

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Deapartamentul de Chimie Analitică și Ingineria Mediului

**ANALIZA AEROSOLILOR PRIN TEHNICI și METODE
MEMBRANARE**

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**Conducător științific:
Prof. Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR**

**Doctorand:
Chim. Valeriu Danciulescu**

București 2013

TEMATICA și OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Tematica de cercetare abordată, în cadrul tezei de doctorat, „*Analiza aerosolilor prin metode și tehnici membranare*”, este de o importanță deosebită, justificată de direcțiile științifice prioritare în care se încadrează:

- monitorizarea calitatii mediului;
- metode și tehnici hibride și cuplate de analiza și control;
- materialele membranare și procesele de membrană;
- tehnologii ecologice și de ecologizare;
- aplicațiile chimiei coloidale și ale compușilor macromoleculari;
- ingineria chimică în protecția mediului.

Prezenta lucrare de doctorat, definită ca urmare a dorinței sprijinirii conformării metodelor românești de determinare cantitativă a poluanților din mediu gazos cu cele europene, urmărește să asigure dezvoltarea și punerea la dispoziție celor interesați a unor metode de determinare a concentrației de metale grele și/sau poluanți moleculari (iod, fenoli, amine aromatice) din efluenții gazoși.

Metodele propuse, atât pentru analiza preliminară, cât și pentru determinări cantitative, combina metodele și tehnicile membranare, cu metodele clasice de analiză.

Obiectivele tezei de doctorat au fost subordonate necesității de a îmbunătăți metodele de analiză a aerosolilor prin promovarea tehnicilor și metodelor membranare de separare, concentrare și purificare:

- *Membrane pe bază de polisulfonă pentru teste analitice rapide*
- *Determinarea iodului prin metode electrochimice cuplate cu membranele lichide*
- *Analiza ionilor de crom prin tehnici membranare cuplate cu absorbția atomică*
- *Analiza compoziției aerosolilor cu materiale adsorbante*

1. INTRODUCERE

Metodele și tehnicile bazate pe separarea, transportul și filtrarea prin membrane, cunosc pe plan mondial o dezvoltare deosebită, atât în tehnologiile de fabricație în domeniul diferitelor ramuri industriale (industria chimică, industria alimentară) cât și în tehnologiile de tratare a apelor și efluenților gazoși, astfel încât a devenit imperios necesară studierea acestor procese, în scopul introducerii lor în practica analitică sau tehnologică.

Metodele și tehnicile membranare au ca element comun membrana, o barieră selectivă care permite transportul de masă între fazele pe care le separă.

O membrană “utilă” trebuie să fie capabilă să sorteze selectiv speciile chimice, dar la un flux tehnico-economic rezonabil.

Metodele propuse, atât pentru analiza preliminară, cât și pentru determinari cantitative, combina metodele și tehnicile membranare, cu metodele clasice de analiză.

1.1. Aerosolii

Aerosolii sunt sisteme disperse heterogene, care fac parte din clasa pseudocoloizilor, având un grad de dispersie inferior nivelului coloidal (sub 10^{-8} m), dar cu anumită stabilitate și cu unele proprietăți comune coloizilor propriu-ziși [10-14].

Mediu de dispersie sau faza continuuă, dintr-un aerosol, este aerul sau un gazul purtător, iar faza dispersată poate fi:

- ✓ solidă - aerosuspensii
- ✓ lichidă - aeroemulsiile
- ✓ geluri - aerogeluri
- ✓ particule complexe, multifazice, care se formează într-o anumită etapă a genezei sale, urmare a interacțiilor din atmosferă (sau faza continuuă gazoasă).

În literatura de specialitate anglofonă, acceptată și în această teză de doctorat, termenul de aerosoli, „aerosols”, se referă atât la aerosolii lichizii cât și la cei solizi.

1.2. Clasificarea aerosolilor

Clasificarea aerosolilor a fost impusă de necesitatea abordării sistematice a studiilor, dar și de corelarea cu metodele specifice de corectare a compoziției. Astfel, aerosolii se clasifică după mai multe criterii:

a) După natura lor:

- anorganici (metalici, oxizii metalici, săruri, minereuri, nemetale, etc.)

- organici (vegetale, microorganisme, substanțe și produse sintetice sau semisintetice)

b) După sursa de origine:

- naturali (nor, ceață, pâclă negură, polen, briza marină, emisii vulcanice)
- antropici (surse de încălzire, industriale, gaze de esapament, etc.)

c) După dimensiuni se acceptă trei clase de aerosolii cu comportamente diferite [1,4]:

- pulberile propriu-zise, cu diametrul de peste 10 μm
- norul, cu diametrul particulelor între 0,1 ÷ 10 μm
- fumul, cu diametrul particulelor sub 0,1 μm .

1.3. Caracteristicile aerosolilor

Proprietățile fizice și chimice ale aerosolilor sunt foarte complexe și derivă din proprietățile fazei continue, fazei dispersate, dar și a ansamblului sistemului ultramicrodispers considerat [15-17], astfel:

- ✓ *viteza de depunere*
- ✓ *concentrația aerosolilor*
- ✓ *suprafața totală*
- ✓ *proprietăți electrice*
- ✓ *proprietăți optice*
- ✓ *capacitatea de floclare*
- ✓ *termoprecipitarea*
- ✓ *precipitarea optică*
- ✓ *reactivitate chimică*
- ✓ *adezivitatea*
- ✓ *higroscopicitatea și capacitatea de udare*

Capitolul 2

MEMBRANE și PROCESE DE MEMBRANA

2.1. Considerații generale

Evaluarea atentă a importanței toxicologice a particulelor din aer, necesită cunoașterea dimensiunilor acestor particule și natura chimică a acestora. Aceste informații pot

fi obținute în mod independent de prelevările de rutină. Materialul transportat de aer, care a fost caracterizat pentru studii speciale, poate fi apoi colectat fără diferențiere granulometrică sub rezerva că împrejurarea care a creat un risc de contaminare a aerului nu a suferit modificări importante. Aceasta procedură trebuie de asemenea aprobată în cazuri de incidente datorită probabilității unor schimbări ale caracteristicilor generale ale contaminantului vehiculat de aer și de atingerea unor niveluri mai ridicate, antrenând riscul unei expuneri mai importante [65].

b. Filtre

Filtrarea aerului este mijlocul cel mai frecvent folosit pentru colectarea particulelor nocive din atmosferă. Filtrele sunt preferate din cauza simplității procedurii și a echipamentului necesar. Sunt disponibile comercial medii filtrante cu un domeniu larg de caracteristici de lucru astfel încât se poate găsi filtrul convenabil pentru majoritatea programelor de prelevare de probe de aer [66-86].

Reținerea particulelor pe un filtru se realizează prin intermediul uneia sau mai multora din mecanismele următoare: interceptare directă, impact, difuzie, atracție electrostatică. Deși proprietățile particulelor, filtrele și condițiile de prelevare determină dintre acești factori de reținere pe cei care sunt susceptibili să intervină, pentru majoritatea filtrelor mecanisme predominante considerate sunt impactul și difuzia. Reținerea prin impact crește cu dimensiunea particulelor precum și cu viteza lor, în timp ce difuzia datorită mișcării browniene este mai eficace pentru particulele foarte fine, în aer, cu viteze mici [66].

2.2. Membranele

Membranele utilizate în diverse aplicații diferă într-o scară largă prin structura lor, prin funcția și prin modul de în care aceasta operează. Toate membranele au mai multe caracteristici în comun care le fac deosebit de atractive ca instrumente pentru separarea amestecurilor de molecule.

Totuși o membrană poate fi mult mai complexă atât în structură cât și în funcție. O membrană poate fi solidă sau lichidă, omogenă sau heterogenă, izotropică sau anizotropică în structura sa. O membrană poate avea o grosime de la câțiva nanometri până la câțiva milimetri.

O altă proprietate caracteristică a membranelor este permselectivitatea proprie, care este determinată de diferența în vitezele de transport ale diferitelor componente în cadrul matricii membranei. Permeabilitatea unei membrane este o măsură a vitezei la care o componentă dată este transportată prin membrană în conformitate cu condițiile specifice de

concentrație, temperatură, presiune, și/sau câmp electric. Viteza de transport a componentei prin membrană este determinată de structura membranei, de mărimea componentei permeatului, de natura chimică și de sarcina electrică a materialului membranei și componentei permeatului și de forța motrice (sau de transport), ca de exemplu concentrația, presiunea sau gradientul de potențial prin membrană. Transportul anumitor componente prin membrană poate fi facilitat de anumiți compuși chimici, cuplați la transportul altor componente, sau activate de reacția chimică care apare în membrană [70-85].

Versatilitatea structurii și funcției membranei face ca să fie greu de făcut o definiție precisă și completă a membranelor. În sensul cel mai general, o membrană este o barieră care separă și/sau contactul a două regiuni și controlează schimbul de materie și energie între regiuni. Membrana poate fi o barieră selectivă sau de contact. În primul caz ea controlează schimbul între cele două regiuni adiacente într-un mod foarte specific. În al doilea caz, funcția sa este în principal de a realiza contactul celor două regiuni între care are loc transportul [76, 86].

Selectivitatea membranelor sintetice este determinată de structura poroasă în conformitate cu dimensiunea sa sau printr-o structură omogenă în concordanță cu solubilitatea și difuzivitatea soluției. Permeabilitatea membranei pentru diferite componente este un parametru ce determină fluxul prin membrană. La fel de important ca permeabilitatea este forța motrice care acționează asupra componentelor permeatului. Unele forțe motrice cum sunt concentrația, presiunea sau gradientii de temperatură acționează în mod egal asupra tuturor componentelor, în contrast cu forța motrică dată de către potențialul electric, care are efect doar asupra componentelor cu sarcină. Utilizarea diferitelor structuri de membrane, precum și a diferitelor forțe motrice are ca rezultat diferite procese membranare cum ar fi osmoza inversă (reverse-osmosis RO), micro-, ultra- și nano-filtrarea (MF, UF, NF), dializa, electro-dializa, dializa Donnan, pervaporarea, separarea gazelor, membrane contactoare, membrane pentru distilare, extracția solvenților pe bază de membrane, reactoare membranare, etc. [87-90]

2.3. Procese de membrană

Membrana este o barieră selectivă între două faze, iar procesele membranare vor fi asociate la acele aplicații care sunt în concordanță cu această definiție. Astfel sunt separarea gazelor, pervaporația și permeația vaporilor, desalinarea, nano-, ultra-, microfiltrarea, distilarea cu membrane, membrane lichide, și altele. Termenul de membrană este diferit de cel

de filtru, care uzual este limitat la structuri care separă suspensii de particule mai mari de 1–10 μ m [22].

Bazat pe dimensiunea porilor membranei și a speciilor separate, procesele membranare pot fi clasificate în separare de gaz, pervaporare, osmoza inversa, nano-filtrarea, ultra-filtrare, micro-filtrare, etc, care poate corespunde fie membranelor neporoase, mezoporoase sau macroporoase. Relația dintre dimensiunea porilor membranei și a speciilor separate este prezentată în figura 2.1.

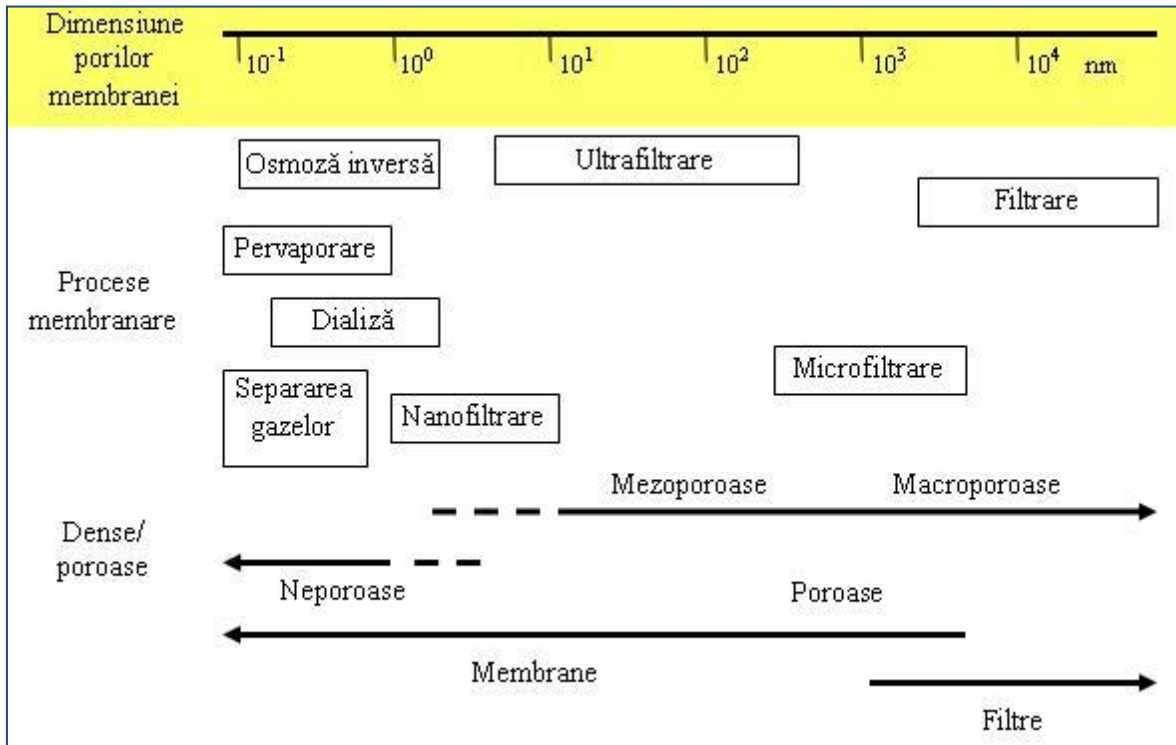


Fig. 2.1. Relația dintre dimensiunea porilor membranei și a speciilor separate

Așa cum a fost definită anterior, o membrană poate fi considerată simplu, ca o barieră între două faze. Prin aplicarea unei forțe motrice de-a lungul acesteia are loc un transport de materie (flux) din faza numită donor spre faza numită acceptor. Separarea unor specii chimice față de altele are loc atunci când fluxurile acestora prin membrană sunt diferite.

Principalele procese de membrană sunt prezentate în continuare:

a. Separarea gazelor și Pervaporația

În cazul separării gazelor și a pervaporației sunt utilizate membrane neporoase. Procesul de transport este controlat de soluție și de difuzie. Marimea porilor variază între 10⁻¹ și 10⁰ nm. Separația se poate realiza dacă în sistemul membranar sunt îndeplinite o serie de condiții, și anume: temperatură constantă în compartimentele sistemului, membrana trebuie să fie semipermeabilă, compartimentul care conține amestecul de separat are o presiune

superioară cu cel puțin 2 ordine de mărime față de compartimentul care va conține separatul. Membranele utilizate posedă o structură integral asimetrică sau au o structură compozită. Pentru unele membrane comerciale utilizate în separarea gazelor (N_2/H_2 , CO_2/CH_4 , etc.), pe suprafața superioară a membranei integral asimetrice este depus un strat subțire, care are rolul de a bloca diverse defecte ale stratului activ al membranei, și nu afectează proprietățile intrinseci de separare ale membranei. Cu toate acestea, pentru separarea altor gaze, cum ar fi O_2/N_2 , compuși organici volatili (VOC) / N_2 , pervaporație și permeația vaporilor, acoperirea compozită poate acționa în principal ca strat selectiv, care contribuie la proprietățile intrinseci de separare a membranei, iar membrana microporoasă asigură doar rezistența mecanică.

b. Osmoza inversă și Nano-filtrarea

În general, membranele pentru osmoza inversă au o structură neporoasă la suprafața lor, dar membrana constă dintr-o rețea polimerică în care soluțiile pot fi dizolvate. Procesul de transport este controlat de soluție și difuzie, care rețin aproape toate speciile ionice.

Membranele nanofiltrante pot fi împărțite în membrane poroase și membrane neporoase cu o structură de rețea de pori. Mărimea porilor variază între 10^{-1} și $3 \cdot 10^0$ nm.

Deși membranele nanofiltrante poroase, sau cu rețea de pori, pot avea aceleași performanțe de separare, mecanismele de transport sunt diferite. Pentru o membrană poroasă, substanțele dizolvate vor fi separate printr-un mecanism de retenție iar pentru o membrană neporoasă mecanismul soluție-difuzie va determina fenomene de transport în cadrul rețelei.

Comparativ cu osmoza inversă, membranele nano-filtrante au un flux ridicat și o retenție relativ scăzută a speciilor de ioni monovalenți.

Membranele pentru osmoza inversă permit numai transportul apei și a unor molecule mici, și elimină alte specii cum ar fi ioni monovalenți de Na^+ , K^+ , etc. Membranele nanofiltrante sunt utilizate în mod frecvent pentru separarea ionilor bivalenți cum ar fi Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc, sau a moleculelor cu masă moleculară cuprinsă între 200 și 5000 DA.

În mod curent pentru procesele de osmoză inversă și nanofiltrare principalul mod de producere a membranelor este realizarea de membrane sub formă de filme subțiri compozite din poliamidă cu polimerizare interfacială utilizând condiții de formare ușor diferite pentru a realiza structuri polimerice mai mult sau mai puțin deschise.

c. Ultra-filtrarea și Micro-filtrarea

Membranele ultra- și microfiltrante sunt structuri poroase, având o rețea distinctă de pori permanenți prin care se produce transportul. Mărimea porilor variază între 10^{-1} și $3 \cdot 10^0$ nm. Speciile reținute sunt, în mod uzual, cu câteva ordine de mărime mai mari decât ale permetului. Fluxul prin porii membranei poate fi descris de ecuația Poiseuille. Această

ecuație, care va fi folosită și în cadrul capitolului 5 pentru modelare/ simulare procese membranare, mai este cunoscută ca legea Hagen-Poiseuille.

Comparativ cu membranele neporoase, membranele ultra- și micro-filtrante nu pot evidenția proprietățile intrinseci ale materialelor polimerice și selectivitatea intrinsecă pentru speciile de transport.

d. Dializa

Dializa ca și fenomen este determinată de diferența de concentrație în cazul sistemului. Se poate considera ca fiind similară cu ultrafiltrarea, dar fiind guvernată de mecanism de transport diferit. Membranele pentru dializă sunt simetrice microporoase. Membrana pentru dializă trebuie să fie permeabilă pentru molecule mici și impermeabilă pentru speciile macromoleculare sau coloidale.

e. Filtrarea clasica

Filtrele sunt uzual limitate la structuri care separă suspensii de particule mai mari de 1–10 mm. În figura 2.1. demarcația între diferite procese membranare nu este realizată precis, datorită unor suprapuneri parțiale.

Dezvoltarea proceselor și a materialelor membranare prezintă un interes major atât pentru prepararea membranelor și pentru optimizarea ingineriei de proces cât și pentru dezvoltarea aplicațiilor în cele mai diverse domenii. Funcționalizarea polimerilor greu hidrolizabili prin nitrare, sulfonare, halogenare, etc. conduce la obținerea de noi materiale membranare care pot imobiliza compuși macrociclici, biopolimeri sau enzime cu utilizare în bioanaliză sau biotehnologii. Membranele pe bază de acetat de celuloză, diacetat, triacetat precum și amestecurile lor sunt utilizate pe scară largă pentru micro-, ultra-filtrare și pentru osmoza inversă. Solubilitatea polisulfonelor în solvenți aprotici dipolari permite abordarea preparării membranelor asimetrice prin toate tehnicile procedurii inversiei de fază: precipitare termică, inversie de fază cu vapori de nesolvent, evaporarea controlată și, în mod special, coagularea. Soluțiile de polisulfonă sunt compatibile cu diverse nanospecii, cum ar fi: silice, grafit, materiale oxidice, etc. Clasificarea proceselor membranare după forța motrice de transport, precum și asocierea relației fenomenologice va permite în cadrul etapei de modelare/simulare a materialelor, respectiv a proceselor membranare evaluarea comportamentului acestora în diverse condiții de lucru.

Capitolul 3

MEMBRANE PE BAZA DE POLISULFONA PENTRU TESTE ANALITICE RAPIDE

Pentru analiza preliminară a poluanților, testele rapide s-au consacrat și dezvoltat continuu, datorită unor avantaje evidente [5-8]:

- Simplitate;
- Reproducibilitate remarcabilă și precizie acceptabilă;
- Nu necesită personal calificat;
- Raport favorabil calitate/cost;
- Posibilitatea analizei pe teren;
- Rapiditatea analizei.

