

**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați**  
**Școala doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești**



# **REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

## **Contribuții privind obținerea și caracterizarea membranelor organice pentru tratarea apelor uzate**

**Doctorand,**  
**ing. Laurenția Geanina TIRON (PINTILIE)**

**Conducător științific,**  
**Prof. univ. dr. ing. Maria VLAD**

**Seria I5: Ingineria materialelor Nr. 12**

**GALAȚI**

**2018**



**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați**  
**Școala doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești**



# **REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

## **Contribuții privind obținerea și caracterizarea membranelor organice pentru tratarea apelor uzate**

**Doctorand**

**ing. Laurenția Geanina TIRON (PINTILIE)**

**Președinte**  
**Conducător științific**  
**Referenți științifici**

Prof univ.dr.ing. Marian BORDEI  
Prof univ.dr.ing. Maria VLAD  
Prof univ.dr.ing. Ioan VIDA SIMITI  
Prof univ.dr.ing. Petrică VIZUREANU  
Conf. univ. dr. ing. Ștefan BALTĂ

**Seria I5: Ingineria materialelor Nr. 12**

**GALAȚI**

**2018**

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

**Domeniul ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

Seria I 1: **Biotehnologii**

Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

**Domeniul ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

**Domeniul ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**

**CUPRINS**

<b>CUPRINS</b> .....	<b>V</b>
<b>INTRODUCERE</b> .....	<b>VIII</b>
<b>CAPITOLUL 1</b> .....	<b>1</b>
<b>STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MEMBRANELOR ORGANICE PENTRU TRATAREA APELOR UZATE</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Noțiuni generale</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Procese membranare de tratare a apelor</b> .....	<b>1</b>
1.2.1. Clasificarea membranelor .....	1
1.2.2. Metode de filtrare prin membrană .....	2
<b>1.3. Procese membranare care utilizează gradientul de presiune</b> .....	<b>2</b>
<b>1.4. Obținerea membranelor</b> .....	<b>2</b>
1.4.1. Procedee pentru obținerea membranelor tehnice prin inversia de fază .....	2
<b>1.5. Factori de influență a proceselor de la obținerea membranelor</b> .....	<b>2</b>
1.5.2. Influența concentrației polimerilor utilizați în fabricarea membranelor .....	2
1.5.3. Influența grosimii membranelor asupra proprietăților membranare .....	3
1.5.4. Analiza tipurilor de aditivi utilizați pentru prepararea membranelor .....	3
<b>1.6. Concluzii parțiale</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPITOLUL 2</b> .....	<b>4</b>
<b>MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1. Materiale utilizate în cadrul experimentelor</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2. Etapele fluxului de realizare a membranelor</b> .....	<b>4</b>
<b>2.3. Instalații utilizate pentru obținerea și testarea membranelor</b> .....	<b>4</b>
2.3.3. Celula de filtrare directă de tip Dead-End .....	4
<b>2.4. Metode de investigare a proprietăților membranare</b> .....	<b>5</b>
2.4.1. Testarea fluxului și a permeabilității .....	5
2.4.2. Studiul privind gradul de reținere .....	5
<b>2.5. Tehnici pentru caracterizarea membranelor</b> .....	<b>6</b>
2.5.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) .....	6
2.5.2. Microscopia de forță atomică (AFM) .....	6
2.5.3. Măsurarea unghiului de contact .....	6
2.5.4. Spectroscopia Raman .....	6
<b>2.6. Concluzii parțiale</b> .....	<b>6</b>
<b>CAPITOLUL 3</b> .....	<b>7</b>
<b>CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA MEMBRANELOR PENTRU NANOFILTRAREA APELOR UZATE</b> .....	<b>7</b>
<b>3.1. Planul experimental</b> .....	<b>7</b>
<b>3.2. Fabricarea și proprietățile membranelor în funcție de concentrația polimerului</b> .....	<b>7</b>
3.2.1. Prepararea soluțiilor cu concentrații diferite de polimer .....	7
3.2.2. Obținerea membranelor cu concentrații diferite de polimer .....	7
<b>3.3. Studiul influenței grosimii membranei</b> .....	<b>9</b>

3.3.1. Obținerea soluțiilor pentru membranele cu grosimi diferite .....	9
3.3.2. Fabricarea membranelor cu grosimi diferite ale filmului de soluție de polimer aplicate .....	9
<b>3.4. Prepararea membranelor cu adaos de aditiv în soluția de polimer .....</b>	<b>10</b>
3.4.1. Obținerea soluției cu adaos de aditiv .....	10
3.4.2. Fabricarea membranelor cu adaos de polivinilpirolidonă .....	10
<b>3.5. Concluzii parțiale .....</b>	<b>11</b>
CAPITOLUL 4 .....	12
REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND ROLUL PRINCIPALILOR FACTORI SPECIFICI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MEMBRANELOR .....	12
<b>4.1. Planul experimental .....</b>	<b>12</b>
<b>4.2. Determinarea fluxului de apă distilată prin membranele studiate .....</b>	<b>12</b>
4.2.1. Determinarea fluxului de apă distilată în funcție de concentrația polimerului .....	12
4.2.2. Influența grosimii stratului de polimer asupra fluxului de apă distilată .....	12
4.2.3. Variația fluxului de apă distilată al membranelor în funcție de aditivul polivinilpirolidonă .....	13
<b>4.3. Studii experimentale privind permeabilitatea membranelor realizate .....</b>	<b>14</b>
4.3.1. Variația permeabilității membranelor funcție de concentrația de polimer .....	14
4.3.2. Influența grosimii stratului de polimer deasupra permeabilității membranelor .....	14
4.3.3. Studiu privind influența naturii aditivului polivinilpirolidonă asupra permeabilității membranelor ...	15
<b>4.5. Variația fluxului relativ .....</b>	<b>15</b>
4.5.1. Influența concentrației de polimer asupra evoluției fluxului relativ .....	15
4.5.2. Variația fluxului relativ în funcție de grosimea stratului de polimer deasupra .....	16
4.5.3. Determinarea fluxului relativ în funcție de concentrația aditivului polivinilpirolidonă .....	16
<b>4.6. Gradul de reținere al membranelor studiate .....</b>	<b>17</b>
4.6.1. Evaluarea capacității de reținere în funcție de concentrația polimerului .....	17
4.6.2. Determinarea capacității de selectivitate a membranelor cu grosimi diferite ale stratului de polimer .....	18
4.6.3. Studiu privind capacitatea membranelor cu aditiv polivinilpirolidonă de a reține coloranți .....	18
<b>4.7. Concluzii parțiale .....</b>	<b>19</b>
CAPITOLUL 5 .....	20
CARACTERIZAREA MEMBRANELOR ORGANICE REZULTATE ÎN URMA CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE .....	20
<b>5.1. Hidrofilicitatea membranelor .....</b>	<b>20</b>
5.1.1. Influența concentrației de polimer asupra caracterului hidrofil al membranelor .....	20
5.1.2. Variația unghiului de contact în funcție de grosimea stratului de polimer deasupra .....	20
5.1.3. Studiu privind influența aditivului asupra hidrofilicității membranelor .....	21
<b>5.2. Porozitatea membranelor studiate .....</b>	<b>21</b>
5.2.1. Influența concentrației de polimer asupra porozității membranelor .....	21
5.2.2. Evoluția porozității în funcție de grosimea stratului de polimer deasupra .....	22
5.2.3. Porozitatea membranelor cu adaos de aditiv .....	22
<b>5.3. Analiza suprafeței membranelor prin microscopia de forță atomică (AFM) .....</b>	<b>23</b>
5.3.1. Analiza membranelor cu concentrații diferite de polimer prin microscopia de forță atomică (AFM) .....	23
5.3.2. Analiza prin microscopia de forță atomică a membranelor cu grosimi diferite ale stratului de polimer .....	24
5.3.3. Analiza topografică a membranelor cu diferite concentrații de aditiv polivinilpirolidonă .....	25
<b>5.4. Determinarea morfologiei membranelor prin microscopie electronică .....</b>	<b>27</b>
5.4.1. Studiu privind evoluția morfologiei membranelor funcție de concentrația polimerului .....	27

---

<i>5.4.2. Influența grosimii stratului de polimer asupra morfologiei membranelor.....</i>	<i>28</i>
5.4.3. Determinarea morfologiei membranelor cu aditiv .....	29
<i>5.5. Analiza compozițională a membranelor cu adaos de aditiv PVP prin spectroscopia cu radiații X cu dispersie energetică .....</i>	<i>30</i>
<i>5.6. Spectrometria Raman asupra membranelor cu 27 wt. (%) PSf și adaos de PVP ..</i>	<i>31</i>
<i>5.7. Concluzii parțiale .....</i>	<i>31</i>
CAPITOLUL 6 .....	32
CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII NOI DE CERCETARE ....	32
6.1. <i>Concluzii generale .....</i>	<i>32</i>
6.2. <i>Contribuții originale .....</i>	<i>33</i>
6.3. <i>Direcții noi de cercetare .....</i>	<i>34</i>
REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE.....	35
BIBLIOGRAFIE .....	38

## INTRODUCERE

Consumul de apă în mediul industrial și cel agricol (aproximativ 90% din consumul total la nivel mondial), reprezintă cea mai mare cantitate de apă potabilă folosită.

Cantitatea de apă utilizată la nivel industrial și agricol s-ar putea diminua, însă nu este o metodă valabilă pe termen lung pentru depășirea crizei de apă potabilă. Altă opțiune, mai viabilă în acest moment este tratarea apelor uzate și reutilizarea lor în cadrul industriei. Un dezavantaj important privind implementarea unor astfel de metode este reprezentat de costurile și spațiul necesar unei stații convenționale de tratare a apelor utilizate în industrii.

Ca urmare a realizării unor cercetări experimentale pe plan mondial, în ultimii ani, se dorește implementarea tehnologiilor membranare de tratare a apelor uzate. Acest domeniu reprezintă o ramură în curs de dezvoltare datorită diversității de materii prime utilizate în procesele de obținere, dar și a parametrilor ce influențează proprietățile membranelor, implicit cantitatea și calitatea apelor tratate.

Îmbunătățirea performanțelor membranare reprezintă un proces în continuă dezvoltare. Astfel, în teza de doctorat intitulată **„Contribuții privind obținerea și caracterizarea membranelor organice pentru tratarea apelor uzate”** s-a urmărit obținerea unor membrane organice și s-au determinat proprietățile acestora în funcție de concentrația polimerului, grosimea stratului de soluție aplicată și adaosul de aditiv.

Cercetările din cadrul lucrării de doctorat au avut ca scop sinteza membranelor polimerice prin metoda inversiei de fază în vederea utilizării lor în procesele de tratare a apelor uzate. Aceste membrane au fost ulterior analizate din punct de vedere al proprietăților de permeație (fluxul de apă, gradul de compactare, permeabilitate, fluxul soluțiilor de reținere, capacitatea de reținere) în funcție de parametrii de obținere ai membranelor. Proprietatea cea mai importantă a membranelor este capacitatea de tratare a apelor uzate care s-a determinat prin realizarea studiului performanței de reținere a unor coloranți (Albastru de metilen și Roșu de Congo).

Rezultatele privind proprietățile de permeație ale membranelor au fost corelate și explicate prin studii privind caracterizarea din punct de vedere al morfologiei, topografiei de suprafață, hidrofilicității, porozității și analiza compoziției chimice.

Cercetările experimentale s-au realizat local în laboratoarele Universității „Dunărea de Jos” din Galați, Facultatea de Inginerie și prin colaborare externă cu Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Facultatea Știința și Ingineria Materialelor, departamentul de Știința Materialelor pentru studierea topografiei de suprafață prin microscopia de forță atomică (AFM).

Această lucrare este dezvoltată pe șase capitole care cuprind, în ordine, următoarele:

În **Capitolul 1** denumit **„Stadiul actual al cercetărilor privind obținerea și caracterizarea membranelor organice pentru tratarea apelor uzate”** s-a realizat un studiu ce cuprinde o scurtă introducere în tehnologia membranară și informații bibliografice privind cercetările în domeniu, mai exact cu privire la parametrii de fabricare ai membranelor ce influențează proprietățile de permeație. De asemenea, sunt menționate rezultate obținute de alți autori în cadrul cercetărilor din literatura de specialitate ceea ce a stat la baza stabilirii direcțiilor noi de cercetare abordate în cadrul tezei de doctorat. Astfel, s-a observat că polisulfona este un polimer ce oferă o serie de avantaje proprietăților membranelor, în schimb prezintă un segment încă în dezvoltare pentru a obține membrana cu performanțe maxime. Până în prezent, au fost obținute membrane din polisulfonă cu concentrații de până la 20 wt. (%). În schimb, au fost evitate concentrațiile mai mari de polimer întrucât acest tip de membrane au o permeabilitate mai scăzută. Proprietățile membranelor pot fi influențate și de grosimea stratului de soluție aplicată în



procesul de obținere a membranelor. Influența acestui parametru asupra performanțelor membranare nu a fost studiată, mai ales pentru tipul de membrane cercetate în cadrul acestei teze, în schimb, în literatura de specialitate se regăsesc studii privind influența grosimii stratului de soluție asupra morfologiei membranelor.

Recent, au fost descoperite diverse metode de a crește fluxul de soluție prin membrană. În această lucrare s-a studiat îmbunătățirea proprietăților membranelor prin adaosul de aditiv în soluția de polimer. S-a cercetat influența aditivului polivinilpirolidonă, după cum rezultă din lucrările de specialitate, dar se poate constata că încă nu a fost determinată o concentrație optimă de aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților. Mai mult de atât, majoritatea cercetărilor s-au axat pe adăugarea în soluția de polimer unor concentrații mari de aditiv, fără a se determina evoluția proprietăților în funcție de adaosul de polivinilpirolidonă.

**Capitolul 2** intitulat „**Materiale, metode și proceduri experimentale**” prezintă materialele utilizate în activitatea de cercetare, metodele, procedurile experimentale și mijloacele de investigare, în vederea obținerii și caracterizării membranelor organice pentru tratarea apelor uzate. Este detaliat modul de lucru privind testarea proprietăților de permeație și a tehnicilor de caracterizare a membranelor din punct de vedere structural, fizic și chimic.

În **Capitolul 3** cu titlul „**Cercetări experimentale privind obținerea membranelor pentru nanofiltrarea apelor uzate**” este prezentat planul experimental privind modul de obținere al soluției polimerice și de fabricare a membranelor cu variația parametrilor de obținere, și anume cu diferite concentrații de polisulfonă în soluția de polimer, cu grosimi diferite ale stratului de soluție de polimer aplicat și cu adaos de concentrații diferite de polivinilpirolidonă. În cadrul fluxului de obținere a membranelor polimerice s-a aplicat metoda inversiei de faze prin imersia în baia de coagulare a filmului subțire de soluție de polimer.

**Capitolului 4** intitulat „**Rezultate experimentale privind rolul principalilor factori ce influențează proprietățile membranelor**” prezintă rezultatele experimentale privind evoluția proprietăților membranelor în funcție de principalii factori specifici tehnologiilor membranare, iar rezultatele obținute sunt corelate cu parametrii de obținere. Studiul experimental privind analiza proprietăților de permeație s-a realizat în celula de filtrare „Dead-End” prin curgere perpendiculară pe suprafața membranei. Astfel s-a determinat evoluția fluxului de apă distilată, variația permeabilității, fluxul soluției cu Albastru de metilen și al soluției cu Roșu de Congo, fluxul relativ și capacitatea de reținere a membranelor raportate la diferența concentrației de polisulfonă, la variația grosimii stratului de soluție și la adaosul de aditiv polivinilpirolidonă.

**Capitolul 5** cu titlul „**Caracterizarea membranelor organice rezultate în urma cercetărilor experimentale**” prezintă cercetările experimentale privind influența parametrilor de obținere asupra unghiului de contact, a porozității și asupra structurii membranelor obținute, cercetări care s-au bazat pe analize SEM (atât de suprafață cât și în secțiune) și analize AFM. S-a urmărit corelarea proprietăților de permeație cu proprietățile fizice, chimice și structurale prin determinarea caracterului hidrofili, rugozitatea și morfologia membranelor fabricate.

**Capitolul 6** prezintă concluziile generale, contribuțiile originale și direcțiile viitoare de cercetare.

Rezultatele obținute în urma cercetărilor experimentale au fost prezentate în lucrări științifice ce au fost susținute în cadrul unor work-shopuri, conferințe naționale și internaționale în domeniul de specialitate sau publicate în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI), Volume ISI Proceedings și în reviste indexate WoS (Web of Science).

## CAPITOLUL 1

# STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA MEMBRANELOR ORGANICE PENTRU TRATAREA APELOR UZATE

### 1.1. Noțiuni generale

Membrana se poate caracteriza ca fiind un film subțire sau strat subțire, care are proprietatea de selectivitate între două faze ce pot fi în stare lichidă, gazoasă sau de vapori. Mai precis, o membrană este o suprafață de separare dintre două faze diferite și acționează ca o barieră selectivă într-un sistem cu anumite proprietăți fizico-chimice [1].

Tehnologia de separare prin membrană se bucură de o aplicabilitate pe segmente largi deoarece este catalogată o industrie curată, atât din punct de vedere al industriei producătoare, al consumului de energie, cât și din punct de vedere al protejării mediului. Oferă posibilitatea substituirii proceselor consacrate [7], ca de exemplu tratarea chimică, schimbul de ioni și distilarea [6].

### 1.2. Procese membranare de tratare a apelor

Tehnologiile de separare prin membrane se realizează doar în urma aplicării unei forțe motrice asupra soluției de interes. Forțele motrice utilizate sunt: diferența de presiune ( $\Delta P$ ), diferența de concentrație ( $\Delta C$ ), diferența de temperatură ( $\Delta T$ ) sau diferența de potențial electric ( $\Delta E$ ) [17].

Diferența de presiune este forța motrice utilizată în procesele de tratare a apei uzate. În urma aplicării presiunii asupra apei, aceasta trece prin membrană și lasă particulele poluante în formă concentrată pe suprafața membranei. În prezent, procesele de filtrare bazate pe utilizarea membranelor cu aplicații în tratarea apelor din domeniul industrial și municipal prezintă o creștere importantă în vânzări și automat în implementarea lor [2].

