

CUPRINS

INTRODUCERE	2
PARTEA TEORETICĂ	3
Capitolul 1. MEMBRANE ȘI PROCES DE MEMBRANĂ	3
1.1. INTRODUCERE	3
1.2. CLASIFICAREA, METODELE DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZAREA MEMBRANELOR	3
1.3. PROCES DE MEMBRANĂ ȘI MODULE MEMBRANARE	8
Capitolul 2. ASPECTE PRIVIND PERFORMANȚELE MATERIALELOR MEMBRANARE ÎN SEPARAREA PROTEINELOR	10
2.1. GENERALITĂȚI	10
2.2. SEPARAREA PROTEINELOR CU AJUTORUL MEMBRANELOR	10
2.3. APLICAȚII ALE SEPARĂRII PROTEINELOR CU AJUTORUL MEMBRANELOR ÎN PROTECȚIA MEDIULUI	11
PARTEA EXPERIMENTALĂ	12
Capitolul 3. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA DE NOI MEMBRANE COMPOZITE POLISULFONĂ-POLIANILINĂ	
3.1. INTRODUCERE	12
3.2. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE LA OBȚINEREA MEMBRANELOR COMPOZITE	13
3.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII	20
Capitolul 4. APLICAȚII ALE MEMBRANELOR COMPOZITE POLISULFONĂ-POLIANILINĂ ÎN SEPARAREA PROTEINELOR	34
4.1. INTRODUCERE	34
4.2. PERFORMANȚELE MEMBRANELOR COMPOZITE LA SEPARAREA PROTEINEI ALBUMINA SERICĂ BOVINĂ (BSA) DIN SOLUȚII APOASE SINTETICE	34
4.3. PERFORMANȚELE MEMBRANELOR COMPOZITE LA SEPARAREA PROTEINELOR DIN APE UZATE INDUSTRIALE	37
CONCLUZII GENERALE	42
BIBLIOGRAFIE SELECTIVA	44

INTRODUCERE

Teza de doctorat “SEPARAREA PROTEINELOR PRIN MEMBRANE COMPOZITE POLISULFONĂ-POLIANILINĂ” prezintă rezultatele originale ale cercetărilor experimentale efectuate în scopul obținerii de noi materiale membranare compozite polisulfonă – polianilină, cu aplicații în separarea compușilor organici de tipul proteinelor.

Abordarea subiectului temei își găsește justificarea, în contextul orientărilor actuale în domeniu, de îmbunătățire a performanțelor procedeele membranare aplicabile în protecția mediului.

Gradul de noutate

1) Realizarea, prin procedeul inversiei de fază, tehnica imersie-precipitare însoțită de reacție chimică (***tehnică nouă, mai puțin dezvoltată***) de membrane compozite noi, dintr-un sistem polimeric constituit din polisulfonă și polianilină obținută in-situ prin policondensarea anilinei remanente din porii membranei preformate .

2) Demonstrarea ***proprietăților specifice*** ale membranelor obținute în procese de separare a unor compuși macromoleculari cu încărcătură ionică din medii lichide.

Teza de doctorat este constituită din două părți: partea teoretică și partea experimentală, structurată în patru capitole.

Capitolul 1 intitulat “*Membrane și procese de membrană*” s-a constituit ca un studiu care cuprinde cele mai recente informații din domeniu la nivel național și internațional, cu accent pe metodele de obținere și caracterizare a membranelor.

În **Capitolul 2** : “*Aspecte privind performanțele materialelor membranare în separarea proteinelor*” este prezentată cercetarea teoretică privind separarea proteinelor cu ajutorul membranelor.

În cadrul **Capitolului 3** “ *Obținerea și caracterizarea de noi membrane compozite polisulfonă-polianilină*” sunt prezentate contribuțiile personale, originale, aduse prin variantele experimentale efectuate pentru sinteza de noi membrane compozite dintr-un sistem polimeric constituit din polisulfonă și polianilină obținută in-situ prin policondensarea anilinei remanente din membrana preformată.

Capitolul final al tezei, **Capitolul 4**: “*Aplicații ale membranelor compozite polisulfonă-polianilină în separarea proteinelor*” abordează partea aplicativă a testării materialelor membranare preparate.

Rezultatele experimentale au fost cuprinse în lucrări de specialitate care au fost comunicate în cadrul unor conferințe naționale și internaționale și publicate în reviste de specialitate.

PARTEA TEORETICĂ

Capitolul 1. MEMBRANE ȘI PROCESE DE MEMBRANĂ

1.1. INTRODUCERE

Interesul manifestat față de *știința membranelor* este motivat de aspecte privind fenomenele de transport, curgerea în medii poroase, separarea mediilor în condiții ecologice și la temperatura mediului ambiant, precum și de multitudinea de aplicații practice.

Odată cu dezvoltarea diverselor domenii ale științelor exacte și definirea unor discipline de sine stătătoare, s-au conturat și domenii de graniță, interdisciplinare, care apelează la cunoștințe vaste, din acestea făcând parte și *membranologia*.

Procesele de separare membranară au căpătat un caracter preferențial printre tehnicile aplicate în multe domenii datorită avantajelor evidente pe care le prezintă:

- consum redus de energie ;
- condiții de operare simple, continue ;
- nu implică modificări de fază și de temperatură, nefiind necesară utilizarea de adjuvanți chimici;
- se realizează în sisteme cu construcție modulară, compactă;
- există posibilitatea de cuplare cu alte procedee clasice de separare;
- membranele prezintă caracteristici diverse, adaptate scopului urmărit;
- costuri de investiții și operare reduse.

1.2. CLASIFICAREA, METODELE DE OBȚINERE ȘI CARACTERIZAREA MEMBRANELOR

Știința și tehnologia membranelor sunt tratate în ultimii ani ca interdiscipline care includ noțiuni de chimia polimerilor, chimie-fizică, inginerie chimică și nu în ultimul rând de matematică. O definiție precisă și completă a **membranei** care să includă în același timp aspecte referitoare la structura sa, mecanismul de separare și domeniul de utilizare, este dificilă. În sensul cel mai larg, unanim acceptat de oamenii de știință, *“membrana este o barieră selectivă care participă activ sau pasiv la transferul de masă între fazele pe care le separă, sub influența unei forțe de transfer”* [3].

1.2.1. Clasificarea membranelor

Membranele cunoscute în prezent sunt diferențiate prin natura și tipul materialului, structura și domeniul de aplicare.

Pe baza acestor criterii de clasificare, membranele sunt:

- a) *dupa natura materialului*: **naturale** (caracteristice sistemelor vii) **și sintetice** (întâlnite în toate procesele de separare);
- b) *dupa tipul materialului*: **polimerice și anorganice** (ceramice, metalice);
- c) *dupa structură*: **poroase** (care posedă un sistem interconectat de capilare 10^{11} - 10^{15} pori/m², ce permit separarea selectivă a sistemelor moleculare sau coloidale, după dimensiunea, forma și structura chimică) **și dense** (neporoase, caracterizate prin viteze de transport mici);
- d) *dupa domeniul de aplicare*: de **microfiltrare** (MF), **ultrafiltrare** (UF), - **nanofiltrare** (NF), **osmoză inversă** (RO), **dializă** (D), **electrodializă** (ED), **distilare membranară** (DM), **pervaporație** (PV) și **electroosmoză** (EO).

Membranele poroase, la rândul lor se clasifică după mărimea diametrului porilor (d) in:

- membrane cu **macropori**: $d > 50$ nm;
- membrane cu **mezopori**: $2 < d < 50$ nm;
- membrane cu **micropori**: $d < 2$ nm.

În ceea ce privește distribuția porilor din structura membranelor poroase sau neporoase se disting următoarele tipuri:

- structură **simetrică (izotropă)**: conține pori cilindrici, drepți sau înclinați, uniform distribuiți sau microsferulite monodisperse;
- structură **asimetrică (anizotropă)**: este formată din micropori cu diametre variabile dispuși într-un strat foarte subțire cu grosimea de 0,1-1 μm numit **strat activ** și macropori neregulați care formează substratul macroporos, cu o grosime de 100-200 μm ; de asemenea o astfel de structură este dată și de microsferulite, cu dimensiuni variabile dispuse în mai multe straturi;
- structură **compozită**: natura chimică a straturilor este diferită (are un strat activ compact, simetric sau asimetric, un strat intermediar de legatură și un substrat macroporos).

Pe langa criteriile de clasificare menționate anterior, în funcție de geometria suprafeței de separare, membranele sunt clasificate în următoarele categorii:

- plane
- tubulare propriu-zise: $d_{\text{interior tub}} > 5$ mm.
- tubulare tip capilare: $0,5 \text{ mm} < d_{\text{interior tub}} < 5 \text{ mm}$;
- tubulare tip fibre canal (hollow-fiber): $d_{\text{interior tub}} < 0,5$ mm.

De asemenea membranele sintetice se clasifică după structura fizică și natura chimică a materialului în cinci grupe: membrane microporoase neutre, membrane neutre omogene,

membrane asimetrice, membrane schimbătoare de ioni (încarcate electric) și membrane lichide (ce conțin transportori selectivi). Pe baza acestei ultime clasificări se descriu succint principalele metode de realizare a membranelor.

1.2.2. Metode de obținere a membranelor

A. Membrane microporoase neutre: reprezintă cea mai simplă formă de membrane, fiind asemănătoare cu filtrele clasice ca mod de separare și transport de masă. Au o compoziție uniformă cu orificii între 1nm și 20μm.

În general sunt utilizate la separări mai simple, particulele ce trebuie reținute având dimensiuni foarte diferite, ceea ce le face ușor de separat. Prezintă aplicații în microfiltrare, ultrafiltrare, dializă.

Se obțin atât din materiale anorganice cum ar fi ceramicele, grafitul, metalele și aliaje ale acestora, oxizii metalelor, cât și din materiale organice din clasa polimerilor, prin una din următoarele cinci metode:

- sinterizare;
- laminare;
- iradiere;
- inversie de fază;
- depunere de straturi subțiri.

Inversia de fază este metoda cea mai cunoscută și în prezent cea mai aplicată, pentru obținerea de membrane la nivel industrial. Conceptul de inversie de fază a fost introdus în literatura de specialitate de Kesting [7] și presupune transformarea unei soluții polimerice omogene într-un sistem de două faze: una bogată în polimer și care formează partea continuă a membranei poroase și alta săracă în polimer, care umple porii din structura acesteia.

Procesul are trei etape principale:

- dizolvarea polimerului într-un solvent adecvat sau amestec de solvenți;
- peliculizarea soluției polimerice pe o suprafață plană sau tubulară de sticlă, metal, teflon, material textil;
- precipitarea polimerului prin tratarea cu un nesolvent (inversia de fază propriu-zisă).

B. Membrane neutre omogene - sunt numai filme dense caracterizate prin faptul că gradul de separare a speciilor chimice din soluție și viteza de transport al acestora sunt în corelație directă cu difuzivitatea și concentrația lor în matricea membranei [47-48]. O proprietate importantă a membranelor omogene este aceea că oferă posibilitatea separării

compușilor cu dimensiuni și difuzivități similare doar pe baza diferențelor de concentrație (solubilitate) în film.

Se obțin atât din materiale anorganice cât și dintr-o gamă diversă de polimeri. Ca materiale anorganice se utilizează sticla și câteva metale – paladiu, aliaje (paladiu-argint, paladiu-ytriu), argint și nichel [49] - din care se realizează filme dense cu grosimi de 10 - 50 μm prin **sinterizare** sau **laminare**.

C. Membrane asimetrice: Sunt alcătuite dintr-un strat gros de material poros (100-200 μm) peste care este așezată o membrană neporoasă sau poroasă de grosime mică (0,1-1 μm). Stratul gros poros îi conferă rezistență mecanică bună fără a influența proprietățile de transport ale membranei; stratul subțire conferă selectivitate, proprietăți de transport și reprezintă membrana propriu-zisă. Membranele asimetrice pot fi alcătuite și din 3 straturi: stratul poros de grosime mare la mijloc, stratul poros de grosime mică (membrana) în partea inferioară iar a doua membrană, neporoasă, de grosime mică, deasupra. Acest „sandwich” formează o *membrană compozită*.

D. Membrane schimbătoare de ioni: se definesc ca suporturi realizate din matrici polimerice care au încarcătură ionică pozitivă sau negativă.

Membranele schimbătoare de ioni au structură microporoasă sau omogenă, în funcție de natura polimerului și metoda de obținere. Se cunosc în prezent trei metode distincte de realizare a acestui tip de membrane:

- polimerizarea sau policondensarea monomerilor care conțin sau pe care se grefează ulterior grupări ionice;
- introducerea de grupări ionice pe filme polimerice preformate;
- introducerea de grupări ionice în lanțul polimeric, urmată de dizolvarea polimerului și peliculizarea soluției polimerice sub formă de film.

E. Membrane lichide: sunt constituite dintr-o fază organică interpusă între două faze apoase. Faza organică permite trecerea unor specii din faza apoasă numită **faza sursă** către cea de a doua fază apoasă numită **faza acceptoare**. Separarea are loc datorită diferenței de solubilitate și difuzivitate a speciilor chimice în filmul de lichid organic. Membranele lichide s-au dezvoltat pornind de la procedeul clasic de extracție și au luat amploare odată cu descoperirea și introducerea în structura lor a **purtătorilor selectivi** [60].

Pentru obținerea lor se utilizează una din următoarele două tehnici:

- emulsionarea unei faze apoase cu o fază organică, în prezența substanțelor tensioactive;
- impregnarea fazei organice separatoare în structura microporoasă a polimerilor.

1.2.3. Caracterizarea membranelor

Etapa de caracterizare a membranelor este la fel de importantă ca și cea de preparare, în stabilirea celui mai eficient proces de separare membranară.

Caracterizarea completă a membranelor constă în determinarea parametrilor fizico-chimici, termomecanici și hidrodinamici ai acestora. Metodele de caracterizare se clasifică în:

- metode comune tuturor tipurilor de membrane prin care se cuantifică proprietățile termomecanice și electrice, comportarea față de solvenți, rezistența chimică, etc.;
- metode specifice unor structuri membranare, și anume:
 - pentru membrane poroase și respectiv dense;
 - pentru membrane schimbătoare de ioni.

A. Metode de caracterizare a membranelor poroase

Semnificative pentru membranele poroase sunt caracteristicile referitoare la:

- dimensiunea și distribuția porilor după raze;
- fluxuri de soluție, solvent sau solut, grad de retenție, selectivitate.

Determinarea dimensiunii porilor și distribuția lor după raze corelată cu datele de porozitate oferă o imagine suficientă pentru interpretarea structurii fizice a membranelor.