Deși testele analitice rapide nu permit o determinare cantitativă de mare precizie a substanțelor verificate, ele reprezintă, totuși o bază a determinărilor ulterioare bazată pe simplitatea și timpul scurt de obținere a rezultatului final.

De aceea s-a optat pentru testele analitice rapide, care permit identificarea, aprecierea sau chiar determinarea semicantitativă a concentrațiilor poluanților în aer, într-un timp de 5-20 de minute.

In acest capitol se prezintă obținerea unor membrane de polisulfona grefată cu reactivi specifici detectiei unor ioni metalici din aerosoli, în urma mineralizării probei.

Rezultatele prezentate sintetic, au fost orientate spre o aplicație concretă: analiza rapidă a unor specii chimice din aerosoli.

În continuare este prezentată realizarea de membrane funcționalizate din polisulfona după următoarea strategie de sinteză: s-au preparat membrane prin inversie de fază, precipitând cu soluție apoasă de alcool polisulfona din anilina, iar urmele de solvent din porii polisulfonei au fost diazotate și cuplate cu diverși coloranți azoici, de tip reactiv analitic.

3.1. Mod de lucru

Polisulfona produsă de BASF (Ultrason S3010). Polimerul a fost purificat prin reprecipitare din cloroform și uscat în vid la 60°C. Ca solvenți pentru polisulfona au fost utilizați anilina (Merck), dimetilformamida și cloroform (Fluka). Ca non-solvent pentru inversia de fază a fost utilizat un amestec apă-izo-propanol.

Prepararea solutiei de polisulfona: Intr-un vas Erlenmeyer cu dop rodat se introduce cantitatea de solvent necesara si sub agitare magnetica portiuni din cantitatea de polimer purificat, pana la atingerea concentratiei dorite (15% polisulfona în amestec DMF-anilina – 80% DMF și 20% anilina). Utilizand polimerul reprecipitat și uscat, obtinerea solutiei polimerice dorite are loc în cel mult 4 ore. Inainte de utilizare, solutia se dezaereaza prin sedere în exicatorul vidat timp de 30 de minute.

Formarea membranelor: O cantitate determinata de solutie de poliomer, 5mL, este depusa pe un suport de sticla spectrala, iar cu un reolor de tip cromatografic este extinsa la o grosime standard de 250μm. Pelicula de poliomer depusa pe sticla este imersata în baia de coagulare (I) special pregatita.

Diazotarea anilinei din porii membranei de polisulfona: O portiune de membrana de 5x10 cm se imerseaza intr-un pahar continand o solutie apoasa 200 ml de azotit de sodiu (5%) și 5 ml acid clorhidric. Paharul este tinut intr-o baie de gheata. Dupa o ora, reactia se considera terminata și membrana este supusa procesului de cuplare între anilina diazotata și colorant.

Reactia de cuplare: Membranele continand anilina diazotata se introduc intr-o baie continand colorantul pentru cuplare (5g în 200 ml apa) și 1 g NaOH, baia fiind asezata la randul ei pe un strat de gheata. Colorantii utilizati au fost: 1-(Pyridylazo)-2-naftol, Rodamina B, Metiloranj și Alizarina S. Dupa stationarea timp de 4 ore în baie pentru definitivarea reactiei, membranele se scot și se spala cu apa și alcool pentru indepartarea urmelor de colorant absorbit în membrana, dupa care se lasa 24 de ore în apa pentru definitivarea curatarii.

Membranele sintetizate au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR și spectrometrie RMN.

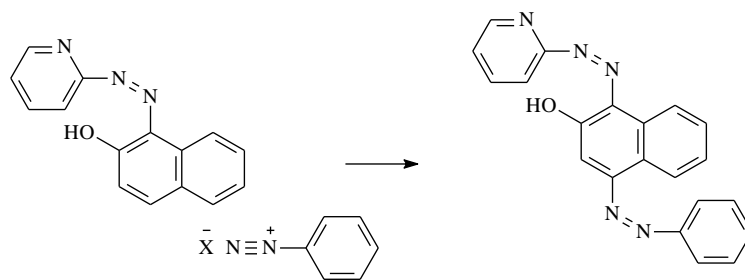
3.2. Rezultate și discutii

Obtinerea membranelor din sistemul PSf/anilina/ciclohexanol este cunoscuta.

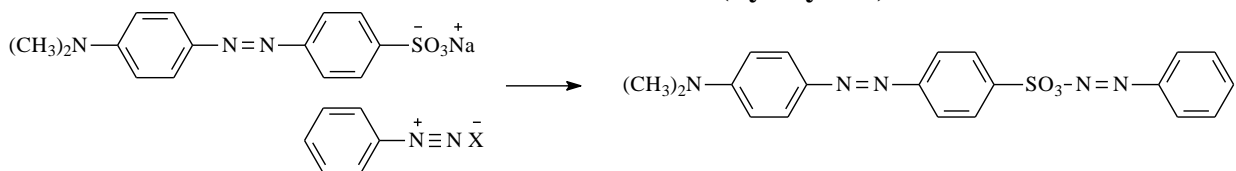
Nu exista alte referinte de literatura care sa raporteze obtinerea de membrane functionalizate prin acest procedeu (functionalizarea solventului remanent în porii membranei), metodele cunoscute pana în prezent fiind: obtinerea de membrane dinamice functionalizate prin ultrafiltrarea speciilor de inglobat prin membrana sau amestecarea polimerului în solvent cu speciile chimice tinta, de inglobat, urmata de obtinerea membranei.

Reactiile care au loc în porii membranelor de polisulfona sunt prezentate în figura 3.1. în timpul experimentelor s-a observat ca reactiile cu Rodamina B și cu Alizarina S au fost practic instantanee, culoarea membranei modificand-se imediat din alb în violet deschis (in

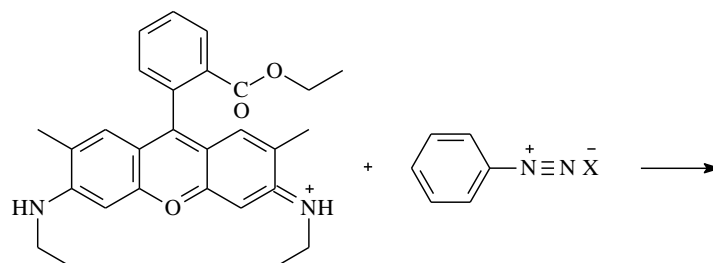
cazul Rodaminei B), respectiv rosu (in cazul Alizarinei S). în cazul reactiilor care au avut loc la grupare acida sulfonica (Metiloranjul și Alizarina S) a fost necesara adaugarea în masa de reactie a unei mici cantitati de acid clorhidric pentru a trece gruparea din sare sodica acida în grupare acida reactiva. Acidul trebuie adaugat cu precautie astfel incat hidroxidul de sodiu sa ramana în exces pentru a putea asigura mediul bazic propice reactiei de cuplare sau condensare. Reactia dintre anilina diazotata și 1-(Pyridylazo)-2-naftol a fost cea mai lenta aceasta putandu-se explica prin slaba reactivitate a nucleului naftenic. Pentru a se verifica daca schimbarea de culoare se datoreaza în mare masura reactiei de culpare sau condensare și nu absorbtiei colorantului în porii membranelor, acestea au fost pastrate timp de 48 de ore în apa și alcool. Pierderea de culoare este nesemnificativa, ceea ce sugereaza ca preponderenta a fost reactia dintre anilina diazotata și colorantul utilizat.



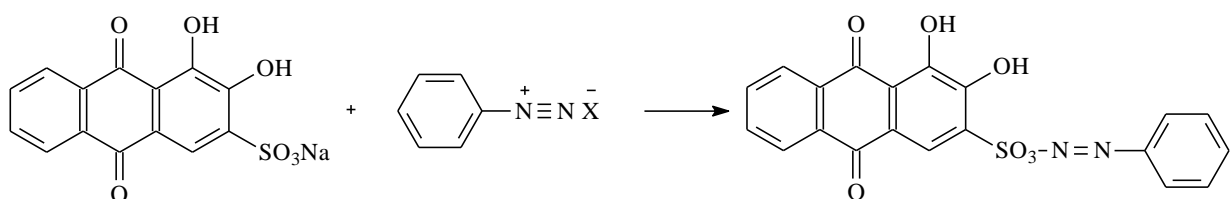
Reactia dintre anilina diazotata cu 1-(Pyridylazo)-2-naftol



Reactia dintre anilina diazotata și metiloranj



Reactia dintre anilina diazotata și Rodamina B



Reactia dintre anilina diazotata și Alizarina S

Fig. 3.1. Reprezentarea schematica a reactiilor dintre anilina diazotata din porii membranelor de polisulfona și colorantii utilizati

O reprezentare schematica a potentialelor structuri obtinute în cadrul acestei functionalizari este data în fig. 3.2. Practic, între fibrele polimerice de polisulfona se afla structuri organice obtinute în urma reactiei de cuplare sau condensare. Acest lucru este faicilitat atât de structura și dimensiunea porilor membranei de polisulfona, cât și de faptul ca reactantii sunt organici existand compatibilitate la transport între speciile chimica implicate în proces.

S-a preferat obtinerea membranelor de polisulfona din sistemul PSf/DMF-anilina/alcool tocmai pentru a se putea controla structura membranei. În acest caz, datorita caii de coagulare, solventul extras va fi DMF-ul (acest fapt asigura membranei o dimensiune a porilor de aproximativ 0.1 μm). Un alt avantaj al acestui procedeu este acela ca anilina, nefiind miscibila cu apa nu va fi extrasa, o cantitate cât mai mare ramanand în porii membranei, disponibila pentru reactia de diazotare.

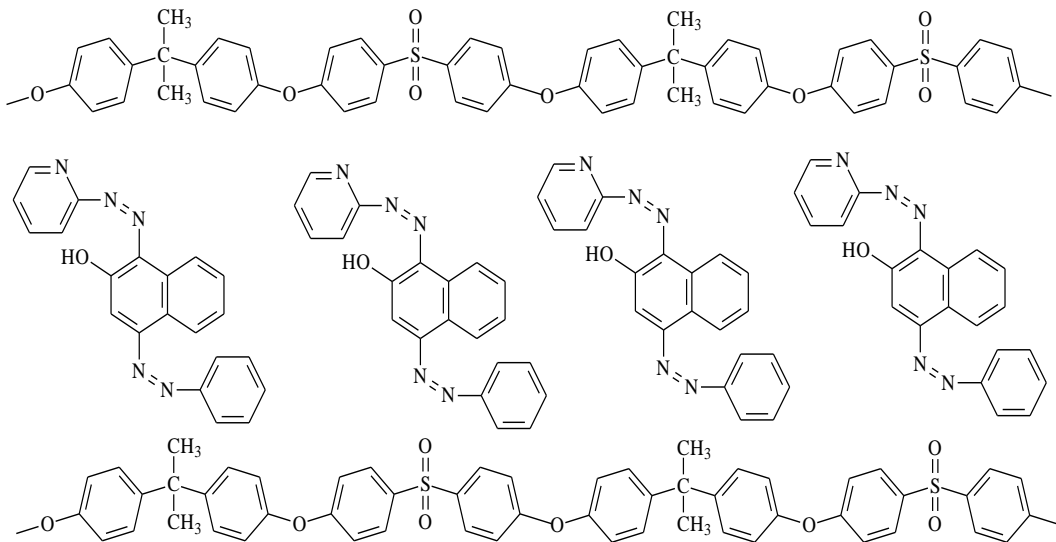
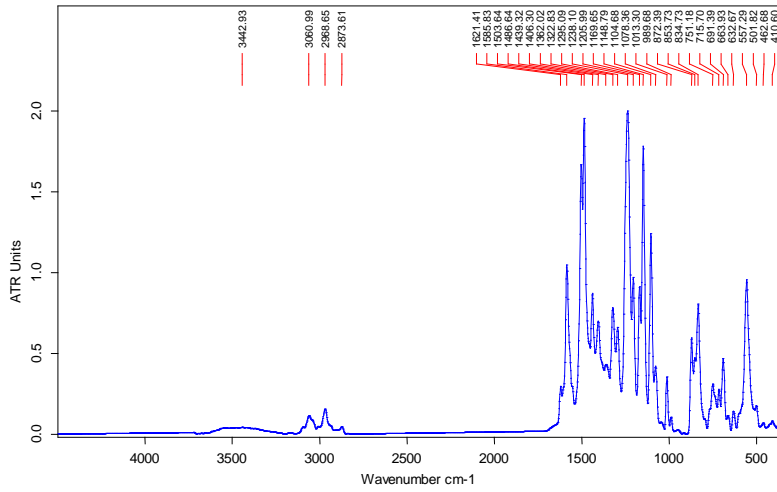
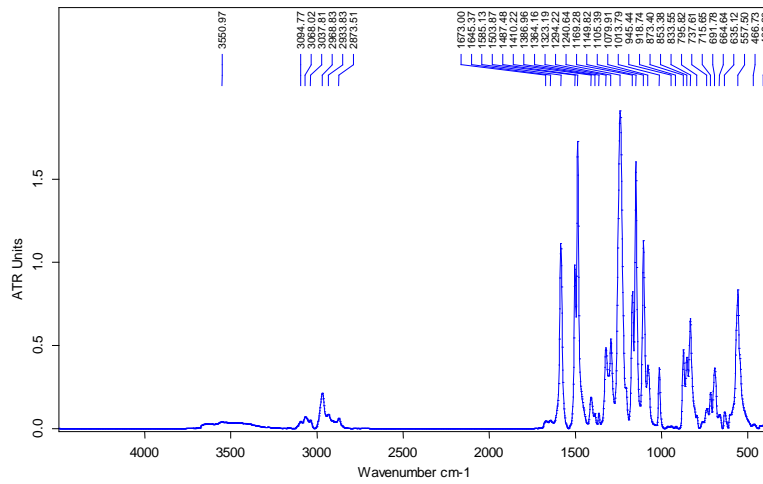


Fig. 3.2. Reprezentarea schematica a structurii moleculare a membranei de polisulfona continand în porii ei produsul rezultat în urma reactiei dintre anilina diazotata și 1-(Pyridylazo)-2-naftol

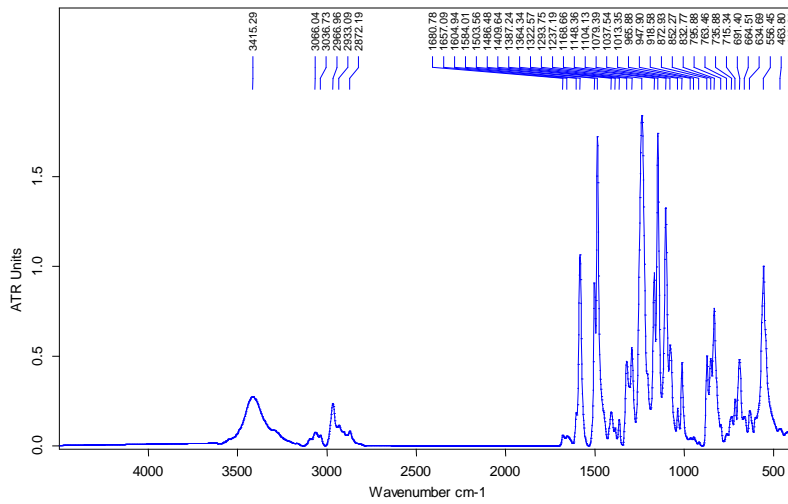
În fig. 3.3 sunt prezentate rezultatele obtinute la analiza FT-IR pentru membranele sintetizate. În cazul reactiilor cu Metiloranj și Alizarina S se observa o banda intensa de absorbtie la 1364 cm^{-1} , respectiv la 1363 cm^{-1} , specifice legaturii $-\text{SO}_3-\text{N}=\text{}$.



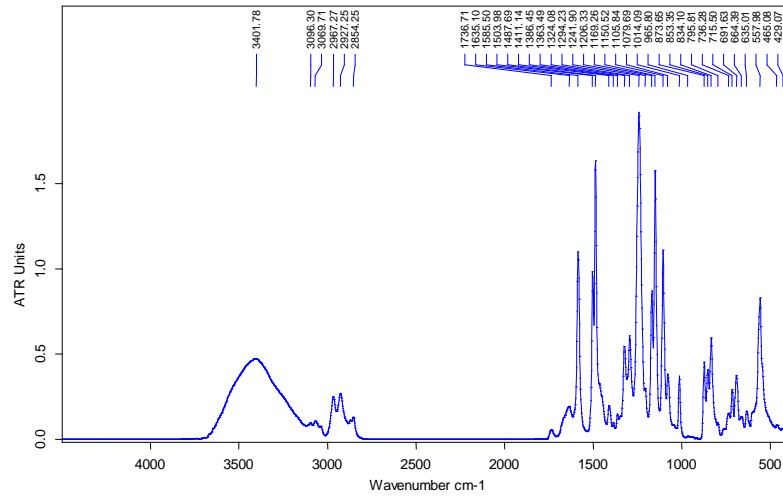
Cuplare cu 1-(2-Piridilazo)-2-naftol



Cuplare cu Rodamina B



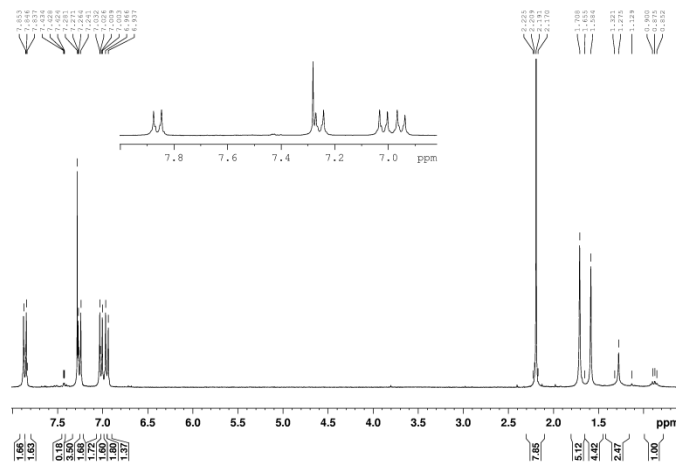
Cuplare cu Metiloranj



Cuplare cu Alizarin S

Fig. 3.3. Spectrele FT-IR ale membranelor continand anilina diazotata, cuplata cu diversi coloranti

In figura 3. 4 sunt prezentate spectrele RMN ale membranelor obtinute.



Cuplare cu 1-(2-Piridilazo)-2-naftol

Procedeul dezvoltat de obtinere a unor astfel de membrane este acum utilizat în cercetari de obtinere a membranelor cu proprietati dirijate, în functie de natura și caracteristicile substantei care este folosita în reactie de cuplare sau de condensare utilizandu-se anilina diazotata ramasa în porii membranei de polisulfona în urma procesului de coagulare a membranei.

3.4. Membrane cu reactivi imobilizati pentru teste analitice rapide

Rezultatele prezentate au permis obtinerea a 6 tipuri de membrane care au fost folosite la teste rapide analitice de analiza a compozitiei aerosolilor.

Anilina remanenta în porii membranei din polisulfona, este policondensata oxidativ, cu pesulfat de amoniu în mediu de acid clorhidric 1m trecand în polianilina (PANI)-Fig.3.5. Polianilina este un polimer tipic care conține grupări fenil și -NH-, grupări care pot fi implicate în reacții reversibile de protonare-deprotonare. Se poate obține prin oxidarea anilinei în mediu acid și este cunoscută încă din 1862 sub numele de „negru de anilină” [137].

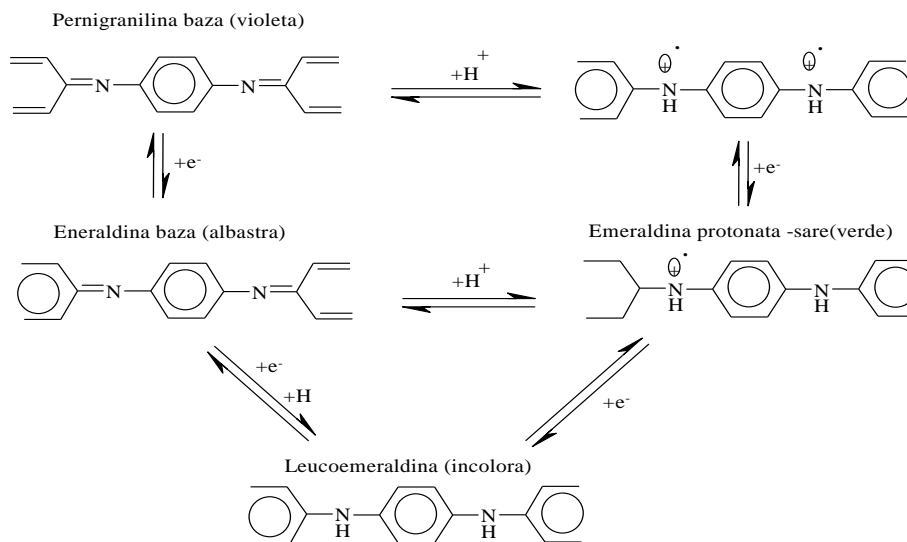
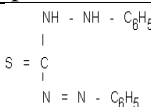
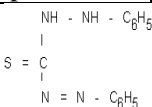

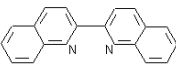
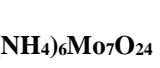
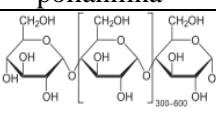


Fig. 3.5. Forme de oxidare ale polianilinei

Se obtin membrane compozite (PSf-PANI) în care, datorita interactiilor cu gruparile mentionate, sunt inglobati reactivi analitici specifici speciilor chimice test, generandu-se astfel membrane utilizabile în teste rapide analitice.