Îndepărtarea elementelor poluante aplicând procesele de filtrare prin membrană este o metodă inovativă și cu rezultate foarte bune, dar scăderea fluxului datorită ancrării membranei este încă un punct de interes pentru cercetători [18]. Ancrarea membranelor reprezintă depunerea poluanților pe suprafața membranei, încât fluxul de apă uzată scade [19].

#### 1.2.1. Clasificarea membranelor

Membranele prezintă o gamă foarte largă în funcție de material (natural sau sintetic), de dimensiuni (în principal grosime), diferă în funcție de structura lor (omogene sau eterogene) și tipul de transport prin membrană (activ sau pasiv). În ceea ce privește transportul pasiv, acesta este acționat de presiune, concentrația soluțiilor și diferența electrică aplicată. Astfel, membranele pot fi clasificate urmărind mai multe criterii [21].

### 1.2.2. Metode de filtrare prin membrană

Procesul de separare a impurităților din lichide utilizând tehnologia membranară se realizează prin curgerea fluidelor (ex. apa poluată) prin filtre sau medii filtrante (medii poroase permeabile).

Utilizând ca forță motrice diferența de presiune  $\Delta p$ , soluția poluată (fluidul supus filtrării) prezintă un debit  $Q$  care produce curgerea prin mediul filtrant. Diferența dintre presiunea fluidului supus filtrării ( $p_1$ ) și presiunea fluidului filtrat ( $p_2$ ) numită și cădere de presiune poate fi asigurată de: forța gravitațională, presiunea fluidului, presiune aplicată asupra soluției poluate [25].

### 1.3. Procese membranare care utilizează gradientul de presiune

Separările prin acest tip de membrane pot fi împărțite în patru categorii: microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF), nanofiltrare (NF) și osmoza inversă (OI). Fiecare dintre aceste procese se bazează pe acțiunea presiunii și dimensiunea porilor [37].

După cum se observă în Tabelul 1.2, cele patru procese (microfiltrarea, ultrafiltrarea, nanofiltrarea și osmoza inversă) au ca forță motrice diferența de presiune, acestea purtând numele de procese de baromembrană.

Tabelul 1.2. Procesele baromembranare și caracteristicile lor. Adaptat după [37]

Procesul de membrană	Microfiltrare (MF)	Ultrafiltrare (UF)	Nanofiltrare (NF)	Osmoză inversă (OI)
Forța motrice [bar]	0,1 – 3	2 – 10	10 – 30	20 – 100
Dimensiuni particule reținute [ $\mu\text{m}$ ]	0,1 - 10	0,02 - 0,1	0,0001-0,001	$\leq 0,0001$

### 1.4. Obținerea membranelor

Cele mai importante procese care stau la baza obținerii membranelor sunt: sinterizarea, laminarea, corodarea în puncte, inversia de fază și acoperirea suporturilor cu straturi ultrasubțiri.

#### 1.4.1. Procedee pentru obținerea membranelor tehnice prin inversia de faze

Procesul inversiei de faze este printre cele mai utilizate și stă la baza metodei utilizate de obținere a membranelor asimetriche [96]. Soluția polimerică omogenă trece din starea lichidă, vâscoasă, într-un sistem cu două faze, mai exact o fază bogată în polimer (stare solidă) și o fază lichidă care formează porii membranei. Faza solidă reprezentată de polimer, este cea care formează structura membranei [97].

### 1.5. Factori de influență ai proceselor de la obținerea membranelor

#### 1.5.2. Influența concentrației polimerilor utilizați în fabricarea membranelor

Parametrul care are cea mai mare influență asupra proprietăților membranei este concentrația polimerului [204]. Concentrația polimerului poate afecta performanța membranei, structura și grosimea [205].

Principalul aspect care este influențat prin creșterea concentrației de polimer este vâscozitatea soluției utilizate la obținerea membranei.

### **1.5.3. Influența grosimii membranelor asupra proprietăților membranare**

Experimental, gradientul de grosime al membranelor este reglat în procesul de turnare cu un cuțit special. În general sunt studiate grosimea totală ( $L_c$ ) și grosimea structurii de tip burete ( $L_g$ ).  $L_g$  este grosimea porțiunii de tip burete sub stratul activ de la suprafața membranei [221].

În ultimele două decenii, cercetătorii au studiat efectul grosimii membranei omogene asupra performanțelor de separare pentru diferite amestecuri binare; fluxul s-a dovedit a fi invers proporțional cu grosimea membranei iar selectivitatea rămâne aproape neafectată.

### **1.5.4. Analiza tipurilor de aditivi utilizați pentru prepararea membranelor**

În general, aditivii joacă un rol crucial în modificarea și reglarea proprietăților membranei, deoarece aceștia contribuie la formarea porilor și pot influența crearea structurilor de pori alungiți și scăderea macrocavităților care influențează morfologia în secțiuni transversală. Aditivii pot oferi un caracter hidrofил membranelor rezultate [227,228,229]. Metoda de adiție se realizează în timpul preparării soluției de polimer prin simpla adăugare sub agitare continuă a aditivului [149,155].

## **1.6. Concluzii parțiale**

Studiile efectuate până în prezent, privind obținerea și caracterizarea membranelor organice, au arătat că natura polimerului folosit pentru obținerea membranelor asimetrice utilizate în procesele de tratarea apelor uzate, este un aspect definitoriu privind proprietățile de permeație.

Un aspect important în procesul de obținere a membranelor este controlul concentrației de polimer din soluția de turnare. Cercetările în domeniul proceselor membranare s-au îndreptat în special pe studiul concentrațiilor mici de polimer, foarte puțini cercetători au studiat influența concentrațiilor mari de polimer.

Un alt parametru important în procesul de obținere a membranelor organice este grosimea stratului de soluție de polimer aplicată. Grosimea stratului de soluție polimerică nu a fost studiată îndeajuns din punct de vedere al influenței asupra proprietăților membranare.

S-a demonstrat că proprietățile membranelor pot fi influențate și prin adaosul de aditivi în compoziția soluției de polimer. Un aspect foarte important este capacitatea de reținere a membranelor care nu a fost îndeajuns studiată pentru anumite condiții de obținere și utilizare a acestora.

## CAPITOLUL 2

### MATERIALE, METODE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE

#### 2.1. Materiale utilizate în cadrul experimentelor

Orice modificare ce poate avea loc în una sau mai multe etape din fluxul de fabricare a membranelor, poate determina obținerea unui produs finit având proprietăți diferite. Ca urmare, este foarte important să fie clar stabilite soluțiile ce urmează a fi folosite și să fie controlați, cu precizie, toți parametrii procesului de sinteză a membranelor polimerice utilizate în tratarea apelor uzate.

#### 2.2. Etapele fluxului de realizare a membranelor

Membranele au fost obținute aplicând metoda de precipitare prin imersie, care are la bază fenomenul de inversie de faze. Soluția de polimer a fost obținută prin adăugarea polimerului cu o concentrație bine cunoscută într-o anumită cantitate de solvent NMP.

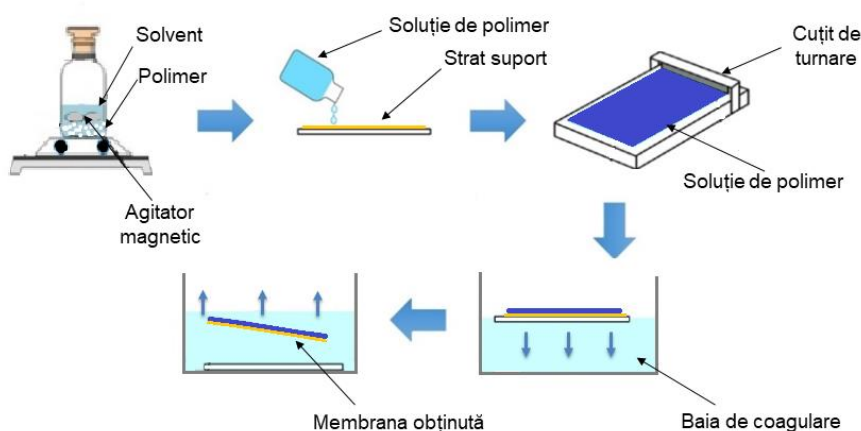


Figura 2.4. Etapele fluxului de obținere a membranelor polimerice

Soluțiile de polimer s-au obținut prin dizolvarea în solventul N-metilpirolidonă (NMP) a polimerului polisulfonă (PSf) de concentrații diferite. Soluția de turnare se lasă la agitat timp de 24 de ore la 1200 de rotații pe minut, așa cum se prezintă în Figura 2.4. În cazul soluțiilor cu adaos de aditiv, mai întâi se lasă la agitat timp de o oră solventul NMP cu aditivul PVP în cantitățile stabilite anterior, urmând ca după dispersia completă a aditivului să se adauge polimerul. Filmul este imersat în baia de coagulare cu apă distilată timp de 15 minute.

#### 2.3. Instalații utilizate pentru obținerea și testarea membranelor

##### 2.3.3. Celula de filtrare directă de tip Dead-End

Filtrarea tip Dead-End este cea în care debitul de apă este perpendicular pe suprafața membranei. Apa este împinsă prin membrană cu ajutorul presiunii aplicate. Volumul total de apă

care este filtrat de membrana din celula de tip Dead-End este cunoscut sub denumirea de permeat.

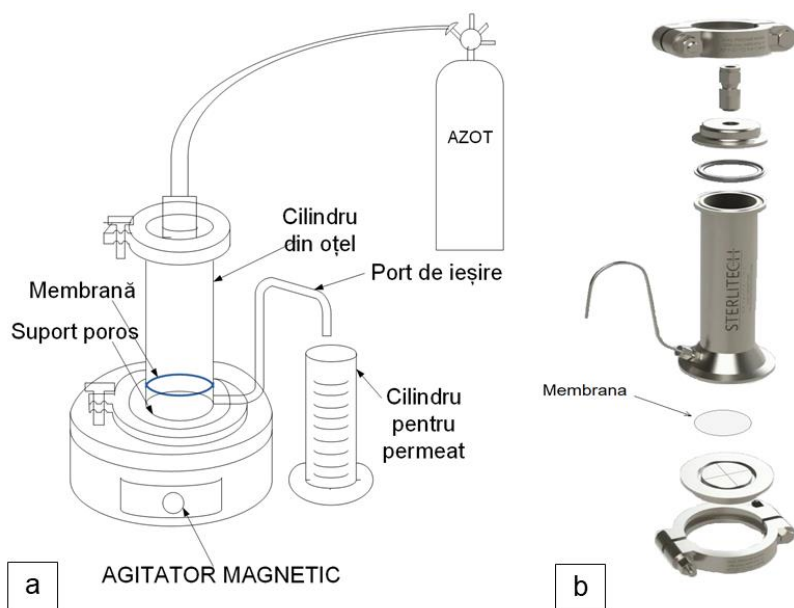


Figura 2.7. Celula de filtrare Dead-End: a. schemă instalație de filtrare; b. componența celulei [279]

## 2.4. Metode de investigare a proprietăților membranare

### 2.4.1. Testarea fluxului și a permeabilității

Fluxul apei distilate reprezintă cantitatea de apă ce trece prin membrană, în funcție de aria suprafeței și timp. Astfel, în urma măsurătorilor, fluxul apei ( $J_w$ ) care trece prin membrană se poate calcula cu formula [201]:

$$J_w = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (2.1)$$

Unde:  $J_w$  – fluxul de apă distilată ( $L/m^2h$ ),  $V$  – volumul fluxului (mL),  $A$  – aria membranei ( $m^2$ ),  $\Delta t$  – timpul de filtrare a volumului de permeat (s).

Permeabilitatea apei pure a fost calculată cu relația [287]:

$$PWP = \frac{V}{t \cdot A \cdot P} \quad (2.2)$$

Fluxul relativ a fost calculat aplicând relația de calcul (2.3) [288]:

$$J_R = \frac{J_C}{J_w} \quad (2.3)$$

Unde:  $J_R$  – fluxul relativ,  $J_C$  – fluxul de colorant,  $J_w$  – fluxul de apă distilată.

### 2.4.2. Studiul privind gradul de reținere

Reținerea este proprietatea membranei de a separa substanțele solide dintr-o soluție. În acest studiu, această proprietate a fost analizată la filtrarea unei soluții de colorant de Albastru de metilen cu o masă moleculară de  $319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  și a unei soluții de colorant Roșu de Congo cu o masă moleculară de  $696,66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ambele având concentrația de 10 ppm (părți la un milion). Raportul de reținere ( $R$ ) a fost calculat cu următoarea ecuație [291]:

$$R \% = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \times 100 \quad (2.5)$$

Unde  $C_0$  reprezintă concentrațiile colorantului în soluția de alimentare (10 ppm) și  $C_f$  este concentrația de permeat.

## **2.5. Tehnici pentru caracterizarea membranelor**

### **2.5.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)**

La analizele SEM, o imagine bidimensională a suprafeței membranei sau a secțiunii acesteia este obținută prin iradierea unei probe cu un fascicul de electroni. Pentru caracterizarea suprafeței și secțiunii membranelor a fost utilizat un astfel de microscop electronic cu baleiaj (SEM). Pentru analiza în secțiune, probele au fost pregătite prin ruperea membranelor în azot lichid și acoperirea acestora cu aur. Imaginile au fost obținute cu microscopul SEM tip Philips FEI, QUANTA 200.

### **2.5.2. Microscopia de forță atomică (AFM)**

Analiza rugozității de suprafață a membranelor fabricate s-a realizat cu ajutorul microscopului de forță atomică noncontact Nanosurf easyScan 2. Prin studiul imaginilor realizate de microscopul de forță atomică se pot observa morfologia suprafețelor membranelor și se poate determina rugozitatea.

### **2.5.3. Măsurarea unghiului de contact**

Goniometrul este utilizat pentru a măsura unghiul de contact static, avansarea și îndepărtarea unghiului de contact și tensiunea superficială [316]. Analiza unghiului de contact constă în observarea unei picături de lichid plasată pe o suprafață solidă și măsurarea liniei de contact a picăturii formate [317]. Pentru a studia caracterul hidrofil al membranelor obținute s-a folosit goniometrul OCA 15EC, DataPhysics.

### **2.5.4. Spectroscopia Raman**

Spectrul Raman este dat de detectarea intensității luminii împrăștiată, cu frecvență schimbată, de către un sistem fotoelectric. Semnalul rezultat al detectorului este amplificat și transformat într-o formă adecvată pentru trasarea grafică în funcție de frecvență.

Pentru analiza probelor obținute în cadrul acestei teze s-a folosit Sistemul de spectrometrie Raman 785 nm de la StellarNet Inc [334].

## **2.6. Concluzii parțiale**

În studiul privind membranele polimerice utilizate în tratarea apelor uzate s-au utilizat polimerul polisulfonă și solventul N-metilpirolidonă pentru a obține membranele de referință. Pentru fabricarea membranelor s-a utilizat metoda inversiei de faze prin imersarea filmului de soluție de polimer în baia de coagulare.

Astfel, membranele obținute prezintă punctul de interes pentru studierea capacității de permeație privind fluxul apei distilate, permeabilitatea membranelor, cât și capacitatea de reținere. Performanțele membranelor sunt strâns legate de caracteristicile structurale.

## CAPITOLUL 3

# CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA MEMBRANELOR PENTRU NANOFILTRAREA APELOR UZATE

### 3.1. Planul experimental

Procesele membranare sunt printre cele mai noi și avantajoase metode de tratare a apelor uzate datorită fiabilității și al gradului ridicat de adaptare al membranelor, în funcție de industria în care sunt aplicate sau de gradul de separare al contaminanților. Datorită gradului mare de diversitate privind tipurile de membrane cât și domeniile de aplicare, cercetările privind îmbunătățirea proceselor membranare reprezintă un punct de interes important [335].

În cadrul temei de cercetare s-au urmărit, în special, influența a trei parametri de obținere a membranelor): concentrația polisulfonei în soluția de polimer (23, 25, 27 și 30 wt.(%)); grosimea soluției de polimer aplicată (100, 150, 200 și 250  $\mu\text{m}$ ); adaosul de aditiv polivinilpirolidonă ( 0,5; 1; 1,5 și 2 wt.(%)).

### 3.2. Fabricarea și proprietățile membranelor în funcție de concentrația polimerului

#### 3.2.1. Prepararea soluțiilor cu concentrații diferite de polimer

În vederea fabricării membranelor polimerice s-a obținut soluția polimerică compusă din polisulfonă și N-metilpirolidonă.

Concentrația polisulfonei, respectiv a N-metilpirolidonei, s-a calculat în funcție de densitatea fiecărui material astfel încât să se obțină cele patru concentrații ale polimerului în soluție, care sunt prezentate în Tabelul 3.1.

*Tabel 3.1. Compoziție soluții de polimer*

Polisulfonă [wt.(%)]	N-metilpirolidonă [wt.(%)]
23	77
25	75
27	73
30	70

Fiecare soluție a fost obținută la temperatura camerei (23 °C), utilizând același tip de agitator electro-magnetic setat la 1200 de rotații/minut.

#### 3.2.2. Obținerea membranelor cu concentrații diferite de polimer

Procesul de fabricarea a filmelor subțiri de polimer a respectat următoarele etape:

- sticla cu stratul suport a fost poziționată pe aplicator (Figura 3.3 – a.);
- s-a umectat stratul suport cu solvent N-metilpirolidonă;
- s-a îndepărtat surplusul de solvent (Figura 3.3 – b.);



- s-a stabilit grosimea și s-a poziționat cuțitul în capătul aplicatorului (Figura 3.3– c.);
- s-a turnat soluția de polimer pe stratul suport (Figura 3.3 – d.);
- s-a întins filmul subțire de soluție polimerică pe stratul suport cu ajutorul aplicatorului și a cuțitului (Figura 3.3 – e.);
- suportul de sticlă cu filmul aplicat s-a imersat în baia de coagulare (apă distilată) pentru 15 minute (Figura 3.3 – f.);
- membrana obținută s-a spălat cu apă distilată pentru a înlătura rezidurile de solvent și s-a depozitat în apă distilată.

