observații experimentale trebuie să se țină seama de: natura polimerului din care se realizează membrana suport, tipul compusului organic în care se dispersează nanoparticulele oxidice și concentrația argintului în aceste nanoparticule.

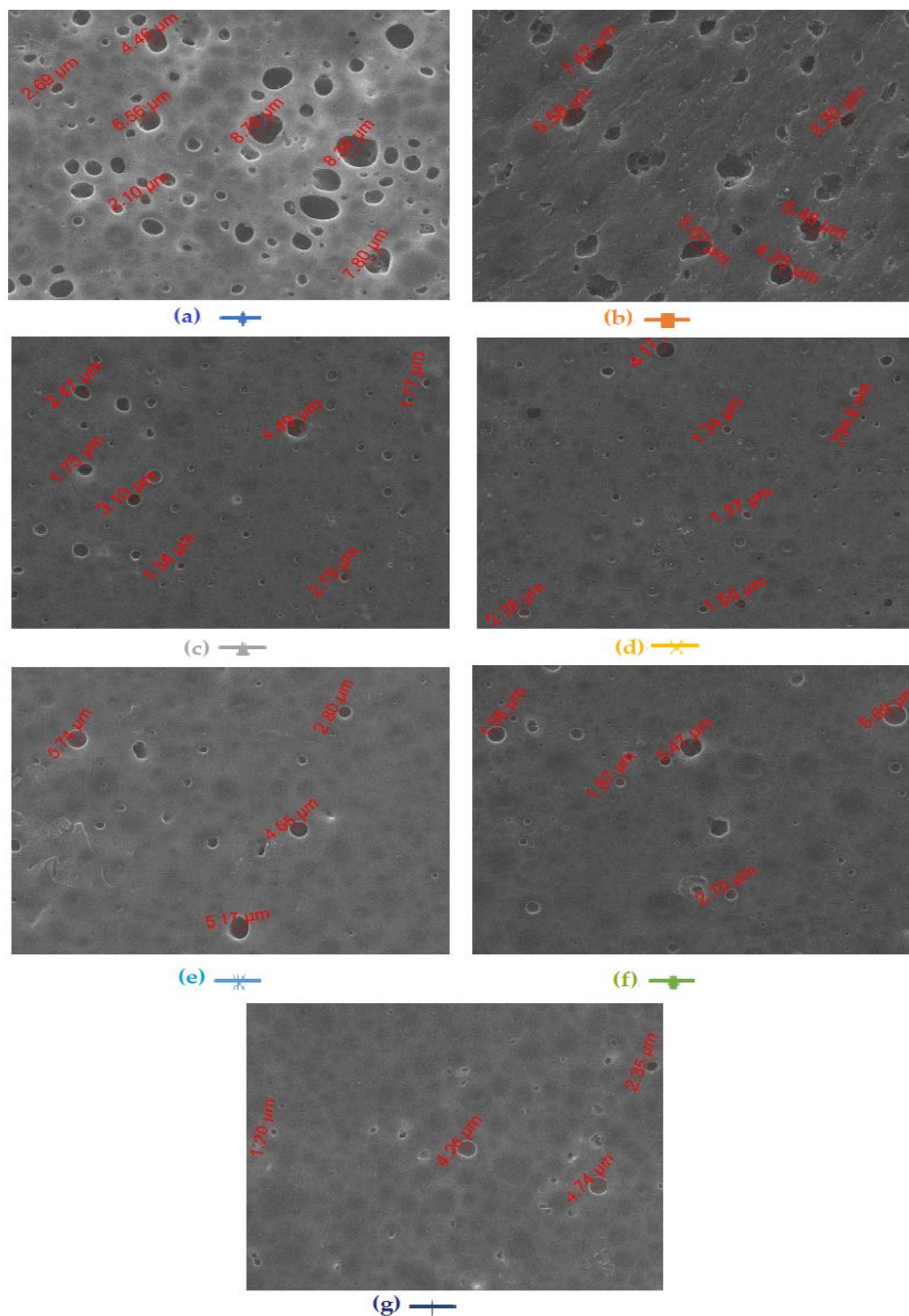


Figura 8. Morfologia membranelor suport din polisulfona obținută prin expunerea diferita filmului polimeric înainte de coagularea

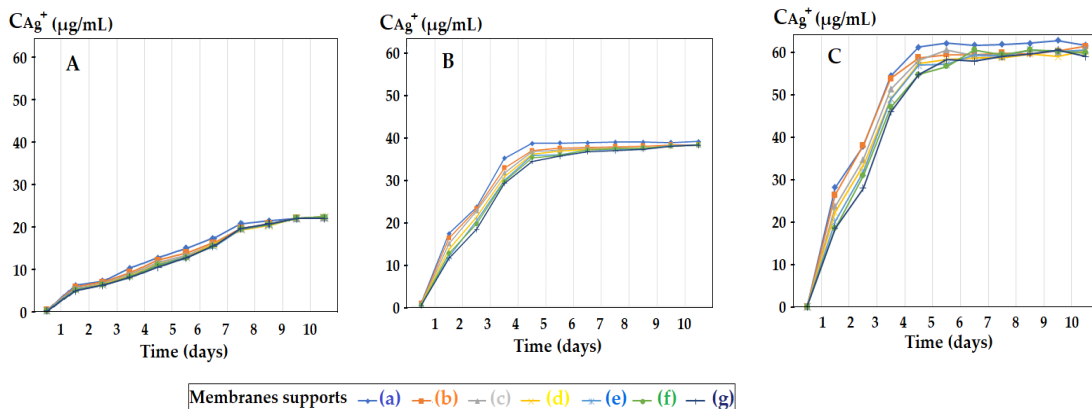


Figure 9. Concentrația ionilor de argint eliberați in faza apoasa receptoare de pH 7 in funcție de timp pentru șapte morfologii ale suportului din polisulfona si pentru nanoparticule oxidice conținând argint: (A) 0.55%; (B) 1.12%; si respectiv, (C) 1.63%.