Speciile chimice test, tipul membranei, reactivul analitic utilizat pentru imobilizare sunt prezentate în Tabelul 3.1. în care se precizeaza și intervalul de concentratii în care membranele au fost testate.

Tabelul 3.1. Tipuri de membrane cu reactiv analitic imobilizat pentru teste rapide

Specie chimica test	Plumb	Cadmiu	Nichel	Cupru	Arsen	Iod
Tip membrana	Compozita polisulfona-polianilina	Compozita polisulfona-polianilina	Compozita polisulfona-polianilina	Compozita polisulfona-polianilina	Compozita polisulfona-polianilina	Compozita polisulfona-polianilina
Reactiv analitic imobilizat	 ditizona	 ditizona	 dimetil glioxima	 cuproina	 fosfomolibdat de amoniu	 amiloza (amidon)
Simbol	MC-Pb	MC-Cd	MC-Ni	MC-Cu	MC-As	MC-I ₂
Interval de concentratii testat	100-1000 ppm	5-50 ppm	10-50 ppm	50-500 ppm	10-50 ppm	2-200 ppm

3.5. Concluzii

Noile membrane functionalizate pentru teste analitice rapide au fost obtinute printr-un procedeu nou – modificarea chimica a solventului remanent în porii membranei (solvent folosit la dizolvarea polimerului în vederea obtinerii solutiei polimerice necesare la sinteza membranelor prin inversie de faza):

- Studiul efectuat s-a bazat pe un polimer comercial, polisulfona, iar ca solvent pentru aceasta anilina;
- Materialele membranare obtinute pe baza procedurii prezentate (realizarea membranei compozite și imobilizare de reactiv analitic) au caracteristici cunoscute în chimia analitica a testelor rapide;
- Anilina, remanenta în membrana asimetrice obtinuta, a fost diazotata și cuplata sau condensata cu 4 coloranti diferiti;
- Materialele sintetizate au fost caracterizate prin spectroscopie FT-IR și spectrometrie RMN;

Capitolul 4

DETERMINAREA IODULUI PRIN METODE ELECTROCHIMICE CUPLATE CU MEMBRANELE LICHIDE

4.1. Introducere

Datorită proprietăților sale chimice, iodul este un agent bactericid, sporicid, protoacid, cisticid și virucid, aspecte care îi conferă aplicabilitate în diverse domenii științifice și tehnice.

Iodul și compușii lui sunt folosiți în medicină, fotografie și diverse industrii. Iodul este, de asemenea implicat biologic, fiind un oligoelement esențial pentru organismul uman, implicat în sinteza hormonilor tiroidieni. Emisiile de iod radioactiv provenite de la catastrofe nucleare afectează tiroida, administrarea de iodură de potasiu prevenind absorbția acestuia la nivelul glandei. Deși, iodul nu este un element abundent, iar iodurile sunt foarte slab solubile în apă, totuși, elementul este prezent într-o concentrație relativ mare în apa mărilor sau a unor ape subterane [2-4].

Toate considerentele de mai sus conduc la necesitatea analizei, separării și recuperării iodului din diverse surse, prin tehnici de separare recuperativă.

Tehnicile membranare au devenit principalele mijloace de separare, concentrare și recuperare a unor elemente și substanțe importante din surse sărace sau greu prelucrabile.

Astfel, membranele lichide au permis deschiderea căilor de separare și valorificare a unor ioni metalici ai metalelor nobile (Au, Ag, Pt,...), dar și ai metalelor de interes tehnologic (Co, Ni, Cr, Cd, Zn, Cu,...) din efluenți industriali, având scop economic și social, dar contribuind astfel și la reducerea impactului acestora asupra mediului [10-16].

Relativ puțin aplicate în separarea și concentrarea nemetalelor [17-20], membranele, vor fi evaluate, în acest capitol, pentru separarea recuperativă a iodului din surse sărace.

Subiectul analizei iodului este justificat de apariția acestuia imediat după accidentele nucleare, în atmosfera terestră, ca iod radioactiv. Toate soluțiile sintetice au fost preparate în laborator cu izotopul stabil al iodului.

Dintre sursele simulate vizate, aerosolii provenind din: apa de mare, apa de sondă și de mină cu conținuturi de la 20 la 200 ppm iod radioactiv, constituie principalele obiecte de studiu, motiv pentru care soluțiile sintetice abordate în cercetările din această lucrare se încadrează sau se apropie de aceste limite.

4.2 . Parte experimentală

4.2.1. Materiale

Toti reactivii folositi pentru realizarea fazelor apoase sursa și receptoare sunt de puritate analitica: KI (Merck), AgNO_3 (Merck), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), Dibenzo-18C-6 (Merck),
Ca solventul membranar s-au utilizat următorii alcooli medii saturati:

- *n* hexanol de proveniență Merk.
- *n* octanol de proveniență Merk;
- *n* decanol de proveniență Merk;

4.2.2. Metode și proceduri

Instalația experimentală membrana lichida

Instalația experimentală de laborator s-a construit astfel încât să corespundă strategiei experimentale de maximizare a suprafeței de contact între fazele apoase și membrana (fig. 4.1 și 4.2). Membrana lichidă (pe baza de alcooli C6-C10) este imobilă, iar fazele apoase, sursa și receptoare, sunt dispersate, sub forma de picături micrometrice, în interiorul membranei.

Instalația este prevăzută cu două rezervoare în care se află fazele sursă și receptoare. Debitul acestor faze se determină din raportul dintre volumul și durata în care s-a acumulat acel volum în cilindrii gradați și se mențin constante cu vasele tip Boyle Mariotte.

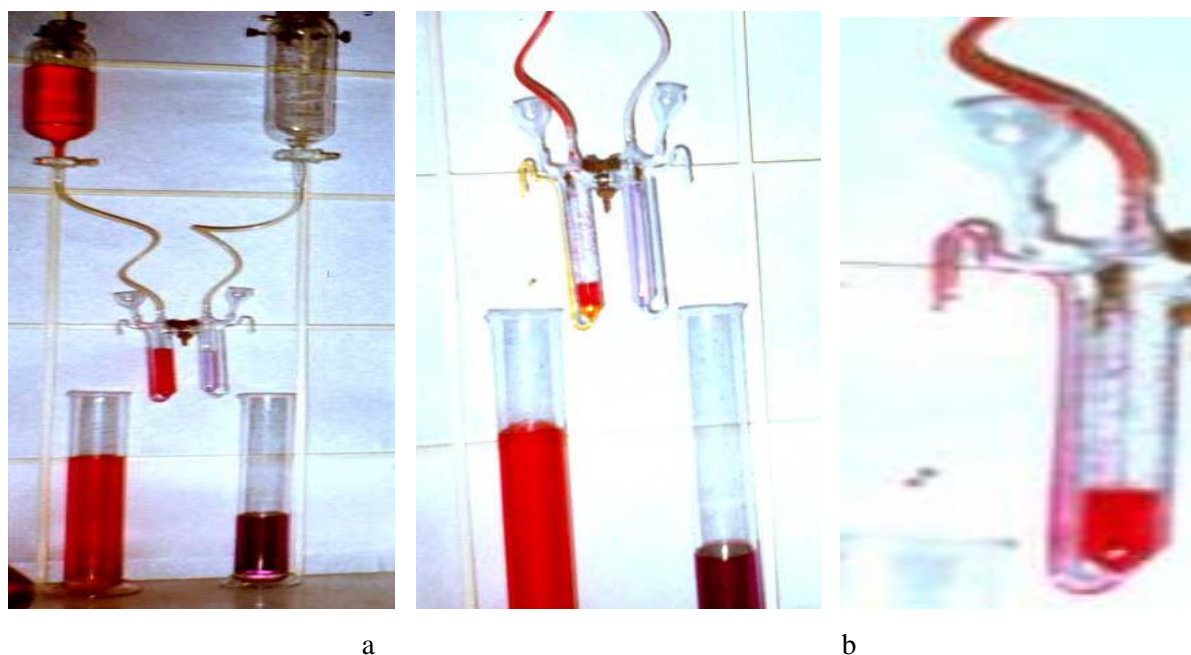


Fig. 4.1. Instalație de laborator: a) ansamblu; b) detalii celula permeatie

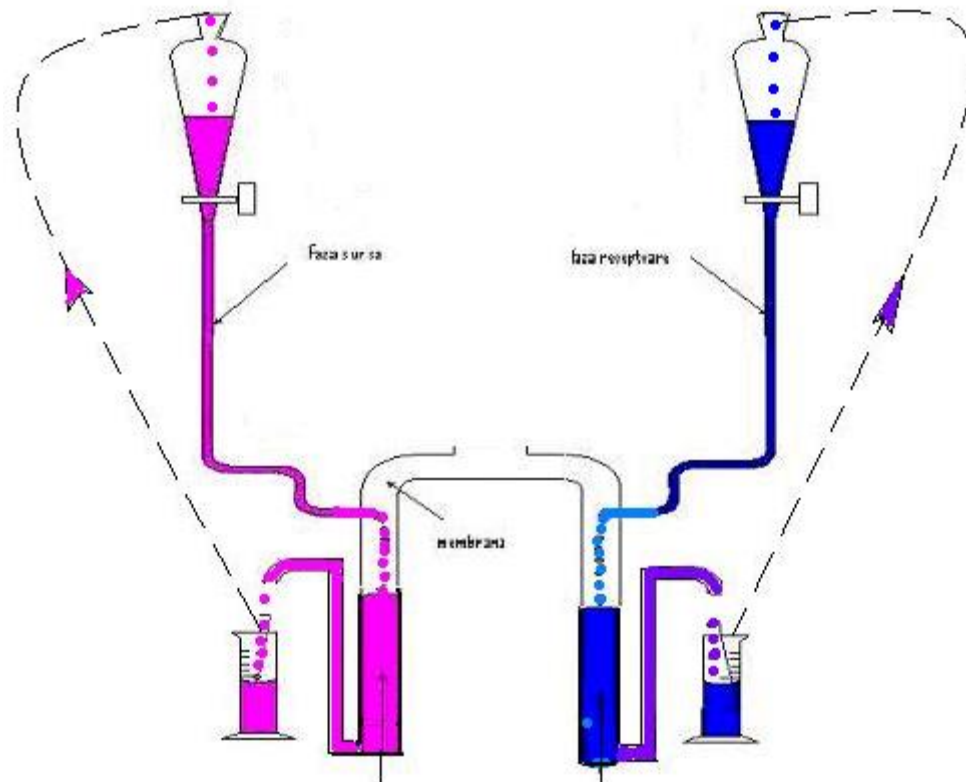


Fig. 4.2. Schema instalației experimentale

Fazele sursă și receptoare se dispersează în membrană prin duzele ($\Phi=50-100 \mu\text{m}$) de construcție identică. Cele două faze se recirculă în instalație până la consumarea ionului iodură din faza sursă.

Măsurarea principalilor parametri hidrodinamici ai sistemului difazic picături – fază continuă

În această lucrare s-a utilizat metoda fotografică pentru măsurarea parametrilor hidrodinamici. Această metodă, datorită dezvoltării aparaturii digitale de captare a imaginilor și a programelor de procesare a acestora, este una dintre cele mai utilizate metode de măsurare a acestor parametri.

Măsurarea caracteristicilor picaturilor consta în fotografierea picăturilor din coloană și apoi măsurarea pe baza unui reper a dimensiunilor și a formei acestora. Numărul necesar de picături prelucrate este foarte mare între 1000 și 3000 de picături, iar pe o fotografie se pot măsura între 2 și 5 picături.

Metoda este neintrusivă, deci nu perturbă sistemul difazic și oferă informații suplimentare utile asupra structurii stratului de picături și fenomenelor adiacentele regimurilor de curgere.

Metoda este laborioasă deoarece pentru singur rezultat se măsoară peste 1000 de replicare și necesită experiență în ceea ce privește eșantionarea și dimensionarea eșantionului pentru reducerea erorilor de măsurare și creșterea gradului de reproductibilitate a rezultatelor.

Un experiment se desfășoară astfel:

- ⊕ cu o cameră video digitală, lipită de peretele coloanei, pentru a reduce erorile generate de curbura sticlei, s-au făcut capturi fotografice cu o frecvență care depinde de durata experimentului;
- ⊕ capturile video s-au transferat pe un calculator, unde s-au fragmentat cu un program specializat ; pentru ușurința prelucrării datelor, filmul se fragmentează pe bucăți cu durata de un minut;
- ⊕ cu un program specializat fragmentele de film cu durata de 1 minut s-au divizat în frame-uri; pentru fiecare minut de film s-au obținut între 600 și 700 de imagini;
- ⊕ pe aceste imagini s-au măsurat, prin intermediul unui program de procesare a imaginilor s-a determinat prin « umplere », aria picăturii plane și factorul de formă și apoi programul a calculat diametrul echivalent al picăturii (diametrul Feret) și volumul acesteia;
- ⊕ dimensiunea reală a picăturii s-a stabilit pe baza reperului prezentat în fotografia de mai sus prin intermediul căruia s-au calibrat măsurătorile efectuate la punctul anterior.

Teste referitoare la condițiile pe care trebuie să le îndeplinească eșantionul de picături măsurate pentru obținerea unor rezultate reproductibile și cu eroare medie mai mică de 2% au evidențiat că este necesară măsurarea a peste 900 de picături pentru un experiment pentru îndeplinirea acestor condiții.

4.2.3. Calculul coeficientului total de transfer de masă raportat la faza dispersată

Experimental s-a măsurat variația concentrației iodului în faza dispersată. Această concentrație este rezultatul diferenței dintre cantitatea de iod generată de reacția chimică și cantitatea de iod transferată în membrană, raportată la volumul de efluent utilizat. Desfășurarea concomitentă a celor două procese le intercondiționează și acest fapt impune utilizarea unei mărimi care caracterizează intensitatea globală a procesului denumită “viteza procesului” care se va calcula astfel:

$$N_p \cdot a_{sp} \cdot (C - C_m) \quad (4.1)$$

unde:

- C - concentrația iodului în faza dispersată, mol/L;
- C_m - concentrația iodului în membrană lângă interfață; mol/L, C_m = 0

- a_{sp} - aria specifică, m^2/m^3 ,
- n – debitul de iod transferat, mol/min.

n se calculează cu următoarea formulă:

$$n = \frac{dc}{dt} \cdot V \quad (4.2.)$$

S-a notat cu V volumul de efluent utilizat într-un experiment. Deoarece cantitatea de iod transferată este mică, acest volum se consideră că rămâne constant în timpul procesului de transfer. Analiza rezultatelor prezentate, pentru toate debitele viteza procesului crește în timp, iar viteza de creștere se accentuează cu creșterea debitului de efluent.

Prelucrarea datelor experimentale pentru calculul coeficientului total de transfer de masă s-a făcut pe baza următoarelor ipoteze de lucru:

- A. procesul se desfășoară în regim nestaționar,
- B. mișcarea ascendentă a picăturilor prin lichid se aproximează cu modelul cu deplasare,
- C. mișcarea indusă de picăturile fazei continue este aproximată cu modelul cu amestecare perfectă,
- D. procesul de transfer de masă al iodului din picături în faza continuă este controlat de transportul iodului prin membrană,
- E. interfața picăturii nu prezintă rezistență la transferul de masă.

În aceste condiții ecuația care descrie transferul de masă al iodului din picătură la faza continuă este:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a_{sp} (C_s - C) \quad (4.3)$$

Ecuația (4.3) prezintă următoarea soluție analitică:

$$K_L = \frac{1}{t a_{sp}} \ln \frac{C_s - C}{C_s - C_0} \quad (4.4)$$

unde :

K_L – coeficientul de transfer de masă raportat la faza sursă, $m \cdot \text{min}^{-1}$,

a_{sp} – aria specifică interfacială, m^2/m^3 ,

C_s – concentrația de saturație a iodului în faza sursă, mol/l,

C_0 – concentrația inițială a iodului în faza sursă, mol/l,

C – concentrația la momentul t a iodului în faza sursă, mol/l,

t – timpul, min.

Pentru calculul K_L cu relația (4.4) se măsoară experimental variația în timp a concentrației iodului, C , C_0 , și a_{sp} . Acestea evidențiază că în domeniul de debite la care s-a operat curba de distribuție este unimodală și poate fi aproximată cu distribuția normală. Cu creșterea debitului de efluent curbele se deplasează spre valori mai mici ale diametrelor și gradul de dispersie a valorilor diametrelor se mărește.

4.2.4. Determinarea concentrației iodului și iodurii în fazele membranare

Monitorizarea procesului de transfer s-a efectuat spectrofotometric, utilizând un spectrometru Cary 50 cu dublu fascicol, la $\lambda = 510$ nm. Astfel s-a determinat conținutul de iodură din faza sursă, prin oxidarea iodurii de potasiu cu bicromat de potasiu, în prezența acidului sulfuric, la iod elementar, urmată de extracția acestuia în hexanol. Spectrofotometric s-a determinat și conținutul de iod din membrană. Din bilanțului de masă s-a stabilit conținutul de iodură din faza receptoare.

De asemenea, pentru confirmarea datelor, determinarea iodurii din faza sursă a fost folosită interfața de achiziție a datelor Dr. Daq.

Echipamentul experimental utilizat pentru achiziția automată de date se compune din:

- Interfața tip DrDaq de achiziție a datelor în regim dataloging
- Soft pentru înregistrarea și prelucrarea datelor
- Unitate de calcul tip laptop dotat cu modul de comunicare wireless
- Sursă de alimentare neîntreruptibilă UPS (1000W)
- Electrozi pentru măsurarea parametrilor de interes în scopul propus
- Adaptorul pentru senzori externi, când un senzor este conectat la o astfel de mufă, softul detectează automat scala de măsură și tipul senzorului
- În cazul nostru electrodul ion selectiv pentru iodura și referința $Ag|AgCl, Cl^-$ de la Mettler Toledo
- Datele au fost achiziționate din 10 în 10 secunde.

Datele experimentale obținute (concentrația iodului și iodurii, cantitatea de iod transferată, randamentele de transfer atât în faza sursă cât și în cea receptoare) sunt prezentate pentru fiecare, dintre cele patru tipuri de membrane, pe baza de alcooli alifatici medii.

4.3. Rezultate și discutii

4.3.1. Influența solventului membranelor

În toate cazurile s-a efectuat transportul anionului iodură. S-a determinat spectrofotometric concentrația iodului din faza sursă și membrană. Graficele următoare

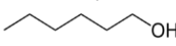


prezintă aceste date și de asemenea cantitatea de iod transferat și randamentul de transfer. Volumul membranei luat în lucru a fost de 1,0 mL, cu aria de contact membrana/faze apoase 100 cm².

În fiecare caz s-a reprezentat grafic concentrația iodului, respectiv iodura, în toate fazele sistemului membranar (fig. 4.3-4.5).

Practic, în această secțiune se urmărește evidențierea influenței naturii chimice a membranei lichide asupra performanțelor procesului. În acest scop s-au ales următoarele membrane, serii omologe ale derivaților hidroxilici cu catena hidracarbonata saturata normala: hexanol, octanol și decanol. Principalele proprietăți fizice ale ale substantelor lichide utilizate sunt prezentate în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1.