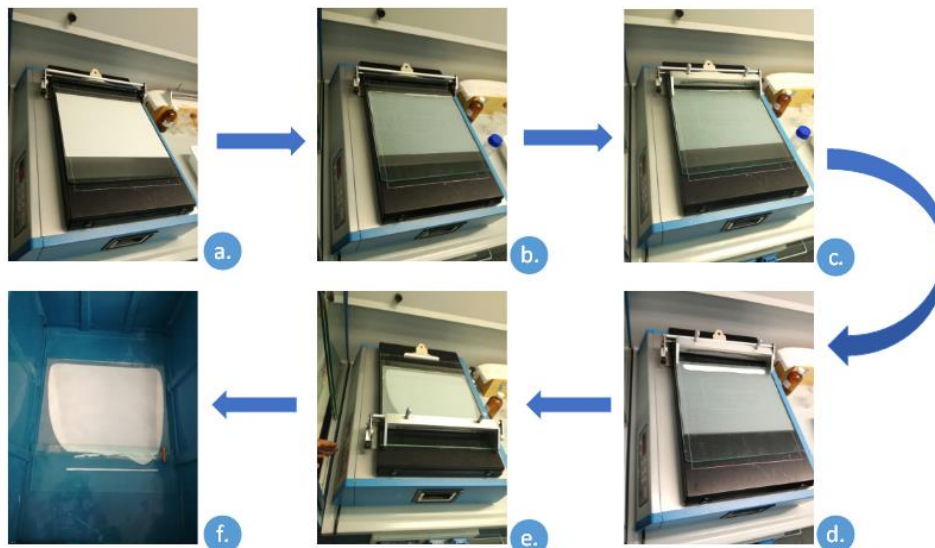


Figura 3.3. Schema tehnologică de aplicare a filmelor subțiri

După aplicare, membranele au fost depozitate în apă distilată pentru 24 de ore și pregătite pentru măsurarea grosimii finale. Măsurătorile au fost realizate pe 6 probe diferite în cinci puncte (Tabelul 3.2).

Tabelul 3.2. Grosimea membranelor în funcție de concentrația PSf

Concentrația PSf [wt.(%)]	Grosimea membranelor (cu stratul suport) [ $\mu\text{m}$ ]	Deviația standard	Gradul de reducere al grosimii [%]
23	260,8	5,77	34,07
25	271,4	4,41	31,29
27	282,6	6,83	28,50
30	303,4	2,71	23,18

\*Grosimea stratului suport este 145 [ $\mu\text{m}$ ] și grosimea filmului de soluție este 250 [ $\mu\text{m}$ ]

Prin creșterea raportului polimer/solvent, cantitatea de solvent este mai mică și reducerea grosimii membranei este mai mică. Acest aspect este prezentat în Tabelul 3.2 și Figura 3.5, astfel se observă că prin creșterea concentrației de polimer, membranele au o grosime mai mare. Figura 3.5 prezintă imagini în secțiune a membranelor, acestea au fost realizate la microscopul optic Olympus CX31 cu o mărire de 4X. Pentru studierea în secțiune a probelor, acestea au fost tăiate cu un bisturiu chirurgical.

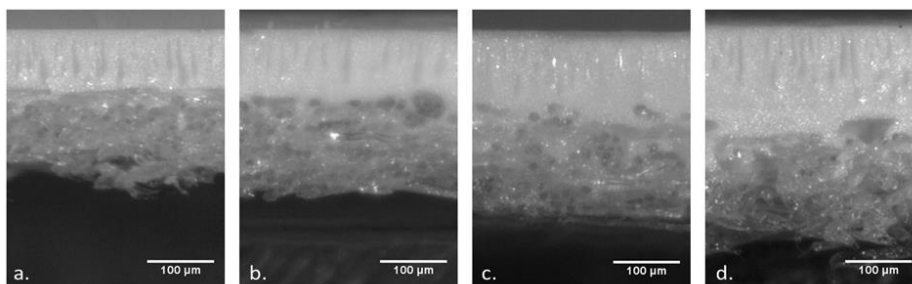


Figura 3.5. Prezentarea variației grosimii membranelor: a. 23 wt.(%) PSf; b. 25 wt.(%) PSf; c.27 wt.(%) PSf; d. 30 wt.(%) PSf

După ce membranele au fost obținute, au fost analizate în Capitolele 4 și 5, din punct de vedere al performanțelor de permeație și au fost caracterizate din punct de vedere al structurii morfologice, al rugozității de suprafață, al hidrofilicității și al porozității membranelor.

### 3.3. Studiul influenței grosimii membranei

#### 3.3.1. Obținerea soluțiilor pentru membranele cu grosimi diferite

Soluțiile polimerice pentru obținerea acestor membrane sunt compuse din polisulfonă (PSf) cu 27 wt.(%) și N-metilpirolidonă cu 73 wt.(%). Pentru obținerea soluțiilor a fost respectat modul de lucru expus la punctul 3.2.1.

#### 3.3.2. Fabricarea membranelor cu grosimi diferite ale filmului de soluție de polimer aplicate

Pentru a analiza influența grosimii soluției de polimer aplicate au fost fabricate membrane cu patru grosimi diferite, așa cum se poate observa în Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Grosime film de soluție de polimer aplicată

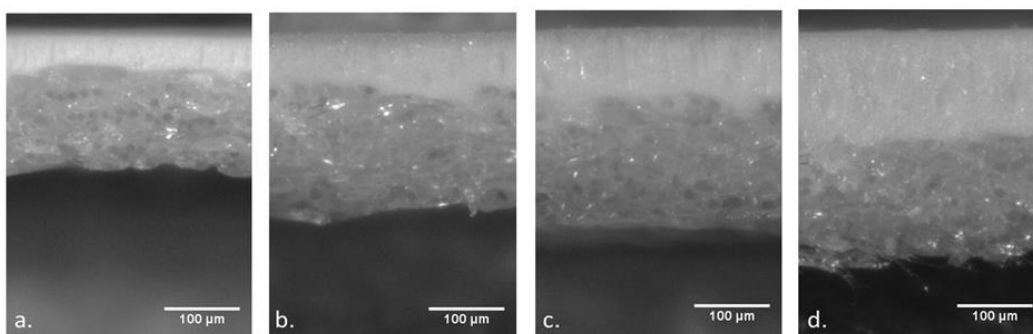
Polisulfonă [wt.(%)]	N-metilpirolidonă [wt.(%)]	Grosime film soluție polimer [μm]
27	73	100
		150
		200
		250

În urma inversiei de faze stratul de polimer se compactează și se obține o reducere a grosimii membranei, așa cum se arată în Tabelul 3.4 și se poate observa în Figura 3.9. Timpul de inversie al fazelor din momentul inițial până la dispersia completă a solventului este direct proporțional cu grosimea membranei [206].

Tabelul 3.4. Grosimea membranelor cu 27 wt.(%) PSf

Grosimea filmului de soluției aplicate [μm]	Grosimea membranelor (cu stratul suport) [μm]	Deviația standard	Gradul de reducere al grosimii [%]
100	236,6	3,41	3,42
150	265,2	4,26	9,96
200	277,8	3,66	19,53
250	282,4	2,92	28,50

\*Grosimea stratului suport este 145 [μm]



*Figura 3.9. Variația grosimii stratului de soluție polimerică a membranelor cu 27 wt.(%) PSf: a. 100 μm; b. 150 μm; c. 200 μm; d. 250 μm*

Creșterea grosimii membranei corespunde creșterii masei de film aplicat, ceea ce înseamnă o perioadă în care viteza de admisie a apei a fost mai mare decât cea de extracție a solventului. Pe de altă parte, reducerea grosimii membranei poate corespunde cu dizolvarea solventului din soluția de polimer cauzată de viteza inversiei de fază, implicat a difuziei solventului în apă. Diferența de grosime a membranei influențează proprietățile și caracteristicile membranelor, aceste aspecte fiind de interes în următoarele capitole.

### **3.4. Prepararea membranelor cu adaos de aditiv în soluția de polimer**

#### **3.4.1. Obținerea soluției cu adaos de aditiv**

Influența aditivului PVP a fost analizată prin utilizarea soluției de polisulfonă cu 27 wt.(%) și a solventului N-metilpirolidonă cu 73 wt.(%). Prin adăugarea celor patru concentrații de PVP (Tabelul 3.5.) se scade în egală măsură din greutatea polisulfonei și a N-metilpirolidonei, întrucât soluția totală să respecte procentul de 100%.

*Tabelul 3.5. Concentrații polivinilpirolidonă adăugate în soluția de polimer*

<b>Aditiv</b>	<b>wt.(%)</b>
	0,5
PVP	1
(polivinilpirolidonă)	1,5
	2

#### **3.4.2. Fabricarea membranelor cu adaos de polivinilpirolidonă**

Membranele cu adaos de polivinilpirolidonă au fost obținute prin aplicarea unui film subțire de soluție de polimer cu grosimea de 150 μm pe un strat suport de poliester și imersat în apă distilată. Stratul a fost umectat anterior cu solvent NMP.

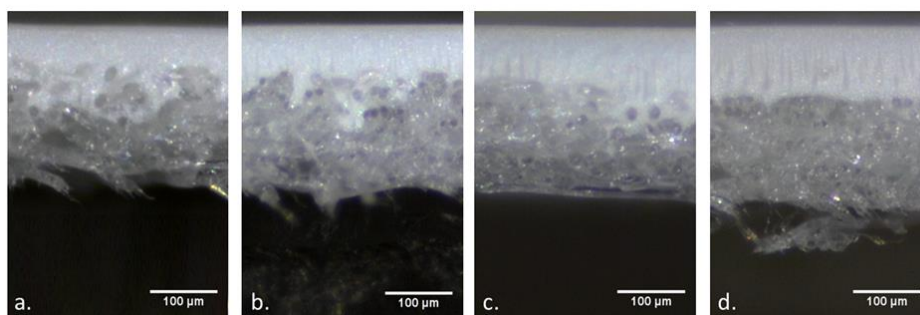
Prin inversia de faze, solventul este înlocuit de apa distilată din baia de coagulare și în urma acestui proces grosimea membranelor obținute este diferită de cea aplicată. Stratul suport are grosimea de 145 μm și în urma aplicării filmului de soluție de polimer, membrana ar avea 295 μm, dar grosimea finală este mai mică față de cea teoretică.

*Tabelul 3.6. Grosimea membranelor cu adaos de aditiv PVP*

<b>Concentrația PVP [wt.(%)]</b>	<b>Grosimea membranelor (cu stratul suport) [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Deviația standard</b>	<b>Gradul de reducere al grosimii [%]</b>
0,5	222,6	6,58	24,54
1	234,8	6,87	20,40
1,5	244,8	5,54	17,01
2	256,8	2,83	12,94

\*Grosimea stratului suport este 145 [ $\mu\text{m}$ ] și grosimea filmului de soluție este 150 [ $\mu\text{m}$ ]

Prin creșterea concentrației de PVP în soluția de polimer, membrana cu concentrație mai mare de aditiv are o grosime mai mare față de membrana cu 0,5 wt.(%) PVP. Variația grosimii membranelor în funcție de adaosul de aditiv PVP este prezentată în Tabelul 3.6 și în Figura 3.11.



*Figura 3.11. Variația grosimii membranelor cu adaos de PVP: a. 0,5 wt.(%); b. 1 wt.(%); c. 1,5 wt.(%); d. 2 wt.(%)*

### **3.5. Concluzii parțiale**

Membranele au fost obținute prin metoda inversiei de faze produsă prin imersarea filmului de soluție de polimer în baia de coagulare (apă distilată).

Parametrii variați în procesul de fabricare al membranelor au fost: concentrația PSf în soluția de polimer de la 23 la 30 wt.(%), grosimea stratului de soluție de polimer aplicat (de la 100 la 250  $\mu\text{m}$ ) și adaosul de concentrații diferite de PVP ( de la 0,5 la 2 wt.(%).

În urma obținerii membranelor a fost măsurată grosimea acestora în stare solidă. Astfel, s-a observat că grosimea membranelor este mai mică decât grosimea teorică prin aplicarea filmului de soluție pe stratul suport.

## CAPITOLUL 4

### REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND ROLUL PRINCIPALILOR FACTORI SPECIFICI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MEMBRANELOR

#### 4.1. Planul experimental

În acest capitol sunt realizarea unor cercetări experimentale privind determinarea proprietăților membranelor cu parametri diferiți precum concentrația de polimer, grosimea stratului de soluție de polimer, adaosul de aditiv și concentrația acestuia. Pentru îndeplinirea obiectivelor s-au efectuat următoarele analize: Fluxul de apă distilată al membranelor; Permeabilitatea membranelor; Fluxul de reținere al coloranților; Fluxul relativ; Capacitate de reținere a coloranților.

#### 4.2. Determinarea fluxului de apă distilată prin membranele studiate

##### 4.2.1. Determinarea fluxului de apă distilată în funcție de concentrația polimerului

În Figura 4.1 se observă că la concentrații mari de polimer fluxul apei distilate este mai mic. În analiza valorilor stabile ale fluxurilor de apă distilată, membrana cu 30 wt.(%) prezintă cel mai mic flux de apă, aproximativ 43 (L/m<sup>2</sup>h). Reducerea concentrației de polisulfonă produce o creștere a fluxului de apă [341]. O scădere de 10 %, de 16,66 % și de 23,33 % a concentrației de polimer (27, 25 și 23 wt.(%) PSf ) produce o creștere a fluxului de aproximativ 118 %, 272 % și 539 %.

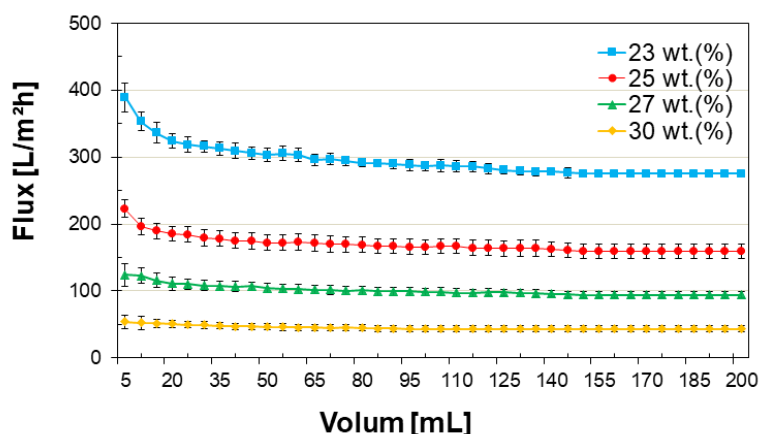


Figura 4.1. Influența concentrației de polisulfonă asupra fluxului apei distilate

##### 4.2.2. Influența grosimii stratului de polimer asupra fluxului de apă distilată

Cele patru tipuri de membrane de grosimi diferite ale stratului de polimer (100, 150, 200 și 250 μm) au fost testate în celula de filtrare perpendiculară și s-a observat că fluxul de

apă distilată este invers proporțional cu grosimea membranei, după cum se poate vedea în Figura 4.3.

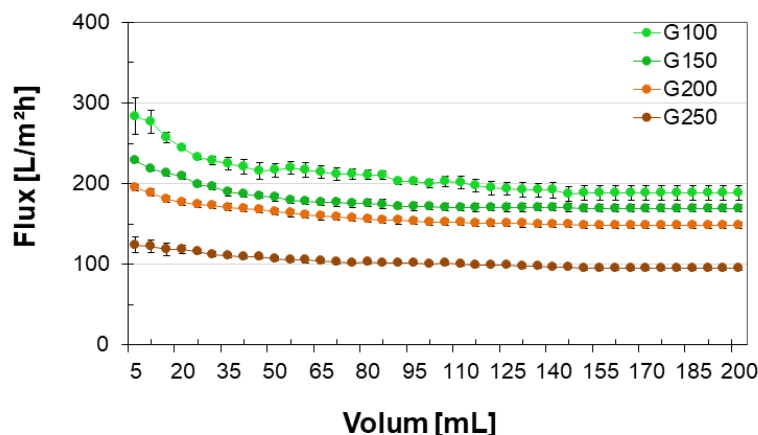


Figura 4.3. Influența grosimii (G) stratului de soluție aplicat asupra fluxului de apă distilată pentru membranele cu 27 wt.(%) PSf

Prin creșterea grosimii stratului de soluție de polimer, membrana opune mai multă rezistență datorită grosimii mai mari, iar trecerea apei distilate devine mai dificilă, astfel fluxul de apă distilată scade.

#### 4.2.3. Variația fluxului de apă distilată al membranelor în funcție de aditivul polivinilpirolidonă

Pentru analiza membranelor studiate din punct de vedere al fluxului de apă distilată, au fost obținute patru tipuri de membrane având la bază soluția de polisulfonă cu concentrație de 27 wt.(%) la care s-a adăugat 0,5; 1; 1,5 și 2 wt.(%) polivinilpirolidonă ca aditiv.

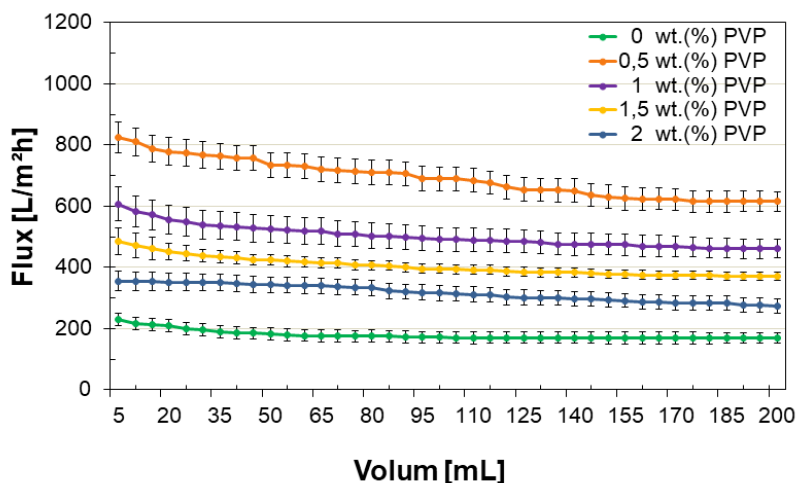


Figura 4.5. Fluxul de apă distilată prin membranele cu adaos de aditiv PVP wt.(%)

Fluxul de apă distilată al membranelor obținute prin metoda precipitării prin imersie prezintă o relație invers-proporțională cu creșterea concentrației de PVP adăugat în soluția de polimer. În Figura 4.5 se observă că fluxul de permeat crește de aproximativ trei ori la adaosul de 0,5 wt.(%) PVP față de membrana neaditivată cu 27 wt.(%) PSf. În momentul în care cantitatea de aditiv crește peste limita de 0,5 wt.(%) (1; 1,5 și 2 wt.(%) PVP) fluxul de apă

distilată scade, întrucât membranele cu adaos de 2 wt.(%) PVP prezintă un flux de doar 2 ori mai mare față de fluxul membranei fără aditiv.