Metodele cele mai utilizate pentru analiza porilor după mărime și distribuție sunt:

- a) metoda presării aerului (bubble-point);
- b) determinarea permeabilității lichidelor și gazelor;
- c) porometria cu mercur;
- d) microscopia electronica.

Fluxul (J) este definit în general ca fiind volumul de fluid care parcurge membrana în unitatea de timp pe unitatea de suprafață.

Selectivitatea membranelor reprezintă capacitatea acestora de a reține la suprafața lor un singur component dintr-un amestec complex. Se exprimă sub forma gradului de retenție (R).

Pentru membranele de ultrafiltrare, gradul de retenție chiar dacă se referă la un parametru funcțional este utilizat în anumite condiții și pentru a reda informații asupra structurii poroase membranare. În mod similar, membranele de osmoză inversă sunt caracterizate prin determinarea gradului de retenție a componentilor unei soluții saline, în condiții standard de temperatură și presiune denumit “grad de rejecție”.

B. Metode de caracterizare a membranelor neporoase

Dimensiunile foarte mici ale porilor membranelor denumite generic “neporoase” (de același ordin de mărime cu al dimensiunilor moleculelor) nu face posibilă determinarea exactă a mărimii și distribuției acestora în structura fizică membrana. Pentru caracterizarea lor sunt particularizate metode de analiză care se referă la:

- a) analiza permeabilității difuzive;
- b) proprietăți fizico-chimice ale polimerului utilizat la obținerea membranei;
- c) comportarea la degradarea în plasmă;
- d) analiza suprafeței de contact membrană-lichid de alimentare.

1.3. PROCESE DE MEMBRANĂ ȘI MODULE MEMBRANARE

În funcție de forța motrice, procesele membranare, se clasifică astfel (tabelul 1.1) :

Tabelul 1.1. Clasificarea proceselor de membrană

Forța motrice	Diferența de presiune	Diferența de concentrație	Diferența de temperatură	Diferența de potential electric
Denumirea procesului de separare	MF UF NF OI	PV PG D ML	TO DM	ED EO

MF-microfiltrare; **UF**-ultrafiltrare; **OI**-osmoză inversă; **PV**-pervaporatțe; **PG**-permeație de gaze; **D**-dializă; **ML**-membrane lichide; **TO**-termoosmoză; **DM**-distilare cu membrane; **ED**-electrodializă; **EO**-electroosmoză.

Dupa cum se poate observa din tabelul 1.1. microfiltrarea, ultrafiltrarea, nanofiltrarea și osmoza inversă au ca forța motrice diferența de presiune, acestea numindu-se **proces de baromembrană** [99].

1.3.1. Procese de membrană

Procesele membranare de microfiltrare, ultrafiltrare și osmoză inversă, se disting de filtrarea clasică prin dimensiunea particulelor reținute la suprafața de separare, chiar dacă toate au în comun ca forța motrice, diferența de presiune. Un interes deosebit îl reprezintă și procesul de electrodializă, ca aplicație concretă a membranelor schimbătoare de ioni.

A. Microfiltrarea (MF) este procesul care se apropie cel mai mult de filtrarea obișnuită. Membranele de MF rețin particule coloidale foarte fine cu dimensiuni situate între limita minimă corespunzătoare filtrării convenționale (5 μm) și limita maximă a ultrafiltrării (0,1 μm). Se obțin în formă simetrică sau asimetrică prin metodele descrise pentru membrane microporoase.

B. Ultrafiltrarea (UF) reprezintă procesul care, atât din punct de vedere al mărimii porilor cât și al mecanismului de transport, se situează între microfiltrare și osmoză inversă.

Ultrafiltrarea este un procedeu tipic de fracționare a unui amestec format din mai mulți compuși macromoleculari, macrosoluții fiind reținuți la suprafața membranei, în timp ce microsoluții trec prin aceasta.

Structura majorității membranelor pentru acest proces este asimetrică realizată prin procesul inversiei de fază.

C. Osmoza inversă (OI), cunoscută și ca proces de *hiperfiltrare*, este o metodă de separare a ionilor și compușilor micromoleculari din medii lichide. Eficiența membranelor de osmoză inversă este dată de valoarea retenției reale, exprimată sub forma gradului de rejecție. Primele membrane de osmoză inversă au fost utilizate în formă plană, însă din necesitatea asigurării unei suprafețe specifice mari de transfer de masă în prezent se utilizează preponderent membrane în formă fibre-canal (hollow-fiber). Din punct de vedere structural membranele de osmoză inversă sunt asimetrice.

D. Electrodializa

Electrodializa este un proces electromembranar de separare în care forța motrice este diferența de potențial chimic sau electric și cu ajutorul unor membrane ion – selective se îndepărtează particulele încărcate electric dintr-o soluție.

În proces se utilizează membrane schimbătoare de ioni datorită celor două funcții pe care acestea le au: conducția ionică și permeabilitatea selectivă. Forța de transfer poate fi o diferență de potențial chimic, direct legat de diferența de concentrație de o parte și de alta a membranei, sau diferența de potențial electric care provoacă transferul selectiv al ionilor la trecerea prin membrană.

Electrodializa se utilizează în general fie pentru a extrage și reconcentra un electrolit de valoare, fie pentru a elimina total sau parțial un electrolit dintr-un fluid [121].

1.3.2. Module membranare

Realizarea practică a proceselor de separare prin membrane implică instalații specifice fiecărui domeniu, în care elementul central este utilajul ce conține încorporată membrana, denumit **modul membranar**.

Eficiența proceselor de filtrare membranară este dată atât de structura membranelor și alegerea unui anumit regim de curgere, pe de o parte, cât și de suprafața specifică activă a elementului filtrant, pe de altă parte. În ceea ce privește acest ultim criteriu, membranele sunt încorporate în diverse forme geometrice într-un utilaj denumit **modul de separare**.

În funcție de forma membranei se disting două tipuri de module: **plane și tubulare**.

Membranele în *formă plană* pot echipa ca atare, având diferite geometrii, module asemănătoare cu filtrele clasice cu *rame și plăci*. De asemenea, din acestea se realizează elemente filtrante cu membrana plană în configurație *pliată sau spiralată*, elemente care, dispuse în incinte adecvate, formează module care poartă același nume.

Membranele în formă tubulară intră în structura modulelor tubulare, capilare sau hollow-fiber.

Capitolul 2. ASPECTE PRIVIND PERFORMANȚELE MATERIALELOR MEMBRANARE ÎN SEPARAREA PROTEINELOR

2.1. GENERALITĂȚI

Este binecunoscută complexitatea compoziției chimice a materiei vii și importanța deosebită a compușilor bioactivi pentru toate organismele animale și vegetale.

Proteinele se încadrează în categoria acestor compuși, fiind produși naturali cu structură macromoleculară, componente esențiale, alături de apă, săruri anorganice, lipide, hidrați de carbon, acizi nucleici, vitamine, enzime, ale materialelor lichide și gelificate din celule. De proteine depind multe funcțiuni importante ale organismelor vii. Proteinele care asigură funcțiuni se bucură de proprietatea neîntâlnită la alte combinații și anume specificitatea.

2.2. SEPARAREA PROTEINELOR CU AJUTORUL MEMBRANELOR

Separarea proteinelor utilizând tehnicile membranare a fost tot mai mult studiată în ultimul timp ca urmare a multiplelor și potențialelor aplicații (purificarea și fracționarea enzimelor din diverse medii biologice; diminuarea gradului de poluare a apelor prin reducerea încărcăturii organice; recuperarea unor compuși valoroși din produse secundare ale industriei alimentare).

Dintre procedeele membranare utilizate în scopul separării proteinelor, ultrafiltrarea a atras atenția cercetătorilor ca urmare a aplicării unei metodologii mai comode în ceea ce privește modificările de fază, dar și a considerentelor economice comparativ cu cromatografia de gel.

Mai mulți cercetători [128] au arătat că în ultrafiltrarea proteinelor prin membrane semipermeabile atât fluxul cât și rejecția sunt dependente de temperatură. Fluxul descrește inițial rapid și apoi treptat, gradual, fenomen datorat pierderii porozității ca urmare a adsorbției interne urmată de adsorbția la suprafață. Rejecția crește și tinde către un echilibru

ca urmare a reducerii adsorbției la trecerea prin membrană. Influența pH-ului și a ionilor prezenți asupra fluxului este explicată prin schimbările conformaționale și încărcării cu solut a membranelor. Aceste efecte pot fi de asemenea explicate prin diferențe sensibile ale rejecției în funcție de mediul soluției. Detalii privind utilizarea procedeeleor membranare la separarea proteinelor din medii lichide sunt prezentate în multe lucrări de specialitate [160].

2.3. APLICAȚII ALE SEPARĂRII PROTEINELOR CU AJUTORUL MEMBRANELOR IN PROTECȚIA MEDIULUI

Poluarea apelor este una dintre problemele majore ale domeniului protecției mediului. Prin poluarea unei ape se înțelege degradarea calităților fizice, chimice sau biologice ale acesteia, produsă direct sau indirect de activități umane sau de procesele naturale; acestea fac ca apa să devină improprie pentru folosirea normală în scopurile în care ea era utilizată înainte de intervenția poluării.

Preocupările pentru dezvoltarea tehnicilor de control, prevenire și diminuare a poluării mediului, au devenit prioritare. În prezent se caută soluții tehnice/tehnologice pentru optimizarea funcționării stațiilor de epurare, una dintre alternative fiind implementarea tehnologiilor neconvenționale bazate pe membrane ca etapă terțiară de purificare a apelor. Unul din avantajele majore ale acestor tehnologii față de alte tehnologii pentru diminuarea gradului de poluare a apelor, este posibilitatea de recirculare directă.

Aplicarea tehnologiilor membranare la tratarea efluenților industriali permite atingerea unor obiective principale ca:

- izolarea poluanților într-un volum redus;
- recuperarea unor produși valoroși;
- posibilitatea de reciclare a apei.

Dezavantajul major al acestor procedee este limitarea debitului de apa tratată de suprafața filtrantă a membranei, însă acest inconvenient poate fi eliminat înlocuind filtrarea directă care produce o colmatare rapidă a membranelor cu tehnica filtrării în curgere tangențială. Două din ramurile industriei alimentare care produc volume mari de ape uzate a caror încărcatură organică este dată de conținutul ridicat în proteine, sunt industria de prelucrare a laptelui și respectiv industria de fabricare a berii.

Aplicarea proceselor membranare pentru diminuarea conținutului de proteine din apele uzate, duce la reducerea efectului poluator al proteinelor asupra apelor în care se deversează în final acestea. În același timp cu rezolvarea unei probleme ecologice (care în final induce și efecte economice prin reducerea costurilor de mediu), utilizarea membranelor conduce la obținerea unor produse cu valoare adăugată semnificativă.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Capitolul 3. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA DE NOI

MEMBRANE COMPOZITE POLISULFONĂ-POLIANILINĂ

3.1. INTRODUCERE

Tehnicile membranare în care se utilizează membrane compozite se aplică din ce în ce mai mult în ultimul timp, în cele mai diverse domenii, având prioritate față de tehnologiile în care se utilizează membranele simple [172-173].

Pentru a combina avantajele, ca materiale membranare ale polisulfonelor (PSf) cu proprietățile electrochimice ale polianilinei (PANI), în ultimul timp au prezentat interes membranele compozite polisulfonă-polianilină. Polianilinele (PANI) reprezintă o clasă importantă de polimeri conductori datorită conductivității mari, stabilității chimice satisfăcătoare și nu în ultimul rând al costului accesibil [175] oferind un spectru larg de aplicații: separarea și purificarea gazelor, electrodializa [176], construcția biosenzorilor [177], fabricarea celulelor de combustie [178], imobilizarea enzimelor [179] etc.

În cadrul tezei au fost realizate membrane compozite polimer – PANI printr-o metodă nouă care constă în realizarea concomitentă a structurii microporoasă a polimerului de bază (Psf) cu formarea in-situ a PANI prin policondensarea anilinei reținute în porii preformați [189].

OBIECTIVELE PROPUSE:

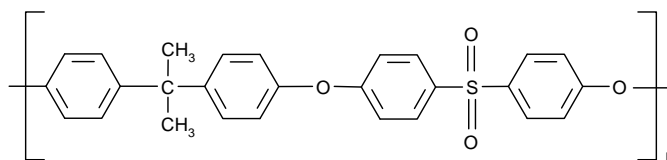
- Evidențierea influenței diversilor parametri de lucru asupra caracteristicilor membranelor compozite preparate:
 - concentrația polimerului de bază;
 - compoziția băii de coagulare;
 - tipul membranei (cu suport/fără suport);
 - modul de realizare al membranei (proces discontinuu/ proces continuu);
 - natura solventului;
 - timpul de reacție de formare in-situ a polianilinei;
 - tipul monomerului (anilina/anilina substituită)

- Caracterizarea membranelor compozite preparate:
 - hidrodinamică și electrochimică;
 - structurală și morfologică (SEM, TGA, Porometrie)

3.2. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE LA OBȚINEREA MEMBRANELOR COMPOZITE

3.2.1. Materiale utilizate

La prepararea membranelor compozite s-a utilizat ca polimer de bază **polisulfona** (Aldrich – M=22000 Da); are formula structurală prezentată în schema următoare:



În scopul preparării a diferite materiale membranare compozite și al studierii performanțelor acestora, s-a utilizat **Anilina** (Merck) și într-un alt set de experimente un derivat al acesteia, substituit în poziția para **Acid 3 amino benzoic** (Aldrich).

PANI a fost generată in-situ prin policondensarea anilinei existente în porii membranei preformate, utilizând o soluție de **Peroxidisulfat de amoniu**, extrapur (Merck) în amestec cu **Acid clorhidric fumans 37%**, reactiv pentru analiza (Merck).

Pentru dizolvarea polimerului de bază au fost utilizați doi solvenți aprotici dipolari: **1-Metil-2-Pirolidona (N-Metil-Pirolidona)** (Merck), **N,N-Dimetilformamida** (Scharlau).

Solvenții au fost selectați din considerentul solubilizării polimerului la temperatura camerei în scopul obținerii membranelor a caror dimensiune a porilor le situează în domeniul ultrafiltrării.

Pentru reglarea vâscozității soluției polimerice s-au utilizat ca adjuvanți: **Polivinil-pirolidona K90, K30** (Fluka); **Polietilenglicol 8000, 9000** (Scharlau), reactivi pentru sinteză.

Ca non-solvenți pentru inversia de fază a fost utilizată apa distilată și amestec de apă distilată cu adaos de anilină (Merck).

Suportul textil pe care s-a peliculizat soluția polimerică la prepararea membranelor compozite (în anumite variante experimentale) a fost dintr-un **material poliesteric nețesut**.

Condiționarea membranelor preparate s-a realizat în soluție de **glicerină**.