(µg/mL)

3.3. The influence of the receiving phase pH of the silver ions and 10-undecenoic acid simultaneous release

Pentru sistemul matrice din polisulfona-10-undecenoic acid-soluție apoasa s-a urmărit influența pH-ului de valori extreme asupra eliberării ionilor de argint si a 10-undecenoic acid dintr-o membrana impregnate cu nanoparticule oxidice conținând 1.63% argint si 10-undecenoic acid ca agent de dispersare (Figure 10).

Aceste valori de pH: 1; 3; 11 si 13 sunt premise de suportul membranelor de polisulfona, rezistent pe întreaga gama de pH [62].

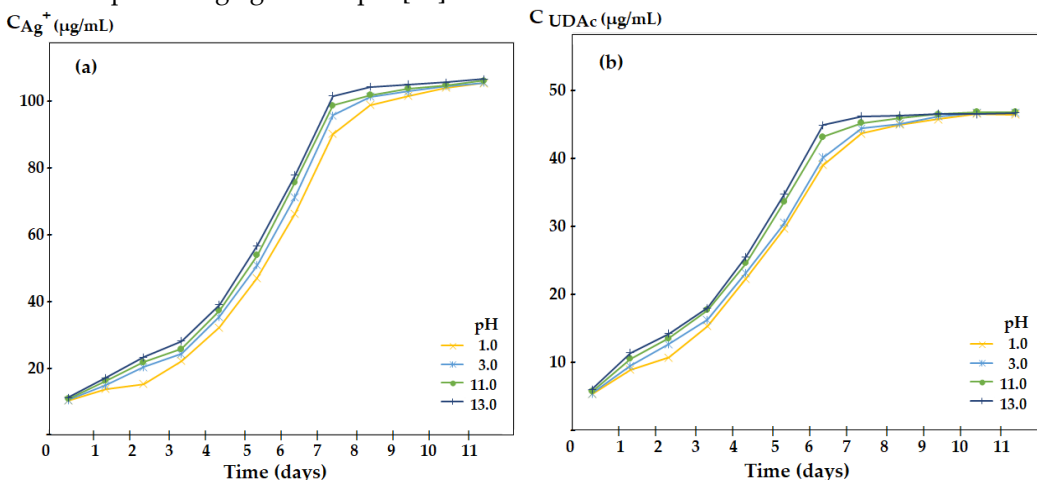


Figura 10. Concentrația ionilor de argint (a) si a 10-undecenoic acid (b) eliberați in faza apoasa receptoare de pH variabil in funcție de timpul de contact

Testarea sistemului polisulfona-10-undecenoic acid-nanoparticule oxidice conținând 1,63% argint pentru eliberarea controlată simultană a ionilor de argint și 10-undecenoic acid arată că la valori extreme de pH se obține rapid concentrația de ioni de argint care acoperă necesarul bactericid și citostatic (Figure 10a), iar palierul de concentrație după 7 zile de contact este ușor mai ridicat decât la un pH apropiat de neutru (Figure 5 and 10a).

La valorile de pH studiate eliberarea 10-undecenoic acid urmează alura curbelor pentru ionii de argint, dar concentrația acestuia este mai mică (Figure 10b). Totuși, concentrația 10-undecenoic depășește limita de solubilitate a acestuia în apă pură, contribuind la efectul fungicid al sistemului studiat [63].

Concluzii

În acest capitol se studiază efectul matricei polimerice asupra eliberării simultane a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic într-un mediu apos cu pH și putere ionică controlate.

Matrici polimerice constând din: acetat de celuloză (CA) și polisulfonă (PSf), care au fost impregnate cu nanoparticule magnetice de oxid care conțin ioni de argint și acid 10-undecenoic. Matricile polimerice sunt preparate ca membrane microporoase prin metoda inversării de fază, iar nanoparticulele de oxid sunt obținute prin electroliza soluțiilor de nitrat de argint cu electrozi de fier.

Membranele impregnate sunt realizate prin imprimarea dispersiei de nanoparticule magnetice de oxid care conțin 0,63; 1,12 și 1,63% (masă) argint, în compuși organici: 10-undecenoic-1-ol (UDAl), clorură de 10-undecenoil (UDCl) și acid 10-undecenoic (UDAc).

Studiul eliberării ionilor de argint în soluții apoase de pH impus și concentrație de clorură de sodiu, efectuat pe o perioadă de maximum 11 zile, arată că după prima zi ionii de argint ating concentrația care asigură efectul bactericid și/sau citotoxic, iar după 5-7 zile concentrația este plafonată la valori care sunt determinate de tipul și morfologia matricei, concentrația de argint a nanoparticulelor și natura compusului organic. Valori limită mai mari ale concentrației de argint sunt obținute pentru matricea de polisulfonă, dispersant de acid 10-undecenoic, pH neutru sau bazic sau concentrație mai mare de clorură de sodiu.

Pentru matricea „polisulfonă - acid 10-undecenoic - soluție apoasă”, am monitorizat influența concentrației electrolitului (NaCl) asupra eliberării simultane a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic din membrana impregnată cu nanoparticule de oxid care conțin 1,63 % argint în agentul de dispersie.

Prezența clorurii de sodiu în faza de recepție apoasă influențează negativ eliberarea de acid 10-undecenoic, dar, pe de altă parte, efectul clorurii de sodiu este favorabil pentru eliberarea ionilor de argint în faza apoasă de recepție. Cele două aspecte antagoniste ale eliberării ionilor de argint și acidului 10-undecenoic din membrana impregnată cu nanoparticule de oxid care conțin argint în agentul de dispersie trebuie luate în considerare pentru utilizarea în medii biologice salină, deoarece efectul bactericid se îmbunătățește, iar efectul fungicid scade.