### 4.3. Studii experimentale privind permeabilitatea membranelor realizate

#### 4.3.1. Variația permeabilității membranelor funcție de concentrația de polimer

Concentrația ridicată a polisulfonei în soluția de aplicare, duce la o vâscozitate mai mare, iar dispersia solventului în baia de coagulare se realizează mai lent. Întârzierea demixării produce pori mai mulți și mai mici în structura membranei [346]. Iar membranele obținute din soluții cu concentrație mai mică de polimer prezintă pori mai mari, acest lucru oferind și o permeabilitate mai ridicată [347].

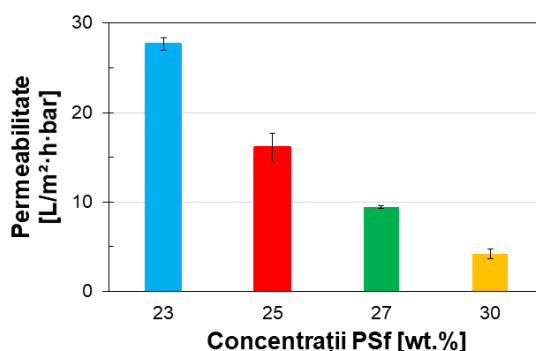


Figura 4.8. Permeabilitatea membranelor în funcție de concentrația de polisulfonă

#### 4.3.2. Influența grosimii stratului de polimer depus asupra permeabilității membranelor

Performanțele membranelor privind permeabilitatea sunt influențate de grosimea stratului de soluție de polimer aplicat, ceea ce produce diferențe în structurile membranelor și anume în morfologia acestora.

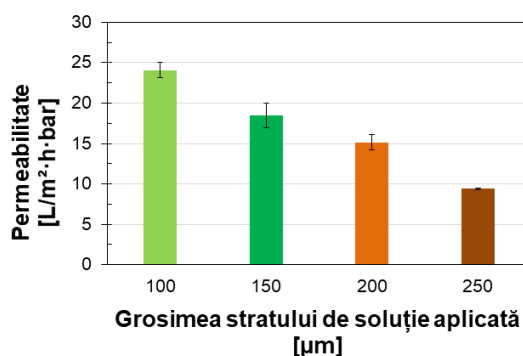


Figura 4.9. Evoluția permeabilității membranelor cu grosimi diferite ale stratului de soluție de polimer

Creșterea suplimentară a grosimii membranei produce un strat superior mai înalt, ceea ce asigură o rezistență la compactare mai mare, dar o permeabilitate mai scăzută. Permeabilitatea membranelor cu grosimi diferite ale stratului de soluție de polimer este prezentată în Figura 4.9.

### 4.3.3. Studiu privind influența naturii aditivului polivinilpirolidonă asupra permeabilității membranelor

Rezultatele studiului de permeabilitate la membranele cu adaos de aditiv păstrează trendul invers proporțional, întrucât la concentrații mari de PVP se observă o scădere a permeabilității. Cu toate acestea, permeabilitatea membranelor cu aditiv este mult mai mare față de permeabilitatea membranei fără aditiv (Figura 4.10) [349].

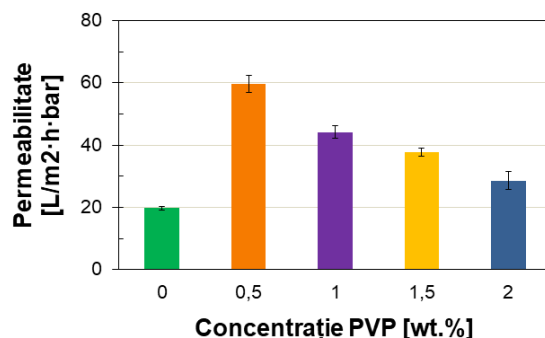


Figura 4.10. Influența concentrației de PVP wt.(%) asupra permeabilității membranelor

Creșterea concentrației de PVP în soluția de polimer peste limita performanței maxime creează o structură mai densă a membranei, ceea ce conduce la scăderea fluxului și a permeabilității.

## 4.5. Variația fluxului relativ

### 4.5.1. Influența concentrației de polimer asupra evoluției fluxului relativ

Membranele cu concentrație de 23 și 25 wt.(%) PSf au un flux relativ mai mic comparativ cu celelalte două tipuri de membrane (Figura 4.14).

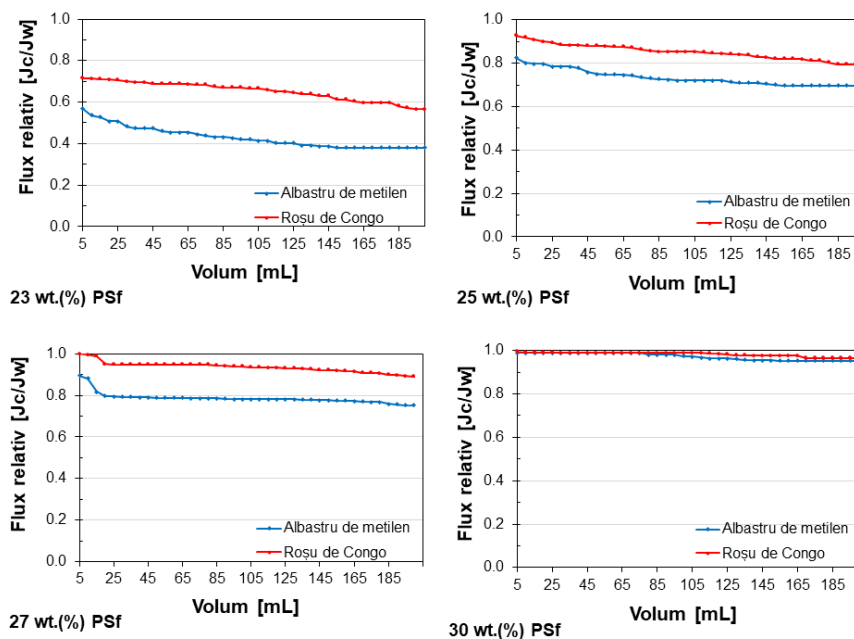


Figura 4.14. Evoluția fluxului relativ funcție de concentrația de PSf din membrane



Membrana de concentrație 30 wt.(%) are cel mai mare și cel mai stabil flux relativ, ceea ce înseamnă că ancrasarea este aproape inexistentă. Pentru membrana cu 27 wt.(%) PSf, reținerea a 200 ml de colorant prezintă, de asemenea, un fenomen scăzut al ancrasării.

Se observă că toate cele patru tipuri de membrane prezintă un flux relativ mai bun pentru reținerea colorantului Roșu de Congo.

#### 4.5.2. Variația fluxului relativ în funcție de grosimea stratului de polimer depus

Fluxurile relative ale membranelor, Figura 4.15, prezintă aproape aceeași tendință și valori, cea mai mică colmatare fiind pentru membrana cu cea mai mare grosime, rezistența la ancrasare fiind cu aproximativ 0,03 % mai mare față de celelalte membrane.

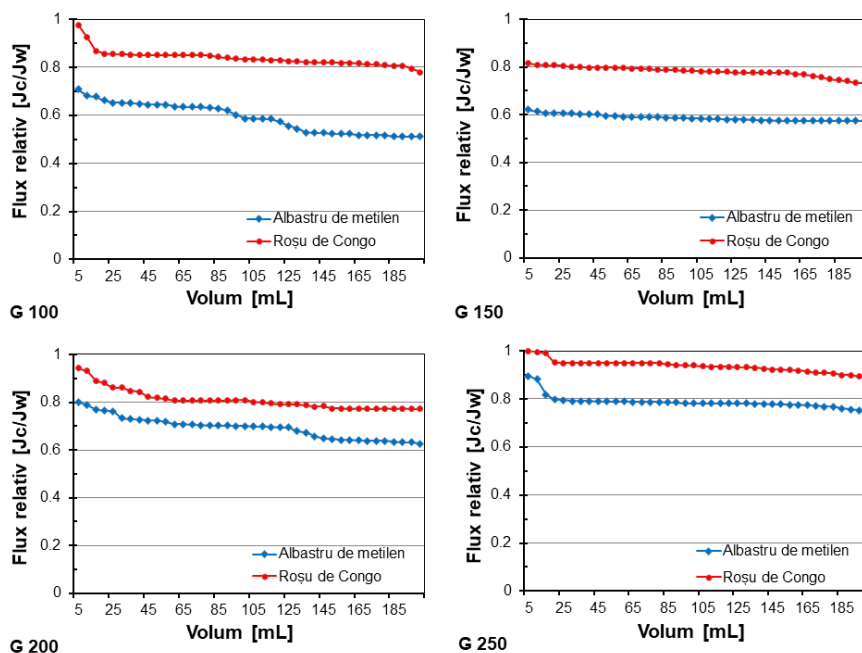


Figura 4.15. Influența grosimii (G) stratului de polimer asupra fluxului relativ înregistrat prin membranele cu 27 wt.(%) PSf

Urmărind raportul dintre fluxul de apă distilată și fluxul de reținere a soluției de colorant pentru membrane PSf de 27% cu grosimi deja stabilite (100, 150, 200 și 250 μm), s-a observat că pentru toate cele patru cazuri fluxul relativ este apropiat de valoarea ideală și ancrasarea este mică.

#### 4.5.3. Determinarea fluxului relativ în funcție de concentrația aditivului polivinilpirolidonă

Analizând Figura 4.16, se constată că membrana cu adaos de 2 wt.(%) PVP prezintă fluxul relativ cel mai apropiat de 1, astfel această membrană are o ancrasare scăzută a membranei în cazul filtrării soluției de albastru de metilen cu concentrația de 10 ppm.

Datorită prezenței polivinilpirolidonei pe suprafață dar și în matricea membranelor, proprietatea hidrofilă a acesteia determină o ancrasare mai mică decât membrana fără aditiv. Cu cât cantitatea de PVP este mai ridicată în componența membranei cu atât ancrasarea este redusă, fapt dovedit și de testele de flux relativ.

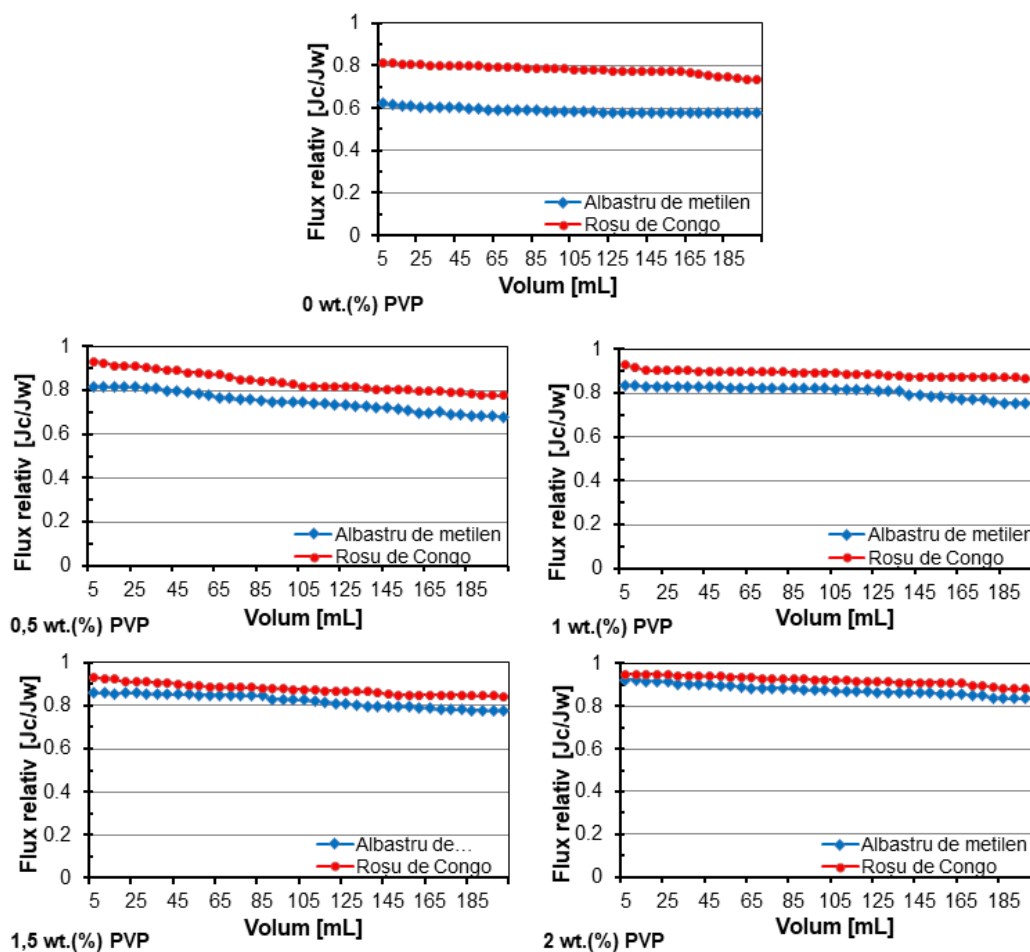


Figura 4.16. Fluxul relativ pentru membrane cu concentrații diferite de PVP wt. (%)

#### 4.6. Gradul de reținere al membranelor studiate

##### 4.6.1. Evaluarea capacității de reținere în funcție de concentrația polimerului

S-a studiat gradul de reținere al membranelor cu concentrații diferite de polimer. În Figura 4.17 se observă că membranele cu concentrații mai mari de polisulfonă prezintă o reținere mai ridicată pentru ambele tipuri de soluții [351].

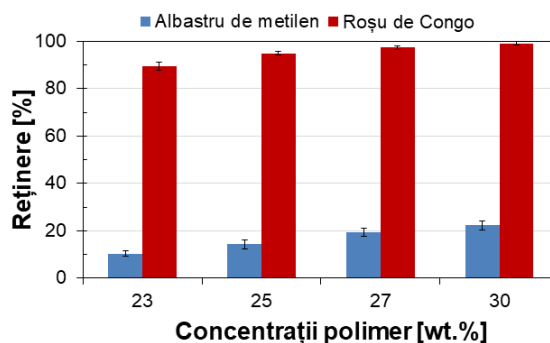


Figura 4.17. Reținerea membranelor polimerice în funcție de concentrația de polisulfonă

Variația concentrației de polimer în compoziția membranei conduce la diferențe ale dimensiunii porilor și a porozității, astfel creșterea concentrației de polimer produce scăderea fluxului apei distilate, în schimb îmbunătățește capacitatea de reținere [355].

#### 4.6.2. Determinarea capacității de selectivitate a membranelor cu grosimi diferite ale stratului de polimer

Analizând capacitatea de reținere a membranelor cu 27 wt.(%) PSf din Figura 4.18, se observă că reținerea crește cu grosimea membranei în timp ce permeabilitatea scade.

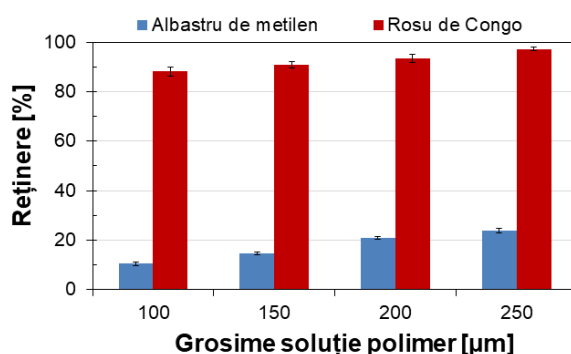


Figura 4.18. Influența grosimii ( $G$ ) stratului de polimer asupra capacității de reținere a Albastrului de metilen pentru membranele cu 27 wt.(%) PSf

În cazul soluției de Albastru de Metilen, reținerea scade cu aproximativ 50% odată cu reducerea grosimii. Pentru membranele cu grosimea de 100  $\mu\text{m}$  retenția este de 10,51%, în timp ce membrana cu grosimea de 250  $\mu\text{m}$  prezintă o valoare de reținere de 24,02%. În schimb, capacitatea de reținere a colorantului Roșu de Congo cu membranele studiate nu diferă foarte mult în funcție de grosimea stratului de soluție de polimer.

#### 4.6.3. Studiu privind capacitatea membranelor cu aditiv polivinilpirolidonă de a reține coloranți

În Figura 4.19 se observă că prin adăugarea de polivinilpirolidonă s-a obținut o îmbunătățire a capacității de selectivitate a membranelor, deoarece reținerea este influențată de dimensiunea porilor membranei.

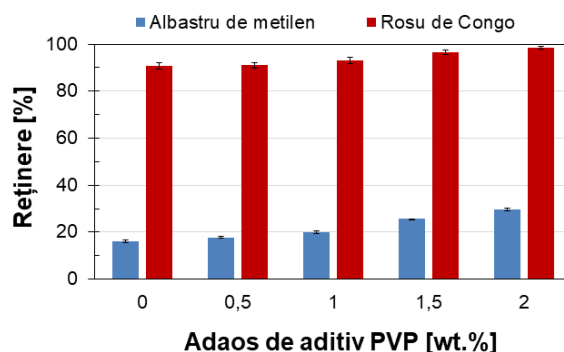


Figura 4.19. Capacitatea de reținere a membranelor cu concentrații diferite de PVP, în wt.(%)

Datorită creșterii concentrației de PVP se încetinește procesul de inversie de fază din baia de coagulare, dintre solvent și apa distilată. Astfel, mai întâi are loc dizolvarea aditivului în apa distilată suprimând formarea porilor de pe suprafața membranelor formând un strat activ mai dens, iar sub stratul superior al membranelor s-a format o structură cu o porozitate crescută. La concentrații mai mari de aditiv, membranele prezintă pori mai mici și mai rari la suprafață, producând o creștere a capacității de reținere.