Pentru caracterizarea membranelor s-au utilizat soluții apoase acoperind intervalul de pH de la 1 la 13, realizate utilizând ca reactivi de puritate pentru analiză (Merck): **Acid sulfuric concentrat 95-97%**, respectiv **Hidroxid de sodiu pelete**.

În experimente au mai fost folosite: **albumină serică bovină (BSA)** (Biochemika) și soluțiile tampon în care aceasta a fost preparată: soluție tampon acid citric-citrat de sodiu (pH=4,9), respectiv soluție tampon Tris-HCl (pH=7,4).

3.2.2. Metode și condiții experimentale de preparare a membranelor

3.2.2.1. Prepararea soluțiilor

a) Prepararea soluției de polimer

Cantitatea determinată de polimer de bază (funcție de concentrația dorită a se prepara 10%, 12%, 14%, 16%) s-a introdus treptat, sub agitare (agitator magnetic), în vasul prevăzut cu capac în care se află amestecul de solvenți (în proporțiile stabilite). S-a continuat agitarea până la dizolvarea totală a polimerului.

După etapa de dizolvare a polimerului polisulfonă în amestecul de solvenți, s-au adăugat în soluțiile obținute adjuvanții necesari reglării vâscozității, continuându-se agitarea până la dizolvarea completă, în ordinea urmatoare: polietilenglicolul (2%) și apoi după dizolvarea acestuia, polivinil-pirolidona (2%).

Obținerea soluției polimerice dorite, funcție de concentrație, s-a realizat în cel mult 4 ore.

Soluția obținută s-a filtrat pe un dispozitiv echipat cu sită metalică realizată din fire de inox, cu dimensiunea ochiurilor de 30 μm . Prin acest proces se urmărește îndepărtarea impurităților solide (nedizolvate) care influențează în mod negativ procesul de peliculizare (apariția de linii continue în lungimea membranei) și implicit caracteristicile structurale ale membranei.

În final, practic înainte de utilizare, soluția s-a supus procesului de dezaerare în scopul îndepărtării aerului înglobat în procesul de dizolvare. Bulele de aer din soluția polimerică pot duce la apariția de discontinuități și implicit defecte în structura membranei, în procesul de peliculizare. Dezaerarea s-a realizat prin trecerea soluțiilor într-un vas legat la o sursă de vid (trompă de vid sau pompă de vid) și vidarea acestuia până la îndepărtarea totală a aerului din soluția polimerică.

Soluțiile dezaerate au fost ulterior stocate în vase închise ermetic în vederea utilizării în procesul de realizare a membranelor compozite.

b) Prepararea soluției de reacție chimică

Pentru policondensarea anilinei existente în porii membranei preformate, a fost utilizată, în toate variantele experimentale, o soluție oxidantă de peroxidisulfat de amoniu 0,1 M și HCl 0,1 M. Soluția a fost introdusă după preparare în cuva de reacție, fiind utilizată pentru setul de experimente din ziua respectivă.

3.2.2.2. Prepararea membranelor

În cadrul părții experimentale realizate s-au preparat, prin procedeul inversiei de fază, tehnica imersie-precipitare însoțită de reacție chimică de policondensare in-situ, noi membrane compozite cu proprietăți specifice, superioare:

- În flux discontinuu - la nivel de laborator, prin tehnici manuale
- În flux continuu - la nivel micropilot într-o instalație experimentală modularizată [193]

Peliculizarea soluției polimerice s-a realizat la temperatura și umiditatea mediului ambiant, utilizând o anumită cantitate de soluție, în două variante:

- 1) Prin aplicarea direct pe o suprafața netedă de sticlă sau pe un suport textil fixat pe suprafața de sticlă, cu ajutorul unui dispozitiv manual denumit generic „doctor blade”
- 2) Prin aplicarea pe un suport într-un sistem integrat al unei instalații modularizate micropilot cu funcționare continuă

În continuare sunt prezentate aspecte privind cele 2 moduri de peliculizare și modul de derulare al fazelor ulterioare acesteia.

1) În prima variantă de peliculizare mișcarea trăgătorului din inox (cu fanta de 200 μm) s-a realizat cât mai uniform și rapid. În urma peliculizării s-a obținut un strat transparent de soluție polimerică, respectiv un strat uniform distribuit pe suportul textil.

Ulterior etapei de peliculizare, suportul de sticlă împreună cu filmul de soluție polimerică s-a imersat rapid într-o baie de coagulare cu apă distilată, respectiv apă distilată cu adaos de anilină la limita de saturație (soluție 1.9%) unde a avut loc practic preformarea membranei propriu-zise prin procesul inversiei de fază. Coagularea membranei s-a realizat într-un interval de timp de cca. 1-3 minute în funcție de varianta experimentală. În finalul acestui proces a fost desprinsă membrana de pe suportul de sticlă.

În continuare, după etapa de coagulare, pentru policondensarea anilinei existente în porii membranei preformate, membranele au fost introduse în cuva de reacție, fiind menținute în contact cu soluția oxidantă 1-2 ore.

2) Peliculizarea în sistem continuu s-a realizat pe un suport într-un sistem integrat al unei instalații modulare micropilot.

Instalația cu funcționare în sistem continuu [193] este formată din următoarele subansamble: subansamblu „peliculizare”; subansamblu „cuvă de coagulare”; subansamblu „cuvă de reacție”; subansamblu „termostatare”; subansamblu „alimentare soluție de coagulare”; subansamblu „alimentare amestec de reacție”; subansamblu „colectare și neutralizare ape reziduale”.

Sucesiunea operațiilor în procesul de realizare a membranelor compozite cu această instalație este următoarea:

- fixarea suportului pe rola desfășurătoare și stabilirea traseului de deplasare a ansamblului suport-membrană;
- stabilirea parametrilor de lucru (viteza de deplasare a suportului, înălțimea fantei de peliculizare, temperatura soluției de coagulare, compoziția soluției oxidante);
- alimentarea cuvei de coagulare cu apă distilată și a cuvei de reacție cu soluția oxidantă;
- adaugarea soluției polimerice în dispozitivul de peliculizare;
- pornirea procesului;
- separarea membranei compozite de suportul inert în cuva de reacție;
- definitivarea reacției de policondensare;
- spălarea membranei și păstrarea acesteia într-o soluție de condiționare

După introducerea soluției polimerice în cuva subansamblului de peliculizare și pornirea simultană a motorului de acționare a rolei de înfășurare și motorului de acționare a rolei de peliculizare, practic a fost inițiată faza de peliculizare și de formare a membranei. Prin imersarea filmului polimeric în baia de coagulare s-a preformat membrana din polisulfonă care conține în porii preformați o anumită cantitate de anilină. Începerea procesului de realizare a membranei este prezentată în fig. 3.7. (peliculizarea soluției polimerice și preformarea membranei).



Fig. 3.7. Începerea procesului de realizare a membranelor compozite (peliculizarea soluției polimerice și preformarea membranei)

La ieșirea din cuva de coagulare, membrana intră în cuva de reacție. În acest moment, la contactul membranei preformate cu amestecul de reacție, începe procesul de policondensare a anilinei existente în porii acesteia, care duce la formarea membranei compozite polisulfonă-polianilină.(fig. nr. 3.8.)

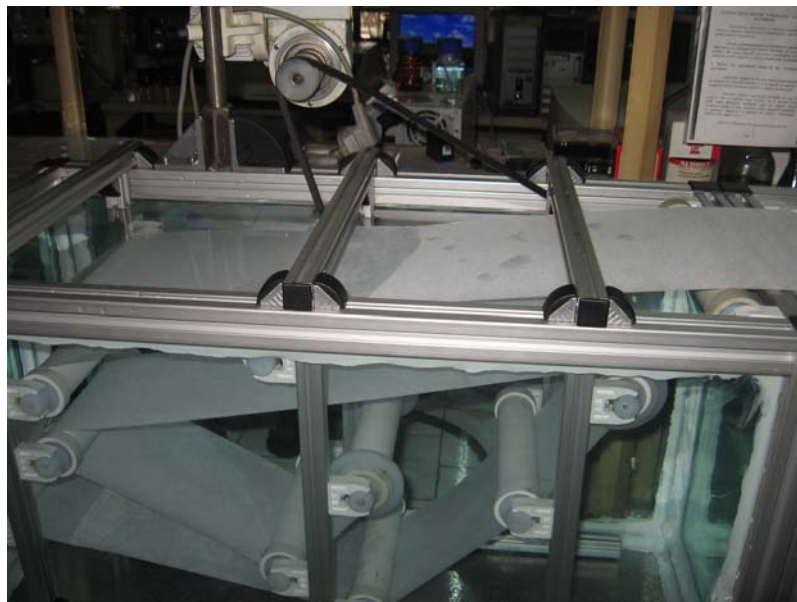


Fig. nr. 3.8. Începerea procesului de policondensare a anilinei din porii membranei

Procesul, care a continuat până la epuizarea soluției polimerice din subsansamblul de peliculizare, a fost sesizat vizual ca urmare a modificării culorii membranei de la alb la violet și în final la albastru. Definitivarea procesului de policondensare a anilinei care generează membrana compozită, derulată într-un interval de timp de 1-2 ore, este prezentată în fig. 3.9.

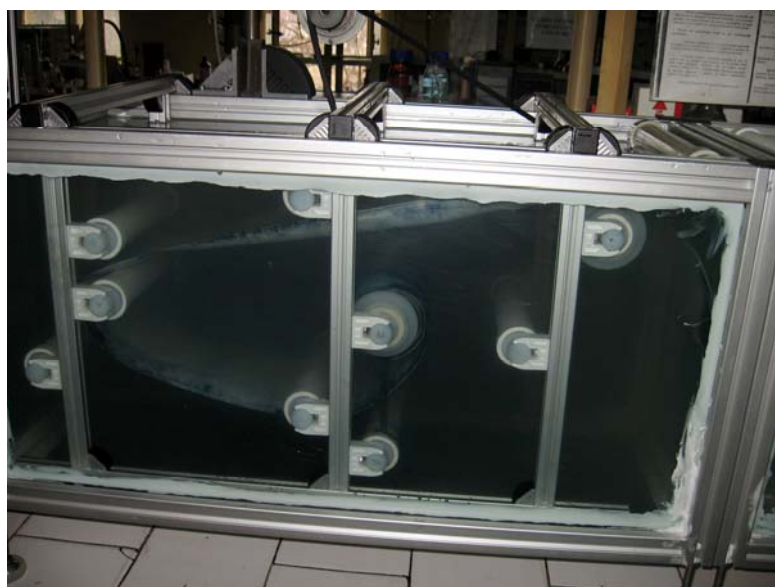


Fig. nr. 3.9. Definitivarea procesului de policondensare a anilinei din porii membranei

După etapele de coagulare și reacție chimică membranele au fost spălate din abundență, sub jet de apă și în final cu apă distilată, până la îndepartarea totală a solventului (acesta se prezintă sub forma unui strat uleios la suprafața membranei) și respectiv a componentelor mediului de reacție.

În final, membranele au fost supuse operației de condiționare prin introducere într-un vas cu soluție de glicerină 10%, în care au fost menținute timp de 24 ore.

3.2.2.3. Caracterizarea membranelor

Pentru evidențierea performanțelor membranelor compozite preparate în cadrul lucrării, s-a realizat caracterizarea acestora din punct de vedere:

- Hidrodinamic
- Electrochimic
- Morfologic
- Structural

Caracterizarea hidrodinamică și electrochimică a urmărit determinarea caracteristicilor de curgere și a proprietăților electroconductive.

Caracterizarea din punct de vedere hidrodinamic a membranelor obținute, a fost realizată cu ajutorul unei *instalații de laborator de tip KMS Laboratory Cell -CF1 (Koch-Membrane Germania)*, care asigură un regim de curgere tangențială în procesul de separare.

Performanțele membranelor compozite obținute din punct de vedere hidrodinamic (caracteristicile de curgere) s-au evidențiat prin determinarea fluxurilor unor soluții apoase, cu diverse valori ale pH-ului care au acoperit intervalul de pH de la 1 la 13, la diverse valori ale presiunii de lucru (2-6 bar).

Fluxurile au fost determinate în funcție de volumul de permeat măsurat într-un interval de timp determinat, utilizând ecuația (3.1.) :

$$J = \frac{V}{S \cdot t} \quad (\text{L/m}^2 \cdot \text{h}) \quad (3.1)$$

unde : V= volum permeat (l)

S = suprafața efectivă a membranei (m²)

t = timpul necesar pentru colectarea volumului de permeat (h);

Membrane obținute în anumite variante experimentale au fost testate din punct de vedere al **proprietăților electroconductive**. În acest scop s-au măsurat conductivitățile soluțiilor de alimentare și a permeatului utilizând Multiparametrul CONSORT C 535 .

O serie de membrane au fost investigate din punct de vedere *morfolologic* prin Microscopie Electronică de Baleaj (SEM) utilizând aparatul FESEM Hitachi S 4500.

Imaginile obținute prin tehnica microscopiei electronice de baleaj permit evidențierea porozității suprafeței (la interfața membrană – suport de tragere) și a structurii asimetrice a membranei, (a grosimii stratului superficial activ, a stratului macroporos suport).

Comportarea termică a sistemului polimeric caracteristic membranei compozite (stabilitatea termică, respectiv degradarea sistemului polimeric) s-a evidențiat prin **analiza termogravimetrică (TGA)**. Metoda de investigare s-a bazat pe analiza pierderii de masă a unei probe de material compozit când este încălzit cu o viteză dată, constantă (de 10°C/min), până la finalizarea procesului de degradare (masa rămâne constantă cu creșterea temperaturii).

Analiza termogravimetrică s-a realizat în atmosferă inertă de azot, utilizând Thermogravimetric Analyzer TGA Q5000 – TA Instruments Inc.

Pentru caracterizarea membranelor polimerice compozite obținute din punct de vedere structural s-a utilizat aparatul tip COULTER POROMETER, dotat cu un sistem de analiză, sistem de calcul, sistem de vizualizare și sistem de transcriere a informațiilor.

S-a realizat măsurarea permeabilității unui gaz prin membrana studiată (metoda Poiseuille-Knudsen), din valoarea determinată calculându-se raza medie a porilor, pe baza ecuației Hagen-Poiseuille, adaptată de Vellicangil și Howell pentru membrane asimetrice:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r \cdot \Delta p}{3 \cdot \pi \cdot \eta} \quad (3.2.)$$

unde:

ε = porozitatea

J = fluxul hidrodinamic;

r = raza medie a porilor;

Δp = diferența de presiune la măsurarea fluxului J ;

η = vâscozitatea lichidului de referință.