Aplicarea sistemului de eliberare controlată a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic din membranele polimerice impregnate cu nanoparticule de oxid care conțin argint în

agentul de dispersie necesită studii ample privind eliberarea în medii biologice reale: sânge, saliva, transpirație sau urină.

Partea C

Concluzii generale, originalitate si perspectivele cercetarii

C.1. Concluzii generale

Elaborarea tezei de doctorat „Sisteme retard cu membrane sintetice” reprezintă o activitate prin excelență de cercetare aplicată. Cercetările efectuate se referă la transportul și separarea produselor de interes biologic (specii chimice cu potențial terapeutic) cu implicații în medicina sportivă.

Sinteza literaturii de specialitate (**Capitolul 1**) a evidențiat câteva direcții de cercetare semnificative ale membranelor și proceselor membranare:

1. Membranele cunoscute în prezent sunt clasificate atât după natura, structura și tipul materialului din care sunt realizate, cât și după domeniul de aplicare.
2. După natura materialului, membranele sunt naturale și sintetice
3. În funcție de structură, membranele sunt poroase și neporoase (den-se)
4. După tipul de material: polimeric și anorganic
5. Din punct de vedere al distribuției porilor, membranele poroase sau neporoase pot fi izotrope (simetrice), anizotrope (asimetrice) sau compozite.
6. Metodele de producere a membranei se referă la membrane neutre omogene, membrane schimbătoare de ioni, membrane lichide
7. Procesele membranare descrise sunt microfiltrarea, ultrafiltrarea, electrodializa și osmoza inversă.
8. Membranele lichide sunt clasificate în trei categorii: vrac, emulsie și suportate (pe suport)

9. Recent au fost dezvoltate alte procese membranare: piezodializa, diafiltrare, distilare membranară și pervaporare.

10. Interesul pentru procesele conduse termic a fost reînviat prin dezvoltarea unui nou proces numit distilare cu membrană.

11. Separarea compușilor de interes biologic (aminoacizi, pro-teine, specii chimice cu impact toxicologic) cu ajutorul membranelor a fost studiată pe larg datorită numeroaselor aplicații: în protecția mediului, purificarea proteinelor din diverse medii biologice, , reducerea încărcăturii organice a apelor, recuperarea produselor valoroase din industria alimentară.

Concluziile capitolului 2.1. pH-ul și design-ul membranelor lichide de volum bazate pe n-alcooli pentru îmbunătățirea transportului și separării derivaților fenolici

Pornind de la rezultatele obținute pentru separarea și transportul speciilor chimice într-un modul de permeație cu dispersie de faze apoase, sub formă de picături, în această lucrare am studiat efectul interpunerii sferelor în rotație liberă între picături și faza membranară. . Aceste sfere determină contactul fazelor apoase sub formă de peliculă cu faza membranară a solventului organic. Studiul a fost realizat într-un sistem membranar în care faza sursă de pH variabil constă din derivați fenolici de interes tehnico-economic și de mediu ((PD), 4-nitrofenol (NP), 2,4-diclorofenol (DCP) și 2,4-dinitrofenol (DNP)), membrana de alcooli n-alchilici (n-octanol și n-decanol) și faza receptoare a soluției apoase cu pH ridicat.

Transportul 4-nitrofenolului este determinat atât de diferența de pH dintre fazele apoase, de natura solventului membranar, cât și de natura materialului sferic. Astfel, transportul în care modulul are sfere de sticlă (Gl) este superior celui care utilizează sfere de cupru (Cu), dar mai ales cele din oțel (St). În toate cazurile studiate modulul cu sfere (Ms) are rezultate de transport superioare la modulul cu picături (Md).

Eficiența de extracție (EE) și transportul 2,4-diclorofenol (DCP) și 2,4-dinitrofenol (DNP), studiate în modulul cu sfere de sticlă, arată că cei doi derivați fenolici pot fi separați prin ajustarea pH-ului fazei sursă. La o fază sursă cu caracter acid puternic ($\text{pH} = 2$) cei doi derivați sunt extrași cu rezultate bune ($\text{EE} > 90\%$), în timp ce la pH în intervalul $[4, 6]$ se pot separa, DCP având eficiență de separare dublată față de DNP. La un $\text{pH} = 8$ al fazei sursei, eficiența extracției se înjumătățește pentru ambii compuși fenolici.

Influența materialului sferelor din modulul de extracție sugerează posibilități de control al performanței procesului membranar prin modificarea chimică a suprafeței sferelor, în special a celor din sticlă.

Concluziile capitolului 2.2. Limitele operaționale ale membranelor lichide hibride vrac bazate pe sisteme de dispersie

Acest capitol prezintă limitele operaționale ale unui tip de membrană hibridă constituită sub formă de membrană lichidă în vrac (BLM), dar care funcționează prin dispersarea fazei surse apoasă (SP) și a fazei receptoare (RP), membrana însăși fiind o dispersie de nanoparticule într-un solvent organic (NP-OSM).

Principalele caracteristici și recomandări în operarea sistemului de membrană hibrid experimental propus sunt: volumul fazei sursei de 5000–15000 ml, volumul fazei receptoare de 500 ml, volumul solventului membranar de 300–500 ml, raportul de volum între faza sursă și faza receptoare de 10–20:1, raport de volum între faza receptoare și membrană de 1–5:1, grosimea membranei de 30–40 mm, fluxul de fază apoasă printr-o singură gură de picătură de 20 ml/min, diametrul picăturilor apoase de 4–5 mm, n-octanol sau n-decanol ca sol-

vent membranar, nanoparticule magnetice (diametrul de $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$), specii chimice ionice sau moleculare (ioni de argint și p-nitrofenol), viteza de agitare a tijelor magnetice de 100 rot /min și temperatura de funcționare în intervalul $15\text{--}35 \text{ }^\circ\text{C}$.

În condițiile expuse, se obțin eficiențe de separare de peste 90%, atât pentru speciile chimice ionice, cât și pentru cele moleculare (ioni de argint și p-nitrofenol).