#### 4.7. Concluzii parțiale

Rezultatele obținute în cadrul cercetării au evidențiat faptul că fluxul de apă distilată scade în cazul creșterii concentrației de polisulfonă de la 23 la 30 wt.(%) cu aproximativ 85 %. În ceea ce privește capacitatea de reținere a membranelor cu 23, 25, 27 și 30 wt.(%) PSf, s-a observat o îmbunătățire a reținerii coloranților prin creșterea concentrației de polimer în compoziția membranei.

Analiza membranelor obținute cu variații ale grosimii stratului de soluție polimerică în ceea ce privește fluxul de apă distilată arată că prin creșterea grosimii, fluxul de apă scade datorită lungimii mai mari a porilor și a stratului superior mai mare. Prin determinarea capacității de reținere a membranelor cu grosimi diferite ale stratului de polimer s-a observat că aceasta crește doar cu 10% odată cu creșterea grosimii.

Adaosul de PVP îmbunătățește performanța de permeabilitate a membranei, dar și cea de retenție a soluțiilor de colorant. Acest aspect este foarte important deoarece, în cazul membranelor fără adaosul de aditiv PVP, cele două proprietăți (permeabilitatea și reținerea) erau invers proporționale.

## CAPITOLUL 5

### CARACTERIZAREA MEMBRANELOR ORGANICE REZULTATE ÎN URMA CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE

#### 5.1. Hidrofilicitatea membranelor

##### 5.1.1. Influența concentrației de polimer asupra caracterului hidrofili al membranelor

Cu toate că membranele sunt obținute din același tip de polimer s-a observat că membranele cu o concentrație mai mare de PSf sunt mai hidrofobe, acest lucru este influențat de rugozitatea suprafeței membranelor. Astfel, membranele cu concentrații mai mari de polimer prezintă o rugozitate mai scăzută și un unghi de contact mai mare. Conform rezultatelor lui Zhang și colab. săi [353], caracterul hidrofili al membranelor este strâns legat de rugozitatea suprafeței membranelor. Astfel membranele hidrofobe prezintă o rugozitate mare, iar membranele hidrofobe au rugozitatea de suprafață mai mică.

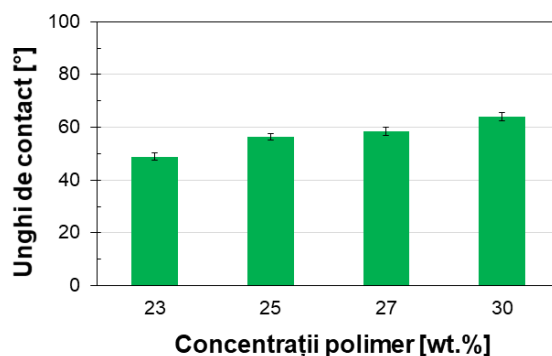


Figura 5.1. Analiza caracterului hidrofili al membranelor cu diferite concentrații de PSf, prin metoda unghiului de contact

O suprafață mai hidrofobă înseamnă că acea membrana prezintă o afinitate scăzută față de apă (în principal față de compușii hidrofili) și creează o interfață slabă în soluții polare.

##### 5.1.2. Variația unghiului de contact în funcție de grosimea stratului de polimer depus

După cum se poate vedea în Figura 5.2, unghiul de contact dintre picătura de apă și suprafața membranei prezintă o creștere aproape nesemnificativă cu creșterea grosimii stratului de soluție polimerică aplicat, ceea ce înseamnă că proprietatea hidrofiliă nu este influențată de grosimea stratului de soluție aplicat.

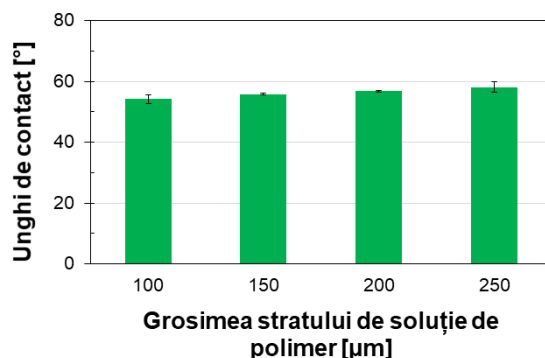


Figura 5.2. Evoluția hidrofilității în funcție de grosimea stratului de soluție de polimer

### 5.1.3. Studiu privind influența aditivului asupra hidrofilității membranelor

În figura 5.3. se observă că membranele cu aditiv au unghiul de contact mai mic deoarece polivinilpirolidona face ca volumul porilor membranei să fie mai mare, ceea ce face ca apa să pătrundă mai ușor în porii membranei. Acest lucru ne arată că membranele cu adaos de PVP sunt mai hidofile față de membrana fără adaos de aditiv, datorită faptului că polivinilpirolidona este un polimer hidofil. Această evoluție a hidrofilității a fost observată și de Saljoughi E. și colab. săi (2009) în cercetarea sa privind adaosul de aditiv PVP cu 3 și 6 wt.(%) în soluția de acetat de celuloză [240].

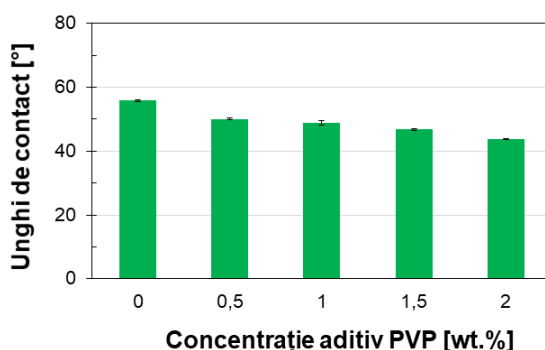


Figura 5.3. Influența adaosului de PVP asupra hidrofilității membranelor

Performanțele ridicate ale membranelor ce pot fi verificate prin coexistența permeabilității și a selectivității ridicate, aceste două proprietăți ale membranelor sunt asigurate de un echilibru remarcabil dintre hidrofilitate și porozitate [26]. Creșterea hidrofilității este un avantaj deoarece îmbunătățește proprietățile membranelor de permeabilitate și rezistență la colmatare [358].

## 5.2. Porozitatea membranelor studiate

### 5.2.1. Influența concentrației de polimer asupra porozității membranelor

Dacă soluția de polimer prezintă un procent mai scăzut de solvent, în momentul inversiei de faze dintre NMP (solvent) și apă (non-solvent) se produc mai puțini pori, ceea ce înseamnă că membrana are o structură cu o porozitate mai mică. Astfel, pentru formarea

structurii poroase, solventul din soluția de polimer are un rol foarte important deoarece acesta ajută la formea porilor.

Prin creșterea concentrației de PSf cu 2 wt.(%) s-a obținut o scădere a porozității cu aproximativ 25 %, iar comparând membranele cu 23 și 30 wt.(%) PSf se observă o scădere de 49% a porozității.

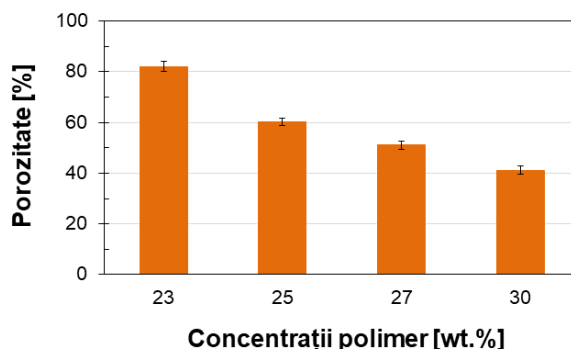


Figura 5.4. Variația porozității funcție de concentrația de PSf în membrane

### 5.2.2. Evoluția porozității în funcție de grosimea stratului de polimer depus

În ceea ce privește porozitatea membranelor, cu cât aceasta este mai mare prezintă rezistență mecanică mai mică datorită fracțiunilor cu goluri (porilor), aceste zone reduc proprietățile mecanice ale membranei. În cazul membranelor de PSf cu 27 wt.(%) cu grosimi diferite s-a observat că variația porozității este nesemnificativă.

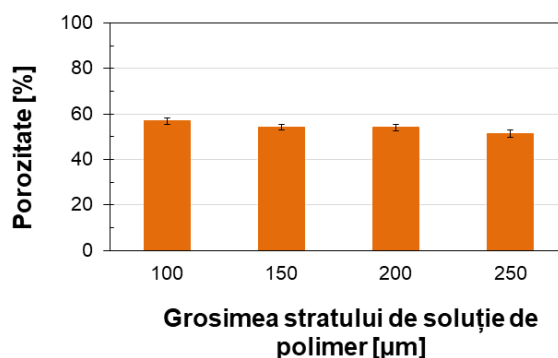


Figura 5.5. Porozitatea membranelor cu grosimi diferite ale stratului de soluție

### 5.2.3. Porozitatea membranelor cu adaos de aditiv

În cazul membranelor studiate, evoluția porozității în funcție de concentrația de PVP este influențată de caracterul solubil al aditivului în baia de coagulare (apă distilată), fenomen ce încetinește tranziția din stare lichidă în stare solidă a filmului subțire. Cu cât concentrația de aditiv este mai mare cu atât porozitatea este mai mare, ceea ce înseamnă că membranele cu PVP ajută la formarea porilor și determină o porozitate mai mare. Creșterea porozității conduce la creșterea fluxului și a permeabilității.

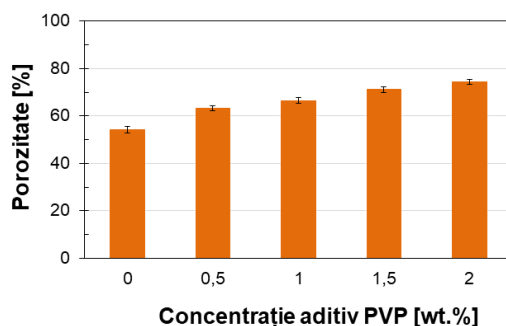


Figura 5.6. Influența adaosului de PVP în membrane asupra evoluției porozității

### 5.3. Analiza suprafeței membranelor prin microscopia de forță atomică (AFM)

#### 5.3.1. Analiza membranelor cu concentrații diferite de polimer prin microscopia de forță atomică (AFM)

În imaginile AFM tridimensionale de suprafață a membranelor, cea mai strălucitoare zonă ilustrează cel mai înalt punct al suprafeței membranei, iar regiunile întunecate reprezintă văile sau porii membranelor [367].

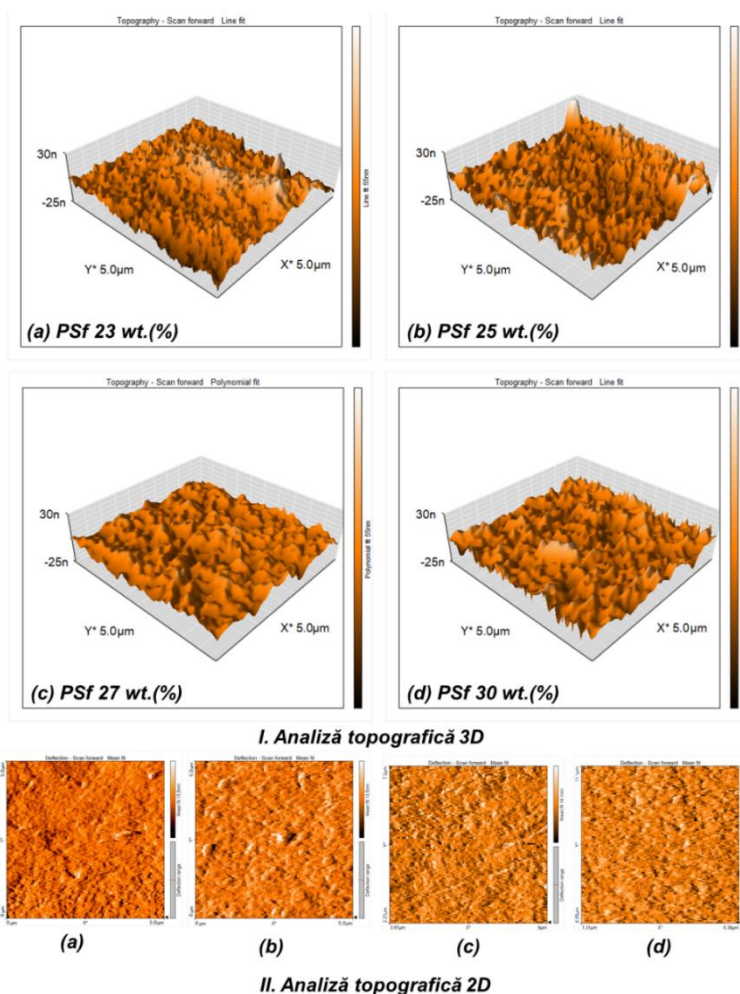


Figura 5.7. Imagini AFM pentru membranele obținute cu patru concentrații diferite de PSf: I. Analiză topografică 3D; II. Analiza topografică 2D



În tabelul 5.1. se poate observa că diferența dintre valorile rugozității este mai mică la concentrații mai mari de PSf, astfel creșterea concentrației de polimer de la 23 la 25 wt.(%) PSf rugozitatea scade de la 5,543 nm la 4,193 nm, iar pentru membranele cu 27 și 30 wt.(%) PSf diferența este mai mică întrucât scade de la 3,306 la 3,096nm.

Tabelul 5.1. Rugozitatea de suprafață a membranelor cu concentrații diferite de PSf

Concentrație PSf [wt.(%)]	Rugozitate de suprafață [nm]	Deviație standard	Rugozitate liniară [nm]	Deviație standard
23	5,54	±0,56	6,38	±0,77
25	4,19	±0,24	4,58	±0,09
27	3,30	±0,48	3,66	±0,15
30	3,09	±0,31	2,26	±0,61

Yi-Fan Zhao și colab. săi (2013) a observat că rugozitatea suprafeței influențează hidrofilitatea membranei, întrucât dacă membrana are o rugozitate mai mare, unghiul de contact dintre suprafața studiată și picătura de apă va fi mai mic [370].

Variația rugozității de suprafață a membranelor în format 3D și 2D este prezentată în figura 5.7.

### 5.3.2. Analiza prin microscopia de forță atomică a membranelor cu grosimi diferite ale stratului de polimer

Raportul de polimer și solvent utilizat în soluția de aplicare a filmului subțiere influențează rugozitatea, deoarece în momentul inversiei de faze prin difuzia solventului în baia de coagulare se formează porozitatea și rugozitatea membranei.

În tabelul 5.2, se observă că rugozitatea membranelor obținute la grosimi diferite ale stratului de soluție scade foarte puțin prin creșterea grosimii de la 100 la 250 μm.

Această scădere a rugozității se poate corela cu creșterea unghiului de contact, acești doi parametri fiind invers proporționali [370].

Diferențele de rugozitate sunt obținute datorită vitezei diferite de dizolvare a solventului, aceasta se datorează grosimii diferite. Având o grosime mai mică de strat de soluție polimerică, solventul s-a dizolvat mai ușor întrucât apă din baia de coagulare a pătruns mai repede în filmul aplicat.

Tabelul 5.2. Rugozitatea de suprafață a membranelor cu variații ale grosimii stratului de soluție de 27 wt.(%) PSf

Grosime strat de soluție polimerică [μm]	Rugozitate de suprafață [nm]	Deviație standard	Rugozitate liniară [nm]	Deviație standard
100	3,96	0,50	3,96	0,09
150	3,85	0,51	3,87	0,21
200	3,41	0,08	3,78	0,15
250	3,30	0,48	3,64	0,15

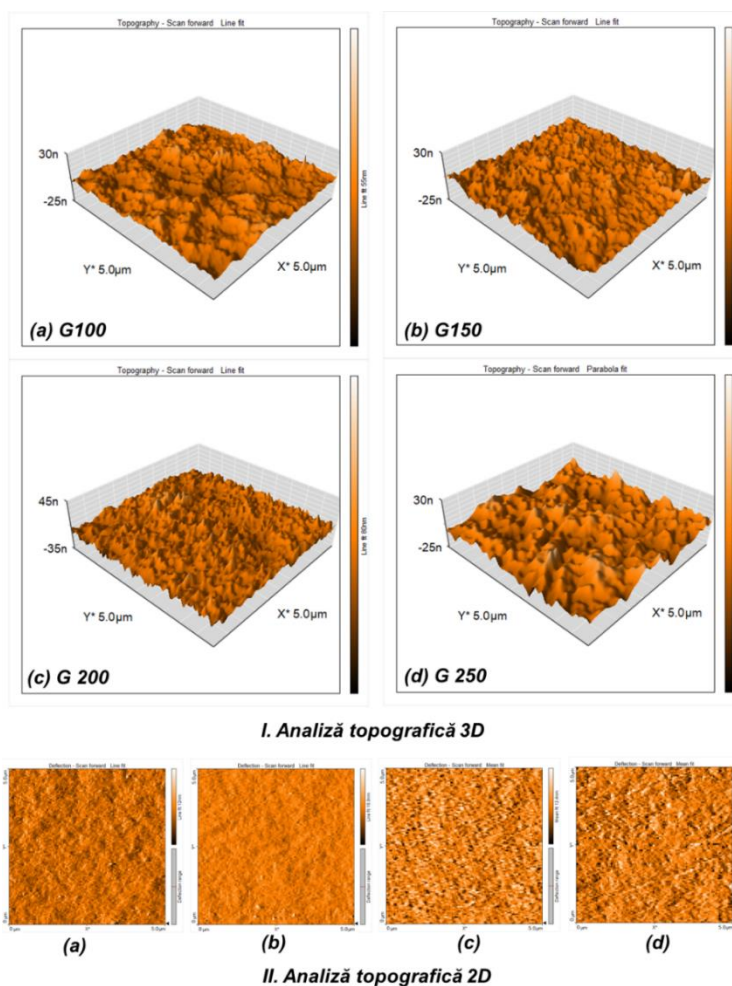


Figura 5.8. Imagini AFM ale membranelor cu grosimi diferite ale stratului de soluție de 27 wt.(%) PSf: I. Analiză topografică 3D; II. Analiza topografică 2D

### 5.3.3. Analiza topografică a membranelor cu diferite concentrații de aditiv polivinilpirolidonă

În studiul privind proprietățile membranelor cu adaos de aditiv s-a observat că prin adaosul de PVP în soluția de 27 wt.(%) PSf au fost îmbunătățite, dar prin creșterea concentrației de aditiv adăugat permeabilitatea și fluxul permeatului prezintă valori mai scăzute. Acest lucru se datorează schimbării morfologiei, porozității și a rugozității. Păstrând același trend, rugozitatea membranelor scade prin creșterea de la 0,5 la 2 wt.(%) PVP.