Proprietățile fizice ale lichidelor membranare

Caracteristica	C ₆ 	C ₈ 	C ₁₀ 
Indice de refracție(n _D ²⁰)	1.4178 (20°C)	1.428-1.431	1.434-1.445
Densitate (d ²⁰) g/cm ³	0.8136 g/cm ³ (20°C)	0.8240 g/cm ³	0.8297 g/cm ³
Solubilitatea în apă	0.59 g/100 ml(20°C)	0.3 g/L (20°C)	0.0037g/l 25°C
Punct de fierbere °C	158°C	195 °C	232.9°C
Punct de topire °C	-46.7°C	-16 °C	6.4°C
Masa molară	102.17 g/mol	130.23 g/mol	158.28 g/mol
Punct de inflamabilitate °C	63°C	81°C	108°C
Punct de autoaprindere °C	290°C	270 °C	255 °C
Limită explozie	0,3-1,2 % vol	0,8% vol	-

Comparația rezultatelor a fost realizată pe baza graficelor din figurile 4.3-4.5.

După cum se evidențiază în figurile care urmează, natura membranei influențează ne semnificativ evoluția în timp a concentrației iodului în fazele dispersate. Rezultatul nu este surprinzător deoarece domeniul de variație a pricipalei proprietăți fizice care influențază aria specifică de transfer a picăturilor variază într-un domeniu restrâns (Tabelul 4.1), cu excepția hexanolului.

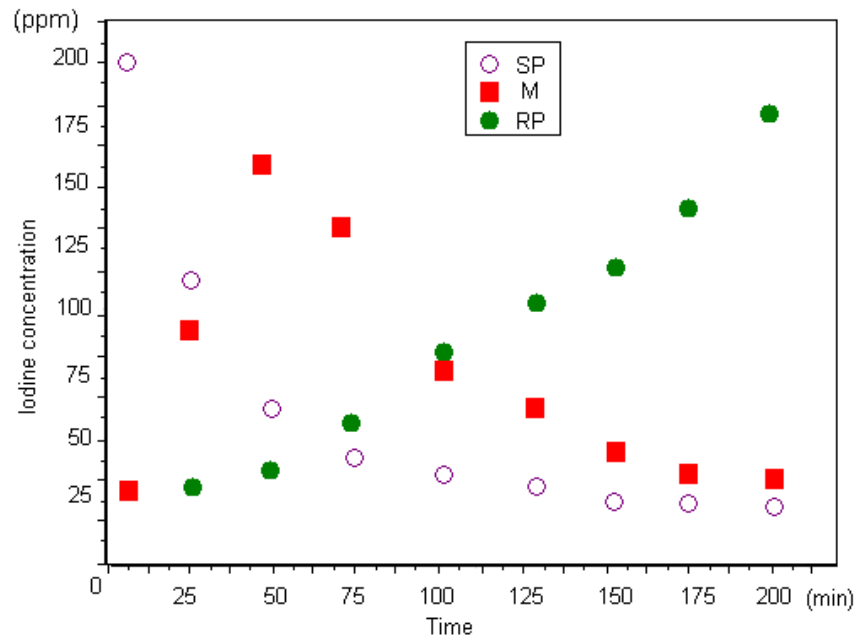


Fig. 4.3. Concentratia iodului în sistemul membranar cu hexanol (SP-faza sursa; M-membrana; RP-faza receptoare).

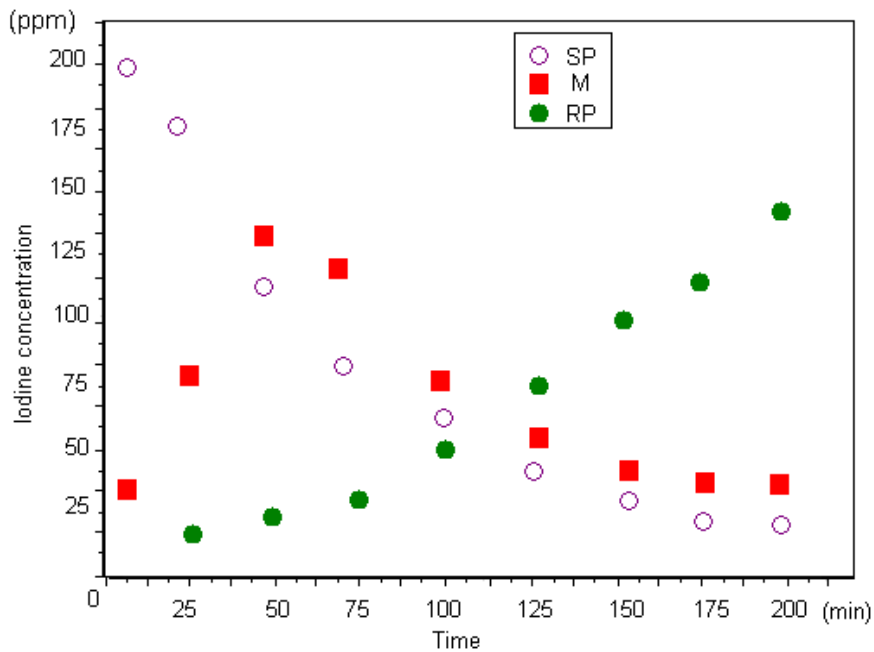


Fig. 4.4. Concentratia iodului în sistemul membranar cu octanol (SP-faza sursa; M-membrana; RP-faza receptoare).

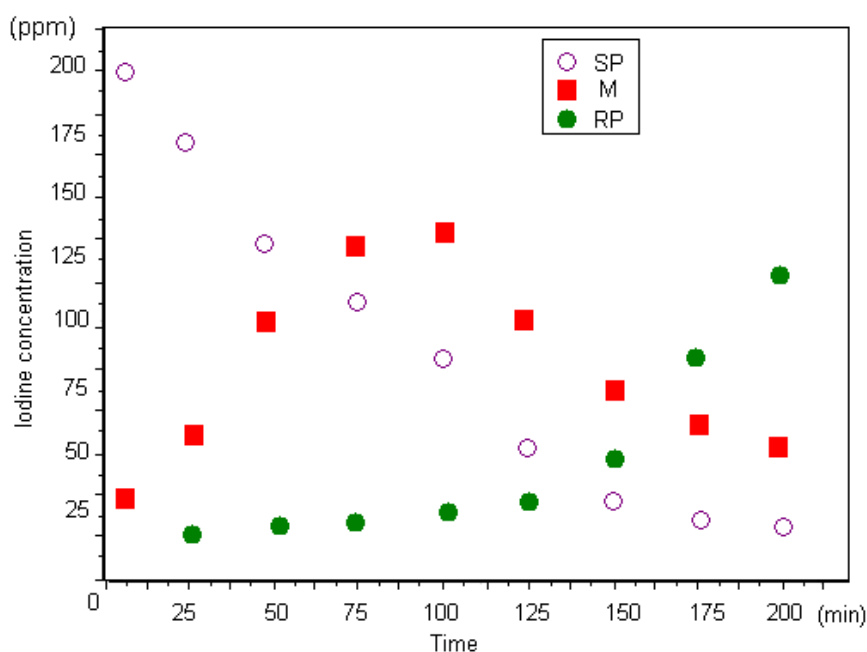


Fig. 4.5. Concentratia iodului în sistemul membranar cu decanol (SP-faza sursa; M-membrana; RP-faza receptoare).

Influența naturii membranei este importantă în faza de transport așa cum relevă figurile 4.3-4.5. În acest caz, mecanismul molecular de difuzie a iodului între faze este influențat în principal de mărimea moleculei, de vâscozitatea și de densitatea fazei continue. Cu cât molecula este mai mare și vâscozitatea mai mică cu atât transportul iodului va fi favorizat. Rezultatele măsurărilor experimentale prezentate evidențiază că, în cazul membranei de hexanol, se obțin rezultatele cele mai bune.

Se observă, că în punctul de măsurare al concentrației iodului, aproape de faza receptoare, iodul este transportat cel mai rapid spre această fază, se acumulează în această zonă și este transferat apoi cel mai repede în faza receptoare. Datele prezentate evidențiază că vâscozitatea fazei continue este importantă pentru transferul iodului prin picăturile fazei receptoare, ceea ce conduce la concluzia că rezistența la transferul de masă în acest caz este reprezentată de filmul de lichid adiacent membranei. Cu cât vâscozitatea lichidului este mai mică cu atât grosimea filmului de lichid adiacent membranei este mai mic și rezistența la transferul de masă este mai mic. Rezultă că se transferă o cantitate mai mare de iod în membrana dacă vâscozitatea fazei continue este mai mică.

Cazurile analizate recomandă membrana de hexanol pentru procesul de concentrare și recuperare a ionului iodură.

Din punct de vedere practic această membrană poate aduce avantajul deosebit al recuperării solventului prin evaporare în vid (rotavapor), la temperatura camerei.

Se poate avea în vedere și recuperarea integrală a altor componenți din faza membranară (de exemplu a transportorilor)

4.3.2. Studiul influenței transportorului dizolvat în solventul membranar

Experimentele privind introducerea transportorilor în membrane lichide, în vederea activării transferului de masă a anionilor au fost raportate pentru aminoacizi.

În cazul de față, transportul și/sau separarea ionilor iodură prin sisteme membrare cu reacție de transformare a anionului în iod molecular nu ar impune utilizarea unui transportor.

În continuare sunt prezentate rezultatele studiului transportului ionului iodură cu membranele realizate anterior în prezența de eter coroaă. S-a folosit ca marker dibenzo-18-coroană-6. Eterul coroaă a fost introdus în membrane la concentrații de $10^{-3}M$.

Experimentele efectuate au avut în vedere amplificarea transportului și verificarea mecanismului de transport propus.

Condițiile generale ale experimentului și modul de monitorizare a concentrației ionului iodură și a iodului sunt cele prezentate în paragraful 4.2. Pentru evaluarea rezultatelor au fost prezentate, grafic, datele individuale, în cazul fiecărui experiment (fig.4.6-4.8).

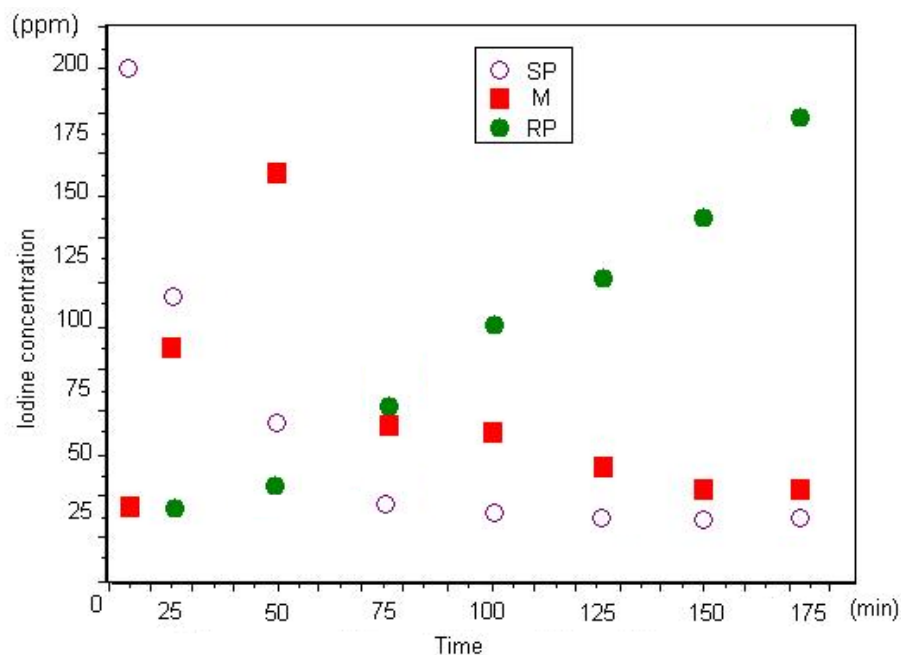


Fig. 4.6. Concentrația iodului în sistemul membranar cu hexanol cu eter dibenzo 18 coroaă 6 (SP-faza sursa; M-membrana; RP-faza receptoare).

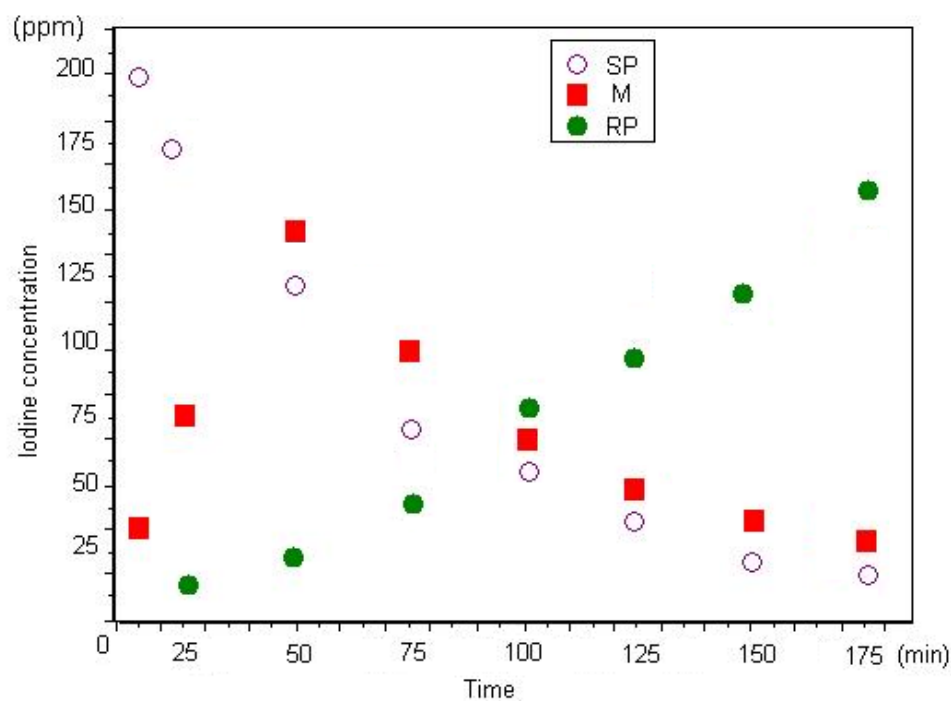


Fig. 4.7. Concentratia iodului în sistemul membranar cu octanol cu eter dibenzo 18 coroana 6 (SP-faza sursa; M-membrana; RP-faza receptoare).

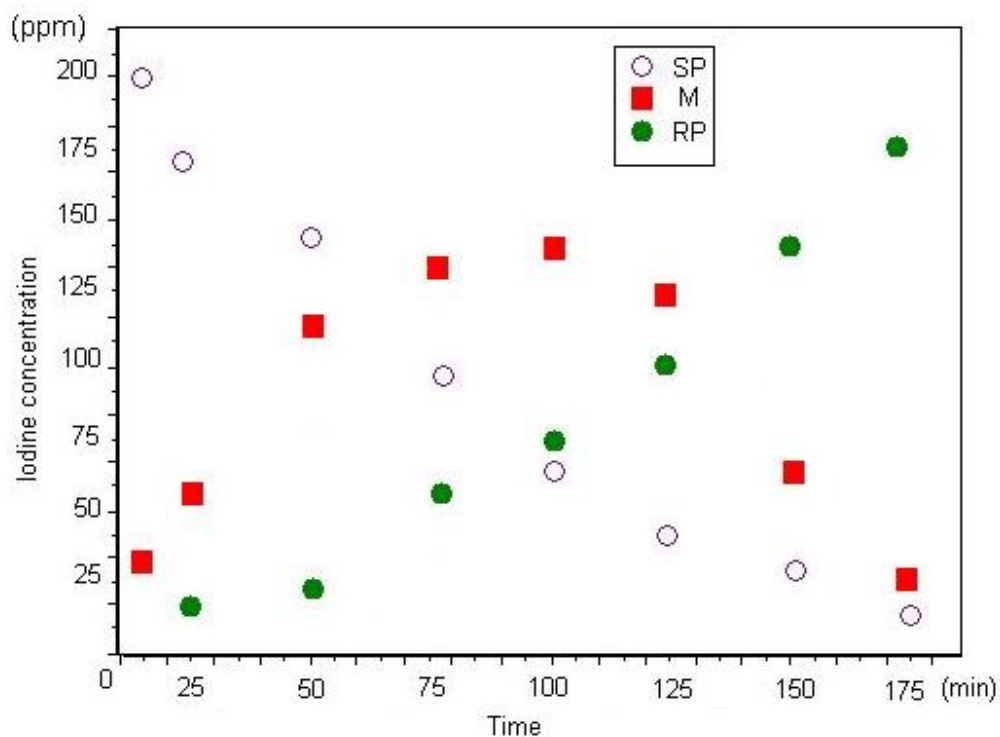


Fig. 4.8. Concentratia iodului în sistemul membranar cu decanol cu eter dibenzo 18 coroana 6 (SP-faza sursa; M-membrana; RP-faza receptoare).

Ipoteza care a permis studiul influenței eterului coroană asupra transportului este următorul mecanism de transfer:

1. generarea iodului din ion iodură, provenit din iodura de potasiu, prin reacție de oxidare, în mediu acid, utilizând bicromat de potasiu;
2. difuzia iodului și ionului iodură către interfața fazei sursă cu membrana;
3. solubilizarea iodului în solventul membranar, dar și a ionului I_3^- , sub forma complexului $K^+EC I_3^-$, care practic ar amplifica transportul;
4. difuzia iodului molecular și a complexului, prin membrană, către interfața cu faza receptoare;
5. transferul iodului din cele două specii chimice în faza receptoare.

Eterul coroană utilizat în membrane (dibenzo 18 – coroană 6) în concentrație 10^{-3} M a intensificat transportul iodului față de membrana inițială, în toate experimentele efectuate.

S-a observat o îmbunătățire a randamentului de transfer și o reducere a timpului de transport. Rezultatele măsurătorilor experimentale arată că procesul a fost amplificat prin reducerea duratei transportului ionului iodură prin sistemul membranar.

Concomitent cu scurtarea timpului de transport s-au îmbunătățit și randamentele de transfer ale iodului prin membrane.

Cele mai bune rezultate se obțin folosind ca solvent hexanolul, când randamentul crește de la 95,1% la 97,8%. Urmează decanolul, cu un randament de 97,3%, iar la un interval foarte mic se afla octanolul, cu un randament de 97,0%.

Totuși cea mai spectaculoasă creștere a randamentului se observă în prezența decanolului de la 82,4% în absența eterului coroană la 97,0% în prezența sa. Aceasta observație este în concordanță cu polaritatea solventului utilizat.

Tabelul 4.2.

Eficiența de separare și concentrare a iodului prin sistemele propuse

Faza receptoare	Membrane fara transportor (%)			Membrane cu transportor DB 18C6 (%)		
	<i>n</i> hexanol	<i>n</i> octanol	<i>n</i> decanol	<i>n</i> hexanol	<i>n</i> octanol	<i>n</i> decanol
$S_2O_3^{2-}$	95.1	91.4	81.7	96.2	92.5	90.9
Pb^{2+}	96.4	92.3	89.2	96.9	93.1	94.4
Ag^+	97.8	93.0	90.8	98.3	94.7	97.0

Studiul influenței eterului corană asupra transportului ionului iodură în sisteme membranare alcoolice, de tip fază sursă cu reacție chimică/solvent hidroxilic fază receptoare, arată că transportul este favorizat de prezența transportorului, iar mecanismul de transfer de masă este cel propus.

Efectul pozitiv al utilizării eterului corană este remarcabil în cazul solventului mai nepolar, decanolul.

Rezultatele obtinute la separarea și concentrarea iodului (ionului iodura) din solutii sintetice prin tehnica membranara abordata, permite analiza acestei specii chimice prin metoda clasica electrochimice, potentiometrica cu electrod ion selectiv.

Practic se propune tehnica membrane lichide-determinare potentiometrica a iodului din solutii diluate, provenind din aerosoli generati de accidente nucleare sau naturale (emanatii de vapori și vulcanice).

4.4. Concluzii

Concentrarea și separarea cu membrane lichide a cunoscut o dezvoltare explozivă atât pentru recuperarea ionilor metalici cât și a substantelor organice, în contrast cu separarea și în special separarea recuperativă a anionilor sau nemetalelor.

Dintre nemetale iodul, ca iod molecular, dar și ca anion iodura prezinta o importanta deosebita pentru separarile recuperative, justificata prin importanta tehnologica, dar mai ales cea biologică, inclusiv în cazul accidentelor nucleare (generare de aerosoli radioactivi).

În această parte a tezei se prezintă separarea recuperativa a iodului din solutii apoase diluate utilizand membrane lichide, cu și fără transportor, pe baza de alcoolii saturați.

Pentru studiu a fost abordata o varianta tehnica a membranelor lichide de volum, cu membrana (M) mai puțin densă decât apa, pe baza de n-hexanol, n-octanol sau n-decanol, în care se dispersează fazele apoase sursă și receptoare. Solutia sintetica de alimentare (FS) simulează compozitia aerosolilor generati cu: a apei de sonda sau a apei de mare și are un continut de iod de 20-200ppm.