Sistemul de membrană lichidă cu faze dispersate, prezentat în această lucrare, are rezultate superioare comparativ cu sistemele clasice de membrană lichidă agitată mecanic (atât suprafața de transfer de masă, cât și transportul convectiv). Cu toate acestea, sistemul propus nu acoperă suprafețele enorme de transfer de masă oferite de membranele de emulsie, dar nici nu necesită metode specifice de spargere a emulsiilor.

Concluziile capitolului 2.3. Recuperarea osmiului ca nanomateriale de membrană prin metoda de reducere a acidului 10-undecenoic

Capitolul prezintă rezultatele obținute la reducerea 5-nitrobenzimidazolului prin transformare în 5-aminobenzimidazol, în sistemul de reacție cu membrană osmiu-polimer (Os-P) cu hidrogen molecular, în sistem membranar apos, cu $\text{pH}=6$ în faza sursă și $\text{pH}=1$ pentru faza de recepție.

Acest studiu deschide direcția de cercetare a nanoparticulelor metalice de osmiu-membrane polimerice către procesele redox (reducere sau oxidare) ale compușilor organici de interes biologic care nu ar trebui contaminate cu ioni metalici.

Membranele de osmiu-polimer (OS-P) au fost obținute folosind membrane de acetate de celuloză și membrane de polisulfonă (PSf) ca suport, obținute prin fibră goală de polipropilenă comercială (PP). Osmiul sub formă de nanoparticule a fost generat prin reacția de reducere a tetroxidului de osmiu în alcool terț-butilic cu hidrogenul molecular.

Membranele obținute pe bază de acetat de osmiu-celuloză (OS-CA), osmi-um-poli-sulfonă (Os-PSf) și fibre goale de osmiu-polipropilenă (Os-PP) au fost caracterizate din punct de vedere morfologic și structural, folosind microscopia electronică cu scanare (SEM), SEM de înaltă rezoluție (HR-SEM), analiza spectroscopiei cu dispersie energetică (EDAX) și analiza termogravimetrică (TGA, DSC).

Performanța procesului a fost testată la reducerea soluției de 5-nitrobenzimidazol cu 0,5 g/L la 5-aminobenzimidazol cu hidrogen molecular, prin variarea naturii și suprafeței membranei, a fluxului de hidrogen molecular și a timpului de funcționare.

Rezultatele obținute privind recuperarea osmiului ca manomateriale membranare arată că:

- Conversia 5-nitrobenzimidazolului în 5-aminobenzimidazol în sistemul de reacție cu membrana osmiu-polimer (Os-P) depinde de natura polimerului,
- Conversia 5-nitrobenzimidazolului în 5-aminobenzimidazol în sistemul de reacție cu membrana osmiu-polimer (Os-P) este ușor independentă de fluxul de hidrogen din sistem,
- Eficiența separării 5-aminobenzimidazolului depinde de timpul de operare, fiind corelată cu conversia 5-nitrobenzimidazolului în 5-aminobenzimidazol, în sistemul de reacție cu membrană osmiu-polimer (Os-P).

Atât eficiența de separare a 5-aminobenzimidazolului (EE) cât și eficiența de conversie a 5-nitrobenzimidazolului în 5-aminobenzimidazol (η) variază în aceeași ordine:

$EE_{Os-PSf} \leq EE_{Os-CA} \leq EE_{Os-PP}$ și, respectiv, $\eta_{Os-PSf} \leq \eta_{Os-CA} \leq \eta_{Os-PP}$.

Sunt prezentate aspecte ale posibilului mecanism de conversie a 5-nitrobenzimidazolului în 5-aminobenzimidazol cu hidrogen gazos în sistemul de reacție cu membrană osmiu-polimer (Os-P) și se face o propunere de rezolvare a acestuia prin utilizarea deuteriului ($2H$ sau D) în loc de hidrogen sau apă grea (D_2O) ca mediu de reacție.

Concluziile capitolului 2.4. Eliberarea simultană a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic din membranele impregnate cu nanoparticule de argint-oxid de fier

Capitolul prezintă studiul asupra efectului matricei polimerice asupra eliberării simultane a ionilor de argint și a acidului 10-undecenoic într-un mediu apos cu pH și putere ionică controlate.

Matrici polimerice formate din: acetat de celuloză (CA) și polisulfonă (PSf), care au fost impregnate cu nanoparticule magnetice de oxid care conțin ioni de argint și acid 10-undecenoic. Matricele polimerice sunt preparate ca membrane microporoase prin metoda inversării de fază, iar nanoparticulele de oxid sunt obținute prin electroliza soluțiilor de azotat de argint cu electrozi de fier.

Membranele impregnate sunt realizate prin imprimarea dispersiei de nanoparticule magnetice de oxid care conțin 0,63; 1,12 și 1,63% (masă) argint, în compuși organici: 10-undecen-1-ol (UDAl), clorură de 10-undecenoil (UDCl) și acid 10-undecenoic (UDAc).

Studiul eliberării ionilor de argint în soluții apoase de pH impus și concentrație de clorură de sodiu, efectuat pe o perioadă de maximum 11 zile, arată că după prima zi ionii de argint ating concentrația care asigură efectul bactericid și/sau citotoxic, și după 5-7 zile concentrația este plafonată la valori care sunt determinate de tipul și morfologia matricei, concentrația de argint a nanoparticulelor și natura compusului organic. Se obțin valori limită mai mari ale concentrației de argint pentru matricea polisulfonă, dispersant de acid 10-undecenoic, pH neutru sau bazic sau concentrație mai mare de clorură de sodiu.

Pentru matricea soluției apoase polisulfonă – acid 10-undecenoic, s-a monitorizat influența concentrației electrolitului (NaCl) asupra eliberării simultane a ionilor de argint și

acid 10-undecenoic din membrana impregnată cu nanoparticule de oxid care conțin 1,63 % argint în agentul de dispersie.