3.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

În scopul preparării diverselor membrane compozite polisulfonă-polianilină, respectiv polisulfonă-polianilină substituită s-a utilizat metodologia descrisă anterior.

În continuare se prezintă rezultatele experimentale obținute în studiul influenței diversilor parametri de lucru asupra caracteristicilor membranelor compozite preparate:

- concentrația polimerului de bază;
- compoziția băii de coagulare;
- tipul membranei (cu suport/fără suport);
- modul de realizare al membranei (proces discontinuu/ proces continuu);
- natura solventului;
- timpul de reacție de formare in-situ a polianilinei;
- tipul monomerului (anilină/anilină substituită)

Influența concentrației soluției polimerice de bază asupra caracteristicilor hidrodinamice și a structurii morfologice a membranelor compozite

Condiții experimentale

- Soluții polimerice de bază – soluții de PSf de concentrații 10%, 12%, 14%
- Solvent – amestec NMP+Anilină
- Raport PSf:AN=1:1
- PANI generată in-situ prin reacția de policondensare a anilinei remanente în membrana preformată (amestec oxidant persulfat de amoniu și acid clorhidric)
- Peliculizarea manuală cu ajutorul unui trăgător denumit generic “doctor blade” a soluției polimerice pe suprafața netedă de sticlă, fără suport textil
- Soluția de coagulare: apă

Rezultatele experimentale obținute la trecerea unor fluxuri de soluții apoase prin membranele compozite preparate în condițiile experimentale expuse sunt prezentate în forma grafică. În figura 3.14. poate fi vizualizată variația fluxurilor de apă determinate la caracterizarea membranelor compozite în condițiile utilizării celor 3 concentrații diferite ale polimerului de bază PSf la prepararea acestora.

Este vizibilă scăderea fluxurilor cu creșterea concentrației polimerului PSf , precum și creșterea fluxurilor apoase cu creșterea presiunii în oricare din variantele testate. Diferențele cele mai mari se înregistrează la membrana cu concentrația cea mai mică de polimer de bază. Modul de variație a fluxurilor demonstrează că pe măsură ce concentrația polimerului de bază crește, se produce o micșorare a diametrului porilor.

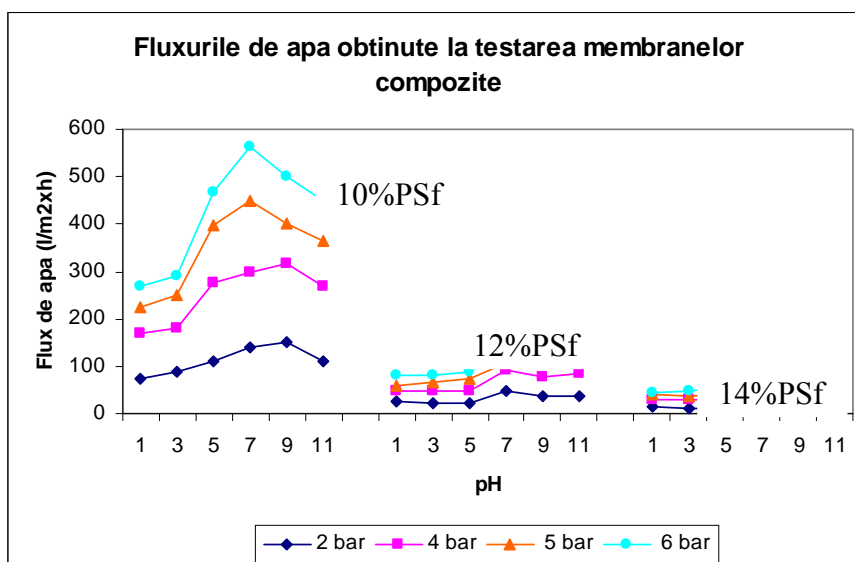
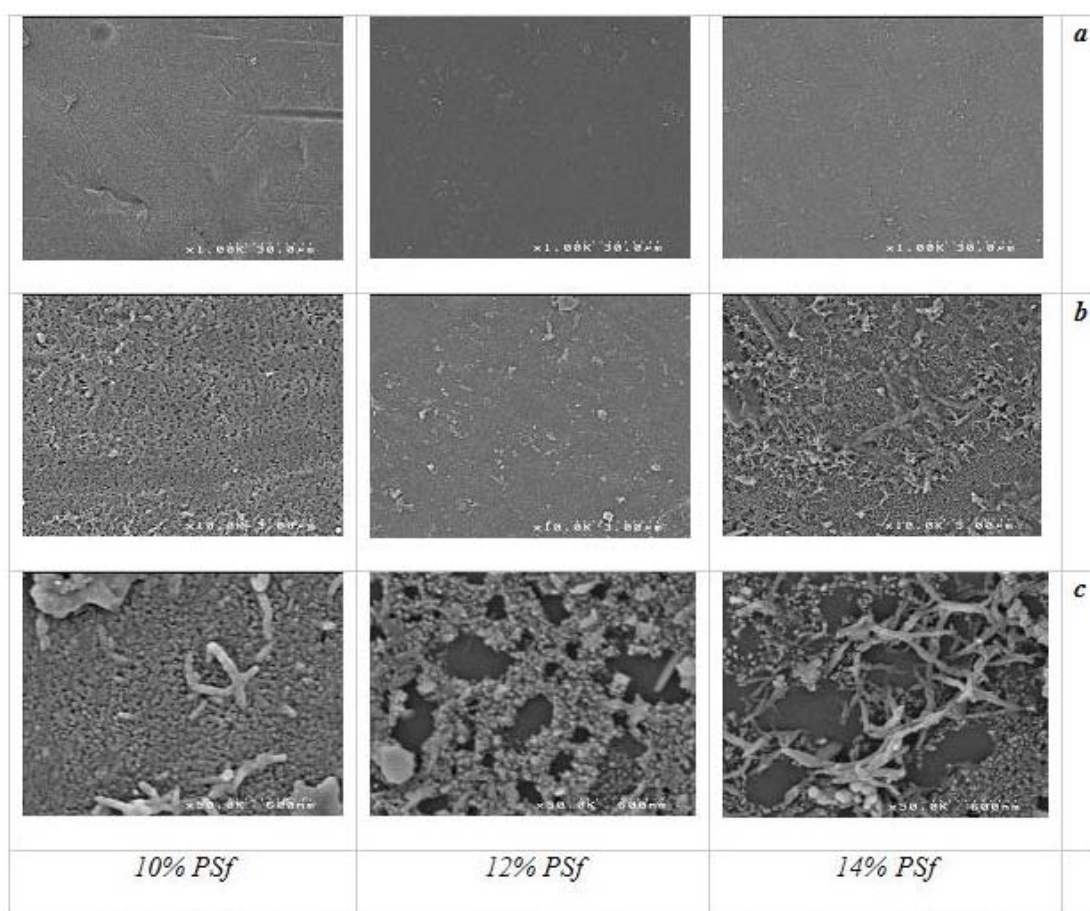


Fig.3.14. Variația fluxurilor de apă obținute la testarea membranelor compozite

Aspectele morfologice ale membranelor compozite preparate au fost evidențiate prin examinările microscopice SEM. Imaginile obținute prin microscopia electronică de baleiaj, la diferite magnitudini, sunt detaliate în continuare (fig. 3.16.).



(*a*: x1000 *b*:x10000; *c*: 50000)

Fig. 3.16. Imaginile SEM pentru membranele compozite preparate din soluțiile de PSf de concentrație 10%, 12%, 14%

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) pentru membranele compozite PSf-PANI arată o structură compactă pentru membranele obținute din soluție 10%, 12% PSf (cu destinația specifică de ultrafiltrare și nanofiltrare) și o structură mai afânată pentru membranele 14% PSf.

Influența compoziției băii de coagulare asupra performanțelor hidrodinamice ale membranelor compozite

Condiții experimentale

- Soluția polimerică de bază – PSf de concentrație 10%, 12%,14%
- Solvent – amestec NMP+Anilină
- PANI generată in-situ prin reacția de policondensare a anilinei remanente în membrana preformată (amestec oxidant persulfat de amoniu și acid clorhidric)
- Peliculizarea manuală a soluției polimerice pe suprafața netedă de sticlă, fără suport textil
- Soluții de coagulare diferite: apă (varianta E1) și apă cu adaos de anilină (solventul) la limita de solubilitate pentru a împiedica migrarea monomerului către apă și a mări conținutul de anilină în porii membranei preformate și implicit de PANI în membrana compozită (varianta E2)

Reprezentarea grafică a variației fluxurilor soluțiilor apoase, la diferite presiuni pentru membranele compozite preparate prin cele două variante experimentale poate fi vizualizată în fig.3.17, 3.18., 3.19.

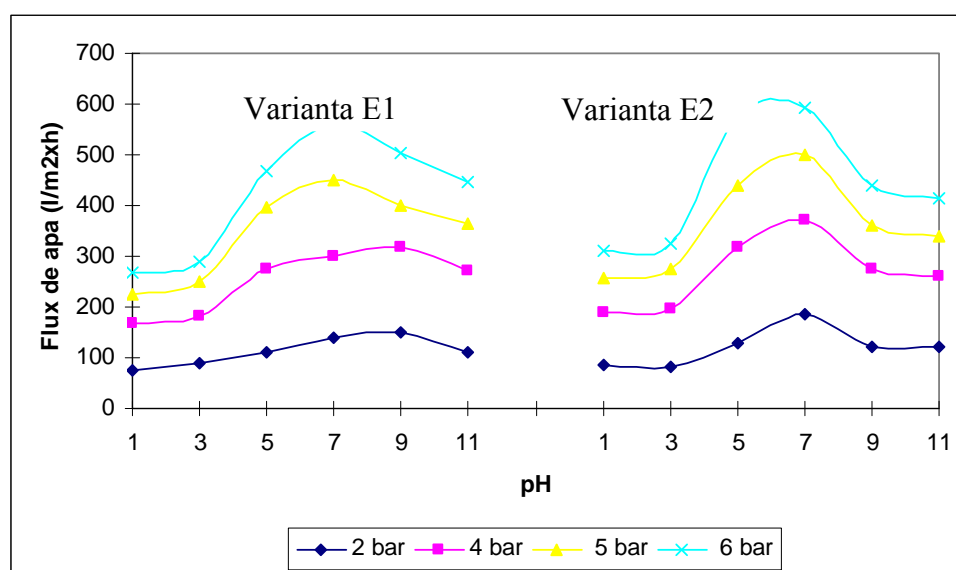


Fig. 3.17. Variația fluxurilor cu pH-ul la diferite presiuni pentru membranele compozite obținute din soluția cu 10%PSf în cele două variante experimentale E1 (coagulare în apă) și E2 (coagulare în apă cu anilină)

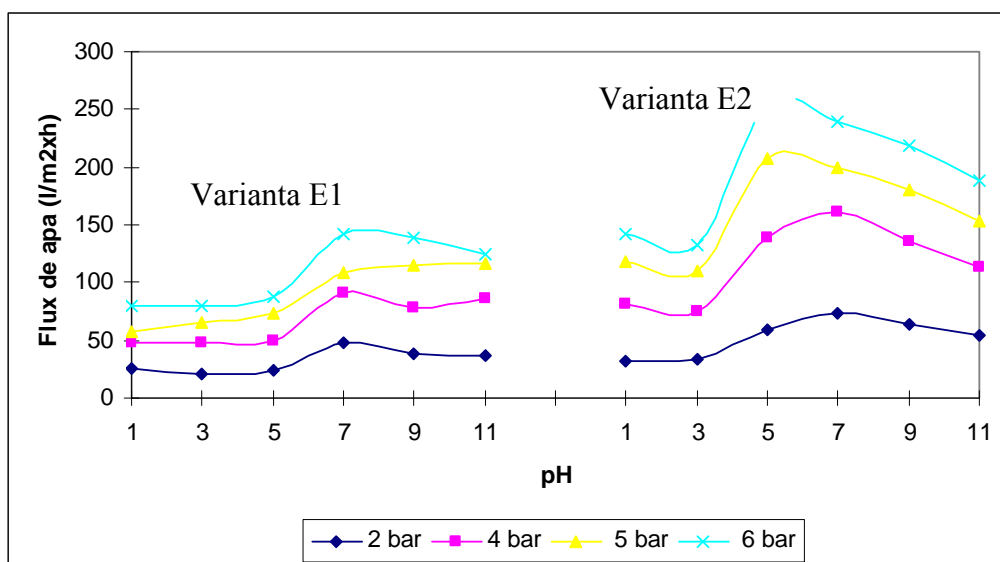


Fig. 3.18. Variația fluxurilor cu pH-ul la diferite presiuni pentru membranele compozite obținute din soluția cu 12%PSf în cele două variante experimentale E1 (coagulare în apă) și E2 (coagulare în apă cu anilină)

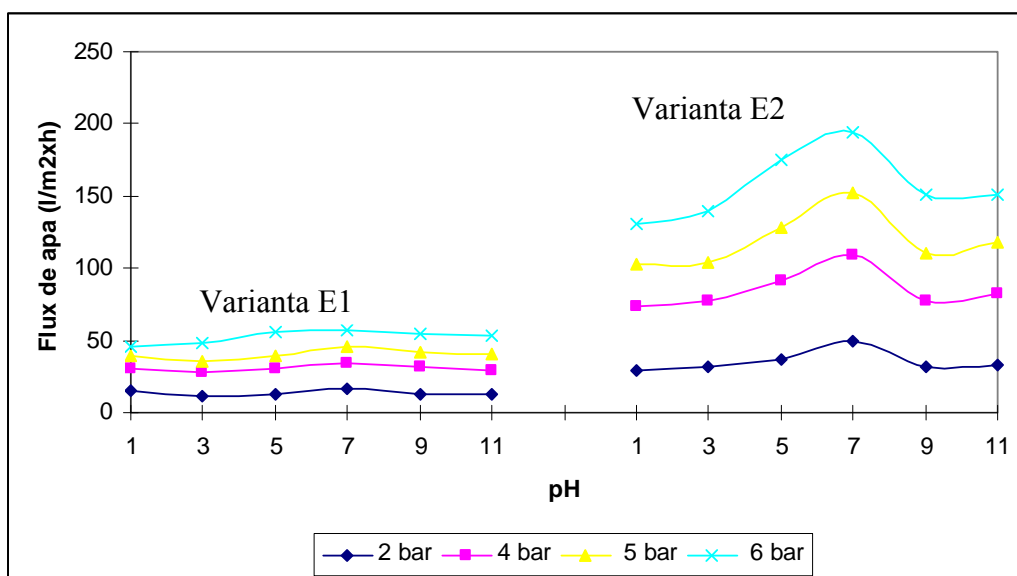


Fig. 3.19. Variația fluxurilor cu pH-ul la diferite presiuni pentru membranele compozite obținute din soluția cu 14%PSf în cele două variante experimentale E1 (coagulare în apă) și E2 (coagulare în apă cu anilină)

Rezultatele experimentale obținute în cele două variante, utilizând ca soluții polimerice de bază PSf cu trei concentrații diferite au relevat:

- în majoritatea cazurilor, membranele testate au prezentat valori maxime ale fluxurilor la pH=7, ceea ce demonstrează că la această valoare a pH-ului starea de dopare a polimerului PANI conferă membranei compozite o structură mai afânată indiferent de presiunea de lucru;

- creșterea concentrației polimerului de bază PSf în soluția de preparare a membranelor duce la diminuarea dimensiunii porilor și implicit la scăderea fluxurilor de permeat, atât în varianta experimentală E1 cât și în varianta experimentală E2 ;
- indiferent de concentrația PSf din soluția inițială, adaosul de anilină în baia de coagulare a condus la îmbunătățirea performanțelor din punct de vedere hidrodinamic a membranelor obținute (fluxurile de permeat au crescut) .