Solutia apoasa receptoare (FR) conține specii chimice capabile să fixeze iodul ca ion iodură (solutii apoase conținand tiosulfat de sodiu sau/și ioni metalici).

Parametrii variabili ai separarii recuperative au fost: concentratia eterului dibenzo 18 coroana 6 și natura alcoolului formeaza membrana, suprafata de contact a fazelor apoase cu membrana, concentratia iodului și compozitia fazei sursa (pH și agenti oxidanti), concentratia ionilor de argint sau plumb din faza receptoare.

Rezultatele arata o separare recuperativa intre 63 și 98%, cu rezultatele cele mai bune, indiferent de concentratia iodului în alimentare, pentru hexanol, ca faza membranara și ioni de argint în faza receptoare.

Rezultatele obtinute la separarea și concentrarea iodului (ionului iodura) din solutii sintetice prin tehnica membranara abordata, permite analiza acestei specii chimice prin metoda clasica electrochimice, potentiometrica cu electrod ion selectiv.

Practic se propune tehnica membrane lichide-determinare potentiometrica a iodului din solutii diluate, acestea fiind solutiile de prelevare a iodului din emisiile gazoase.

Capitolul 5

ANALIZA IONILOR DE CROM PRIN TEHNICI MEMBRANARE CUPLATE CU ABSORBȚIA ATOMICĂ

5.1. Introducere

Îndepărtarea Cr (III) din apele uzate este foarte important pentru protecția sănătății umane și a mediului, o tehnica eficientă în separare este transportul prin membrană. Membranele lichide oferă mai multe avantaje, cum ar fi cost scăzut, separare extrem de selectivă, capacitatea de a efectua simultan o extragere și procese de decapare, precum și datorită cantităților mici de transportori (extractanți) necesare în transport, posibilitatea de a folosi extractanți scumpi și regenerarea lor continuă [13]. Cu toate acestea, membranele lichide nu sunt utilizate pe scară largă în aplicații industriale datorită stabilității scăzute a membranei și duratei de viață scurtă.

În acest capitol s-a investigat îndepărtarea sau concentrarea ionilor de crom trivalent dintr-o soluție apoasă azotică folosind o membrană lichida bulk (BLM). Rezultatele au fost comparate cu experimentul de dializă Donnan.

Scopul determinărilor îl constituie integrarea celor două tehnici membranare în analiza cromului, în urme, din aerosoli.

5.2. Partea Experimentală

5.2.1. Membrana lichidă bulk (BLM)

Toate solutiile s-au preparat folosind reactivi chimici de grad analitic (POCh, Gliwice, Chemical Co. Sigma, Chmes, Poland) și fără purificare. Soluția de nitrat de crom s-a preparat dizolvând $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ în apă bidistilată (conductivitatea - $0.10 \mu\text{S}/\text{cm}$). pH-ul soluției a fost ajustat cu acid azotic 1M (HNO_3 grad analitic, Chempur).

Figura 5.1 prezintă schema experimentală BLM. Experimentele s-au amestecat cu un agitator magnetic (2), la o viteză de 200 rpm. Volumul fazei de alimentare (F) a fost de 105 cm³. Concentrația inițială a ionilor Cr (III) a fost de 0.005M și 0.001M. pH-ul inițial (pH = 2) a fost ajustat cu HNO₃ 1M (HNO₃ puritate analitică, Chempur). Ca faza de stripare (S) s-a folosit 25 cm³ H₂SO₄ 1M. Toate experimentele au fost efectuate în termostat (3) la 25 ± 1 °C.

Membrana lichidă a fost compusă din 25 cm³ acid di-(2-etilhexil) fosforic 0.1M (D2EHPA, Sigma Chemical Co, 95% puritate), dizolvat în kerosen. Faza membranară a fost mixată de un agitator mecanic. Suprafața ariei de contact a fost după cum urmează: $A_{F/LM} = 16.45 \text{ cm}^2$, $A_{LM/S} = 5.5 \text{ cm}^2$, pentru faza de alimentare / LM și respectiv, LM / faza de stripare. Periodic, probele (0,5 cm³) din fazele de alimentare și de stripare au fost luate prin tuburile de eșantionare (1), precum și concentrația de crom în ambele faze a fost determinată cu ajutorul unui spectrofotometru de absorbție atomică AA Varian 20ABQ la lungimea de undă 357.9 nm.

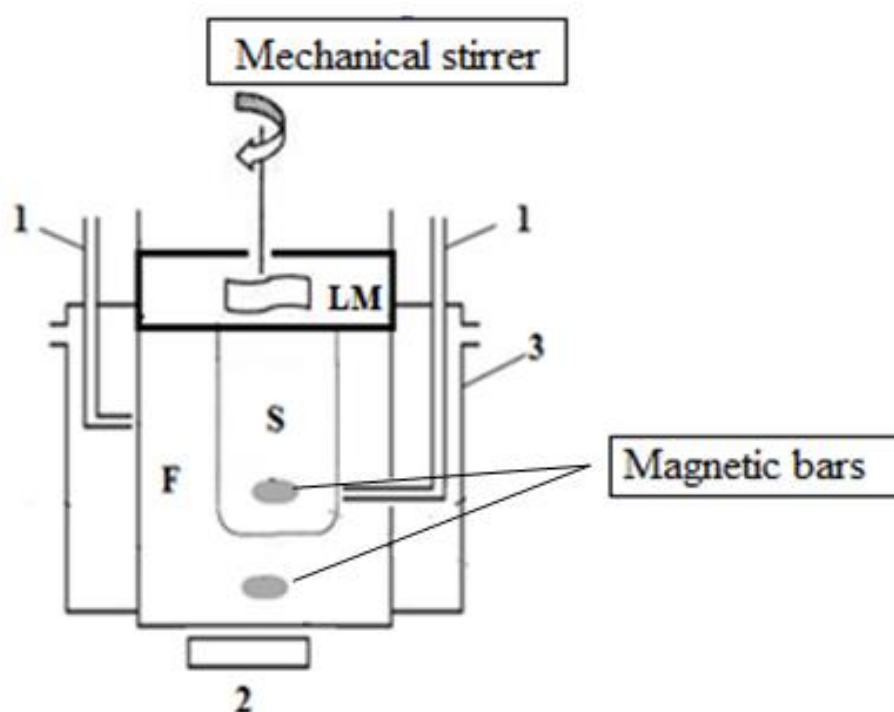


Fig.5.1. Schema experimentală. (1) tuburi de prelevare, (2) agitatori magnetici, (3) termostat.

LM: membrană lichidă, *F:* fază de alimentare (feed), *S:* fază de stripare.

5.2.2. Dializă Donnan - Nafion 117

Experimentele de transport au fost efectuate cu ajutorul unei celule de transport din plexiglas. Între cele două compartimente s-a introdus o membrană Nafion 117 (DuPont de

Nemours, Statele Unite ale Americii). Suprafața ariei de contact a membranei a fost de 17 cm². Fazele de alimentare și de stripare au fost amestecate cu un agitator magnetic la 400 rpm și termostatare la 25°C. Ca faza de alimentare s-a folosit Cr (NO₃)₃ 0.005 M și faza de stripare HNO₃ 1M. Soluția de alimentare (1000 cm³), precum și cea de stripare (100 cm³) a fost difuzată prin intermediul unei pompe peristaltice prin fiecare compartiment unde volumul a fost de 10 cm³. Probele din soluțiile de alimentare (0.5 cm³) și de stripare (1 cm³) au fost luate periodic timp de 26h și analizate folosind un spectrofotometru de absorbție atomică AA Varian.

Dalla Costa și colab. [27] au studiat de asemenea, coeficienții de difuzie a ionilor Cr³⁺ în membrana selectivă cu cationi Nafion 117, pentru a elucida mecanismele de transport ale acestui ion prin intermediul acestor membrane ion-selective, care este un proces membranar de schimb ionic care poate fi folosit pentru purificarea și concentrarea soluțiilor diluate.

Caracteristicile membranelor comerciale de schimb ionic (Nafion 117) sunt prezentate în Tabelul 5.1. Proprietățile lor pot fi deduse din măsurările caracteristicilor lor. Membranele sunt filme non-armate pe bază de copolimer acid perfluorosulfonic / PTFE în formă de acid stabilizat chimic. Proprietățile fizice rămân aceleași pentru membranele stabilizate chimic, care prezintă în mod substanțial mai puțini ioni de fluor eliberați, comparativ cu polimerul nestabilizat - un semn de durabilitate chimică îmbunătățită. Polimer este rezistent chimic și durabil.

Tabelul 5.1. Caracteristici ale membranelor schimbătoare de ioni

Membrana	Grosime[cm]	Capacitate de schimb ionic [mol/kg dry mb]	Lit.
NAFION 117 (DuPont de Nemours, USA)	0.0210 wet	0.83	[Koter et al., 1999]
	0.0180 dry	0.89	[Goering et al.,2000]
	0.0178 dry	0.91	[Logette et al., 1998]
	0.0178 dry	0.909	[Hang et al., 2006]

Greutatea echivalentă nominală EW = 1100 g/equiv

5.2.3. Metodologia de calcul

Factorul de concentrație (CF) este definit ca raportul dintre concentrația metalului în soluția de stripare ($C_{S(t)}$), la timpul t și concentrația inițială a soluției de alimentare ($C_{F(t=0)}$) la $t = 0$ [25]. CF se calculează din ecuația (5.1):

$$CF = \frac{C_{S(t)}}{C_{F(t=0)}} \quad (5.1)$$

Factorii de concentrare CF au fost calculați pentru a demonstra transferul cationilor din soluția de alimentare diluată în soluția de stripare concentrată [26]. Rețineți că această cantitate depinde atât de fluxurile ionice cât și de volumul soluție de stripare.

Transportul up-hill transport (UH) este definit ca raportul dintre concentrația metalului în soluția de stripare, la timpul t și concentrația metalului în soluția de alimentare la același timp t . Procentul de metal transportat (UH) s-a determinat cu ajutorul ecuației următoare (5.2):

$$UH = \frac{C_{S(t)}}{C_{F(t)}} \quad (5.2)$$

în cazul în care, $C_{S(t)}$ este concentrația metalului în soluția de stripare la momentul " t " și $C_{F(t)}$ este concentrația metalului în soluție de alimentare la momentul " t ".

Factorul de recuperare (RF) [29-32] este definit ca procentul de ioni de crom totali care au traversat membrana în faza de stripare. Acesta a fost calculat cu ecuația (5.3):

$$RF = \frac{(C_{F(t=0)} - C_{F(t)})}{C_{F(t=0)}} \times 100 \quad (5.3)$$

în cazul în care, $C_{F(t=0)}$ este concentrația inițială a metalului în faza de alimentare și $C_{F(t)}$ este concentrația metalului în soluția de alimentare după timpul t .

Fluxul (J_S) al ionilor de Cr (III) (în mol/cm²s) a fost calculat prin următoarea ecuație (5.4):

$$J_S = \frac{\Delta C_{S(t)} \times V_{S(t)}}{1000 \times A_{S/M} \Delta t} \text{ (mol/cm}^2\text{s)} \quad (5.4)$$

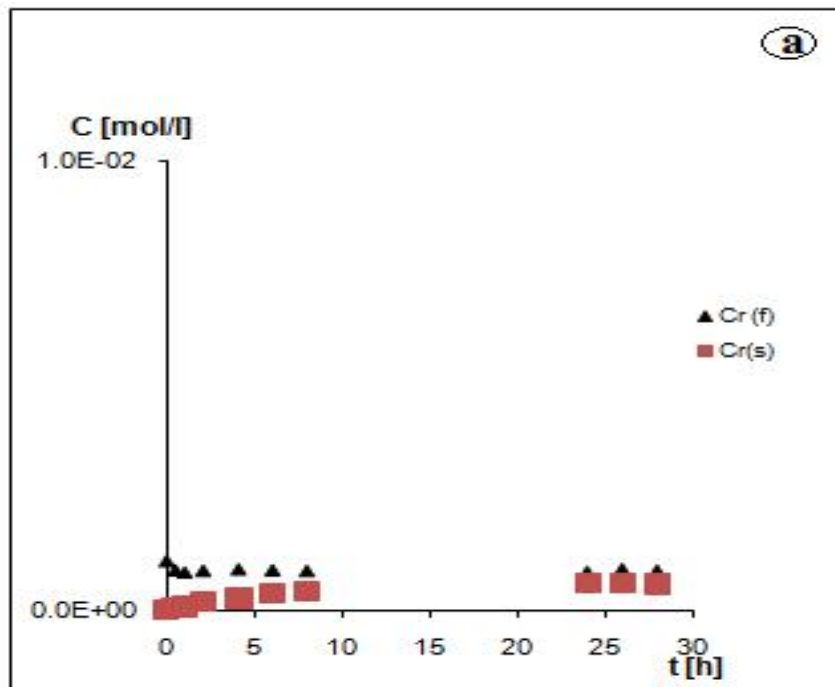
în cazul în care, A este suprafața membranei între faza de stripare și membrană, V este volumul total al soluției de stripare și C este concentrația de crom (III) în soluția de stripare la momentul t .

5.3. Resultate și discuții

5.3.1. Experimentele de transport ale Cr^{3+} prin BLM și DD- Nafion 117

În scopul de a evalua influența concentrației de cromat privind transportul său prin membrana lichidă bulk, experimentele de transport au fost realizate la două concentrații diferite: 0.001 și 0.005 M. În cazul experimentelor de transport prin Nafion 117, concentrația fazei de alimentare a fost de 0.005 M.

În Fig. 5.2 și 5.3 sunt prezentate rezultatele obținute ale concentrației de crom trivalent în faza de alimentare și de stripare în funcție de timp. Se poate vedea că separarea are intervale de timp: prima perioadă când separarea este foarte lent observată și al doilea, atunci când concentrația ionilor de crom în fază de stripare crește. În timpul intervalului ionii sunt transportați din faza de alimentare în faza de stripare prin membrană. După cum se poate vedea cele mai bune rezultate au fost obținute pentru Cr (III) 0.005 M prin Nafion 117 și această concentrație a fost preparată pentru condiții optime.



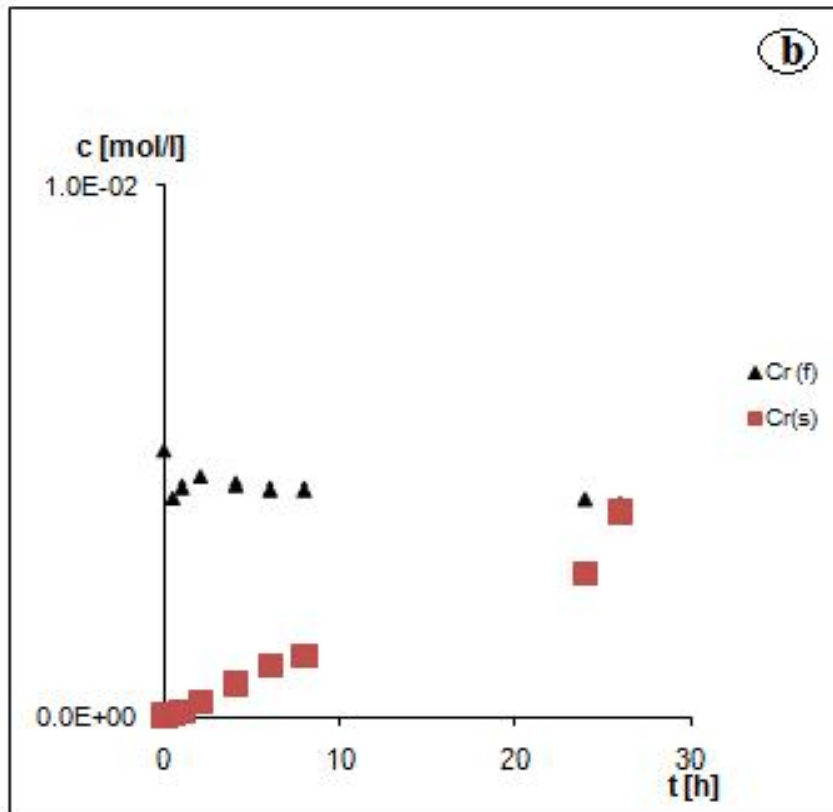


Fig. 5.2. Variația concentrației de crom în faza de alimentare și de stripare în BLM în funcție de timp. (a) Fază de alimentare (▲):Cr³⁺ 0.001 M; Fază de stripare (■):H₂SO₄1 M; Faza membranei: D2EHPA 0.1 M în kerosen; (b) Fază de alimentare (▲):Cr³⁺ 0.005 M; Fază de stripare (■): H₂SO₄1 M; Faza membranei: D2EHPA 0.1 M în kerosen.

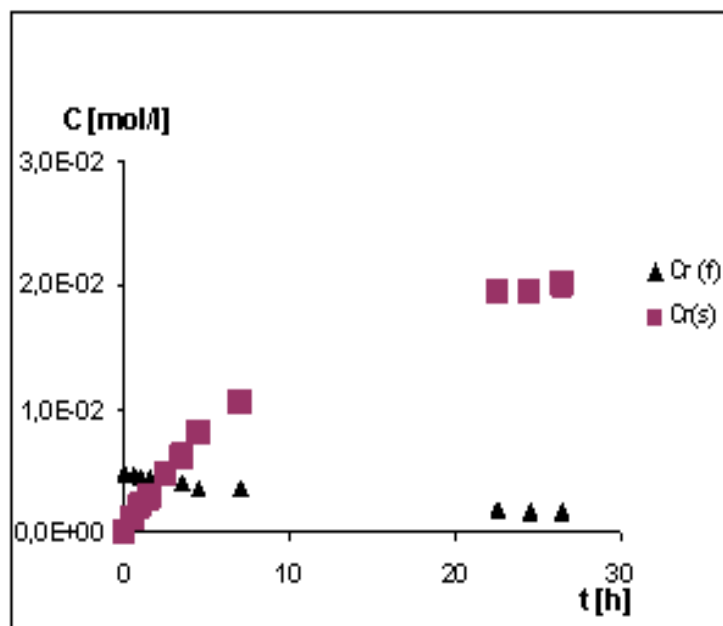


Fig. 5.3. Variația concentrației de crom în faza de alimentare și de stripare folosind Nafion 117 în funcție de timp. Fază de alimentare (▲):Cr³⁺ 0.005 M; Fază de stripare (■):HNO₃ 1 M; Faza membranei: D2EHPA 0.1 M în kerosen.

În Tabelul 5.2 sunt prezentate rezultatele factorului de concentrare (CF), up-hill (UH) și factorului de recuperare (RF) de la sfârșitul experimentului, după 28h. Factorii de concentrație (CF) au fost calculați pentru a demonstra eventualele fenomene de transport up-hill și transferurile active ale Cr^{3+} în faza de stripare, atunci când $CF > 1$. După cum se poate vedea din Tabelul 5.2, pentru experimentele cromului cu D2EHPA valoarea $CF < 1$ indică faptul că transportul up-hill nu are loc, dar CF pentru DD a fost 4, ceea ce înseamnă transportul up-hill are loc. Factorul de recuperare pentru ambele concentrații Cr^{3+} prin membrana lichidă bulk cu acid di(2-etilhexil)fosforic (D2EHPA) a fost calculat pentru a vedea procentajul de crom îndepărtat din faza de alimentare în faza de stripare, după un timp.

Tabelul 5.2.

Factorul de recuperare al cromului trivalent dintr-o soluție sintetică.

Nr. Experiment	Conc. crom în faza de alimentare (M)	Factor Concentrare, (%)	Up-Hill	Factor de Recuperare (%)
I	0.001	0.563	0.717	23.60
II	0.005	0.771	0.958	19.54

Relația 5.3 a fost utilizată pentru a estima eliminarea ionilor de crom din soluții prin intermediul dializei Donnan (DD) și membranei lichide bulk (BLM). *RF* este procentul de ioni de crom care au traversat membrana în compartimentul de separare. După cum se poate vedea din figura 5.4 cea mai bună recuperare pentru cromul trivalent a fost observată pentru DD, 68%, dar pentru experimentele BLM recuperarea a fost foarte scăzută.