Prezența clorurii de sodiu în faza de recepție apoasă influențează negativ eliberarea de acid 10-undecenoic, dar, pe de altă parte, efectul clorurii de sodiu este favorabil pentru eliberarea ionilor de argint în faza apoasă receptoare. . Cele două aspecte antagoniste ale eliberării ionilor de argint și acidului 10-undecenoic din membrana impregnată cu nanoparticule de oxid care conțin argint în agentul de dispersie trebuie luate în considerare pentru utilizarea în medii biologice saline, deoarece efectul bactericid se îmbunătățește și efectul fungicid. scădea.

Aplicarea sistemului de eliberare controlată a ionilor de argint și acidului 10-undecenoic din membranele polimerice impregnate cu nanoparticule de oxid care conțin argint în agentul de dispersie necesită studii ample asupra eliberării în medii biologice reale: sânge, saliva, transpirație sau urină.

C2. Originalitatea cercetării

Avantajele, limitele și parametrii recomandați pentru sistemul de membrană hibrid propus.

Sistemul hibrid de membrană, propus în această etapă pentru experimente de laborator, combină avantajele membranelor lichide în vrac (BLM) cu cele ale membranelor în emulsie (ELM):

- ✓ Posibilitati largi de variare a parametrilor fizico-chimici atat ai fazelor membranei cat si ai fazelor apoase.

- ✓ Suprafață mare de transfer interfazat, asigurând convecția atât prin intermediul picăturilor de fază sursă/receptivă care trec prin membrană, cât și prin intermediul nanoparticulelor magnetice angajate de un câmp magnetic rotativ (care se poate realiza prin mijloace electromagnetice fără elemente în mișcare).
- ✓ Viteze de recirculare ușor reglabile ale fazelor apoase.
- ✓ Grosimea membranei se reglează ușor.
- ✓ Volumul sursei și fazei de recepție poate fi variat și raportul acestora poate fi mărit.
- ✓ Nu necesită surfactanți pentru a stabiliza picăturile.
- ✓ Nu necesită spargerea unei emulsii (mărimea picăturilor, impusă de curgerea fazelor apoase, este relativ mare).
- ✓ Solvenții de membrană sunt biodegradabili.
- ✓ Nanoparticulele magnetice din faza membranară pot promotori de turbulență, dar și purtători.
- ✓ Sistemul hibrid propus poate fi realizat fizic cu mijloace accesibile: corpul modulului de permeație din sticlă sau polietilenă (un vas cilindric și o pâlnie tronc), pompă peristaltică cu patru căi cu debit reglabil, tuburi flexibile din cauciuc siliconic (tip medical, garou).

Pe de altă parte, trebuie subliniate unele limitări sau dezavantaje operaționale:

- Solvenții membranari se pierd (la limita de solubilitate) în faze apoase,
- O atenție deosebită este necesară pentru ajustarea pH-ului fazelor apoase (pH-ul bazic puternic favorizează apariția emulsionării și/sau creșterea pierderilor de solvenți membranari),

- Temperatura de lucru nu poate fi crescută (pentru că atât volatilitatea, cât și solubilitatea solventului membranei vor crește, de asemenea),
- Debitul la o singură gaură de picurare este limitat și trebuie determinat astfel încât picăturile să fie relativ mari,
- Debitul crește doar prin înmulțirea orificiilor de picurare,
- Volumul fazei membranare este încă mare, iar pierderile de solvent în fazele apoase sunt semnificative,
- Solvenții membranei trebuie să fie biodegradabili.

Transportul 4-nitrofenolului este determinat atât de diferența de pH dintre fazele apoase, de natura solventului membranelor, cât și de natura materialului sferic. Astfel, transportul în care modulul are sfere de sticlă (Gl) este superior celui care utilizează sfere de cupru (Cu), dar mai ales cele din oțel (St). În toate cazurile studiate modulul cu sfere (Ms) are rezultate de transport superioare la modulul cu picături (Md).

Au fost preparate patru tipuri de nanoparticule de osmiu-membrane cu fibre goale (lumen) de alcool-polipropilenă (Os-PPM): Os-PPMi din OsO₄-i-propanol-10-acid undecenoic, Os-PPMt din OsO₄-t-butanol-10-acid undecenoic, Os-PPMn din OsO₄-n-decanol-10-acid undecenoic și Os-PPMp din OsO₄-acid 10-undecenoic pur, care prin testarea în reacția de reducere catalitică cu soluție de tetraborat de sodiu de p-nitrofenol la p-aminofenol a condus la constantă viteze catalitice între $2,04 \times 10^{-4}$ mmol s⁻¹ și $8,05 \times 10^{-4}$ mmol s⁻¹.

Aplicarea sistemului de eliberare controlată a ionilor de argint și acidului 10-undecenoic din membranele polimerice impregnate cu nanoparticule de oxid care conțin argint în

agentul de dispersie necesită studii ample asupra eliberării în medii biologice reale: sânge, saliva, transpirație sau urină.

C3. Perspective de dezvoltare a cercetării

Cercetările desfășurate în cadrul programului de cercetare de doctorat „Sisteme retard cu membrane sintetice” au condus la dezvoltarea de noi aplicații ale proceselor de separare prin membrane compozite în transportul și separarea unor specii chimice de interes în sistemele retard cu substanțe biologice. și aplicații medicale.