Influența suportului și a concentrației soluției polimerice de bază asupra caracteristicilor hidrodinamice a membranelor compozite obținute

Condiții experimentale

- Soluții polimerice de bază – soluții de PSf de concentrații 8%, 10%, 12%
- Solvent – amestec NMP+Anilină
- PANI generată in-situ prin reacția de policondensare a anilinei remanente în membrana preformată (amestec oxidant persulfat de amoniu și acid clorhidric)
- Peliculizarea manuală a soluției polimerice pe suprafața netedă de sticlă: fără suport textil (FS) și cu suport textil nețesut (CS)
- Soluția de coagulare: apă

Reprezentarea grafică a variației fluxurilor de apă în cele două variante experimentale (peliculizarea pe suport textil și peliculizarea pe suprafața fără suport), pentru membranele compozite obținute din cele trei soluții cu 8%, 10%,12% PSf poate fi vizualizată în fig 3.20. și 3.21.

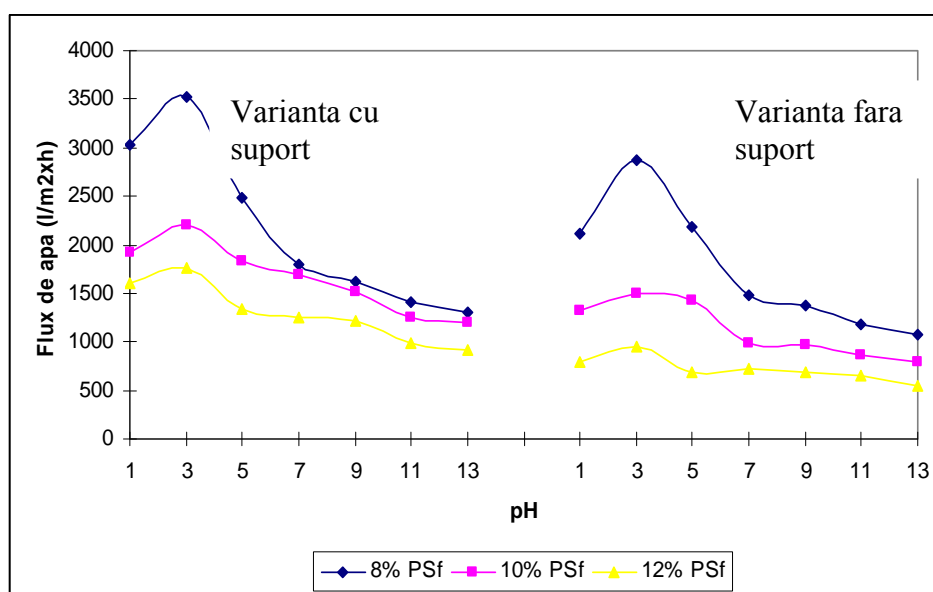


Fig. 3.20. Variația fluxurilor cu pH-ul pentru membranele compozite obținute din cele trei soluții cu 8%, 10%,12%PSf în cele două variante experimentale peliculizare pe suprafața cu suport textil și pe suprafața fără suport textil

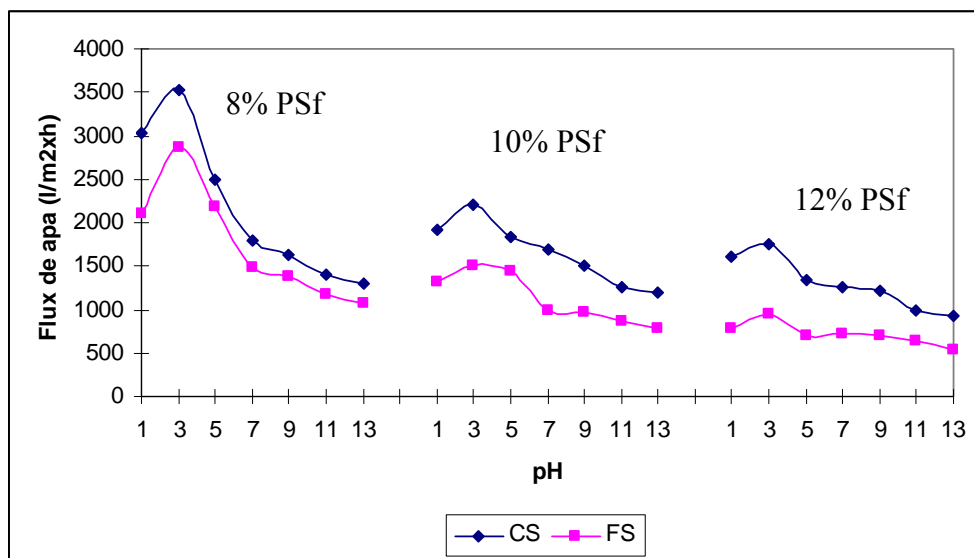


Fig. 3.21. Variația fluxurilor cu pH-ul pentru membranele compozite obținute din cele trei soluții cu 8%, 10%, 12% PSf în cele două variante experimentale de peliculizare pe suprafața cu suport textil și pe suprafața fără suport textil

Rezultatele experimentale obținute au permis evidențierea următoarelor aspecte:

- fluxurile de soluții acide sau bazice prin membranele cu suport sunt mai mari decât în cazul celor fără suport (fără excepții); explicația constă în faptul că polianilina formată în structura preexistentă a polisulfonei asigură o distribuție uniformă a dimensiunii porilor; se confirmă în același timp și proprietățile deosebite ale acestui polimer care sunt generate de modificarea conformației macromoleculilor sub influența pH-ului
- cu creșterea concentrației polimerului de bază din structura membranei compozite scad fluxurile apoase; este sesizabilă o diferență mai mare între fluxurile apoase determinate în cele două variante experimentale (CS și FS), influența peliculizării pe suport fiind mai pregnantă în cazul membranei cu concentrație mai mare
- este înregistrată o creștere a fluxului odată cu creșterea pH-ului de la valoarea 1 până la valoarea 3 (la care fluxul este maxim) după care fluxul scade continuu în același timp cu creșterea pH-ului până la valoarea de 13

Influența modului de preparare a membranelor compozite asupra performanțelor hidrodinamice ale acestora

Condiții experimentale

- Soluția polimerică de bază – PSf de concentrație 10%
- Solvent – amestec NMP+Anilină

- PANI generată in-situ prin reacția de policondensare a anilinei remanente în membrana preformată (amestec oxidant persulfat de amoniu și acid clorhidric)
- Timp de reacție constant pentru ambele variante
- Peliculizarea soluției polimerice în cele două variante: manuală pe un suport textil dintr-un material poliesteric neșesut montat pe suprafața netedă de sticlă sau pe un suport textil într-o instalație pilot experimentală cu funcționare în flux continuu
- Soluție de coagulare: apă

Caracteristicile hidrodinamice ale membranelor compozite preparate prin cele două tehnici de peliculizare (manuală și în instalația pilot), la testarea la o presiune de 2 bar, în cazul utilizării unor soluții apoase cu diferite pH-uri, sunt prezentate în fig 3.22.

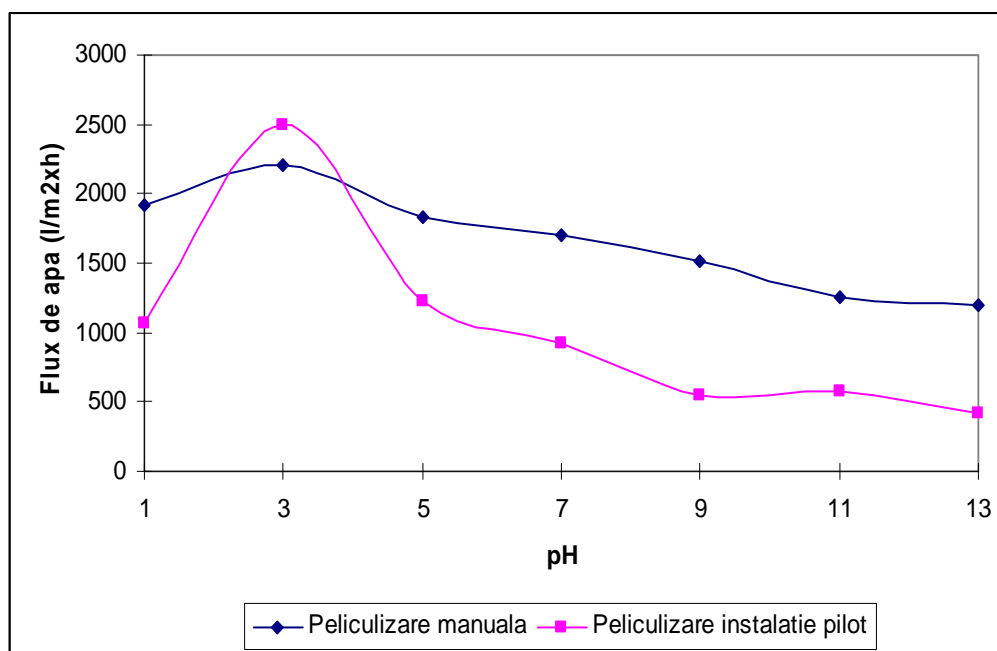


Fig. 3.22. Variația fluxurilor cu pH-ul pentru membranele compozite obținute din soluție 10% PSf, dizolvată în NMP prin cele două moduri de peliculizare: manuală și în instalația pilot

Rezultatele experimentale obținute au evidențiat următoarele aspecte:

- Fluxurile soluțiilor apoase în cazul peliculizării manuale sunt mai mari decât în cazul celor înregistrate în cazul peliculizării în instalația pilot cu funcționare continuă; explicația ar fi distribuția diferită a porilor pe suprafața membranei ca urmare a modului de peliculizare a soluției polimerice; în cazul peliculizării în instalația pilot cu funcționare continuă distribuția soluției polimerice este uniformă;

-Caracteristicile structurale și de curgere diferite obținute la prepararea membranelor compozite sunt influențate de: viteza de tragere, modul diferit de imersare în baia de coagulare, grosimea filmului polimeric, distribuția porilor pe suprafața membranei;

- Obținerea unor fluxuri mai mici pentru membrana realizată pe instalația pilot față de cea obținută în condiții de laborator, precum și variația mai accentuată a acestor fluxuri cu modificarea pH-ului, se datorează faptului că în instalația pilot reacția de policondensare are loc în condiții dinamice, în timp ce la nivel de laborator uniformizarea amestecului de reacție este deficitară.

Influența naturii solventului utilizat la prepararea membranelor și a timpului de reacție asupra performanțelor hidrodinamice ale acestora

Condiții experimentale

- Soluția polimerică de bază – PSf de concentrație 10%
- Solvent – amestec NMP+Anilină și DMF+Anilină
- PANI generată in-situ prin reacția de policondensare a anilinei remanente în membrana preformată (amestec oxidant persulfat de amoniu și acid clorhidric)
- Peliculizarea soluțiilor polimerice pe un suport textil în instalația pilot experimentală cu funcționare în flux continuu
- Soluție de coagulare: apă

Influența solventului utilizat la prepararea membranelor compozite asupra caracteristicilor hidrodinamice poate fi vizualizată în fig 3.23. (la un timp de reacție de 1h) și în fig 3.24. (la un timp de reacție de 2h).

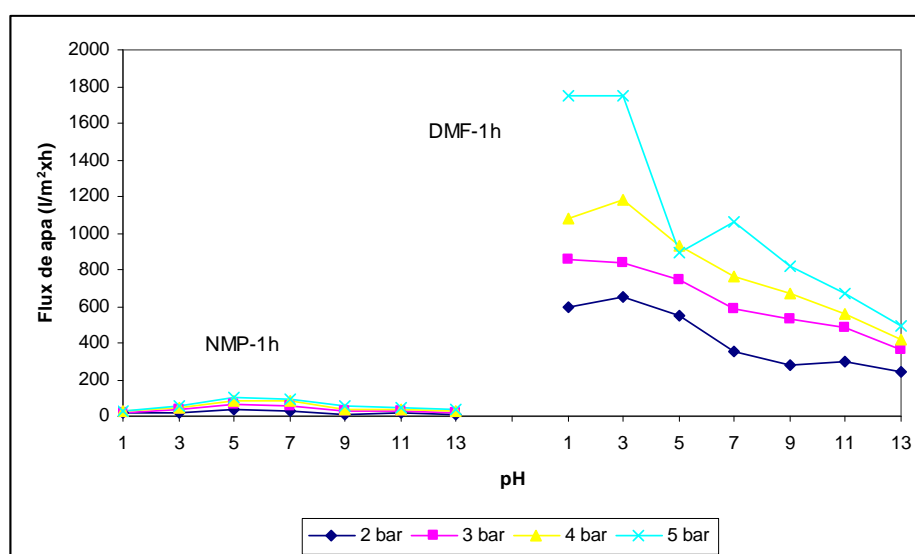


Fig. 3.23. Variația fluxurilor cu pH-ul pentru membranele compozite obținute în instalația pilot, din soluție 10% PSf, dizolvată în NMP și DMF, la un timp de reacție de 1h

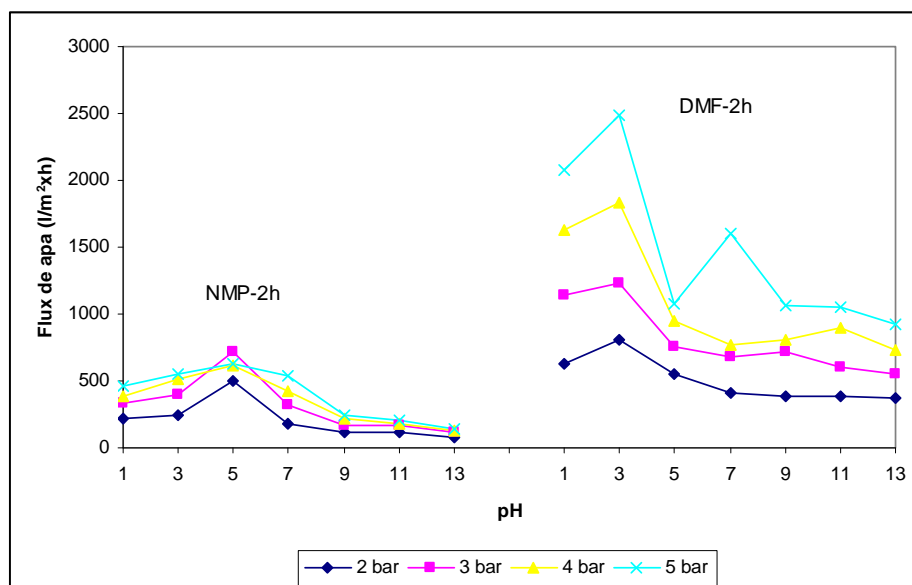


Fig. 3.24. Variația fluxurilor cu pH-ul pentru membranele compozite obținute în instalația pilot, din soluție 10% PSf, dizolvată în NMP și DMF, la un timp de reacție de 2h

Influența timpului de reacție asupra performanțelor hidrodinamice ale membranelor compozite preparate, utilizând cei doi solvenți (NMP și DMF) poate fi observată din reprezentările grafice din figurile 3.25. și 3.26.