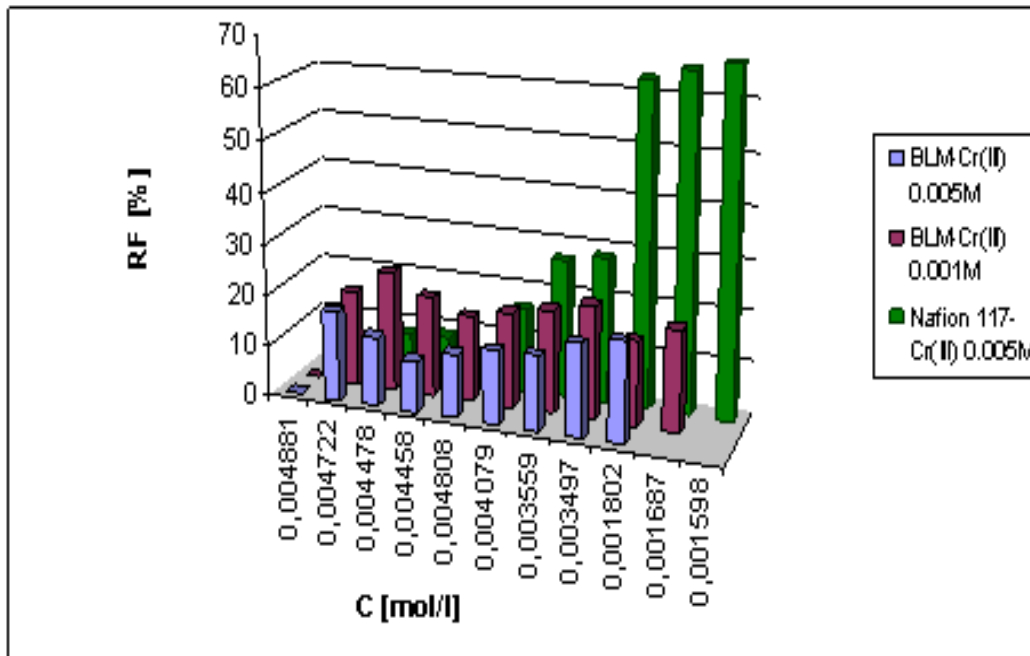


Fig. 5.4. Factorul de recuperare al cromului prin tehnica BLM pentru faze sursa de concentrații 0.001M și 0.005M și dializa Donan la concentrația de 0.005 M Cr³⁺.

Fluxurile s-au determinat experimental prin tehnica de regresie liniară de scădere a concentrației de metal în soluția de alimentare exprimată prin formula (5.4).

Figura 5.5 reprezintă rezultatele experimentale pentru transportul Q_s al ionilor de crom în soluția de stripare fc. de timp, unde Q a fost calculată ca suma în moli de cationi Cr (III) transportați în faza de stripare (S) după momentul (t) printr-un cm^2 din suprafața membranei. Transportul Q (s) (mol/cm^2) a fost calculat cu ecuația (5.5):

$$Q_s = \frac{C_{S(t)} \times V_{S(t)}}{1000 \times A_{s/M}} \quad (\text{mol}/\text{cm}^2) \quad (5.5)$$

unde, $C_{S(t)}$ este concentrația de specii metalice în faza de stripare după timpul de transport t (mol/dm^3); $V_{S(t)}$ este volumul soluției de stripare (S) (cm^3) după timpul t și $A_{s/M}$ (cm^2) este aria soluție de stripare / suprafața membranei [28].

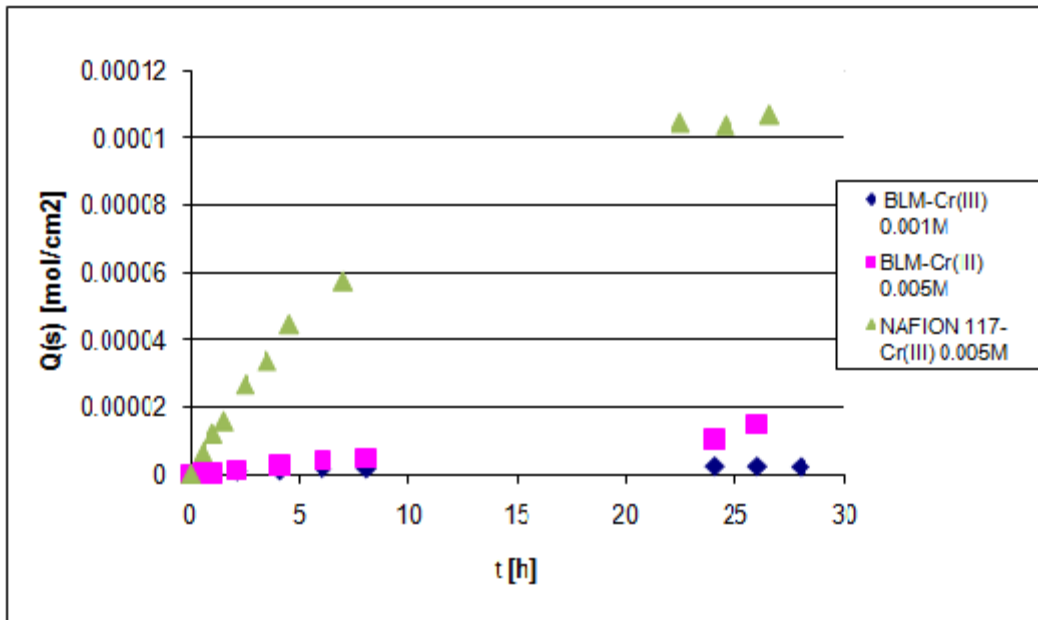


Fig. 5.5. Debitul de ioni de crom prin BLM și Nafion 117

Rezultatele din figura 5.5 arată că transportul Q_s pentru Cr^{3+} în faza de stripare este foarte scăzut atunci când s-a utilizat D2EHPA ca transportor. În dializa Donnan folosind ca membrana Nafion 117, transportul Q_s pentru ionii de crom este mai eficient după 27 ore.

Rezultatele obținute permit cuplarea analizei aerosolilor prin tehnici combinate:

- Absorbție atomică - membrane lichide;
- Absorbție atomică – dializa Donnan

5.3. Concluzii

Lucrările au demonstrat că D2EHPA ar putea fi folosit ca transportor pentru transportul ionilor de Cr^{3+} într-o membrană lichidă bulk. De asemenea, se vede că dializa Donnan ar putea fi o tehnică eficientă de separare sau concentrare a cromului trivalent. Avantajul acestei tehnici este, de asemenea, posibilitatea de reciclare a tuturor reactanților, cu un bun impact asupra mediului. Cu toate acestea, dializa Donnan depinde în mare măsură de condițiile experimentale. Rezultatele experimentale cu D2EHPA în BLM arată că, cantitatea de ioni de crom transportați în faza de stripare este dependentă de concentrația de crom în soluția inițială a fazei de alimentare. Cel mai bun transport pentru ionii de crom are loc atunci când a fost utilizată dializa Donnan cu membrana Nafion 117. Datele experimentale arată că membrana lichidă bulk cu D2EHPA ca transportor nu a fost selectivă și eficientă pentru transportul ionilor de crom.

Rezultatele obtinute permit cuplarea analizei aerosolilor prin tehnici combinate:

- Absorbție atomică - membrane lichide;
- Absorbție atomică – dializă Donnan

Capitolul 6

ANALIZA COMPOZITIEI AEROSOLILOR INDUSTRIALI CU MATERIALE ADSORBANTE

6.1. Introducere

In această capitol se prezintă o metoda de valorificare a soluției alcaline de silicat de potasiu, care rezultă de la corodarea alcalină a siliciului, prin transformare în material adsorbant pentru derivați aminici aromatici, componente uzuali ai aerosolilor din mediul industrial (industria coloranților și a vopselelor, industrie textilă, ...).

Materialul adsorbant se obține prin amestecarea soluției alcaline de silicat de potasiu cu o soluție acidă de polianilina, realizată prin oxidarea clorhidratului de anilina cu persulfat de potasiu. Materialul microstructurat dioxid de siliciu-polianilina a fost caracterizat din punct de vedere morfologic (SEM, HR-SEM), structural (FTIR, EDAX) și al performanțelor de proces (adsorbția de aniline și toluidine, respective reținerea ionilor de crom din soluții fosfatice). Rezultatele arată că siliciul de uz electronic poate fi valorificat integral, atât ca circuit integrat cât și ca material adsorbant, cu efecte benefice asupra mediului înconjurător.

6.2. Parte experimentală

6.2.1 Materiale

Placute de siliciu (IMT), acid clorhidric (Sigma Aldrich), bicromat de potasiu (Merck), hidroxid de potasiu (Riedel-deHaen), aniline, o- și p- toluidina (Merck), $K_2S_2O_8$ (Merck) și apă distilată.

6.2.2. Metode

Intr-o autoclavă de corodare de 1 L, prevăzută cu termostat și alonja de colectare a hidrogenului se introduc 500 ml de hidroxid de potasiu 40% și 10 placute de siliciu. După cca. 4 ore de corodare, monitorizată prin cantitatea de hidrogen degajată, soluția alcalină rezultată (SI) se colectează într-un vas de 2 L. Separat se dizolvă, într-un vas de 1L, 50 mL anilina în 250mL soluție de acid clorhidric 37%, apoi se adaugă 200 mL soluție 1 M persulfat de potasiu. După 4 ore, soluția acidă (SII) se amestecă cu grijă, în picături, cu soluția alcalină

(SI). Se obtine un precipitat brun, care se filtreaza, în portiuni de 100 mL suspensie, filtre de cuarț, 50mm în diametru, într-o palnie Sartorius, se spala cu apa distilata de patru ori și se usuca în etuva la 105°C, timp de 48 de ore.

Filtrele de cuarț cu nanomaterialul dioxid de silice-polianilina se cantaresc și se introduc într-un modul de captare a vaporilor de aniline (fig. 6.1).

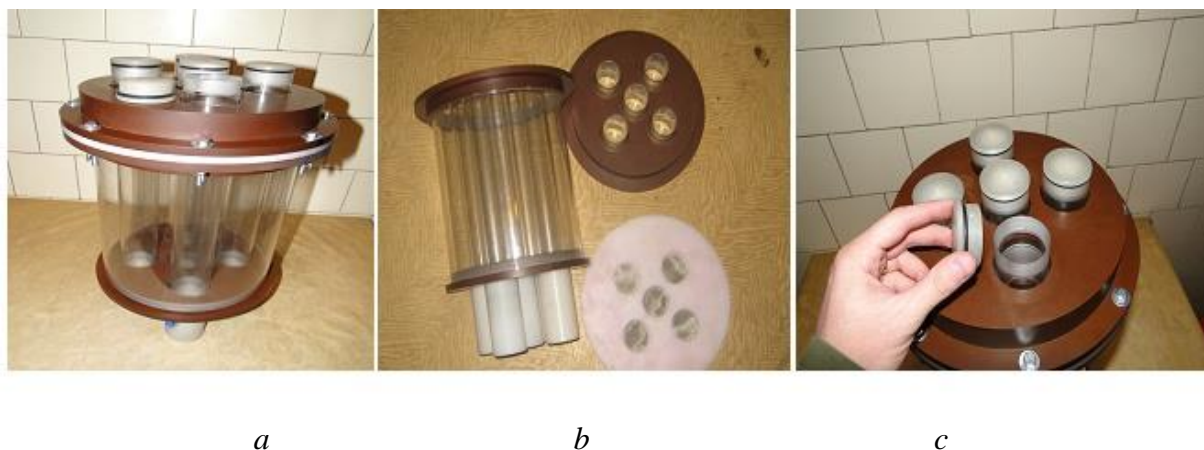


Fig. 6.1. Vederea modulului de adsorbție a anilinei: a-vedere de ansamblu; b-elementele componente ale modulului; c-modul de fizare al materialului adsorbant

Dispozitivul permite testarea simultană a 5 filtre cu material adsorbant, astfel încât, rezultatele adsorbției reprezintă o medie a valorilor obținute la reținerea anilinei, o-, m- sau p-toluidina.

Determinarea capacității de adsorbție se realizează prin metoda gravimetrică utilizând o balanță KERN tip ALT 220-4NM. Discurile de cuarț se cântăresc, înainte (W_c), după reținerea materialului adsorbant (W_m) și ulterior adsorbției anilinei (W_a) iar capacitatea de adsorbție a anilinei (C_a) se determină cu formula (6.1):

$$C_a = (W_a - W_m) / (W_m - W_c) \text{ [g}_{\text{anilina}}/\text{g}_{\text{material adsorbant}}] \quad (6.1)$$

Retenția anilinei ($R_a\%$) se determină utilizând relația (6.2):

$$R_a (\%) = [1 - (C_{af} - C_{ae}) / C_{af}] \times 100 \quad (6.2)$$

In care: C_{af} -concentrația anilinei în alimentare

C_{ae} -concentrația anilinei în efluent

Determinarea anilinei se realizează printr-o metoda spectrofotometrică [13], utilizând un spectrofotometru CAMSPEC.

Retenția ionilor de crom ($R_{Cr}\%$) se determină utilizând relația (6.3):

$$R_{Cr} (\%) = [1 - (C_{Crf} - C_{ae}) / C_{Crf}] \times 100 \quad (6.3)$$

In care: C_{Crf} -concentratia anilinei în alimentare

C_{Cre} -concentratia anilinei în efluent

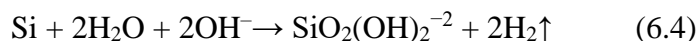
Determinarea ionilor de crom se realizeaza prin absorbtie atomica, utilizand un spectrometru de absorbtie atomica.

Microscopia electronic de baleaj (SEM) și analiza EDAX s-a efectuat cu un instrument FEI (FESEM Hitachi S4500).

6.3. Rezultate și discuții

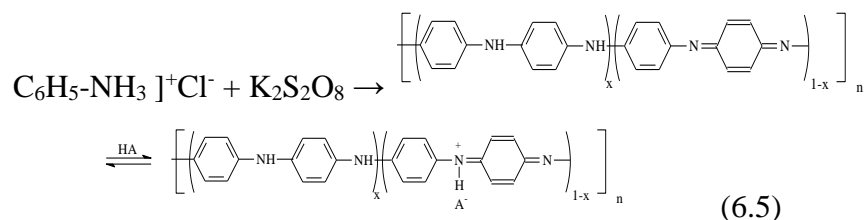
6.3.1. Sinteza materialului

Corodarea chimica cu hidroxid de potasiu a placutelor de siliciu în vederea obtinerii circuitelor integrate (CIP-urilor) presupune o reactie (6.4) prin care se transforma siliciul în silicat de potasiu cu degajare de hidrogen [6-8]:



Solutia alcalina (SI) prin neutralizare se poate transforma în silicagel (SiO_2).

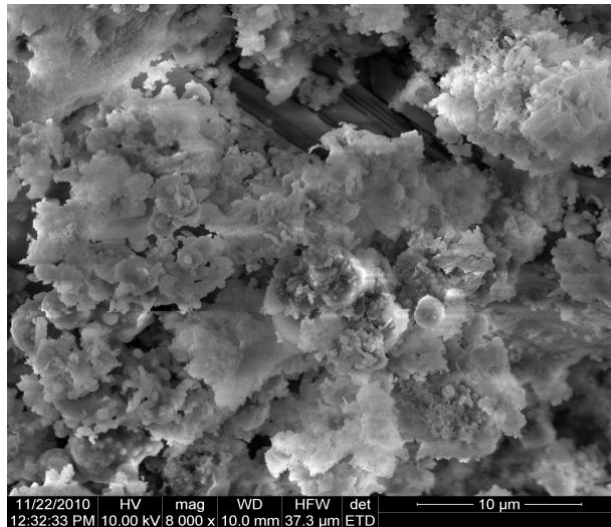
Pentru neutralizare se utilizeaza o solutie acida (SII) care se obtine în urma oxidarii anilinei, sub forma de clorhidrat, cu persulfat de potasiu, conform reactiei (6.4), care conduce la polianilina (PANI):



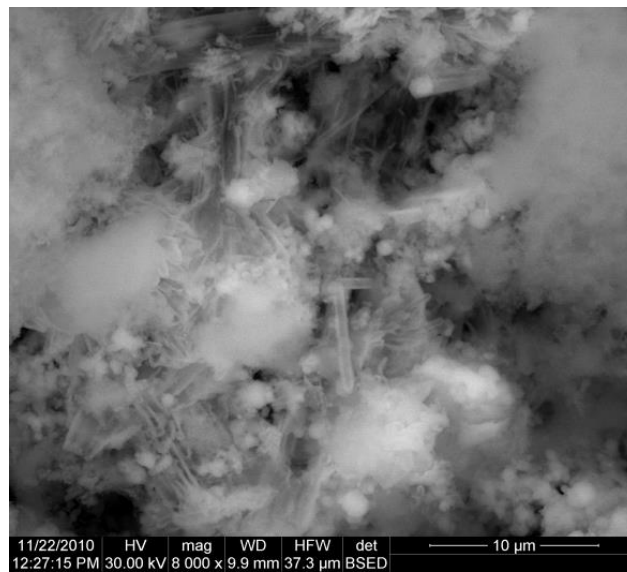
Prin amestecarea solutiei alcaline (SI) cu solutia acida (SII) se obtine un material nanocompozit, SiO_2 -PANI, care în urma prelucrării, prin filtrare pe quart, spalare și uscare, poate fi utilizat ca material adsorbant pentru compusi aromatic aminici.

6.3.2. Microscopia electronica

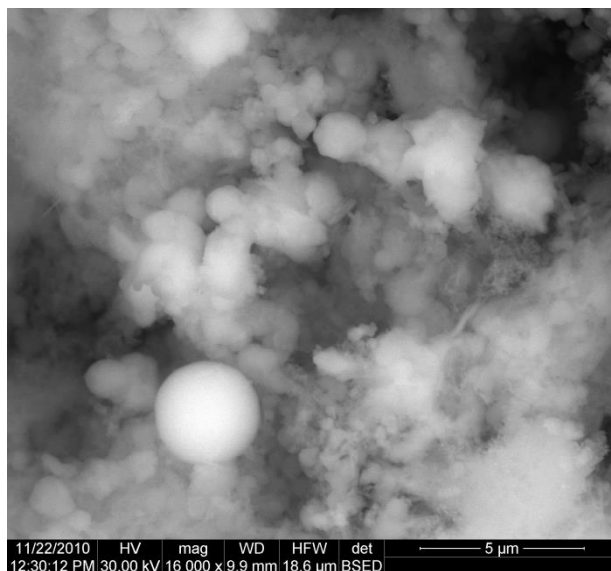
Analiza SEM, efectuata cu un instrument FEI (FESEM Hitachi S4500), releva o morfologie dominata de microsferes de SiO_2 și fire de PANI.



a



b



c



d

Fig. 6.2. Morfologia materialului microcompozit SiO₂-PANI, înainte (a, c) și după adsorbția anilinei (b,d) la două rezoluții x8,000 (a, b) și x16,000 (c,d).

Microsferele de bioxid de siliciu și firele de polianilina își modifică nesemnificativ dimensiunile și forma după procesul de adsorbție a anilinei, figura 6.2 a și c comparativ cu figura 6.2 c și d.

6.3.3. Analiza EDAX

Spectrul și harta EDAX (Fig. 6.3) arată distribuția elementală a materialului microcompozit, *SiO₂-PANI*, după procesul de reținere a ionilor de crom din soluții fosfatice.