Bibliografie (selectiva)

1. Žitek, T.; Borjan, D.; Golle, A.; Knez, Ž.; Knez, M. Optimization of Extraction of Phenolic Compounds with Antimicrobial Properties from *Origanum vulgare*. *Processes* **2021**, *9*, 1032. <https://doi.org/10.3390/pr9061032>
2. Malapert, A.; Reboul, E.; Dangles, O.; Thiéry, A.; Sylla, N.; Tomao, V. One-Step Extraction of Olive Phenols from Aqueous Solution Using β -Cyclodextrin in the Solid State, a Simple Eco-Friendly Method Providing Photochemical Stability to the Extracts. *Molecules* **2021**, *26*, 4463. <https://doi.org/10.3390/molecules26154463>
3. Okur, I.; Soyler, B.; Sezer, P.; Oztop, M.H.; Alpas, H. Improving the Recovery of Phenolic Compounds from Spent Coffee Grounds (SCG) by Environmentally Friendly Extraction Techniques. *Molecules* **2021**, *26*, 613. <https://doi.org/10.3390/molecules26030613>
4. Fuentes, J.A.M.; López-Salas, L.; Borrás-Linares, I.; Navarro-Alarcón, M.; Segura-Carretero, A.; Lozano-Sánchez, J. Development of an Innovative Pressurized Liquid Extraction Procedure by Response Surface Methodology to Recover Bioactive Compounds from Carao Tree Seeds. *Foods* **2021**, *10*, 398. <https://doi.org/10.3390/foods10020398>
5. Drioli, E.; Romano, M. Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth. *Ind.Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1277-1300. <https://doi.org/10.1021/ie0006209>
6. Nisca, A.; Ștefănescu, R.; Moldovan, C.; Mocan, A.; Mare, A.D.; Ciurea, C.N.; Man, A.; Muntean, D.-L.; Tanase, C. Optimization of Microwave Assisted Extraction Conditions to Improve Phenolic

- Content and In Vitro Antioxidant and Anti-Microbial Activity in *Quercus cerris* Bark Extracts. *Plants* **2022**, *11*, 240. <https://doi.org/10.3390/plants11030240>
7. Prasad, R.; Sirkar, K.K. Membrane-Based Solvent Extraction. In: Ho W.S.W., Sirkar K.K. (eds) *Membrane Handbook*. Springer, Boston, MA. **1992**. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3548-5_41
 8. Bartsch, R.A.; Way, J.D. (Eds.), *Chemical Separations with Liquid Membranes*, ACS, Washington, DC, **1996**, 208–221, <https://doi.org/10.1021/bk-1996-0642.ch001>
 9. Ahmad, A.L.; Mohd Harun, M.H.Z.; Akmal Jasni, M.K.; Zaulkiflee, N.D. Removal of Ibuprofen at Low Concentration Using a Newly Formulated Emulsion Liquid Membrane. *Membranes* **2021**, *11*, 740. <https://doi.org/10.3390/membranes11100740>
 10. Kataoka, T.; Nishiki, T.; Osaki, K.; Muto, A. A practicable process for phenol removal with liquid surfactant membrane permeation column, *Sep. Sci. Technol.* **1997**, *32*, 1447-1462, <https://doi.org/10.1080/01496399708000971>
 11. Sirkar, K.K.; Shanbhag, P.V.; Kovvali, A.S. Membrane in a Reactor: A Functional Perspective. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*(10), 3715–3737. <https://doi.org/10.1021/ie990069j>
 12. Kislik, V.S. in *Liquid membrane: Principles and Applications in Chemical Separations & Wastewater Treatment*, ed. Elsevier (UK), **2010**.
 13. Gebura, K.; Wiczorek, P.P.; Poliwoda, A. Determination of Glyphosate and AMPA in Food Samples Using Membrane Extraction Technique for Analytes Preconcentration. *Membranes* **2022**, *12*, 20. <https://doi.org/10.3390/membranes12010020>
 14. San Román, M.F.; Bringas, E.; Ibañez, R.; Ortiz, I. Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* **2010**, *85*(1), 2-10. <https://doi.org/10.1002/jctb.2252>
 15. Bazhenov, S.D.; Bilyukevich, A.V.; Volkov, A.V. Gas-liquid hollow fiber membrane contactors for different applications, *Fibers* **2018**, *6*(4), 76; <https://doi.org/10.3390/fib6040076>
 16. Schlosser, Š.; Sabolová, E.; Kertész, R.; Kubišová, L. Factors influencing transport through liquid membranes and membrane based solvent extraction. *J. Sep. Sci.* **2001**, *24*(7), 509-518. [https://doi.org/10.1002/1615-9314\(20010801\)24:7<509::AID-JSSC509>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1615-9314(20010801)24:7<509::AID-JSSC509>3.0.CO;2-R)
 17. Xiujuan, Z.; Jianghong, L.; Oiongjia, F.; Oingtang, L.; Xingtai, Z. Industrial application of liquid membrane separation for phenolic waste water treatment. *Technology of Water Treatment*, **1987**, p.05.
 18. Kislik, V.S.; Eyal, A.M. Hybrid liquid membrane (HLM) system in separation technologies. *J. Membr. Sci.* **1996**, *111*, 259 - 272. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00258-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00258-8)