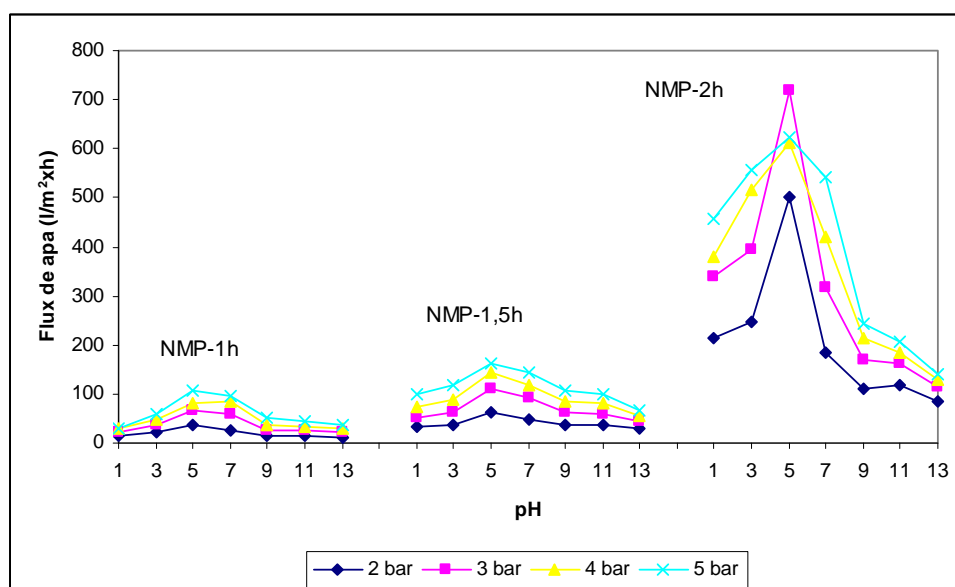


Fig. 3.25. Variația fluxurilor cu pH-ul pentru membranele compozite obținute în instalația pilot, la diferiți timpi de reacție, din soluție 10% PSf, dizolvată în NMP

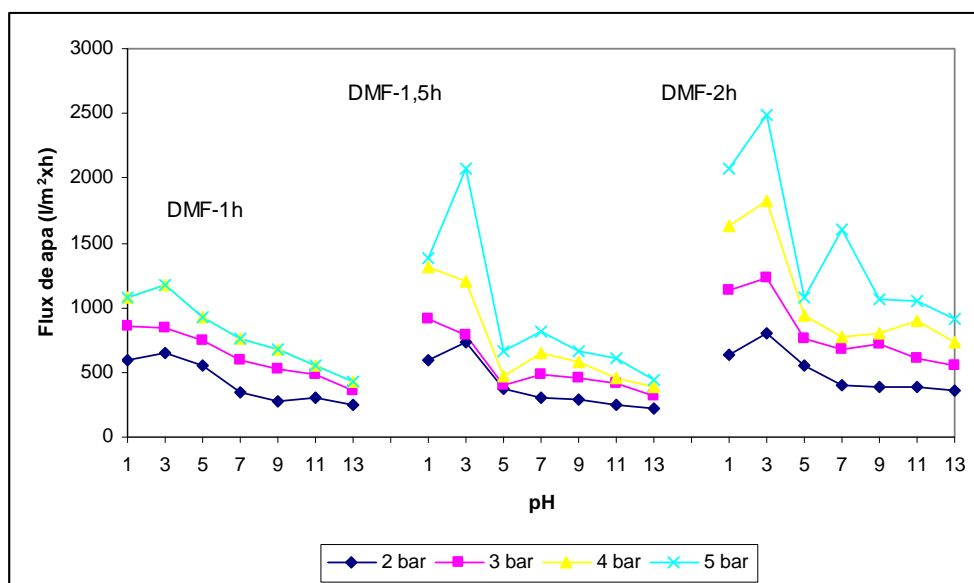


Fig. 3.26. Variația fluxurilor cu pH-ul pentru membranele compozite obținute în instalația pilot, la diferiți timpi de reacție, din soluție 10% PSf, dizolvată în DMF

Caracteristicile electrochimice ale membranelor compozite preparate sunt prezentate în tabelul 3.6. [194].

Tabelul 3.6. Conductivitățile permeatelor și ale soluțiilor care permează membranele

Tip membrană	Presiune (bar)	Conductivitate permeat ($\mu\text{S}/\text{cm}$)						
		pH=1	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11	pH=13
NMP+ AN (1h)	2	15300	890	122	28	196	1350	6460
	3	17800	1120	92	30	208	1670	7080
	4	17800	1120	83	32	212	1730	7230
	5	18300	1120	78	36	237	1840	7310
NMP+ AN (2h)	2	18500	1380	156	149	138	2120	7670
	3	18850	1400	138	163	195	2160	7786
	4	19300	1430	121	181	231	2205	7878
	5	19600	1490	92	206	278	2250	7900
DMF+ AN (1h)	2	16800	970	107	38	249	1870	6920
	3	17370	1050	96	40	264	2045	7160
	4	17720	1130	87	41	280	2150	7450
	5	18300	1200	76	44	302	2240	7660
DMF+ AN (2h)	2	18300	1390	94	107	196	2150	7800
	3	18420	1410	87	121	234	2185	7830
	4	18550	1425	80	129	272	2230	7865
	5	18600	1430	76	138	298	2260	7900
Conductiv. sol alim. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		18400	1380	74	45	318	2270	7910

Membranele compozite obținute au caracteristici electrochimice diferite în funcție de pH-ul soluției care le parcurge. Variația conductivității permeatelor rezultate la trecerea soluțiilor luate în studiu prin membranele compozite evidențiază caracteristicile electroconductive ale acestora.

Experimentele efectuate în instalația pilot cu funcționare continuă au permis obținerea unor membrane compozite cu caracteristici hidrodinamice diferite, dependente de solvenții utilizați la dizolvarea polimerului de bază PSf și de timpul reacției de policondensare a anilinei remanente prezente în membrana preformată:

- Valorile de flux ale membranelor obținute din soluții pe bază de DMF fiind mult mai mari decât cele ale membranelor obținute din soluții pe baza de NMP (în multe cazuri cu un ordin de mărime), demonstrează că primele membrane au o structură foarte afânată; explicația posibilă constă în faptul că reacția de policondensare ar putea să fie mai rapidă în DMF decât în NMP; acest aspect merită elucidat în cercetări ulterioare;
- Influența solventului, în corelație cu observația anterioară, este evidențiată și de obținerea unor fluxuri maxime la pH=3 pentru membranele DMF față de fluxurile maxime înregistrate la pH=5 în cazul membranelor NMP, indiferent de timpul de reacție;
- Creșterea timpului de reacție duce la definitivarea formării PANI și implicit la obținerea unor membrane compozite cu proprietăți hidrodinamice superioare, în ambele cazuri (utilizarea ca solvenți a NMP și DMF); practic, prin formarea mai multor lanțuri macromoleculare de polianilină are loc o afânare a structurii materialului membranelor compozite
- Influența timpului de reacție asupra caracteristicilor membranelor compozite preparate a fost sesizată mai pregnant în cazul utilizării solventului - amestec N-metil-pirolidonă și anilină

Influența tipului de monomer utilizat în reacția de policondensare pentru realizarea membranelor compozite asupra performanțelor hidrodinamice și structurale ale acestora

Condiții experimentale

- Soluția polimerică de bază – PSf de concentrație 10%
- Solvent – amestec NMP+Anilină, NMP+Anilină substituită (acid 3-amino-benzoic)
- PSf:AN=1:1, PSf:3ABA=1:1
- PANI generată in-situ prin reacția de policondensare a anilinei, respectiv a anilinei substituie remanente în membrana preformată (amestec oxidant persulfat de amoniu și acid clorhidric)

- Peliculizarea soluțiilor polimerice pe un suport textil în instalația pilot experimentală cu funcționare în flux continuu
- Soluția de coagulare: apă

Reprezentarea grafică (fig.3.27) comparativă a fluxurilor soluțiilor apoase cu diferite valori ale pH-ului, la presiunile de lucru menționate, pentru cele două membrane compozite a evidențiat diferențele existente între caracteristicile de curgere ale fluidelor prin porii PSf-PANI și PSf-3ABA [195].

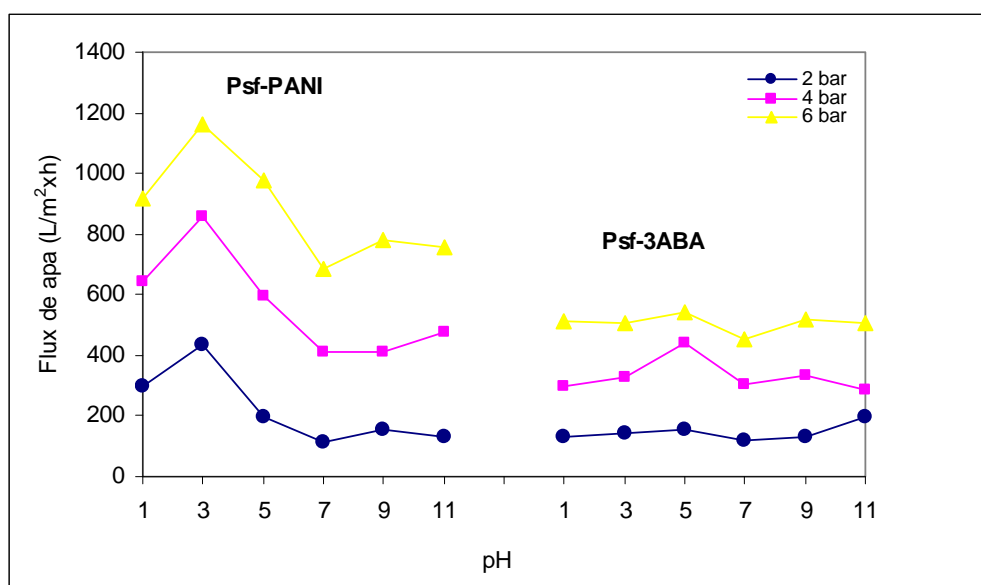


Fig. 3.27. Variația fluxurilor cu pH-ul, la diferite presiuni la testarea membranelor compozite obținute din soluție 10% PSf și PANI, respectiv PANI substituită (P3ABA)

Performanțe hidrodinamice superioare au fost sesizate în cazul membranei PSf-PANI. Un conținut mai mare de produs de policondensare în primul material compozit duce la o hidrofilicitate mai mare a acestuia față de cea a PSf-3ABA. Fluxurile de lichid care permează membrana sunt dependente nu numai de mărimea porilor ci și de porozitatea și hidrofilicitatea materialului compozit.

Pentru ambele tipuri de membrane se constată că fluxurile cresc în același timp cu creșterea presiunii de lucru. Pentru membrana PSf-PANI fluxurile înregistrează un maxim în cazul trecerii prin structura microporoasă a acesteia a soluției cu pH=3, în timp ce pentru membrana PSf-3ABA maximumul este înregistrat în cazul soluției cu pH=5.

Variația caracteristicilor electroconductive ale celor 2 membrane compozite este evidențiată prin comparația valorilor conductivităților înregistrate în permeatele analizate cu valorile conductivităților soluțiilor inițiale (tabel 3.8.).

Tabel 3.8. Conductivitățile permeatelor rezultate la trecerea soluțiilor apoase prin cele două membrane compozite

Tip de membrană compozită	Presiune (bar)	Conductivități permeate ($\mu\text{S}/\text{cm}$)					
		pH=1	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
PSf-PANI	2	4691	2211	195	22	148	655
	4	4815	2421	199	22	160	670
	6	5074	2518	206	23	168	678
PSf-3ABA	2	4873	2825	184	22	168	682
	4	4962	2887	191	22	173	696
	6	5126	2978	195	22	179	714
Conductivități soluții de alimentare($\mu\text{S}/\text{cm}$)	-	5230	3071	222	23	195	762

Datele obținute demonstrează că electroconductivitățile soluțiilor care permează cele două membrane compozite variază în mod diferit în funcție de valoarea pH-ului acestora, ca urmare a modificărilor structurale ale polimerilor obținuți prin policondensare. Pentru ambele membrane compozite, diferențele între conductivitățile permeatelor și cele ale soluțiilor inițiale sunt mai mari la presiunea de 2 bar, scăzând pe măsură ce presiunea de lucru crește la valoarea de 6 bar. Diferențele de conductivitate sunt mai mari pentru membrana compozită PSf-PANI. Spre exemplu, la presiunea de lucru de 2 bar, pentru soluția cu pH=3, conductivitatea permeatului scade cu 28% în cazul membranei PSf-PANI și doar cu 8% în cazul membranei PSf-3ABA. Constatarea este în concordanță cu observațiile anterioare referitoare la conținutul de polimer obținut prin policondensare în structura membranelor compozite.