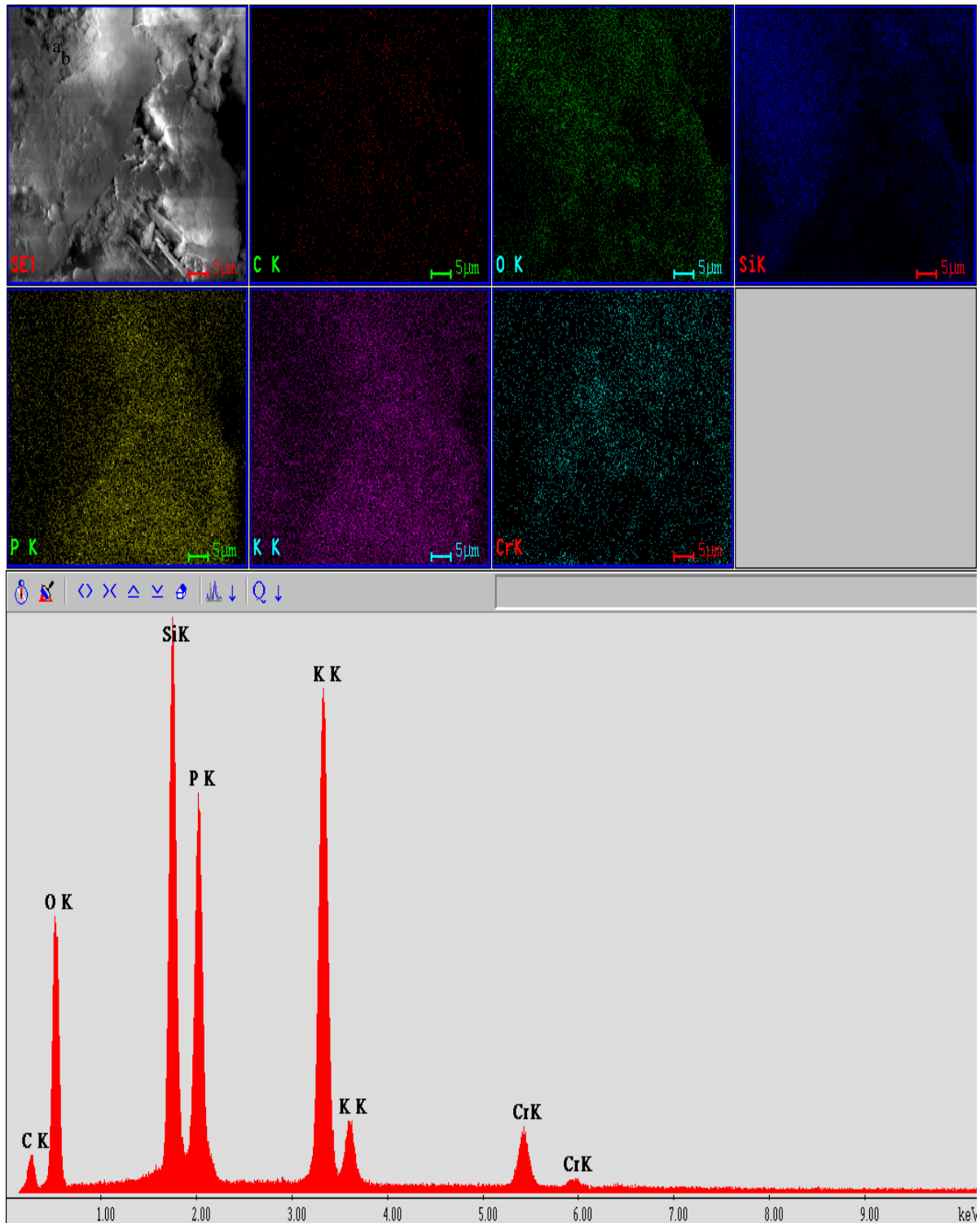


Fig. 6.3. Imaginea EDAX a materialului microcompozit, SiO₂-PANI, dupa retinerea ionilor de crom

Distributia elementala arata ca materialul microstructurat retine ionii de crom atât pe suprafata siliceii, cât și pe suprafata polianilinei, combinand adsorbția în porii dioxidului de siliciu cu chemosorbția pe suprafata polianilinei.

6.3.4. Spectrometria FTIR

Spectrele FT-IR au fost obtinute cu Bruker Tensor 27 Instrument cu ATR de diamante (Fig. 6.4).

Pentru a caracteriza materialele obtinute, s-au analizat prin spectroscopie de infrarosu urmatoarele: polianilina obtinuta din anilina prin oxidare (filtrata, soalata și uscata din solutia acida cu persulfat), material compozit dioxid de siliciu-polianilina obtinut prin amestecarea (ultrasonare) solutiei alcaline și si acide SII insotita de reactia de chimica de oxidare.

Diferentele care apar intre spectrul polianilinei (Fig. 6.4a) și materialul compozit dioxid de siliciu-polianilina (Fig. 6.4b) sunt interesante. Acestea sugereaza ca polianilina obtinuta în situ interactioneaza chimic cu dioxidul de siliciu. Regiunea de spectru cuprinsa între 3000-3600 cm^{-1} , arata formarea unor legaturi de hidrogen și a unor interactii electrostatice, cel mai probabil, între gruparile iminice ale polianilinei și gruparile hidroxil ale silicagelului format.

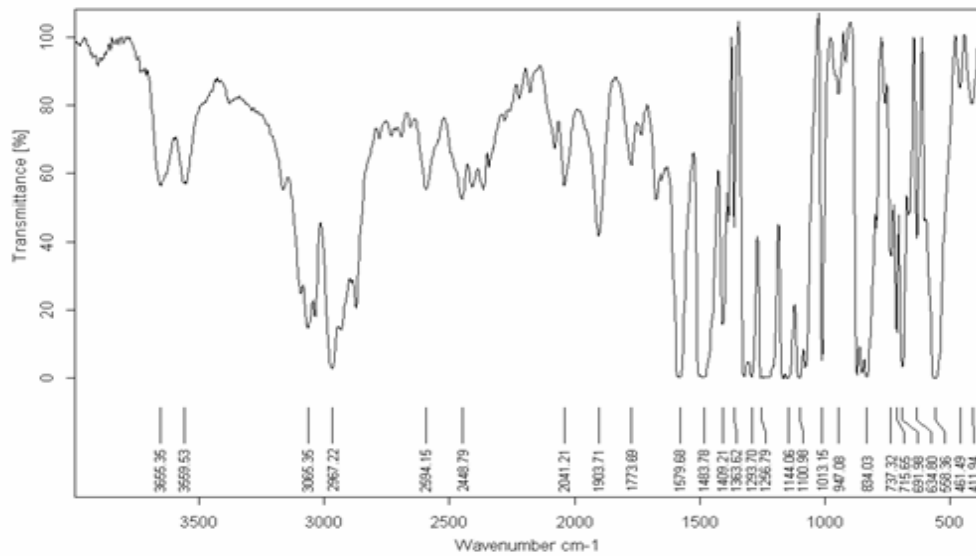
De asemenea, polianilina obtinuta prin polimerizare în prezenta silicatulului de potasiu are benzile de adsorbție specific deplasate, ceea ce confirma o interactie fizico-chimica polianilina-silicagel.

Atomul de azot iminic care există în polianilină (emeraldina-baza Bronsted) este protonat prin intermediul grupărilor hidroxilice din dopant (solutia acida, acid polisilicic), acest proces fiind de fapt un echilibru acido bazic.

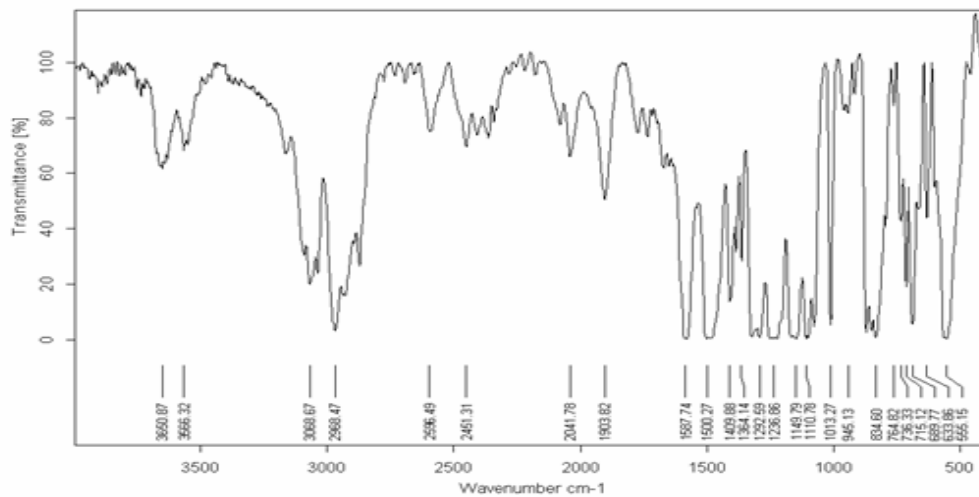
Spectrul FTIR al polianilinei (emeraldina) prezintă doua benzi de absorbție caracteristice la 1299 cm^{-1} (atribuită vibrației de întindere a legaturii C-N aparținând sintonului de amină aromatică secundară) și respectiv 832 cm^{-1} (atribuită legăturii C-H a nucleului aromatic).

Doparea polianilinei cu acidul polisilicic este confirmată de prezența în spectrul FTIR a unei absorbții datorate prezenței gruparilor OH rămase neionizate prezente în arhitectura moleculară a silicagelului (3200-3400 cm^{-1}).

Benzile de absorbție FTIR de la 1233 cm^{-1} și 1004 cm^{-1} se regăsesc în spectrul polimerului dopat (Fig. 6.4b), neregasindu-se în cazul polianilinei pure (Fig. 6.4a). Aceste benzi de absorbție din spectrul materialului sintetizat ar putea confirma doparea emeraldinei dar în acelasi timp ar putea fi și o indicatie a faptului ca exista un amestec silicagel-polianilina.



a



b

Fig. 6.4. Spectrul FTIR al PANI (a) și al materialului compozit SiO₂-PANI (b).

De asemenea, foarte interesantă este banda de absorbție de la 1146cm⁻¹. Aceasta se regăsește doar în polimerul dopat, fiind o confirmare a legăturii chimice formate între emeraldina și silicagel.

6.3.5. Teste de retenție

Retinerea anilinei din aer reprezintă un aspect important al toxicologiei muncii atât în industria intermediarilor aromatici și a coloranților, cât și în domeniul sintezei medicamentelor și a pesticidelor.

Deși sistemele de adsorbție cu materiale polimerice sau anorganice prezintă rezultate satisfăcătoare, utilizarea materialelor composite organic-anorganice, cum este și cel dioxid de

siliciu-polianilina (SiO_2 -PANI), prezinta avantajul unei retineri fizice (pe materialul anorganic, cât și a uneia fizico-chimice pe materialul polimeric organic.

Rezultatele experimentale (Tabelul 6.1) confirma retentia excelenta pentru toate cele trei tipuri de aniline studiate. Rezultatele sunt cu atât mai bune cu cât masa anilinei este mai mare (toluidinele fata de anilina), iar la aceeasi masa moleculara retentia moleculelor asimetrice (o-toluidina), este superiara a celor simetrice (p-toluidina)

Tabel 6.1.

Retentia anilinelor pe materialul compozit SiO_2 -PANI

Concentratie în alimentare (mg/m^3)	Retentie %		
	anilina	o-toluidina	p-toluidina
2	98.15	99.78	99.23
5	97.80	99.54	99.12
10	97.55	99.23	99.05
15	97.28	99.10	98.98
20	97.11	98.96	98.91
25	97.06	98.84	98.87

Izotermele de adsorbție confirma aprecierile calitative privind adsorbția celor trei tipuri de aniline (Fig. 6.5).

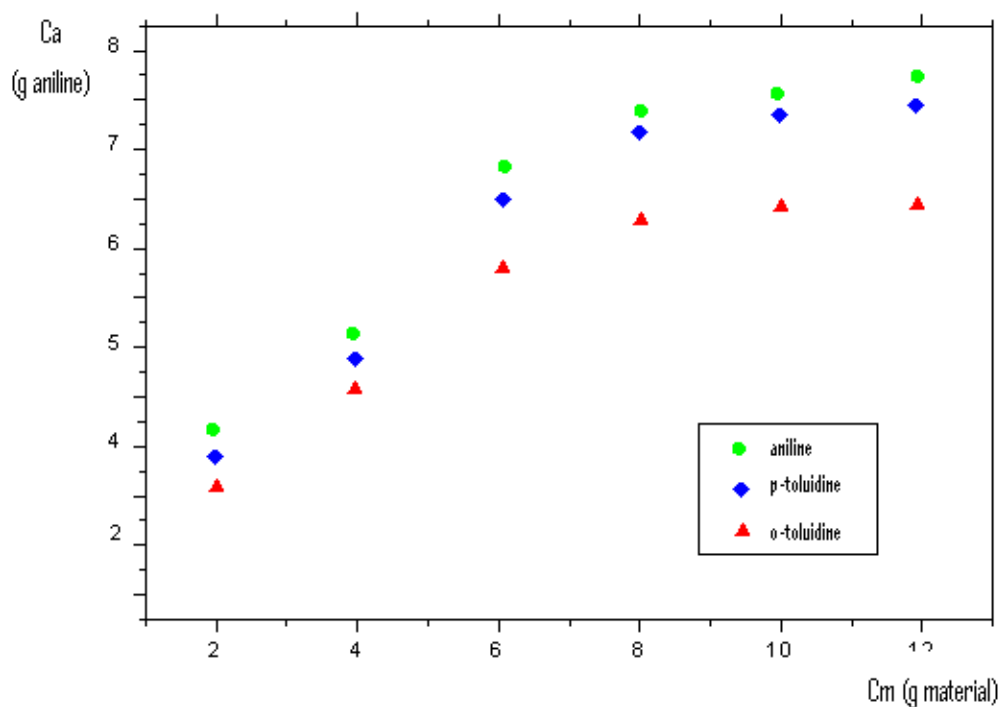
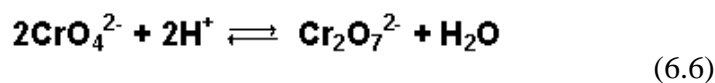


Fig. 6.5. Izotermele de adsorbție ale anilinelor pe SiO_2 -PANI

Retentia ionilor de crom, ca ioni bicromat, din solutii apoase de concentratie 25-200 ppm este cuprinsa intre 58 și 99% în functie de pH-ul de lucru (Tabelul 6.2). pH-ul acid favorizeaza adsorbția cel mai probabil datorita trecerii formei cromat în bicromat (6.6), cât și a formei neprotonate în forma protonata a PANI (6.5).



Tabel 6.2. Retentia ionilor de crom pe materialul compozit SiO₂-PANI

Alimentare (ppm)	Retentie %		
	pH=4	pH=6	pH=8
25	99.02	88.14	75.69
50	98.96	87.53	74.34
75	98.94	86.42	71.21
100	98.89	85.77	68.90
125	98.74	84.60	62.68
150	98.25	84.21	60.44
175	97.80	84.16	59.08
200	97.76	84.08	58.05

Retentia ionilor de crom la o singura trecere a solutiei peste materialul adsorbant sugereaza ca prin realizarea procesului de adsorbție în cascada, în doua, pana la patru, trepte, se poate obtine indepartarea pna la limita acceptata de normativele de mediu în vigoare.

Influenta favorabila a scaderii pH-ului asupra retentiei, indica o chemosorbție avansata a ionilor bicromat pe polianilina protonata, interactia ion-ion fiind determinanta.

6.4. Concluzii

Transformarea solutiilor de silicat de potasiu rezutate de la corodarea alcalina a siliciului de uz electronic (fabricarea CIP-urilor), în material compozit dioxid de siliciu-polianilina, *SiO₂-PANI*, prin amestecare cu solutie acida de polianilina obtinuta prin oxidarea anilinei cu persulfat de potasiu, se dovedeste utila atât în valorificarea integral a siliciului ultrapur, cât și în protectia mediului.

Noul material microstructurat prezinta o retentie remarcabila a anilinelor (peste 98%) din efluentii gazosi, dar și o adsorbție considerabila a ionilor de crom (peste 58%), din solutii apoase.

Retentia anilinelor creste cu cresterea masei molecular și a asimetriei molecule, în timp ce adsorbția ionilor de crom este favorizata de scaderea pH-ului.

Tehnica adsorbției pe materialul membranelor propus permite abordarea determinării unor noxe din aerosoli prin metoda membrana adsorbanta-UV VIZ sau membrana adsorbanta-adsorbție atomică.

Capitolul 7

Concluzii

Aerosolii sunt sisteme disperse heterogene, care fac parte din clasa pseudocoloizilor, având un grad de dispersie inferior nivelului coloidal (sub 10^{-8} m), dar cu anumită stabilitate și cu unele proprietăți comune coloizilor propriu-ziși.

La nivel național s-au intensificat preocupările de asigurare a unui nivel înalt de exactitate și corectitudine a rezultatelor determinărilor de caracterizare a stării de poluare a atmosferei.

Supravegherea prin măsurări a emisiilor și imisiilor de poluanți presupune folosirea de metode / tehnici / încercări standardizate sau metode dezvoltate în propriul laborator cu grad ridicat de reproductibilitate și repetabilitate, dar care este imperios necesar să fie validate.

Cunoasterea agenților poluanți și modului de acțiune asupra populației, mediului ambiant florei și faunei, permite înțelegerea fenomenului de poluare și contribuie la educarea omului pentru a-l proteja.

La nivel național în ultimii ani, s-au intensificat preocupările de asigurare a unui nivel înalt de exactitate și corectitudine a rezultatelor determinărilor de caracterizare a stării de poluare a atmosferei.

Dezvoltarea proceselor și a materialelor membranare, prezintă un interes major atât pentru prepararea membranelor și pentru optimizarea ingineriei de proces cât și pentru dezvoltarea aplicațiilor în cele mai diverse domenii. Funcționalizarea polimerilor greu hidrolizabili prin nitrare, sulfonare, halogenare, etc. conduce la obținerea de noi materiale membranare care pot immobiliza compuși macrociclici, biopolimeri sau enzime cu utilizare în bioanaliză sau biotehnologii. Membranele pe bază de acetat de celuloză, diacetat, triacetat precum și amestecurile lor sunt utilizate pe scară largă pentru micro-, ultra-filtrare și pentru osmoza inversă. Solubilitatea polisulfonelor în solvenți aprotici dipolari permite abordarea preparării membranelor asimetrice prin toate tehnicile procedurii inverse de fază:

precipitare termică, inversie de fază cu vapori de nesolvent, evaporarea controlată și în mod special, coagularea. Soluțiile de polisulfonă sunt compatibile cu diverse nanospecii, cum ar fi: silice, grafit, materiale oxidice, etc. Clasificarea proceselor membranare după forța motrice de transport, precum și asocierea relației fenomenologice permite în cadrul etapei de modelare/simulare a materialelor, respectiv a proceselor membranare evaluarea comportamentului acestora în diverse condiții de lucru.

Noile membrane functionalizate pentru teste analitice rapide, prezentate - **Membrane pe baza de polisulfona pentru teste analitice rapide**, au fost obtinute printr-un procedeu complet nou – modificarea chimica a solventului remanent în porii membranei (solvent folosit la dizolvarea polimerului în vederea obtinerii solutiei polimerice necesare la sinteza membranelor prin inversie de faza).

Relativ puțin aplicate în separarea și concentrarea nemetalelor, membranele, au fost folosite la **determinarea iodului prin metode electrochimice cuplate cu membranele lichide**, pentru separarea recuperativă a iodului din surse sarace in iod.

Subiectul analizei iodului este justificat de aparitia acestuia imediat dupa accidentele nucleare, în atmosfera terestra, ca iod radioactiv. Toate solutiile sintetice au fost preparate în laborator cu izotopul stabil al iodului.

Dintre sursele simulate vizate, aerosolii provenind din: apa de mare, apa de sondă și de mină cu conținuturi de la 20 la 200 ppm iod radioactiv, constitue principalele obiecte de studiu, motiv pentru care soluțiile sintetice abordate în cercetările din această lucrare se încadrează sau se apropie de aceste limite.

Concentrarea și separarea cu membrane lichide a cunoscut o dezvoltare exploziva atât pentru recuperarea ionilor metalici cât și a substantelor organice, în contrast cu separarea și în special separarea recuperativa a anionilor sau nemetalelor.

Dintre nemetale iodul, ca iod molecular, dar și ca anion iodura prezinta o importanta deosebita pentru separarile recuperative, justificata prin importanta tehnologica, dar mai ales cea biologica, inclusiv în cazul accidentelor nucleare (generare de aerosoli radioactivi).

În aceasta lucrare se prezinta separarea recuperativa a iodului din solutii apoase diluate utilizand membrane lichide, cu și fara transportor, pe baza de alcoolii saturati medii.

Pentru studiu a fost abordata o varianta tehnica a membranelor lichide de volum, cu membrana (M) mai puțin densa decât apa, pe baza de n-hexanol, n-octanol sau n-decanol, în care se dispersează fazele apoase sursa și receptoare. Solutia sintetica de alimentare (FS) simuleaza compozitia aerosolilor generati cu: apa de sonda sau a apei de mare și are un continut de iod de 20-200ppm.

Solutia apoasa receptoare (FR) contine specii chimice capabile sa fixeze iodul ca ion iodura (solutii apoase continand tiosulfat de sodiu sau/si ioni metalici).

Parametrii variabili ai separarii recuperative au fost: concentratia eterului dibenzo 18 coroana 6 și natura alcoolului formeaza membrana, suprafata de contact a fazelor apoase cu membrana, concentratia iodului și compozitia fazei sursa (pH și agenti oxidanti), concentratia ionilor de argint sau plumb din faza receptoare.

Rezultatele arata o separare recuperativa intre 63 și 98%, cu rezultatele cele mai bune, indiferent de concentratia iodului în alimentare, pentru hexanol, ca faza membranara și ioni de argint în faza receptoare.