Valorile înregistrate privind rugozitatea de suprafață a membranelor simple și cu aditiv sunt prezentate în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Influența adaosului de aditiv PVP în soluția de PSf cu 27 wt.(%) asupra rugozității membranelor

Concentrație aditiv PVP [wt.(%)]	Rugozitate de suprafață [nm]	Deviație standard	Rugozitate liniară [nm]	Deviație standard
0	3,85	0,51	3,87	0,21
0,5	6,53	0,48	7,39	0,27
1	5,69	0,70	6,03	0,61
1,5	4,55	0,36	5,40	0,85
2	4,11	0,30	4,46	0,46

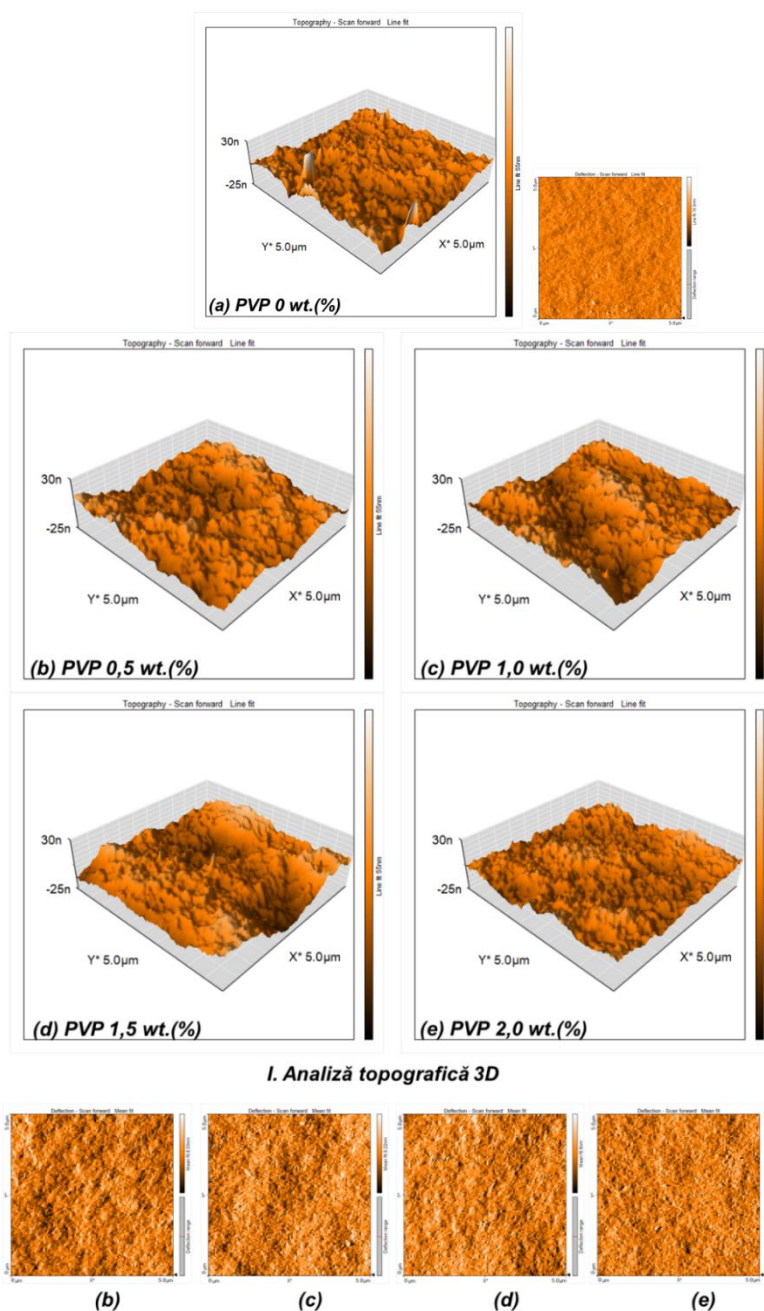


Figura 5.9. Analiza rugozității prin microscopia AFM a membranelor cu adaos de PVP în soluția de 27 wt. (%) PSf: I. Analiză topografică 3D; II. Analiza topografică 2D

Analizând imaginile AFM 2D se observă zonele mai închise la culoare ce reprezintă porii membranei. Prin creșterea concentrației de PVP de la 0,5 la 2 wt. (%) porii sunt mai rari pe suprafața membranei ceea ce se corelează cu imaginile SEM de suprafață. În schimb, s-a observat că porozitatea membranelor crește prin creșterea concentrației de PVP, doar că aceasta este mai mare în stratul inferior al membranei, datorită formării stratului foarte dens la suprafața membranelor.

#### 5.4. Determinarea morfologiei membranelor prin microscopie electronică

##### 5.4.1. Studiu privind evoluția morfologiei membranelor funcție de concentrația polimerului

În ceea ce privește morfologia de suprafață a membranelor cu concentrații diferite de polisulfonă, figura 5.10 pune în evidență că membranele cu concentrații mai mici de polimer au porozitatea mai mare. Membranele cu 23 și 25 wt.(%) PSf au o structură mai deschisă, având pori mai mari, acest lucru confirmând faptul că fluxul de apă și permeabilitatea lor este mai ridicată.

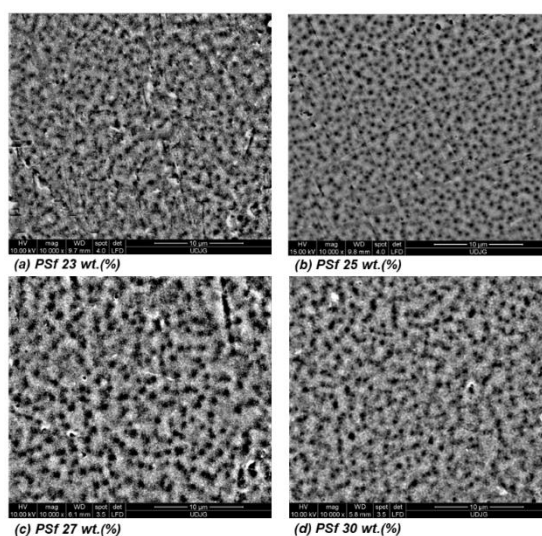


Figura 5.10. Microscopie SEM de suprafață: a. PSf 23 wt.(%) b. PSf 25 wt.(%) ,PSf 27 wt.(%) și PSf 30 wt.(%)

Analizând structura transversală a membranelor se poate observa o structură asimetrică constând într-un strat superior dens și un substrat poros. Substratul pare a avea cavități alungite, precum și structură macro-goluri (de tip burete).

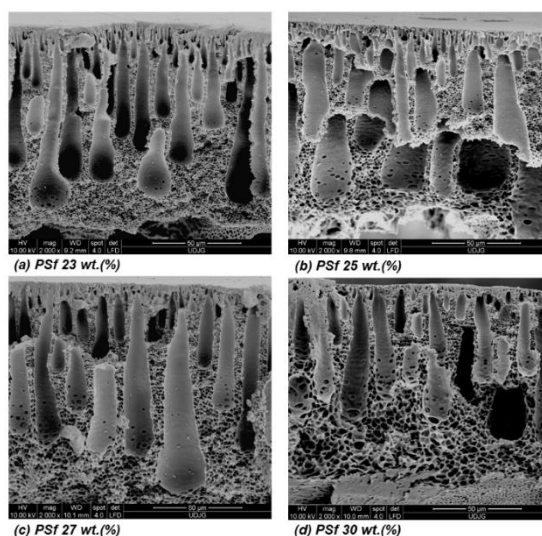


Figura 5.11. Micrografii SEM în secțiune a membranelor cu concentrații diferite de polisulfonă

Membranele prezintă în general structuri asimetrice, iar formarea lor este strâns legată de afinitatea dintre NMP și apă, conducând la o demixare instantanee.

Astfel de structuri morfologice au fost obținute și de Holda și colab. săi (2013) în studiul membranelor cu PSf dizolvată în solvenții N-metilpirolidonă (NMP) și tetrahidrofuran (THF). Aceștia au observat că grosimea stratului de suprafață crește și numărul de macropori scade la concentrații mai mari de polimer [373].

#### 5.4.2. Influența grosimii stratului de polimer asupra morfologiei membranelor

Structura asimetrică poroasă a membranelor se poate obține în principal prin metoda inversiei de faze, prin transferul solventului din soluția de turnare cu nonsolventul din baia de coagulare, în cazul nostru NMP și apă, numită și demixare (separare).

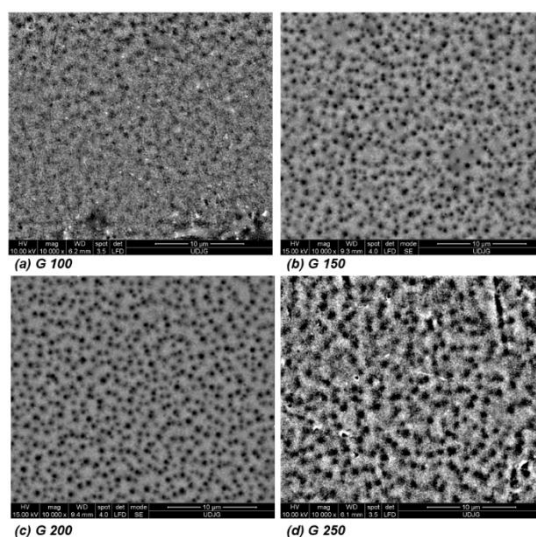


Figura 5.12. Micrografii SEM privind studiul influenței grosimii (G) stratului de polimer asupra morfologiei de suprafață a membranelor

Grosimea stratului soluției de polimer aplicată este direct proporțională cu grosimea stratului superior al membranei și invers proporțională cu formarea de pori cu formă alungită [375,218].

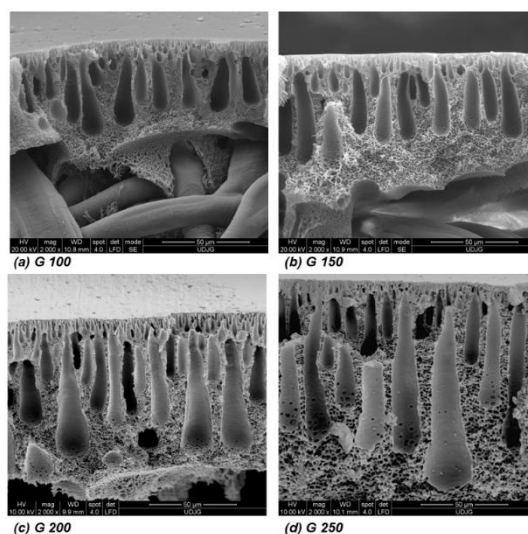


Figura 5.13. Studiul microscopie SEM privind influența grosimii (G) stratului de polimer asupra morfologiei a membranelor - Vedere în secțiune

Membranele formate, așa cum se observă în figura 5.13, au o structură asimetrică constând dintr-un strat superior dens și un substrat poros. Substratul prezintă cavități în formă alungită (de tip degete).

Se observă că membranele mai subțiri prezintă o formațiune macro-poroasă care are tendința de a forma mai mulți pori alungați sub formă de lacrimă (baza prezintă un diametru mai mare și mai scurte), iar membranele groase prezintă o structură asemănătoare unui deget. Potrivit lui Holda și colab. (2013), structurile de tip macro-gol în formă de lacrimă apar la concentrații mai mari de polimer [373].

#### 5.4.3. Determinarea morfologiei membranelor cu aditiv

În figura 5.14 sunt reprezentate comparativ imaginile SEM de suprafață ale membranelor cu cele patru concentrații de polivinilpirolidonă (0,5; 1; 1,5 și 2 wt.%) PVP și membrana fără adaos de aditiv, astfel se poate observa influența prezenței aditivului asupra morfologiei de suprafață a membranelor obținute.

În cazul membranei cu adaos de 0,5 PVP s-a obținut o porozitate de suprafață mult mai densă comparativ cu membrana simplă de PSf cu 27 wt.%, întrucât aditivul are un rol pozitiv în formarea porilor. Acest fenomen a fost studiat și de Jung și colab. săi (2004) în cazul membranelor din poliacrilonitril (PAN) / dimetilsulfoxid (DMSO) cu adaos de PVP [376].

În schimb, prin creșterea concentrației de aditiv, s-a observat că suprafața membranelor prezintă mai puțini pori ușor vizibili și un strat mult mai dens, fapt ce explică scăderea fluxului de apă distilată, dar capacitatea de reținere este mai mare.

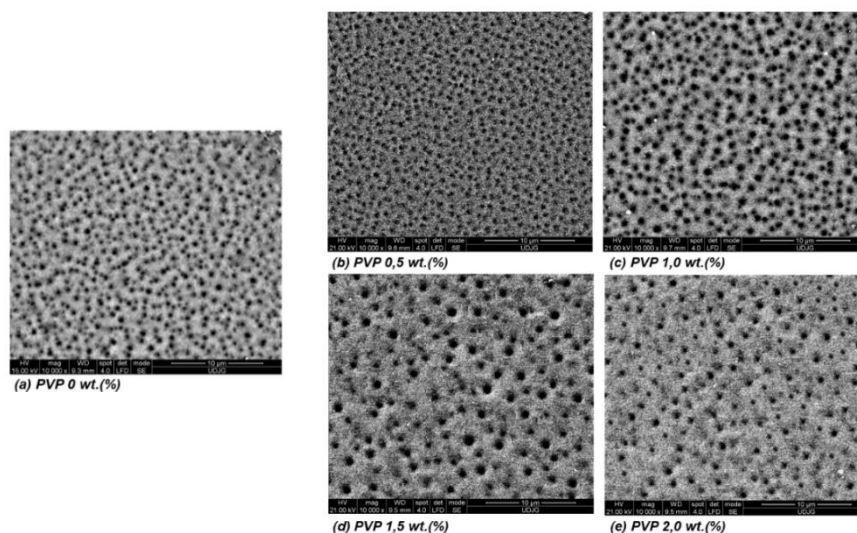


Figura 5.14. Microscopia SEM a suprafețelor membranelor cu adaos de aditiv PVP

Analizând morfologia în secțiune, se poate observa cum porii din stratul inferior sunt mult mai alungați și s-au format pori intermediari în cazul membranelor cu adaos de PVP față de cele fără aditiv.

Morfologia structurii transversale a membranelor de PSf cu concentrație 27 wt. (%) și adaos de PVP cu concentrații cuprinse între 0 și 2 wt. (%) este reprezentată în figura 5.15.

Influența adaosului de aditiv PVP asupra structurii membranare a fost analizată și de Saljoughi și colab. (2009) obținând structuri cu macro-goluri mai alungite și mai poroase [239].

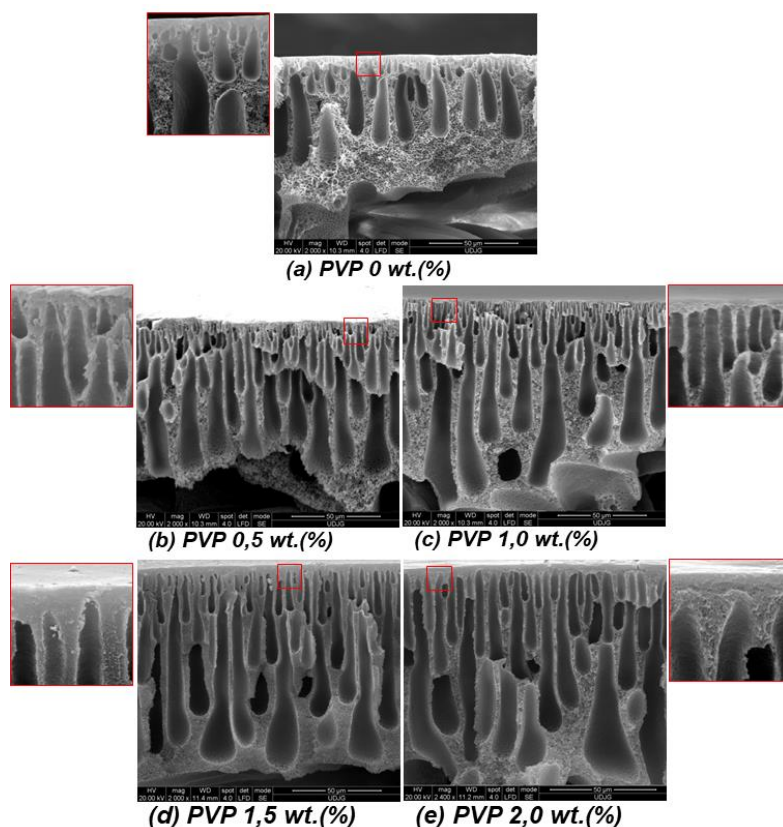


Figura 5.15. Micrografii SEM în secțiune a membranelor cu adaos de aditiv PVP

Creșterea porozității din structura membranelor se poate explica prin creșterea afinității față de apă [380], ca urmare a adăugării aditivului PVP.

### 5.5. Analiza compozițională a membranelor cu adaos de aditiv PVP prin spectroscopia cu radiații X cu dispersie energetică

Din analiza SEM-EDX a membranelor cu adaos de aditiv PVP au fost identificate următoarele elemente principale: carbon, oxigen, sulf și azot. Sulful este element specific matricei polimerului polisulfonă, iar prezența azotului demonstrează adaosul de PVP în soluția polimerică.

În tabelul 5.4 se observă procentul masic al elementelor, un aspect important este creșterea concentrației de azot din compoziția membranelor odată cu creșterea adaosului de PVP din soluția de polimer.