Reproductibilitatea caracteristicilor membranelor compozite obținute PSf-PANI și PSf-3ABA

În vederea stabilirii reproductibilității caracteristicilor de curgere și implicit a celor structurale au fost decupate, din fiecare membrană compozită obținută în instalația micropilot experimentală (PSf-PANI și PSf-3ABA), câte 9 eșantioane din zone uniform distribuite astfel încât să fie acoperită întreaga suprafață a benzii membranare. Pentru fiecare din aceste eșantioane s-a determinat fluxul unei soluții apoase la valoarea optimă a pH-ului (valoarea la care fluxul este maxim) și la o singură valoare de presiune. Rezultatele au fost prelucrate prin

determinarea abaterii fluxului pentru fiecare eșantion față de valoarea medie a fluxului. Abaterea a fost calculată cu formula (3.3.):

$$A = \frac{(J_i - J_{med})}{J_{med}} \times 100 \quad (\%) \quad (3.3.)$$

unde:

A = abaterea medie (%);

J_i = fluxul corespunzător eșantionului "i" ($l/m^2 \cdot h$);

J_{med} = fluxul mediu ($l/m^2 \cdot h$)

În tabelul 3.13. sunt prezentate rezultatele testelor de verificare a reproductibilității caracteristicilor de curgere ale membranelor, determinate cu soluții apoase pentru care s-au înregistrat valori maxime de flux, la presiunea de lucru de 2 bar.

Tabel 3.13. Rezultatele testelor de verificare a reproductibilității caracteristicilor de curgere ale membranelor PSf-PANI (pH=3 și p=2 bar) și PSf-3ABA (pH=5 și p=2 bar)

Eșantion	Psf-PANI		Psf-3ABA	
	J ($l/m^2 \cdot h$)	A (J) (%)	J ($l/m^2 \cdot h$)	A (J) (%)
R1	442	0.63	153	-1.08
R2	435	-0.96	150	-3.02
R3	430	-2.10	160	3.45
R4	441	0.40	157	1.51
R5	450	2.45	152	-1.72
R6	433	-1.42	161	4.09
R7	444	1.09	158	2.16
R8	438	-0.28	150	-3.02
R9	440	0.18	151	-2.37

Datele obținute au indicat pentru membranele PSf-PANI o abatere maximă a fluxului față de valoarea medie de 2,45% iar pentru membrana PSf-3ABA abaterea maximă este de 4,09%. În ambele cazuri, pentru ambele materiale compozite caracterizarea statistică indică o grupare foarte strânsă a datelor în jurul mediei și o variație simetrică în stânga și în dreapta mediei. În acest fel este demonstrată reproductibilitatea caracteristicilor de curgere pe întreaga suprafață a membranelor PSf-PANI și PSf-3ABA (banda continuă cu lungimea de 5 m și lățimea de 200 mm) și eficiența sistemului de obținere în sistem continuu a materialelor compozite.

Capitolul 4. APLICAȚII ALE MEMBRANELOR COMPOZITE POLISULFONĂ-POLIANILINĂ ÎN SEPARAREA PROTEINELOR

4.1. INTRODUCERE

În prezent în lume se obțin într-un ritm accelerat noi produse industriale, compușii secundari rezultați în procesele tehnologice specifice ajungând într-o mare măsură în mediul înconjurător, cu efecte negative din ce în ce mai puternice asupra ecosistemelor naturale, asupra florei și faunei și implicit asupra sănătății oamenilor.

Din acest motiv, preocupările pentru dezvoltarea tehnicilor de control, prevenire și diminuare a poluării mediului au devenit prioritare.

În această a doua parte a secțiunii experimentale se prezintă performanțele unora din membranele compozite obținute din punct de vedere al separării/reținerii unor proteine din medii sintetice și din ape uzate din 2 ramuri ale industriei alimentare.

4.2. PERFORMANȚELE MEMBRANELOR COMPOZITE LA SEPARAREA PROTEINEI ALBUMINĂ SERICĂ BOVINĂ (BSA) DIN SOLUȚII APOASE SINTETICE

4.2.1. Modalități de evaluare a retenției proteinelor

Performanțele membranelor compozite obținute, din punct de vedere al separării proteinelor, au fost puse în evidență după două criterii :

- *Capacitatea de separare a proteinelor*, evidențiată prin determinarea gradului de rejecție (R) a unei proteine luate ca etalon (BSA) a fost determinat utilizând ecuația (4.1):

$$R = \frac{C_{in} - C_p}{C_{in}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (4.1)$$

unde C_{in} = concentrație solut în alimentare (mg/l)

C_p = concentrație solut în permeat (mg/l)

- *Capacitatea de reținere (imobilizare I)* la suprafața membranei și în structura ei microporoasă a aceleași proteine etalon (BSA), prin adsorbție și formarea de legături ionice între grupările reactive ale PANI cu resturile reactive din structura BSA ; capacitatea de reținere (I) se exprimă în unități de masă raportate la unitatea de suprafață a membranei (mg/cm^2) și se determină din relația de bilanț (4.2) [196] și formula de calcul (4.3) :

$$V_{in} \cdot C_{in} = V_p \cdot C_p + V_c \cdot C_c + m \quad (4.2)$$

$$I = \frac{m}{S} \quad (\text{mg}/\text{cm}^2) \quad (4.3)$$

unde :

V_{in} = volum soluție alimentare (l)

C_{in} = concentrație solut în alimentare (mg/l)

V_p = volum permeat (l)

C_p = concentrație solut în permeat (mg/l)

V_c = volum concentrat (l)

C_c = concentrație solut în concentrat (mg/l)

m = masa totală de proteină reținută de membrană (mg)

S = suprafața activă a membranei (cm²)

Membranele au fost testate [197] utilizând o soluție având concentrația de 1 g/l BSA dizolvată în:

- soluție tampon acid citric-citrat de sodiu cu pH=4,9
- soluție tampon Tris-HCl cu pH=7,4

Pentru realizarea experimentelor de separare a proteinelor a fost utilizată aceeași instalație de laborator de tip KMS Laboratory Cell CF-1 (Koch-Membrane - Germania), lucrându-se la presiunea constantă de 4 bar.

În fiecare din cele două variante experimentale s-a pornit de la un volum constant de soluție de BSA de 0,5l, colectându-se câte 0,25l permeat și respectiv 0,25l concentrat.

Concentrațiile de proteine din soluția de permeat și concentrat au fost determinate utilizând metoda Lowry, prin spectrofotometrie UV-VIS [126, 198].

4.2.2. Retenția BSA din soluții apoase sintetice

Pentru a evidenția performanțele membranelor compozite din punct de vedere al caracteristicilor de separare/reținere a unor proteine s-au selectat membranele obținute în următoarele condiții experimentale:

- Soluții polimerice de bază 10% și 12% PSf
- Solventul- amestec de NMP+Anilină
- În cele două variante de utilizare ca soluție de coagulare – apă (E1) și apă cu adaos de anilină (E2)
- Peliculizare manuală a soluției polimerice pe suprafața netedă de sticlă, fără suport textil și policondensare în amestec oxidant (peroxodisulfat de amoniu și acid clorhidric)

S-a studiat retenția proteinei BSA prin membranele obținute conform celor menționate anterior [199-200].

Valorile fluxurilor de permeat, ale concentrațiilor de BSA în permeat și concentrat, precum și ale gradelor de rejecție (R) și respectiv capacitatea de reținere (I) sunt prezentate în tabel 4.1. pentru membranele obținute prin varianta E1 și în tabel 4.2. pentru cele obținute prin varianta E2.

Tabel 4.1. Rezultatele privind performanțele membranelor compozite obținute prin varianta E1 în procesul de separare a BSA

Membrana	pH sol	Flux permeat (l/m ² ·h)	Concentrație BSA (mg/l)		R (%)	I (mg/cm ²)
			permeat	concentrat		
10% PSf+PANI (varianta E1)	4,9	140,1	246,4	1553,6	75,36	1,79
	7,4	189,4	187,6	1512,2	81,4	2,68
12% PSf+PANI (varianta E1)	4,9	40,2	151,8	1517,8	84,82	2,95
	7,4	76,2	78,2	1393,2	92,19	4,72

Tabel 4.2. Rezultatele privind performanțele membranelor compozite obținute prin varianta E2 în procesul de separare a BSA

Membrana	pH sol	Flux permeat (l/m ² ·h)	Concentrație BSA (mg/l)		R (%)	I (mg/cm ²)
			permeat	concentrat		
10% PSf+PANI (varianta E2)	4,9	151,2	181,6	1577,6	81,84	2,15
	7,4	196,3	78,4	1546,4	92,16	3,35
12% PSf+PANI (varianta E2)	4,9	74,6	83,8	1507,4	91,62	3,65
	7,4	114,8	14,2	1309,3	98,58	6,04

Rezultatele experimentelor efectuate pentru urmărirea retenției BSA, de către membranele obținute prin cele două variante de coagulare și cele două soluții de concentrații polimerice diferite, au evidențiat:

- pentru toate cele 4 membrane testate valorile gradelor de retenție (R) și ale capacităților de separare (I) sunt mai mari la valoarea de pH=7,4 față de cele determinate la valoarea de pH=4,9 ; explicația constă în faptul că valoarea de pH=4,9 este foarte apropiată de pH-ul izoelectric al proteinei BSA și în aceste condiții proteina, neavând încărcare electrică nu interacționează cu grupările reactive ale PANI din membrana compozită.
- comparând gradul de rejecție (R) al membranelor compozite din soluția de 12%PSf cu cel al membranelor din soluția 10% se constată că valorile acestui parametru sunt mai mari în cazul membranelor compozite din soluția de 12%PSf, corespunzătoare unor concentrații mai mari de polimer de bază PSf și respectiv PANI în membrana compozită ; explicația constă în faptul că din soluția cu concentrația mai mare rezultă membrane cu cut-off mai mic
- creșterea conținutului de PANI față de PSf în membrana compozită are ca efect direct creșterea gradului de reținere (I). Astfel, în cazul membranei 12% PSf+PANI (varianta E2) s-a determinat o creștere a valorii gradului de reținere (I) cu cca.28% față de membrana 12% PSf+PANI (varianta E1), iar în cazul membranei 10% PSf+PANI (varianta E2) creșterea e de cca.25% față de 10% PSf+PANI (varianta E1), ambele la pH=7,4.

4.3. PERFORMANȚELE MEMBRANELOR COMPOZITE LA SEPARAREA PROTEINELOR DIN APE UZATE INDUSTRIALE (INDUSTRIA LAPTELUI)

4.3.1. Generalități

Materiile organice din efluenții industriei alimentare (industria de prelucrare a laptelui, a cărnii, industria zahărului, a conservelor de legume și fructe, a amidonului și glucozei, industria fermentativă) stimulează creșterea rapidă și abundența a microorganismelor în emisarii în care sunt evacuați, fapt care duce la o sărăcire a apei în oxigen și în consecință la distrugerea faunei acvatice și apariția descompunerii anaerobe. Evacuate fără epurare prealabilă în emisari, apele uzate pot provoca depuneri de nămol în albie, consumarea oxigenului dizolvat, dezvoltarea de ciuperci și degajarea de mirosuri neplăcute.

Pe lângă aplicabilitatea practică în separarea/recuperarea principalilor componenți utili, respectiv proteinele, s-a dezvoltat latura practică în sensul îndepărtării acestor tipuri de componenți din efluenții de ape uzate provenite din tehnologiile aplicate în industria laptelui, efluenți care prin matricea de impurificare, deversați în mediu, afectează calitatea acestuia în sensul deteriorării.

4.3.2. Separarea proteinelor din ape uzate provenite din industria laptelui

Pentru a evidenția performanțele membranelor compozite din punct de vedere al caracteristicilor de separare/reținere a proteinelor s-au selectat membranele obținute în următoarele condiții experimentale

- Soluția polimerică de bază – PSf de concentrație 10%
- Solvent – amestec NMP+Anilină, NMP+Anilină substituită (acid 3-amino-benzoic)
- PANI generată in-situ prin reacția de policondensare a anilinei, respectiv a anilinei substituie remanente în membrana preformată (amestec oxidant peroxodisulfat de amoniu și acid clorhidric)
- Peliculizarea soluțiilor polimerice pe un suport textil în instalația pilot experimentală cu funcționare în flux continuu
- Soluția de coagulare: apă

S-a studiat retenția proteinelor existente în apele uzate provenite din instalația de obținere a iaurtului prin membranele obținute conform celor menționate anterior [201].

Rezultatele experimentale obținute la trecerea unei ape uzate cu conținut de proteine sunt prezentate în tabel 4.3. pentru membrana compozită PSf-PANI și în tabel 4.4. pentru membrana compozită PSf-3ABA.

Tabel 4.3. Date experimentale obținute la trecerea unei ape uzate cu conținut de proteine prin membrana PSf-PANI ; $\sigma_i = 2,58\text{mS/cm}$ și $\sigma_c = 3,34\text{mS/cm}$

Proba	P (bar)		Volum permeat (ml)				σ_p (mS/cm)
			25	50	75	100	
PSf-PANI	2	Timp (s)	1175	2487	3770	4995	2,28
		J (l/m ² xh)	27,3	25,8	25,5	25,7	
	4	Timp (s)	640	1150	1791	2435	2,33
		J (l/m ² xh)	50,2	55,9	53,8	52,8	
	6	Timp (s)	340	745	1180	1620	2,56
		J (l/m ² xh)	94,5	86,2	81,7	79,3	

Tabel 4.4. Date experimentale obținute la trecerea unei ape uzate cu conținut de proteine prin membrana PSf-3ABA ; $\sigma_i = 2,58\text{mS/cm}$ și $\sigma_c = 3,67\text{mS/cm}$

Proba	P (bar)		Volum permeat (ml)				σ_p (mS/cm)
			25	50	75	100	
PSf-3ABA	2	Timp (s)	195	342	530	720	2,67
		J (l/m ² xh)	197,8	187,9	181,9	178,5	
	4	Timp (s)	140	256	415	580	2,73
		J (l/m ² xh)	275,5	251,1	232,3	221,7	
	6	Timp (s)	174	313	510	722	2,81
		J (l/m ² xh)	221,6	205,3	189	178	

Datele experimentale privind variația principalilor indicatori de calitate din punct de vedere al încărcării organice și a conținutului de azot total pentru apa uzată prelucrată prin membranele compozite (inițial, permeat, concentrat) sunt prezentate în tabelul 4.5.

Tabel 4.5. Variația principalilor indicatori de calitate pentru apa uzată prelucrată prin membranele compozite (inițial, permeat, concentrat)

Proba	Caracteristica				
	Conc proteine (mg/l)	CCOCr (mgO ₂ /l)	CBO ₅ (mgO ₂ /l)	DOC (mg/l)	Nt (mg/l)
Apa inițială	266	4410	1460	656,5	115,1
PSf-PANI permeat	157	341	105	358,2	69,54
PSf-PANI concentrat	918	17125	5179	1311,1	159,3
PSf-3ABA permeat	189	462	148	376,5	72,83
PSf-3ABA concentrat	769	15814	4745	1248,5	157,3

Rezultatele prezentate evidențiază următoarele aspecte:

- Ambele tipuri de membrane duc la reținerea proteinelor pe suprafața și în interiorul structurii microporoase a lor;

-Diminuarea încărcării organice în permeat, pusă în evidență prin scăderea valorilor indicatorilor analizați, este mai pregnantă în cazul membranei PSf-PANI.