19. Majumdar, S.; Sirkar, K.K. Hollow-fiber contained liquid membrane. In: Ho, W.S.W.; Sirkar K.K. Eds. *Membrane Handbook*. Van Nostrand Reinhold: New York, **1992**, 764-808.
20. Schlosser, S.; Sabol, E. Three-phase contactor with distributed U-shaped bundles of hollow-fibers for pertraction. *J. Membr. Sci.* **2002**, *210*(2), 331–347. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00408-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00408-8)
21. Eyal, A.; Kislik, V. Aqueous hybrid liquid membrane a novel system for separation of solutes using water-soluble polymers as carriers. *J. Membr. Sci.* **1999**, *161*, 207-221. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00113-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00113-1)
22. Boyadzhiev, L.; Benenshek, E.; Lazarova, Z. Removal of phenol from wastewater by double emulsion membranes and creeping film pertraction. *J. Membr. Sci.* **1984**, *21*, 137-144, [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81550-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81550-1)
23. Bazhenov, S.; Kristavchuk, O.; Kostyanaya, M.; Belogorlov, A.; Ashimov, R.; Apel, P. Interphase Surface Stability in Liquid-Liquid Membrane Contactors Based on Track-Etched Membranes. *Membranes* **2021**, *11*, 949. <https://doi.org/10.3390/membranes11120949>
24. Bashiri, A.; Nikzad, A.; Maleki, R.; Asadnia, M.; Razmjou, A. Rare Earth Elements Recovery Using Selective Membranes via Extraction and Rejection. *Membranes* **2022**, *12*, 80. <https://doi.org/10.3390/membranes12010080>
25. Gadekar, P.T.; Mukkolath, A.V.; Tiwari, K.K. Recovery of nitrophenols from aqueous solutions by a liquid emulsion membrane system. *Sep. Sci. Technol.* **1992**, *27*, 427-445, <https://doi.org/10.1080/01496399208018893>
26. Kujawski, W.; Warszawski, A.; Ratajczak, W.; Porebski, T.; Capala, W.; Ostrowska, I. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques, *Desalination* **2004**, *163*, 287 –296
27. Szczepański, P.; Diaconu, I. Transport of p-nitrophenol through an agitated bulk liquid membrane. *Sep. Sci. Technol.* **2012**, *47*(12), 1725-1732. <http://doi.org/10.1080/01496395.2012.659316>
28. 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. <https://doi.org/10.3390/nano11051204>
29. Nechifor, G.; Păncescu, F.M.; Albu, P.C.; Grosu, A.R.; Oprea, O.; Tanczos, S.-K.; Bungău, C.; Grosu, V.-A.; Ioan, M.-R.; Nechifor, A.C. Transport and Separation of the Silver Ion with *n*-decanol Liquid Membranes Based on 10–undecylenic Acid, 10–undecen–1–ol and Magnetic Nanoparticles. *Membranes* **2021**, *11*, 936. <https://doi.org/10.3390/membranes11120936>

30. Ferencz, A.; Grosu, A.R.; Al-Ani, H.N.A.; Nechifor, A.C.; Tanczos, S.-K.; Albu, P.C.; Crăciun, M.E.; Ioan, M.-R.; Grosu, V.-A.; Nechifor, G. Operational Limits of the Bulk Hybrid Liquid Membranes Based on Dispersion Systems. *Membranes* **2022**, *12*, 190. <https://doi.org/10.3390/membranes12020190>
31. Diaconu, I.; Nechifor, G.; Nechifor A.C.; Totu, E.E.; Ruse, E. The transport of nitrophenols through liquid membranes. *Rev. Chim. (Bucharest)* 2009, *60*(12), 1243-1246
32. Reichardt, C. Empirical Parameters of Solvent Polarity as Linear Free-Energy Relationships. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 98-110. <https://doi.org/10.1002/anie.197900981>.
33. Diaconu, I.; Nechifor, G.; Nechifor, A.C.; Ruse, E.; Totu, E.E. Membrany techniques used at the separation of some phenolic compounds from aqueous media. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science* **2009**, *71*(4), 39-46
34. Diaconu, I.; Gîrdea, R.; Cristea, C.; Nechifor, G.; Ruse, E.; Totu, E.E. Removal and recovery of some phenolic pollutants using liquid membranes, *Romanian Biotechnological Letters* **2010**, *15*(6), 5702-5708.
35. Kakoi, T.; Goto, M.; Natsukawa, S.; Lkemizu, K.; Nakashio, F. Recovery of phenols using liquid surfactant membranes prepared with newly synthesized surfactants. *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 107-124, <https://doi.org/10.1080/01496399608000684>
36. Eurachem/CITAC guide on “Assessment of performance and uncertainty in qualitative chemical analysis” Terminology and Content of the Eurachem/CITAC Guide Session 1 (<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/performance-and-uncertainty-in-qualitative-analysis>), accessed 17.02.2022
37. Szczepański, P.; Szidonia, Tanczos, K.; Ghindeanu, D.L.; Wódzki, R. Transport of p-nitrophenol in an agitated bulk liquid membrane system – Experimental and theoretical study by network analysis. *Sep. Pur. Technol.* **2014**, *132*, 616-626. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.016>.
38. 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>
39. Nechifor, A.C.; Goran, A.; Grosu, V.-A.; Bungău, C.; Albu, P.C.; Grosu, A.R.; Oprea, O.; Pănescu, 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>

40. Florea-Spiroiu, M.; Olteanu, M.; Stanescu, V.; Nechifor, G. Surface tension components of plasma treated polysulphone membranes. *Analele Universității din București – Chimie, Anul XVII (serie nouă)*, 2008, vol. II, 13 – 18.
41. Luca, C. pH-ul și aplicațiile lui. Editura Tehnica, București, 1964, România, 236
42. Luca, C.; Duca, Al.; *Crișan*; I. Al. (Coord. prof. dr. doc. C. Luca). Editura didactică și pedagogică, București, România, 1983, 416
43. Gheorghe, E.; Barbu, L.; Nechifor, G.; Luca, C. The Pb²⁺ cations transport through liquid membrane with macro cycle benzo-18-crown-6. *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2006, 57(9), 940-944
44. Diaconu, I.; Aboul-Enein, H.Y.; Al-Omar, M.A.; Nechifor, G.; Ruse, E.; Bunaciu, A.A.; Totu, E.E. Separation of nitrophenols. Equilibriums in bi- and tri-phasic systems. *Arab. J. Chem.* 2011, 4(1), 99-103. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.025>
45. Din, I.S.; Cimbru, A.M.; Al Ani, H.N.A.; Nafliu, I.M.; Tanczos, S.K.; Nechifor, G. Iono-molecular Separation with Composite Membranes V. Nitro-phenol separation on n-alkyl alcohols supported liquid membranes. *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2018, 69(5), 1084-1088
46. 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
47. Nafliu, I.M.; Al Ani, H.N.A.; Grosu (Miron), A.R.; Tanczos, S.K.; Maior, I.; Nechifor, A.C. Iono-molecular Separation with Composite Membranes. VII. Nitrophenols pertraction on capillary polypropylene S-EPDM composite membranes. *Materiale Plastice* 2018, 55(4), 511-516
48. Nafliu, I.M.; Al Ani, H.N.A.; Grosu (Miron), A.R.; Albu, P.C.; Nechifor, G. Iono-molecular separation with composite membranes. VIII. Recuperative aluminium ions separation on capillary polypropylene s-epdm composite membranes. *Materiale Plastice* 2019, 56(1), 32-36
49. Diaconu, I.; Ruse, E.; Aboul-Enein, H.Y.; Bunaciu, A.A. Analytical applications of transport through bulk liquid membranes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2016**, 46(4), 332-341. <https://doi.org/10.1080/10408347.2015.1064759>
50. Nechifor, A.C.; Pîrțac, A.; Albu, P.C.; Grosu, A.R.; Dumitru, F.; Dimulescu, 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. <https://doi.org/10.3390/membranes11060429>
51. Nguyen, T.T.; Nguyen, V.K.; Pham, T.T.H.; Pham, T.T.; Nguyen, T.D. Effects of Surface Modification with Stearic Acid on the Dispersion of Some Inorganic Fillers in PE Matrix. *J. Compos. Sci.* 2021, 5, 270. <https://doi.org/10.3390/jcs5100270>