Tabelul 5.4. Analiza EDX a elementelor din membranele cu PVP, [wt. (%)]

Concentrație aditiv PVP wt. (%)	Elemente [wt. (%)]			
	Carbon (C)	Oxigen (O)	Sulf (S)	Azot (N)
0	76,56	14,21	9,23	<b>0</b>
0,5	73,49	12,00	8,85	<b>5,66</b>
1	71,66	13,34	8,31	<b>6,69</b>
1,5	70,42	13,63	8,16	<b>7,79</b>
2	68,44	14,68	7,91	<b>8,97</b>

## 5.6. Spectrometria Raman asupra membranelor cu 27 wt.(%) PSf și adaos de PVP

Conform literaturii de specialitate, banda Raman cu amplitudinea maximă a vibrațiilor cu numărul de undă  $798\text{ cm}^{-1}$  este atribuită unei vibrații de întindere a legăturii C-H [383,385], caracteristică polisulfonei.

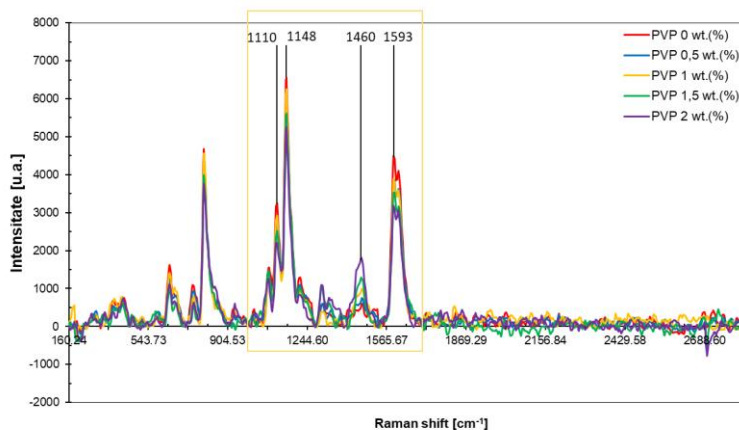


Figura 5.18. Spectrul Raman pentru membranele cu concentrații diferite de PVP

Spectrul Raman de frecvențe ale vibrației legăturii aromatice de tipul N=N este proeminent în spectrul având banda vibrațiilor cu numerele de undă cuprinse în intervalul  $1380\text{--}1463\text{ cm}^{-1}$  [387]. Această legătură este prezentă în banda Raman pentru care există un peak corespunzător vibrației având numărul de undă  $1460\text{ cm}^{-1}$  pentru toate membranele modificate. Totuși se poate observa prezența acestui peak și în cazul membranei fără adaos de aditiv.

## 5.7. Concluzii parțiale

Hidrofilitatea membranelor a fost determinată prin metoda unghiului de contact. Astfel, s-a observat că prin creșterea concentrației de la 23 la 30 wt.(%) PSf, membranele sunt mai hidrofobe datorită porilor de pe suprafață, mai exact rugozitatea membranei.

Compararea suprafețelor din analiza AFM asupra membranelor cu concentrație de 23, 25, 27 și 30 wt.(%) PSf arată că membrane cu concentrația cea mai mare de polimer are rugozitatea mai mică.

Prin microscopia de baleiaj s-a observat că solventul are un rol important în definirea structurii membranelor. Întrucât concentrația mai mare a N-metilpirolidonei (membrana cu 23 wt.(%) PSf) a dus la formarea unei structuri poroase și la obținerea unor pori de dimensiuni mai mari comparativ cu membranele cu concentrație mai mică de solvent.

Imaginile SEM ale membranelor de suprafață și în secțiune transversală a permis studiul influenței gradientului de grosime asupra proprietăților membranelor. Imaginile de suprafață ale membranelor obținute prin microscopia electronică de baleiaj arată că la grosimi mai mari porii sunt mai rari, iar la grosimi mai mici, membrana prezintă pori mai deși.

Adăugarea aditivului de tip PVP în soluția cu 27 wt.(%) PSf îmbunătățește proprietățile de permeație. O comparație între membranele fără aditiv și cele cu PVP arată că prezența aditivului formează o suprafață mai hidrofilă, adică un unghi de contact mai mic.

Rugozitatea suprafeței membranelor cu aditiv crește prin adăugarea de 0,5 wt.(%) PVP, în schimb rugozitatea scade prin creșterea concentrației de PVP.

Membranele cu PVP prezintă formațiuni mai alungite și un strat superior de tip burete foarte dens. În cazul de față datorită formării stratului superior foarte dens cu o porozitate foarte mică.



## CAPITOLUL 6

### CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII NOI DE CERCETARE

#### 6.1. Concluzii generale

În lucrarea de față s-a urmărit obținerea membranelor organice utilizate în tratarea apelor uzate, determinarea proprietăților de permeație și caracterizarea din punct de vedere al structurii acestora. Scopul acestei cercetări în domeniu a fost de a evalua influența parametrilor de obținere asupra performanțelor de permeație, asupra structurii, morfologiei, topografiei, hidrofilicității și a compoziției chimice.

Pentru fabricarea membranelor au fost utilizate soluții diferite, obținute prin dizolvarea polisulfonei (PSf) în solvenul (N-metilpirolidonă) și s-a aplicat metoda inversiei de faze prin imersia filmelor de soluție polimerică în baia de coagulare. Diferiți parametri din procesul de obținere a membranelor au fost variați pentru a le îmbunătăți proprietățile. Parametrii de interes în acest studiu au fost variația concentrației polisulfonei de la 23 la 30 wt.(%), grosimea stratului de soluție cu 27 wt.(%) PSf de la 100 la 250 μm și adaosul de PVP în concentrații de la 0,5 la 2 wt.(%) în soluția de 27 wt.(%) PSf aplicată cu grosimea 150 μm.

În urma fabricării membranelor, acestea au fost analizate din punct de vedere al proprietăților de permeație și caracterizate:

1. Prin analiza fluxului de apă distilată și a permeabilității membranelor determinate s-a observat că membranele cu concentrații diferite de PSf, cele mai ridicate valori ale fluxului de apă și ale permeabilității au fost obținute la membrana cu 23 wt.(%) PSf.

2. În schimb, dacă se variază grosimea stratului de soluție de 27 wt.(%) PSf, aceste proprietăți sunt îmbunătățite în cazul membranelor cu grosimea stratului de soluție mai mică.

3. Prin adăugarea aditivului PVP s-a observat că proprietățile de permeație sunt îmbunătățite, astfel permeabilitatea cea mai ridicată a fost obținută de membrana cu 27 wt.(%) PSf și 0,5 wt.(%) PVP. Prin creșterea concentrației de PVP adăugat în soluția polimerică s-a observat o scădere a permeabilității și a fluxului de apă distilată, dar performanța lor nu este mai mică decât a membranelor fără aditiv.

4. Gradul de compactare a membranelor arată comportamentul acestora la presiunea aplicată în timpul testelor de permeație. Astfel s-a observat că membranele cu concentrații diferite de PSf și cu grosimi diferite ale stratului de soluție aplicat prezintă o variație mai mare a compactării membranelor. Membranele prezintă o stabilitate în timp mai mare, adică un grad de compactare mai mic dacă au o concentrație mai mare de polimer (în cazul de față membrana cu 30 wt.(%) PSf) sau dacă sunt obținute în urma aplicării unui strat de soluție mai gros (250 μm). Analizând gradul de compactare a membranelor cu adaos de polivinilpirolidonă PVP s-a observat că acesta nu variază foarte mult prin creșterea concentrației de aditiv.

5. Studiul privind comportamentul membranelor în cazul filtrării celor două soluții de colorant cu 10 ppm de Albastru de metilen, respectiv Roșu de Congo, s-a observat că fluxul soluțiilor prin membrană este mai mic decât fluxul de apă distilată.

6. Datorită masei molare diferite dintre cele două soluții s-a observat că fluxul soluției cu Roșu de Congo este mai mare față de fluxul soluției cu Albastru de metilen pentru toate membranele studiate.

7. În ceea ce privește capacitatea de reținere a membranelor asupra soluțiilor cu Albastru de metilen și Roșu de Congo s-a observat că membranele studiate ating pragul de reducere a greutateii moleculare (MWCO) în cazul filtrării soluției cu Roșu de Congo, datorită masei moleculare mai mari.

8. Reținerea coloranților este îmbunătățită prin creșterea concentrației de polimer, prin creșterea grosimii stratului de soluție și prin adaosul de aditiv polivinilpirolidonă. În schimb, în cazul membranelor cu PVP prin adaosul de aditiv, atât permeabilitatea cât și reținerea coloranților sunt îmbunătățite.

9. S-a observat că la concentrații mici de PSf, membranele sunt mai hidrofile, în schimb prin variația grosimii stratului de soluție de polimer această proprietate nu a fost influențată.

10. Un impact semnificativ asupra hidrofilicității membranelor l-a avut adăugarea de aditiv PVP, acesta fiind un polimer hidrofil și solubil în apă. Prin creșterea concentrației de PVP în soluția de 27 wt.(%) PSf s-a observat că unghiul de contact este mai mic, astfel membrana este mai hidrofilă.

11. Membranele obținute au înregistrat rugozități mai mari la concentrații mici de PSf, dar și în cazul membranelor cu adaos de PVP.

12. Analizând membranele cu concentrații diferite de PSf, rugozitatea acestora este mai mare la concentrații mici deoarece stratul activ nu este foarte bine dezvoltat și suprafața membranelor prezintă porozitate mai mare.

13. Structura din punct de vedere a morfologiei membranelor a fost analizată prin imagini SEM, astfel s-a observat formarea structurii asimetrice pentru toate tipurile de membrane obținute.

14. Prin creșterea concentrației, stratul activ prezintă pori mai mici și de aceeași dimensiune fără pori interconectați. În cazul membranelor cu variații de grosime se observă că stratul activ se formează inclusiv la grosimea de 100 μm de soluție aplicată.

15. Din punct de vedere chimic, membranele cu adaos de aditiv au fost studiate prin analizele EDX și Raman. Astfel s-a observat prezența azotului în membranele obținute și distribuția uniformă în structura membranei. Prin determinarea spectrului Raman s-a observat gruparea N=N în urma adăugării de PVP în soluția polimerică.

## 6.2. Contribuții originale

Tema de cercetare abordată de autoarea tezei de doctorat se înscrie într-o direcție nouă de cercetare în România și anume, obținerea și caracterizarea membranelor organice având ca scop dezvoltarea tehnologiilor membranare aplicate în procesele de tratarea apelor uzate.

Contribuțiile autoarei se pot cuantifica în:

1. Realizarea unui studiu bibliografic axat în special pe datele din literatura de specialitate privind obținerea și caracterizarea membranelor polimerice cu concentrații mari de polimer polisulfona PSf, solventul N-metilpirolidonă (NMP) și aditivul polivinilpirolidonă (PVP).

2. Obținerea de membrane polimerice utilizate în procesele de tratarea apelor uzate, prin metoda inversiei de faze la imersia în baia de coagulare, care este un procedeu nou în România. Această tehnologie este dezvoltată mai mult în regiunea sudică a lumii, bazându-se în special pe procesele de osmoză inversă. În schimb tehnologiile bazate pe procesele de nanofiltrare sunt folosite foarte puțin, fiind în continuu progres.

3. În lucrarea de față au fost obținute membrane polimerice cu concentrații mai mari de polimer decât cele realizate până în prezent în alte cercetări, și s-a demonstrat că membranele cu o concentrație mai mare de 25 wt.(%) PSf prezintă proprietăți bune de permeație (flux de apă, permeabilitate, capacitate de reținere). În cadrul cercetărilor au fost realizate analize privind proprietățile de permeabilitate și reținere corelate cu hidrofilicitatea, topografia și structura care se referă la morfologia membranelor.

4. Pentru a se reduce costurile de producție, au fost studiate membranele rezultate pentru grosimi diferite ale stratului de soluție polimerică. Acest aspect, în literatura de specialitate, nu a fost studiat și corelat din punct de vedere al impactului grosimii stratului de soluție asupra proprietăților de permeație și a caracteristicilor fizice ale membranelor. În urma acestui studiu s-a demonstrat că membranele cu 27 wt.(%) PSf prezintă aspecte morfologice asemănătoare pentru grosimi de strat cuprinse între 100 și 250  $\mu\text{m}$ . Potrivit unor date din literatura de specialitate este nevoie de o grosime mai mare a filmului de soluție polimerică aplicată pentru a se dezvolta stratul superior din structura membranei. Din cercetarile efectuate în cadrul tezei s-a constatat că membranele obținute din polisulfonă prezintă structură asimetrică (din punct de vedere morfologic) încă de la grosimea de 100  $\mu\text{m}$  pentru stratul de soluție polimerică aplicată.

5. Îmbunătățirea performanțelor de permeație au fost realizate prin adăugarea aditivului polivinilpirolidonă. Noutatea acestui studiu se datorează utilizării unei concentrații mici de aditiv polivinilpirolidonă PVP între 0,5 și 2 wt.(%), pentru care au fost obținute proprietăți îmbunătățite ( permeabilitate, flux de apă, capacitate de reținere, hidrofilicitate, rugozitate de suprafață) comparativ cu ceea ce cuprinde literatura de specialitate. Astfel, cercetările experimentale au scos în evidență că nu este nevoie de o cantitate mare de aditiv PVP în soluția PSf/NMP pentru a obține membranele cu proprietăți superioare celor fără aditiv.

6. Capacitatea de reținere a membranelor a fost determinată prin utilizarea a două soluții diferite de coloranți (Albastru de metilen și Roșu de Congo) cu concentrație de 10 ppm. În cadrul cercetării de față s-a demonstrat că prin adăugarea de aditiv polivinilpirolidonă PVP, atât permeabilitatea cât și capacitatea de reținere a membranelor sunt îmbunătățite. În schimb, studiul proprietăților membranelor fără adaos de aditiv a arătat un trend invers proporțional între permeabilitate și reținere.

7. Corelarea rezultatelor cercetărilor privind hidrofilicitatea, rugozitatea și morfologia de suprafață a membranelor cu adaos de aditiv polivinilpirolidonă PVP subliniază faptul că suprafața membranelor este mai netedă, justificând scăderea fluxului de apă prin creșterea concentrației de PVP cu toate că membrana este mai hidrofilă. Aceste proprietăți sunt influențate de obținerea rugozității mai mici și structurii poroase dense de pe suprafața membranelor.

8. Cercetările privind obținerea și caracterizarea membranelor polimerice cu concentrații mari de polimer polisulfonă PSf, solvent N-metilpirolidonă (NMP) și aditiv polivinilpirolidonă (PVP) s-au axat pe determinarea și corelarea proprietăților de permeație cu proprietățile fizice, chimice, structurale ale membranelor polimerice pentru tratarea apelor uzate, prin utilizarea unor metode de investigare moderne cum sunt cele bazate pe analize: SEM, AFM, UV-VIS, EDAX, RAMAN.

### 6.3. Direcții noi de cercetare

Studiul prezentat în această teză va fi dezvoltată în continuare prin următoarele studii:

- Aplicarea membranelor obținute în cadrul acestui studiu pentru tratarea apelor industriale;
- Extinderea cercetării prin utilizarea unor concentrații mai mari de PVP pentru a determina care este concentrația maximă încât să aibă un impact pozitiv asupra proprietăților membranelor;
- Îmbunătățirea proprietăților membranelor prin înglobarea de nanoparticule în soluția de polimer;
- Determinarea impactului produs de adăugarea aditivului PVP în alt tip de soluție polimerică asupra proprietăților membranare;
- Evaluarea impactului altor tipuri de aditiv în soluția de polimer PSf/ NMP asupra proprietăților de permeație și asupra caracteristicilor fizico-chimice ai membranelor.

## REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE

### Publicații științifice în domeniul temei de cercetare

#### Publicații în Jurnale indexate WoS

1. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Andreea Liliana LAZĂR, Maria VLAD, Ștefan BALTĂ, Marius BODOR, **INFLUENCE OF POLYMER CONCENTRATION ON MEMBRANE PERFORMANCE IN WASTEWATER TREATMENT**, Materiale Plastice 55 Issue: 1 (2018) 95-98, ISSN: 0025-5289, Factor de impact - 1,248

2. Ștefan Cătălin PINTILIE, Laurenția Geanina TIRON, Andreea Liliana LAZĂR, Maria VLAD, Iulian Gabriel BÎRSAN, Ștefan BALTĂ, **THE INFLUENCE OF ZnO/TiO<sub>2</sub> NANOHYBRID BLENDING ON THE ULTRAFILTRATION POLYSULFONE MEMBRANES**, Materiale Plastice 55 Issue: 1 (2018) 54-62, ISSN: 0025-5289, Factor de impact - 1,248

#### Publicații în Volume ISI Proceedings

1. Laurenția Geanina TIRON, Marius BODOR, Maria VLAD, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTĂ, **THE INFLUENCE OF MANUFACTURING FACTORS ON THE POLYSULFONE MEMBRANE PROPERTIES**, Energy And Clean Technologies Conference Proceedings, SGEM 2016, International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, VOL II (2016) 157-164, doi: 10.5593/sgem2016B42, ISSN:1314-2704, ISBN 978-619-7105-64-3

2. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Maria VLAD, Iulian - Gabriel BÎRSAN, Ștefan BALTĂ, **CHARACTERIZATION OF POLYSULFONE MEMBRANES PREPARED WITH THERMALLY INDUCED PHASE SEPARATION TECHNIQUE**, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 209 (2017) Art. No.012013, doi:10.1088/1757-899X/209/1/012013

3. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Maria VLAD, Ștefan BALTĂ, Andreea Liliana LAZĂR, **THE INFLUENCE OF THE POLYSULFONE CONCENTRATION ON MEMBRANE RETENTION PROPERTIES**, Nano, Bio, Green and Space - Technologies for a Sustainable Future, SGEM 2017, International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, Vol. 17 Issue 61 (2017) 391-398, DOI:10.5593/sgem2017/61, ISSN 1314-2704, ISBN 978-619-7408-12-6

4. Laurenția Geanina TIRON, Maria VLAD, Ștefan BALTĂ, **RESEARCH ON HYDROPHILIC NATURE OF POLYVINYLPIRROLIDONE ON POLYSULFONE MEMBRANE FILTRATION**, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 374 (2018) 012059 doi:10.1088/1757-899X/374/1/012059

5. Laurenția Geanina TIRON, Eliza DANĂILĂ, Gina Genoveva ISTRATE, Ștefan BALTĂ, Maria VLAD, **RETENTION CAPACITY OF POLYSULFONE MEMBRANE IN**

**WASTEWATER TREATMENT**, Nano, Bio, Green and Space - Technologies for a Sustainable Future, SGEM 2018, International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, Vol. 18 Issue 6.1 (2018) 433-440, doi.org/10.5593/sgem2018/6.1, ISSN 1314-2704, ISBN 978-619-7408-50-8

**Publicații în jurnale indexate baze de date internaționale (BDI)**

1. Laurenția Geanina TIRON, Maria VLAD, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTĂ, **RESEARCH ON OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MEMBRANES FOR WASTEWATER TREATMENT**, The Annals Of "Dunarea De Jos" University Of Galati Fascicle Ix. Metallurgy And Materials Science, 2 (2016) 9-13, ISSN 1453 – 083X;

**Lucrări prezentate la Conferințe și Workshop-uri**

**Participare Workshop:**

1. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Maria VLAD, Ștefan BALTĂ, **THE INFLUENCE OF POLYVINILPYRROLIDONE ON THE PERMEATION PROPERTIES OF POLYSULFONE MEMBRANES** "Ecotehnologii în ingineria materialelor /Tehnologii fără reziduuri" (prezentare orală), Mai 2017

2. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Maria VLAD, Ștefan BALTĂ, **INFLUENCE OF POLYMER CASTING THICKNESS ON THE MEMBRANE PROPERTIES**, "Best Available Technologies for Environmental Protection and Safety at Work in Materials Engineering" (poster), Noiembrie 2017

**Participare la Conferințe Naționale:**

1. Laurenția Geanina TIRON, Maria VLAD, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTĂ, **RESEARCH ON OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MEMBRANES FOR WASTEWATER TREATMENT**, *Scientific Conference of the Doctoral Schools SCDS – UDJG 2016, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați* (prezentare orală), Iunie 2016

2. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTĂ, Maria VLAD, **INFLUENCE OF POLYMER CASTING THICKNESS ON THE MEMBRANE PROPERTIES**, *Scientific Conference of the Doctoral Schools CDS – UDJG 2017, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați* (prezentare orală), Iunie 2017

3. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan BALTĂ, Maria VLAD, **THE INFLUENCE OF POLYVINYLPIRROLIDONE ADDITIVE ON PSF MEMBRANES PROPERTIES**, *Scientific Conference of Doctoral Schools CDS – UDJG 2018, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați* (prezentare orală), Iunie 2018

**Participare la Conferințe Internaționale:**

1. Laurenția Geanina TIRON, Maria VLAD, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTĂ, **INFLUNCE OF FACTORS FROM THE MANUFACTURING PROCESS ON THE PROPERTIES OF POLYMERIC MEMBRANES USED IN WASTEWATER TREATMENT**, 3rd

*International Conference New Trends In Environmental And Materials Engineering TEME 2057, Galați (prezentare orală), 21 -23 Octombrie 2015*

2. Laurenția Geanina TIRON, Marius BODOR, Maria VLAD, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTĂ, **THE INFLUENCE OF MANUFACTURING FACTORS ON THE POLYSULFONE MEMBRANE PROPERTIES**, *16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Bulgaria (poster), Iulie 2016*

3. Ștefan Cătălin PINTILIE, Laurenția Geanina TIRON, Andreea Liliana LAZĂR, Maria VLAD, Iulian - Gabriel BÎRSAN, Ștefan BALTĂ, **THE INFLUENCE OF NANOPARTICLE TYPE ON THE ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES USED FOR WASTEWATER TREATMENT**, *3rd International Conference on Desalination using Membrane Technology, Spania (poster), Aprilie 2017*

4. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Andreea Liliana LAZĂR, Maria VLAD, Ștefan BALTĂ, Marius BODOR, **INFLUENCE OF POLYMER CONCENTRATION ON MEMBRANE PERFORMANCE IN WASTEWATER TREATMENT**, *29th European Symposium on Applied Thermodynamics – ESAT 2017, București (poster), Mai 2017*

5. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Maria VLAD, Iulian - Gabriel BÎRSAN, Ștefan BALTĂ, **CHARACTERIZATION OF POLYSULFONE MEMBRANES PREPARED WITH THERMALLY INDUCED PHASE SEPARATION TECHNIQUE**, *International Conference on Innovative Research, Iași (prezentare orală), Mai 2017*

6. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Maria VLAD, Ștefan BALTĂ, Andreea Liliana LAZĂR, **THE INFLUENCE OF THE POLYSULFONE CONCENTRATION ON MEMBRANE RETENTION PROPERTIES**, *17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, Bulgaria (poster), Iunie 2017.*

7. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTĂ, Maria VLAD, **RESEARCH ON MEMBRANES WITH DIFFERENT THICKNESSES AND CONCENTRATIONS OF POLYSULFONE WITH APPLICATION ON WASTEWATER TREATMENT**, *4rd International Conference New Trends In Environmental And Materials Engineering - TEME 2017, Galați (prezentare orală), Octombrie 2017*

8. Laurenția Geanina TIRON, Maria VLAD, Ștefan BALTĂ, **RESEARCH ON HYDROPHILIC NATURE OF POLYVINYLPIRROLIDONE ON POLYSULFONE MEMBRANE FILTRATION**, *International Conference on Innovative Research – Euroinvent ICIR 2018 Iasi (prezentare orală), Mai 2018*

9. Laurenția Geanina TIRON, Eliza DANAILA, Gina Genoveva ISTRATE, Ștefan BALTĂ, Maria VLAD, **RETENTION CAPACITY OF POLYSULFONE MEMBRANE IN WASTEWATER TREATMENT**, *18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM 2018, Bulgaria (prezentare orală), Iulie 2018*

**BIBLIOGRAFIE**

- [1] Mathias Ulbricht, "Advanced functional polymer membranes," *Polymer*, 47 (2006) 2217–2262.
- [2] Dan Niculae Robescu Iuliana Rogoveanu (Radosavlevici), "Epurarea apelor uzate utilizând tehnologii membranare," *Ecoterra*, 29 (2011) 79-89.
- [6] Tawfik Abdo Saleh, Vinod Kumar Gupta, *Nanomaterial and Polymer Membranes Synthesis, Characterization and Applications.*: Elsevier Inc., 2016, ISBN 9-7801-2801-4400.
- [7] Abbas Abdul Kadhim Klaif Rikabi, Mariana Balaban (Chelu), Iulia Harabor, Paul Constantin Albu, Mircea Segarceanu, Gheorghe Nechifor, "Iono-molecular Separation with Composite Membranes I. Preparation and characterization of membranes with polysulfone matrix," *Revista de Chimie (Bucharest)*, 67 No.9 (2016) 1658-1665.
- [17] Balta Stefan, *Materiale nanostructurate cu aplicații în obținerea membranelor pentru purificarea apelor.*: Galati University Press, 2015, ISBN 978-606-696-036-6.
- [18] Stefan Catalin PINTILIE, Marius BODOR, Andreea Liliana LAZAR, Iulian Gabriel BIRSAN, Stefan BALTA, "STUDIES ON DANUBE WATER FILTRATION PERFORMANCE OF NANOCOMPOSITE ULTRAFILTRATION MEMBRANES," *Nano, Bio, Green and Space - Technologies for a Sustainable Future, SGEM 2018, International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, Vol. 18 Issue 6.1 (2018) 457-464, doi.org/10.5593/sgem2018/6.1, ISSN 1314-2704, ISBN 978-619-7408-50-8.*
- [19] Heather M. Nelson, Rakesh Singh, Romeo Toledo, Nepal Singh, "The use of a submerged microfiltration system for regeneration and reuse of wastewater in a fresh-cut vegetable operation," *Separation Science and Technology*, 42:11 (2007) 2473-2481.
- [21] [Online]. [http://www.separationprocesses.com/Membrane/MT\\_Chp02.htm](http://www.separationprocesses.com/Membrane/MT_Chp02.htm)
- [25] [Online]. [http://www.sim.utcluj.ro/stm/download/Procedee\\_separare/Cap\\_5.pdf](http://www.sim.utcluj.ro/stm/download/Procedee_separare/Cap_5.pdf)
- [26] Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, T. Matsuura, *Advanced Membrane Technology And Applications.*: John Wiley & Sons, Inc., 2008, Hoboken, New Jersey, ISBN 978-0-471-73167-2.
- [37] [Online]. <http://www.cttecotech.ro/pdf/fisamembrane.pdf>
- [96] Kesting R.E., *Synthetic Polymeric Membranes, A structural perspective, 2nd Edition.*: John Wiley & Sons, 1985, New York , ISBN 0-471-80717-6.
- [97] Ahmed Bhran, Abeer Shoaib, Doaa Elsadeq, Ayman Elgendi, Heba Abdallah, "Preparation Of Pvc/Pvp Composite Polymer Membranes Via Phase Inversion Process For Water Treatment Purposes," *Chinese Journal Of Chemical Engineering*, 00920 (2017) 1004 – 9541.

- [149] Heru Susanto, Mathias Ulbricht, "Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives," *Journal of Membrane Science*, 327 (2009) 125–135.
- [155] Ahmed Abdel-Karim, Tarek A. Gad-Allah, Amer S. El-Kalliny, Sayed I.A. Ahmed, Eglal R. Souaya, Mohamed I. Badawy, Mathias Ulbricht, "Fabrication of modified polyethersulfone membranes for wastewater treatment by submerged membrane bioreactor," *Separation and Purification Technology*, 175 (2017) 36-46.
- [201] S.A. Al Malek, M.N. Abu Seman, D. Johnson, N. Hilal, "Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone," *Desalination*, 288 (2012) 31–39.
- [204] Y.H. See Toh, F.W. Limb, A.G. Livingston, "Polymeric membranes for nanofiltration in polar aprotic solvents," *Journal of Membrane Science*, 301 (2007) 3–10.
- [205] H. Sofiah, A. Nora'aini, M.A. Marinah, "The influence of polymer concentration on performance and morphology of asymmetric ultrafiltration membrane for lysozyme separation," *Journal of Applied Sciences*, 10:24 (2010) 3325–3330.
- [206] Agnieszka K. Hołda, Ben Aernouts, Wouter Saeys, Ivo F.J. Vankelecom, "Study of polymer concentration and evaporation time as phase inversion parameters for polysulfone-based SRNF membranes," *Journal of Membrane Science*, 442 (2013) 196–205.
- [218] H. Sofiah, A. Asmadi, A. Endut Nora'aini Ali, "Preparation and characterization of a polysulfone ultrafiltration membrane for bovine serum albumin separation: Effect of polymer concentration," *Desalination and Water Treatment*, vol. 32, pp. 248–255, 2011.
- [221] Jingqian Zhou, Jizhong Ren, Li Lin, Maicun Deng, "Morphology evolution of thickness-gradient membranes prepared by wet phase-inversion process," *Separation and Purification Technology*, 63 (2008) 484–486.
- [227] M. Tomaszewska, "Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation," *Desalination*, 104 (1996) 1–11.
- [228] J. Ma, Z. Wang, M. Pan, Y. Guo, "A study on the multifunction of ferrous chloride in the formation of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes," *Journal of Membrane Science*, 341 (2009) 214-224.
- [229] A. Rahimpour, S.S. Madaeni, A. Shockravi, S. Ghorbani, "Preparation and characterization of hydrophile nano-porous polyethersulfone membranes using synthesized poly(sulfoxide-amide) as additive in the casting solution," *Journal of Membrane Science*, 334 (2009) 64-73.
- [239] E. Saljoughi, M. Amirilargani, T. Mohammadi, "Effect of poly(vinyl pyrrolidone) concentration and coagulation bath temperature on the morphology, permeability, and thermal stability of asymmetric cellulose acetate membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, 111 (2009) 2537-2544.
- [240] Ehsan Saljoughi, Toraj Mohammadi, "Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: Preparation, morphology and performance," *Desalination*, 249 (2009) 850–854.



- [279] [Online]. <https://www.sterlitech.com/hp4750-stirred-cell-up-to-1000-psig-hp4750.html>
- [287] Qusay F. Alsahy, Jamal M. Ali, Ali A. Abbas, Ali Rashed, Bart Van der Bruggen, Stefan Balta, "Enhancement of poly(phenyl sulfone) membranes with ZnO nanoparticles," *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 6070–6081.
- [288] Stefan Balta; Arcadio Sotto ; Jeonghwan Kim; Patricia Luis; Lidia Benea; Bart Van der Bruggen, "A new vision on membrane enhancement with nanoparticles: the alternative of ZnO," *Journal of Membrane Science*, 389 (2012) 155-161.
- [291] Stefan Balta, Arcadio Sotto, Patricia Luis, Lidia Benea, Bart Van der Bruggen, Jeonghwan Kim, "A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO," *Journal of Membrane Science* 389 (2012) 155–161.
- [317] Jaroslaw Drelich, James L. Wilbur, Jan D. Miller, George M. Whitesides, "Contact Angles for liquid drops at a model heterogeneous surface consisting of alternating and parallel hydrophobic/hydrophilic strips," *Langmuir*, 12 (1996) 1913-1922.
- [334] J. L. Koenig, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers.:* Rapra Review Reports, Report 134, Volume 12, Number 2, 2001, ISBN: 1-85957-284-7.
- [335] Laurentia Geanina TIRON, Stefan Catalin PINTILIE, "THE USE OF POLYMERIC MEMBRANES IN WATER FILTRATION," *Mechanical Testing and Diagnosis*, 2 (2015) 5-11, ISSN 2247 – 9635.
- [341] Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Maria VLAD, Ștefan BALTĂ, Andreea Liliana LAZĂR, "THE INFLUENCE OF THE POLYSULFONE CONCENTRATION ON MEMBRANE RETENTION PROPERTIES," *Nano, Bio, Green and Space - Technologies for a Sustainable Future, SGEM 2017, International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, Vol. 17 Issue 61 (2017) 391-398, DOI:10.5593/sgem2017/61, ISSN 1314-2704, ISBN 978-619-7408-12-6.*
- [347] Xianghong Lü, Xiankun Wang, Li Guo, Qiuyun Zhang, Xingmei Guo, Laisheng Li, "Preparation of PU modified PVDF antifouling membrane and its hydrophilic performance," *Journal of Membrane Science* 520 (2016) 933–940.
- [349] Laurenția Geanina Tiron, Maria Vlad, Ștefan Baltă, "RESEARCH ON HYDROPHILIC NATURE OF POLYVINYLPIRROLIDONE ON POLYSULFONE MEMBRANE FILTRATION," *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 374 (2018) 012059 doi:10.1088/1757-899X/374/1/012059.
- [351] Laurentia Geanina TIRON, Eliza DANAILA, Gina Genoveva ISTRATE, Stefan BALTA, Maria Vlad, "RETENTION CAPACITY OF POLYSULFONE MEMBRANE IN WASTEWATER TREATMENT," *Nano, Bio, Green and Space - Technologies for a Sustainable Future, SGEM 2018, , International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, Vol. 18 Issue 6.1 (2018) 433-440, doi.org/10.5593/sgem2018/6.1, ISSN 1314-2704, ISBN 978-619-7408-50-8.*
- [353] Jiguo Zhang, Zhiwei Xu, Wei Mai, Chunying Min, Baoming Zhou, Mingjing Shan, Yinglin Li, Caiyun Yang, Zhen Wang and Xiaoming Qian, "Improved hydrophilicity, permeability, antifouling and mechanical performance of PVDF composite ultrafiltration membranes tailored by oxidized low dimensional carbon nanomaterials," *J. Mater. Chem A*. 1 (2013) 3101-3111.
- [355] I Mihalache, Ș C Pintilie, I G Bîrsan, E Dănăila and Ș Baltă, "RESEARCH REGARDING MEMBRANE FILTRATION CAPACITY OF WATER COLLECTED

FROM SIRET RIVER," *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 374 (2018) 012042 doi:10.1088/1757-899X/374/1/012042.

- [358] Li-Ping Zhu, Jing-Zhen Yu, You-Yi Xu\*, Zhen-Yu Xi, Bao-Ku Zhu, "Surface modification of PVDF porous membranes via poly(DOPA) coating and heparin immobilization," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 69 (2009) 152–155.
- [367] Vahid Vatanpour, Sayed Siavash Madaeni, Laleh Rajabi, Sirius Zinadini, Ali Ashraf Derakhshan, "Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes," *Journal of Membrane Science* 401–402 (2012) 132–143.
- [370] Yi-Fan Zhao, Li-Ping Zhu, Zhuan Yi, Bao-Ku Zhu, You-Yi Xu, "Improving the hydrophilicity and fouling-resistance of polysulfone ultrafiltration membranes via surface zwitterionization mediated by polysulfone-based triblock copolymer additive," *Journal of Membrane Science* 440 (2013) 40-47.
- [373] Agnieszka K. Hołda, Ben Aernouts, Wouter Saeys, Ivo F.J. Vankelecom, "Study of polymer concentration and evaporation time as phase inversion parameters for polysulfone-based SRNF membranes," *Journal of Membrane Science*, 442 (2013) 196–205.
- [375] S. Darvishmanesh, J.C. Jansen, F. Tasselli, E. Tocci, P. Luis, J. Degève, E. Drioli, B. Van der Bruggen, "Novel polyphenylsulfone membrane for potential use in solvent nanofiltration," *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 60–68.
- [376] Jung B., Yoon J.K., Kim B., Rhee H.W., "Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric membranes," *Journal of Membrane Science* 243 (2004) 45-57.
- [383] H. J. Kim, A. E. Fouda, K. Jonasson, "In Situ Study on Kinetic Behavior during Asymmetric Membrane Formation via Phase Inversion Process Using Raman Spectroscopy," *Journal of Applied Polymer Science* 75 (2000) 135–141.
- [385] Mariana Ionita, Andreea Madalina Pandele, Livia Crica, Luisa Pilan, "Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide," *Composites: Part B* 59 (2014) 133–139.
- [387] Daimay Lin-Vien, Norman B. Colthup, William G. Fateley, Jeanette G. Grasselli, "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules," *Academic Press*, 1991, ISBN 0-12-451160-0, California.