4.3.3. Separarea proteinelor din ape uzate provenite din industria fabricării berii

Într-un alt set de experimente, pentru a evidenția performanțele membranelor compozite PSf-PANI din punct de vedere al capacității de separare/reținere a proteinelor, s-au selectat membranele obținute în următoarele condiții experimentale:

- Soluții polimerice de bază – soluții de PSf de concentrații 10%, 12%, 14%
- Solvent – amestec NMP+Anilină
- PANI generată in-situ prin reacția de policondensare a anilinei remanente în membrana preformată (amestec oxidant persulfat de amoniu și acid clorhidric)
- Peliculizarea manuală cu ajutorul unui trăgător denumit generic “doctor blade” a soluției polimerice pe suprafața netedă de sticlă, fără suport textil
- Soluția de coagulare: apă

În continuare se prezintă rezultatele obținute în privința retenției proteinelor existente în apele uzate provenite de la un agent economic cu activitate în domeniul preparării berii.

În experimente au fost utilizate ape uzate industriale rezultate din:

- activitatea de clătire a fermentatoarelor (CF);
- activitatea de spălare a utilajelor după faza de fierbere a mustului de bere (SF).

Calitatea apelor uzate a fost stabilită prin determinarea indicatorilor globali : încărcare organică exprimată prin CCOCr, CBO₅, reziduu filtrabil la 105⁰C, pH, dar și a indicatorilor specifici: fosfor total, proteine (tabel 4.6.).

Tabel 4.6. Caracteristicile inițiale ale apelor uzate CF și SF

Nr.crt.	Denumire indicator	U.M	Indicativ probă			
			CF nefiltrată	CF filtrată	SF nefiltrată	SF filtrată
1	pH	-	6,18	6,07	3,7	4,18
2	Conductivitate	mS/cm	0,433	0,447	0,293	0,304
3	CCOCr	mgO ₂ /l	140,0	62,4	8544	7872
4	CBO ₅	mgO ₂ /l	48,2	24,2	2994	2741
5	Fosfor total	mg/l	3,5	2,49	22,9	21,2
6	Proteine	mg/l	0,943	0,861	65,92	60,9
7	Reziduu filtrabil la 105 ⁰ C	mg/l	404	356	5892	5092

Rezultatele experimentale obținute au permis evidențierea următoarelor concluzii:

- Cele mai bune fluxuri de permeat (fluid limpede) în condiții similare se obțin cu ajutorul membranelor de tip M3, indiferent de tipul apei uzate supuse prelucrării.

- Fluxurile de ape uzate prin membranele amintite cresc cu creșterea valorii presiunii de lucru.

Caracteristicile permeatelor obținute după trecerea prin membranele selectate a celor două ape uzate sunt prezentate în tabelul 4.9. pentru CF și tabelul 4.10. pentru SF.

Tabel nr.4.9. Caracteristicile apei uzate CF înainte și după purificare

Nr.crt.	Denumire indicator	U.M	Indicativ probă			
			CF filtrată	M1CF	M2CF	M3CF
1	pH	-	6,07	6,59	6,78	6,3
2	Conductivitate	mS/cm	0,447	0,425	0,432	0,228
3	CCOCr	mgO ₂ /l	62,4	57,6	60,1	48,0
4	CBO ₅	mgO ₂ /l	24,2	17,4	21,8	8,1
5	Fosfor total	mg/l	2,49	1,99	2,38	1,06
6	Proteine	mg/l	0,861	0,462	0,602	0,089
7	Reziduu filtrabil la 105 ⁰ C	mg/l	356	322	338	176

Tabel nr.4.10. Caracteristicile apei uzate SF înainte și după purificare

Nr.crt.	Denumire indicator	U.M	Indicativ probă			
			SF filtrată	M1CF	M2CF	M3CF
1	pH	-	4,18	3,94	4,47	4,16
2	Conductivitate	mS/cm	0,304	0,264	0,285	0,16
3	CCOCr	mgO ₂ /l	7872	5289	5664	2976
4	CBO ₅	mgO ₂ /l	2741	1854	1977	1037
5	Fosfor total	mg/l	21,2	19,4	20,1	8,94
6	Proteine	mg/l	60,9	33,67	25,125	4,48
7	Reziduu filtrabil la 105 ⁰ C	mg/l	5092	3666	4284	1398

Analiza rezultatelor prezentate în tabelele de mai sus a permis evidențierea următoarelor concluzii:

- Gradul de separare al proteinelor depășește valoarea de 90%, indiferent de tipul apei uzate (90,56% pentru apa uzata tip CF și 93,2% pentru apa uzata tip SF)
- În concordanță cu diminuarea concentrației de proteine din apele rezultate după ultrafiltrarea prin membranele compozite, se înregistrează și scăderea conținutului de substanțe organice exprimate prin CCOCr și CBO₅

CONCLUZII GENERALE

Realizarea, prin procedeul inversiei de fază, tehnica imersie-precipitare însoțită de reacție chimică de noi membrane compozite, dintr-un sistem polimeric constituit din polisulfonă și polianilină obținută in-situ prin policondensarea anilinei remanente din porii membranei preformate este o **tehnică nouă, mai puțin dezvoltată. Proprietățile specifice** ale membranelor obținute au fost puse în evidență în procese de separare a unor compuși macromoleculari cu încărcătură ionică din medii lichide sintetice și ape uzate rezultate din 2 ramuri ale industriei alimentare. Concluziile cercetărilor experimentale efectuate în cadrul prezentei teze sunt:

- *Indiferent de condițiile experimentale alese în prepararea membranelor compozite (concentrațiile soluțiilor polimerice de bază – PSf, solventul utilizat, compoziția băii de coagulare, suprafața pe care s-a realizat peliculizarea soluției polimerice – sticlă cu și fără suport textil nețesut, modul de peliculizare) fluxurile maxime ale soluțiilor apoase testate au fost la pH=3-5;*
- *Fluxurile soluțiilor acide sau bazice prin membranele cu suport au fost mai mari decât cele în cazul membranelor fără suport; PANI formată în structura preexistentă a PSf asigură o distribuție uniformă a porilor;*
- *Valorile de flux ale membranelor obținute din soluții pe bază de DMF fiind mult mai mari decât cele ale membranelor obținute din soluții pe bază de NMP (în multe cazuri cu un ordin de mărime), demonstrează că primele membrane au o structură foarte afânată; explicația posibilă constă în faptul că reacția de policondensare ar putea să fie mai rapidă în DMF decât în NMP; acest aspect merită elucidat în cercetări ulterioare;*
- *Adaosul de anilină în baia de coagulare, conduce la îmbunătățirea performanțelor hidrodinamice ale membranelor compozite, acestea capătănd o structură mai afânată (efectul a fost sesizat mai pregnant la membranele preparate din soluția de PSf mai concentrată);*
- *Creșterea timpului de reacție, de definitivare a formării PANI a condus la obținerea unor membrane compozite cu proprietăți hidrodinamice superioare; practic prin formarea mai multor lanțuri macromoleculare de PANI are loc o afânare a structurii materialului membranelor compozite;*
- *Fluxurile soluțiilor apoase în cazul peliculizării manuale sunt mai mari decât în cazul celor înregistrate în cazul peliculizării în instalația pilot cu funcționare continuă; explicația ar fi distribuția diferită a porilor pe suprafața membranei ca urmare a*

modului de peliculizare a soluției polimerice; în cazul peliculizării în instalația pilot cu funcționare continuă distribuția soluției polimerice este uniformă;

- *Caracteristicile structurale și de curgere diferite obținute la prepararea membranelor compozite sunt influențate de: viteza de tragere, modul diferit de imersare în baia de coagulare, grosimea filmului polimeric, distribuția porilor pe suprafața membranei;*
- *Obținerea unor fluxuri mai mici pentru membrana realizată pe instalația pilot față de cea obținută în condiții de laborator, precum și variația mai accentuată a acestor fluxuri cu modificarea pH-ului, se datorează faptului că în instalația pilot reacția de policondensare are loc în condiții dinamice, în timp ce la nivel de laborator uniformizarea amestecului de reacție este deficitară;*
- *A fost demonstrată reproductibilitatea caracteristicilor de curgere pe întreaga suprafață a membranelor de tip PSf-PANI (banda continuă cu lungimea de 5 m și lățimea de 200 mm) și eficiența sistemului de obținere în sistem continuu a materialelor compozite printr-o analiză statistică amănunțită, care a evidențiat o grupare foarte strânsă a datelor în jurul mediei și o variație simetrică în stânga și în dreapta mediei;*
- *Performanțele de separare ale membranelor compozite preparate din punct de vedere al gradului de retenție (R) a proteinei BSA și din punct de vedere al capacității de separare (I) au fost mai mari la testarea soluțiilor cu pH=7,4 față de cele cu pH=4,9; explicația rezidă din faptul că la pH=4,9 (valoare apropiată de pH-ul izoelectric al proteinei BSA), proteina nu are încărcare electrică și nu interacționează cu grupările reactive ale PANI din membrana compozită;*
- *Creșterea conținutului de PANI față de PSF în membrana compozită are ca efect direct creșterea gradului de reținere;*
- *Gradul de separare al proteinelor prin membranele testate depășește valoarea de 90%, indiferent de tipul apei uzate;*
- *În concordanță cu diminuarea concentrației de proteine din apele rezultate după ultrafiltrarea prin membranele compozite, se înregistrează și scăderea conținutului de substanțe organice exprimate prin CCOCr și CBO₅;*
- *Membranele testate duc la reținerea proteinelor pe suprafața și în interiorul structurii microporoase a acestora.*

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- [3] *Mulder, M.*, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 1991
- [7] R. E. Kesting, “*Synthetic Polymeric Membranes*”, McGraw Hill, New York, (1985), 111
- [47] *Hampel, V., Spurny, K.*, Collect. Czech, Chem. Commun., 31,1966
- [48] *Schwartz, H.H., Bossin, E., Paul, D., Schilling, B.*, Chem. Tech., 34, 243, 1982
- [49] *Merin, U., Cheryan, M.*, J.Appl.Polym. Sci., 25,1980
- [60] *Maselli, J.A. et al.*, Can. Patent CA 1.204.018,1982
- [99] *Popescu, G., Serban, V., Batrinescu, Gh., Pordea, V., Stockel, S.*, Brevet RO – 113438C1, 1998
- [121] *Koter, S., Cuciureanu, A., Kultys, M., Michalek, J.*, Concentration of sodium hydroxide solutions by electro dialysis, Separation Science and Technology Journal, 2011 (articol trimis spre publicare).
- [128] *Fane, A.G., Fell, C.J.D. Waters, A.G.* Ultrafiltration of polymer solutions through partially permeable membranes – the effect of adsorption and solution environment, J. Membr. Sci. 16 211-224,1983
- [160] *Cuciureanu, A., Batrinescu, G.*, Aspecte privind performantele materialelor membranare in separarea proteinelor, capitol de carte in Membrane Materials –Membrane – Membrane Process, vol. I, pg. 218-240, 2011, Ed. Printech
- [172] *Nechifor, G., Voicu, S.I., Nechifor, A.C., Garea, S.*, Desalination 241, p. 342-348, 2009
- [173] *Voicu, S.I., Nechifor, A.C., Serban, B., Nechifor, G., Miculescu, M.*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 9, nr.11, p.3423-3426, 2007
- [175] *Dhawan S K, Singh N and Rodrigues D*, Science and Technology of Advanced Materials, 4, 105-113, 2003
- [176] *Sairam M, Nataraj S K, Aminabhavi T M, Roy S and Madhusoodana C D*, Separation and Purification Reviews 35(4) 249-283, 2006
- [177] *Zhou H, Chen H, Luo S, Chen J, Wei W and Kuang Y*, Biosensors and Bioelectronics, 20, 1305-1311, 2005
- [178] *Baicea, C., Dorca, O., Cuciureanu, A., Trusca, R., Trisca-Rusu C.*, Polysulfone-polyaniline blend composite membrane for fuel cells applications, CAS 2011 Proceedings (in press), 4/11/2011 IEEE, 2011
- [179] *Batrinescu, G., Cuciureanu, A., Vasile, G., Birsan, E.* - Lignocellulosic waste recovery by enzymatic hydrolysis in continous flow, INCD ECOIND International Symposium SIMI 2009 – The environment and industry, 28-30.10.2009, Bucuresti
- [189] *Cuciureanu, A., Batrinescu G, Badea N N and Radu D A*, Materiale Plastice, 47(4), 416-420, 2010
- [193] *Batrinescu G., Cuciureanu A., Lehr C.*, RO 126195A0, Official Industrial Property Bulletin (BOPI), 4, 21, 2011
- [194] *Cuciureanu, A., Batrinescu, G., Nechifor, G., Spataru, C.I.* - Efectul naturii solventului utilizat la obtinerea membranelor compozite polisulfona-polianilina asupra caracteristicilor hidrodinamice ale acestora, Simpozionul “Prioritatile chimiei pentru o dezvoltare durabila - PRIOCHEM”, 27-28 octombrie, Bucuresti
- [195] *Batrinescu G., Cuciureanu, A., Nechifor, G.* - Polysulfone – polyaniline – type membranes obtained in a steady – state system: structural and hydrodynamic characteristics, Science and Technology of Advanced Materials, 2011 (articol trimis spre publicare)
- [196] *Pall, D.B.*, U.S. Patent, 4.340.479, 1982
- [197] *Gheorghe, E., Barbu, L., Nechifor, G., Luca, C.*, Rev. Chim., 57, 9, p. 940-945, 2006
- [198] *Bialopiotrowicz, T., Blanpain, P., Rene, F., Lalande, M.*, Ars Separatoria Acta, 1, 111-137, 2002
- [199] *Cuciureanu, A., Batrinescu, G., Voicu, S.I., Nechifor, G.*- Composite membranes for BSA separation, Proceedings of the XXVth International Symposium on Physico-Chemical Methods of Separation– ARS SEPARATORIA pag.338-342, 2010
- [200] *Cuciureanu, A., Radu, D., Batrinescu, G., Paun Roman, G., Nechifor, G.* - Proteins recovery on psf/pani composite membranes, 16th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering RICCE16, , 9-12 septembrie 2009, Sinaia
- [201] *Batrinescu, G., Cuciureanu, A., Birsan, E.* - Reduction of organic compounds content of the wastewater milk industry using composite permselective materials - INCD ECOIND International Symposium SIMI 2011 – The environment and industry, 16-18 noiembrie, Bucuresti,