52. Fan, Q.; Liu, H.; Jia, X.; Yan, L.; Jiang, B. Study on the Hydrophobic Modification of MTES/NH₃ Vapor Surface Treatment for SiO₂ Broadband Anti-Reflection Coating. *Materials* 2022, 15, 912. <https://doi.org/10.3390/ma15030912>
53. Craciun, M.E.; Mihai, M.; Nechifor, G. Characteristics of double jet immobilized membrane. *Environmental Engineering and Management Journal* 2009, 8(4), 771-776
54. Zogorski, J.S.; Faust, S.D. The effect of phosphate buffer on the adsorption of 2,4-dichlorophenol and 2, 4-dinitrophenol. *J. Environmental Science and Health*. 1976, 11(8-9), 501-515. <https://doi.org/10.1080/10934527609385791>
55. Simsek, E.B.; Aytas, B.; Duranoglu, D.; Beker U.; Trochimczuk, A.W. A comparative study of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto polymeric, commercial, and carbonaceous adsorbents. *Desalination and Water Treatment*. 2016, 57(21), 9940-9956. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1033478>
56. Wu, G-q.; Sun, X-y.; Hui, H.;Zhang, X.; Yan, J.; Zhang, Q-s. Adsorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by activated carbon derived from moso bamboo processing waste. *Desalination and Water Treatment* 2013, 51(22-24). <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.751053>
57. Yusof, N.A.; Zakaria, N.D.; Maamor, N.A.M.; Abdullah, A.H.; Haron, M.J. Synthesis and Characterization of Molecularly Imprinted Polymer Membrane for the Removal of 2,4-Dinitrophenol. *Int. J. Mol. Sci.* 2013, 14, 3993-4004. <https://doi.org/10.3390/ijms14023993>

SCOPUS EXPORT DATE:29 May 2023

- 1.** Albu, P.C., Tanczos, S.-K., **Ferencz, A.**, Pîrțac, A., Grosu, A.R., Pașcu, D., Grosu, V.-A., Bungău, C., Nechifor, A.C.
pH and Design on n-Alkyl Alcohol Bulk Liquid Membranes for Improving Phenol Derivative Transport and Separation
(2022) **Membranes**, 12 (4), art. no. 365
- 2.** Dinu, (**FERENCZ**) **A.**, Grosu, A.R., Al-Ani, H.N.A., Nechifor, A.C., Tanczos, S.-K., Albu, P.C., Crăciun, M.E., Ioan, M.-R., Grosu, V.-A., Nechifor, G.
Operational Limits of the Bulk Hybrid Liquid Membranes Based on Dispersion Systems
(2022) **Membranes**, 12 (2), art. no. 190, .
- 3.** Albu, P.C., **Ferencz, A.**, Al-Ani, H.N.A., Tanczos, S.-K., Oprea, O., Grosu, V.-A., Nechifor, G., Bungău, S.G., Grosu, A.R., Goran, A., Nechifor, A.C.
Osmium Recovery as Membrane Nanomaterials through 10-Undecenoic Acid Reduction Method
(2022) **Membranes**, 12 (1), art. no. 51, .

4. Nechifor, G., Grosu, A.R., **Ferencz, A.**, Tanczos, S.-K., Goran, A., Grosu, V.-A., Bungău, S.G., Păncescu, F.M., Albu, P.C., Nechifor, A.C.

Simultaneous Release of Silver Ions and 10-Undecenoic Acid from Silver Iron-Oxide Nanoparticles Impregnated Membranes

(2022) **Membranes**, 12 (6), art. no. 557, .

ALTE LUCRARI ISI

1. Păncescu, F.M., **Ferencz, A.**, Grosu, V.-A., Goran, A., Nechifor, G.

CHITOSAN-POLYPROPYLENE HOLLOW FIBERS COMPOSITE MEMBRANE FOR COPPER-ZINC IONS PERTRACTION

(2023) **UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science**, 85 (1), pp. 77-88.

2. Tanczos, S.-K., Miron, A.R., **Dinu, A.**, Raducu, A., Cristea, A., Nechifor, A.C.

Emulsion membranes iodine separation: Iodine separation with emulsion membranes based on cyclohexanol II

(2014) *Revista de Chimie*, 65 (7), pp. 744-749.

3. Nechifor, A.C., Naftanaila, L., Rikabi, A.A.K.K., **Dinu, A.**, Panait, V., Miron, A.R.

Ascitic fluid ultrafiltration through polysulfone-polyaniline composite membranes

(2014) *Revista de Chimie*, 65 (4), pp. 386-391.

4. Orbeci, C., Totu, M., Tanczos, S.K., Vasile, E., **Dinu, A.**,
Nechifor, A.C.

Preparation and properties of a photocatalyst with TiO₂ nanoparticles

(2013) *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, 7 (11-12), pp. 822-827.