Rezultatele obtinute la separarea și concentrarea iodului (ionului iodura) din solutii sintetice prin tehnica membranara abordata, permite analiza acestei specii chimice prin metoda clasica electrochimice, potentiometrica cu electrod ion selectiv.

Practic se propune tehnica membrane lichide-determinare potentiometrica a iodului din solutii diluate, provenind din aerosoli generati de accidente nucleare sau naturale (emanatii de vapori și vulcanice).

Analiza ionilor de crom prin tehnici membranare cuplate cu absorbtia atomica, s-a investigat îndepărtarea ionilor de crom trivalent dintr-o soluție apoasă azotică folosind o membrană lichida bulk (BLM). Rezultatele au fost comparate cu experimentul de dializă Donnan.

Scopul determinărilor îl constituie integrarea celor două tehnici membranare în analiza cromului, în urme, din aerosoli.

Astfel, s-a demonstrat că D2EHPA ar putea fi folosit ca transportor pentru transportul ionilor de Cr^{3+} într-o membrană lichidă bulk. De asemenea, se vede că dializa Donnan ar putea fi o tehnică eficientă de separare a cromului trivalent. Avantajul acestei tehnici este, de asemenea, posibilitatea de reciclare a tuturor reactanților, cu un bun impact asupra mediului. Cu toate acestea, dializa Donnan depinde în mare măsură de condițiile experimentale. Rezultatele experimentale cu D2EHPA în BLM arată că, cantitatea de ioni de crom transportați în faza de stripare este dependentă de concentrația de crom în soluția inițială a fazei de alimentare. Cel mai bun transport pentru ionii de crom are loc atunci când a fost utilizată dializă Donnan cu membrana Nafion 117. Datele experimentale arată că membrana lichidă bulk cu D2EHPA ca transportor nu a fost selectivă și eficientă pentru transportul ionilor de crom.

Rezultatele obtinute permit cuplarea analizei aerosolilor prin tehnici combinate:

- Absorbtie atomica - membrane lichide;

– Absorbție atomică – dializa Donnan

Analiza compoziției aerosolilor industriali cu materiale adsorbante, tratează transformarea soluțiilor de silicat de potasiu rezultate de la corodarea alcalină a siliciului de uz electronic (fabricarea CIP-urilor), în *material compozit dioxid de siliciu-polianilina, SiO₂-PANI*, prin amestecare cu soluție acidă de polianilina obținută prin oxidarea anilinei cu persulfat de potasiu, se dovedește utilă atât în valorificarea integrală a siliciului ultrapur, cât și în protecția mediului. Noul material microstructurat prezintă o retenție remarcabilă a anilinelor (peste 98%) din efluenți gazoși, dar și o adsorbție considerabilă a ionilor de crom (peste 58%), din soluții apoase. Retenția anilinelor crește cu creșterea masei moleculare și a asimetriei moleculei, în timp ce adsorbția ionilor de crom este favorizată de scăderea pH-ului.

Tehnica adsorbției pe materialul membranar propus permite abordarea determinării unor noxe din aerosoli prin metoda membrana adsorbantă-UV VIZ sau membrana adsorbantă-adsorbție atomică.

Teza de doctorat "Analiza aerosolilor prin tehnici și metode membranare", și-a atins toate obiectivele, metodele propuse, atât pentru analiza preliminară, cât și pentru determinări cantitative, combină metodele și tehnicile membranare, cu metodele clasice de analiză, metode de determinare a concentrației de metale grele și/sau poluanți moleculari (iod, fenoli, amine aromatice) din efluenții gazoși.

Bibliografie

1. T.W. SWADDLE, The Atmosphere and Atmospheric Pollution, Inorganic Chemistry, 1997, 153-177.
2. O. G. SOROKHTIN, G. V. CHILINGAR, L. F. KHILYUK, Global Warming and Global Cooling: Evolution of Climate on Earth, Developments in Earth and Environmental Sciences, Volume 5, 2007, 1-313.
3. R. A. BAILEY, H. M. CLARK, J. P. FERRIS, S. KRAUSE, R. L. STRONG, „The earth's crust, Chemistry of the Environment” (Second Edition), 2002, 443-482.
4. G. A. STEWART, P. J. THOMPSON, D. PEDEN, N. ALEXIS, „Allergens and Pollutants”, Allergy (Third Edition), 2006, 247-287.
5. K. C. CONDIE, The atmosphere, oceans, climates, and life, Plate Tectonics and Crustal Evolution (Fourth Edition), 1997, 181-227.
6. S. YOUNG, L. BALLUZ, J. MALILAY, Natural and technologic hazardous material releases during and after natural disasters, Science of The Total Environment, 322(1-3), 2004, 3-20.
7. N. P. CHEREMISINOFF, „Prevention and Control Hardware”, Handbook of Air Pollution Prevention and Control, 2002, 389-497
8. G. M. HIDY, „Aerosols”, Encyclopedia of Physical Science and Technology, 2004, 273-299.
9. F. MAZZEI, A. D'ALESSANDRO, F. LUCARELLI, S. NAVA, P. PRATI, G. VALLI, R. VECCHI, Characterization of particulate matter sources in an urban environment, Science of The Total Environment, 401(1-3), 2008, 81-89.
10. K. SCOTT, „Air and gas filtration and cleaning”, Handbook of Industrial Membranes (Second Edition), 1998, 309-327.

11. V. J. INGLEZAKIS, S. G. POULOPOULOS, Air and Water Pollution, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, 2006, 1-30.
12. M. AMBROGIO, G. SARACCO, V. SPECCHIA, C. van GULIJK, M. MAKKEE, J. A. MOULIJN, On the generation of aerosol for diesel particulate filtration studies, Separation and Purification Technology, 27(3), 2002, 195-209.
13. A. VASEASHTA, M. VACLAVIKOVA, S. VASEASHTA, G. GALLIOS, P. ROY, O. PUMMAKARNCHANA, Nanostructures în environmental pollution detection, monitoring, and remediation, Science and Technology of Advanced Materials, 8 (1-2), 2007, 47-59.
14. J. STEFFENS, J.R. COURY, Collection efficiency of fiber filters operating on the removal of nano-sized aerosol particles: I—Homogeneous fibers, Separation and Purification Technology, 58(1), 2007, 99-105.
15. J. STEFFENS, J.R. COURY, Collection efficiency of fiber filters operating on the removal of nano-sized aerosol particles: II. Heterogeneous fibers, Separation and Purification Technology, 58(1), 2007, 106-112.
16. K. L. MANDIWANA, N. PANICHEV, T. RESANE, Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium în atmospheric aerosols, Journal of Hazardous Materials, 136(2), 2006, 379-382.
17. J. H. JUNG, J. E. LEE, S. S. KIM, Thermal effects on bacterial bioaerosols în continuous air flow, Science of The Total Environment, 407(16), 2009, 4723-4730.
18. T. ABBASI, S.A. ABBASI, Dust explosions—Cases, causes, consequences, and control, Journal of Hazardous Materials, 140(1 -2), 2007, 7-44.
19. G. SALIHOGLU, V. PINARLI, N. K.SALIHOGLU, G. KARACA, Properties of steel foundry electric arc furnace dust solidified/stabilized with Portland cement, Journal of Environmental Management, 85(1), 2007, 190-197.
20. T. ŠTURM, R. MILAČIČ, S. MURKO, M. VAHČIČ, A. MLADENVIČ, J. S. ŠUPUT, J. ŠČANČAR, The use of EAF dust în cement composites: Assessment of environmental impact, Journal of Hazardous Materials, 166(1), 2009, 277-283.
21. G. LAFOREST, J. DUCHESNE, Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel, Journal of Hazardous Materials, 135(1-3), 2006, 156-164.
22. T. ALLEN, „Particle size analysis by image analysis”, Powder Sampling and Particle Size Determination, 2003, 142-207
23. M. LAMPINEN, M. el HAJ ASSAD, E. F. CURD, „Physical fundamentals”, Industrial Ventilation Design Guidebook, 2001, 41-171.
24. Y. JU-NAM, J. R. LEAD, Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications, Science of The Total Environment, 400(1-3), 2008, 396-414.
25. G. BYSTRZEJSKA-PIOTROWSKA, J. GOLIMOWSKI, P. L. URBAN, Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management, Waste Management, 29(9), 2009, 2587-2595.
26. T. ALLEN, „Fluid classification”, Powder Sampling and Particle Size Determination, 2003, 251-294.
27. R. A. BAILEY, H. M. CLARK, J. P. FERRIS, S. KRAUSE, R. L. STRONG, „Solid waste disposal and recycling”, Chemistry of the Environment (Second Edition), 2002, 769-792.
28. G.S. PLUMLEE, T.L. ZIEGLER, „The Medical Geochemistry of Dusts, Soils, and Other Earth Materials”, Chapter 9.07, Treatise on Geochemistry, 2007, 1-61.
29. M. G. HAJRA, K. MEHTA, G. G. CHASE, Effects of humidity, temperature, and nanofibers on drop coalescence în glass fiber media, Separation and Purification Technology, 30(1), 2003, 79-88.
30. G.S. RAJHANS, B. P. PATHAK, „Respiratory Hazards and Evaluation”, Practical Guide to Respirator Usage în Industry (Second edition), 2002, 1-45
31. A. JAWOREK, A. KRUPA, T. CZECH, Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning, Journal of Electrostatics, 65(3), 2007, 133-155.
32. K. SUTHERLAND, „Gas Filtration”, Filters and Filtration Handbook (Fifth Edition), 2008, 369-450.

33. N. P. CHEREMISINOFF, „Industrial Air Pollution Sources and Prevention”, Handbook of Air Pollution Prevention and Control, 2002, 53-147.
34. P. V. YELPATYEVSKY, V. S. ARGHANOVA, T. N. LUTSENKO, Heavy metals în polluted ecosystem of an oak forest, Science of The Total Environment, 162(1), 1995, 13-18.
35. R. HEROLD, R. DEWITZ, S. SCHÜRCH, U. PISON, Pulmonary Surfactant and Biophysical Function, Studies în Interface Science, 6, 1998, 433-474.
36. K. DARCOVICH, K.A. JONASSON, C.E. CAPES, Developments în the control of fine particulate air emissions, Advanced Powder Technology, 8(3), 1997, 179-215.
37. P. LUIS, A. GAREA, A. IRABIEN, Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids, Journal of Membrane Science, 330(1-2), 2009, 80-89.
38. PHILIP G. NUGENT, JOHANNE CORNETT, IAN W. STEWART, HELEN C. PARKES, Personal monitoring of exposure to genetically modified microorganisms în bioaerosols: Rapid and sensitive detection using PCR, Journal of Aerosol Science, 28(3), 1997, 525-538.
39. P. SJÖHOLM, D. B. INGHAM, M. LEHTIMÄKI, L. PERTTU-ROIHA, H. GOODFELLOW, H. TORVELA, „Gas-cleaning technology”, Industrial Ventilation Design Guidebook, 2001, 1197-1316.
40. K. G. ANDERSSON, Chapter 8 Countermeasures for Reduction of Dose în Contaminated Inhabited Areas, Radioactivity în the Environment, 15, 2009, 217-258.
41. B. MISHRA, „Metal Production: Environmental Control”, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2008, 5486-5491.
42. ARTHUR L. KOHL, RICHARD B. NIELSEN, „Control of Nitrogen Oxides”, Gas Purification (Fifth Edition), 1997, 866-945.
43. MICHAEL F. ASHBY, PAULO J. FERREIRA, DANIEL L. SCHODEK, Nanomaterials and Nanotechnologies în Health and the Environment, Nanomaterials, Nanotechnologies and Design, 2009, 467-500.
44. K.-P. YU, G. WHEI-MAY LEE, S.-Y. LIN, C. P. HUANG, Removal of bioaerosols by the combination of a photocatalytic filter and negative air ions, Journal of Aerosol Science, 39(5), 2008, 377-392.
45. C.T. JIANG, A. K. MADL, K. J. INGMUNDSON, D. M. MURBACH, K.A. FEHLING, D. J. PAUSTENBACH, B. L. FINLEY, A study of airborne chrysotile concentrations associated with handling, unpacking, and repacking boxes of automobile clutch discs, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 51(1), 2008, 87-97.
46. N. MAXIMOVA, O. DAHL, Environmental implications of aggregation phenomena: Current understanding, Current Opinion în Colloid & Interface Science, 11(4), 2006, 246-266.
47. D. NORDSTRAND, N.B. DUONG DAO, G. MILLER BRUCE, „Post-Combustion Emissions Control”, Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems, 2008, 341-391.
48. E. A. SONDRÉAL, S. A. BENSON, J. H. PAVLISH, Status of research on air quality: mercury, trace elements, and particulate matter, Fuel Processing Technology, 65-66, 2000, 5-19.
49. C. BRERETON, Municipal solid waste — incineration, air pollution control and ash management, Resources, Conservation and Recycling, 16(1-4), 1996, 227-264.
50. H. C. YEH, B. A. MUGGENBURG, R. A. GUILMETTE, M. B. SNIPES, R. S. TURNER, R. K. JONES, J. P. SMITH, Characterization of aerosols produced during total hip replacement surgery în dogs with ⁵¹Cr-labeled blood, Journal of Aerosol Science, 26(3), 1995, 511-518.
51. T. H. TULCHINSKY, E. A. VARAVIKOVA, „Environmental and Occupational Health”, The New Public Health, 2000, 451-506.
52. M. YOUSUF, A. MOLLAH, RAJAN K. VEMPATI, T. -C. LIN, DAVID L. COCKE, The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals în cement and pozzolanic material systems, Waste Management, 15(2), 1995, 137-148.
53. J. LORA, „Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications”, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, 2008, 225-241.
54. A. KUMAR BHANWALA, A. KUMAR, D.P. MISHRA, J. KUMAR, Flame aerosol synthesis and characterization of pure and carbon coated titania nano powder, Journal of Aerosol Science, 40(8), 2009, 720-730.

55. S. SINGH, Sensors—An effective approach for the detection of explosives, *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 2007, 15-28.
56. R. DJINGOVA, I. KULEFF, Chapter 5 „Instrumental techniques for trace analysis”, *Trace Metals in the Environment*, 4, 2000, 137-185.
57. D. B. PURCHAS, K. SUTHERLAND, „Membranes”, *Handbook of Filter Media (Second Edition)*, 2001, 307-364.
58. H.-L. HUANG, D.-M. WANG, S.-T. KAO, S. YANG, Y.-C. HUANG, Removal of monodisperse liquid aerosols by using the polysulfone membrane filters, *Separation and Purification Technology*, 54(1), 2007, 96-103.
59. H.-L. HUANG, S. YANG, Filtration characteristics of polysulfone membrane filters, *Journal of Aerosol Science*, 37(10), 2006, 1198-1208.
60. J. C. RUIZ, PH. BLANC, E. PROUZET, P. CORYN, P. LAFFONT, A. LARBOT, Solid aerosol removal using ceramic filters, *Separation and Purification Technology*, 19(3), 2000, 221-227.
61. A. LARBOT, M. BERTRAND, S. MARRE, E. PROUZET, Performances of ceramic filters for air purification, *Separation and Purification Technology*, 32(1-3), 2003, 81-85.
62. M. S. A. HEIKKINEN, N. H. HARLEY, Experimental investigation of sintered porous metal filters, *Journal of Aerosol Science*, 31(6), 2000, 721-738.
63. W. W.-F. LEUNG, C.-H. HUNG, Investigation on pressure drop evolution of fibrous filter operating in aerodynamic slip regime under continuous loading of sub-micron aerosols, *Separation and Purification Technology*, 63(3), 2008, 691-700.
64. N. R. PAKALA, A. S. BHOWN, Effect of particulate matter on mass transfer through microporous hollow fiber membranes, *Journal of Membrane Science*, 111(1), 1996, 71-79.
65. S.-K. RYI, J.-S. PARK, S.-J. PARK, D.-G. LEE, S.-H. KIM, Fabrication of nickel filter made by uniaxial pressing process for gas purification: Fabrication pressure effect, *Journal of Membrane Science*, 299(1-2), 2007, 174-180.
66. W. ALBRECHT, R. HILKE, K. KNEIFEL, TH. WEIGEL, K.-V. PEINEMANN, Selection of microporous hydrophobic membranes for use in gas/liquid contactors: An experimental approach, *Journal of Membrane Science*, 263(1-2), 2005, 66-76.
67. A. GABELMAN, S.-T. HWANG, Hollow fiber membrane contactors, *Journal of Membrane Science*, 159(1-2), 1999, 61-106.
68. Z. MA, M. KOTAKI, S. RAMAKRISHNA, Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: A novel affinity membrane, *Journal of Membrane Science*, 272(1-2), 2006, 179-187.
69. J. X. ZHOU, J. QIU, G. JIANG, C. ZHOU, N. BINGHAM, H. YEUNG, B. DRANSART, M.-V. WADHWA, T. TRESSEL, Non-specific binding and saturation of Polysorbate-20 with aseptic filter membranes for drug substance and drug product during mAb production, *Journal of Membrane Science*, 325(2), 2008, 735-741.
70. Z.-H. WANG, W.-C. CHIEN, T.-W. YUE, S.-C. TANG, Application of heparinized cellulose affinity membranes in recombinant adeno-associated virus serotype 2 binding and delivery, *Journal of Membrane Science*, 310(1-2), 2008, 141-148.
71. Y. ZHANG, L. SHAN, Z. TU, Y. ZHANG, Preparation and characterization of novel Ce-doped nonstoichiometric nanosilica/polysulfone composite membranes, *Separation and Purification Technology*, 63(1), 2008, 207-212.
72. R.S. BARHATE, S. RAMAKRISHNA, Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials, *Journal of Membrane Science*, 296(1-2), 2007, p. 1-8.
73. T. NORTON, Hybrid membrane technology: A new nanofibre media platform, *Filtration & Separation*, 44(2), 2007, 28-30.
74. G. XOMERITAKIS, N.G. LIU, Z. CHEN, Y.-B. JIANG, R.KÖHN, P.E. JOHNSON, C.-Y. TSAI, P.B. SHAH, S. KHALIL, S. SINGH, C.J. BRINKER, Anodic alumina supported dual-layer microporous silica membranes, *Journal of Membrane Science*, 287(2), 2007, 157-161.
75. Y. HIRAYAMA, N. TANIHARA, Y. KUSUKI, Y. KASE, K. HARAYA, K.-I. OKAMOTO, Permeation properties to hydrocarbons, perfluorocarbons and chlorofluorocarbons of cross-linked membranes of polymethacrylates with poly(ethylene oxide) and perfluorononyl moieties, *Journal of Membrane Science*, 163(2), 1999, 373-381.

76. N. GHAEMI, S. S. MADAENI, M. DE NOBILI, A. ALIZADEH, Ultrafiltration behavior of nitrophenols in the presence of humic substances, *Journal of Membrane Science*, 331(1-2), 2009, 126-136.
77. L. RICHARD, Filter media surface modification technology: state of the art, *Filtration & Separation*, 41(9), 2004, 20-21.
78. B. CAI, Y. ZHOU, C. GAO, Modified performance of cellulose triacetate hollow fiber membrane, *Desalination*, 146(1-3), 2002, 331-336.
79. S. S. MADAENI, Non-biological colloids as a model for biological colloids in membrane filtration, *Filtration & Separation*, 38(8), 2001, 48-53.
80. S. KARA, C. AYDINER, E. DEMIRBAS, M. KOBAYASHI, N. DIZGE, Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash, *Desalination*, 212(1-3), 2007, 282-293.
81. R. A. BAILEY, H. M. CLARK, J. P. FERRIS, S. KRAUSE, ROBERT L. STRONG, „The environmental chemistry of some important elements”, *Chemistry of the Environment (Second Edition)*, 2002, 347-414.
82. GH. TANASE, G. L. RADU, IULIA GABRIELA DAVID, Standardizarea, asigurarea calitatii și acreditarea laboratoarelor, 1998, Editura Universitatii din Bucuresti.
83. G. L. RADU, GEORGE E. BAIULESCU, Some aspects of the sampling process, *Roumanian Chemical Quarterly Reviews*, 3(3), 1995, 263-274, Editura Academiei Romane.
84. KATEMAN. G., „Quality control in analytical chemistry”, 1993, Ed. John Wiley & Sons.
85. ISO 10993-1:1997 Biological evaluation of medical devices -- Part 1: Evaluation and testing.
86. K. SPURNÝ, Filter efficiency as a function of particle size and velocity, *Atmospheric Environment*, 7(2), 1967, 230.
87. O. F. CARVACHO, T. N. KRYSZYNA, L. L. ASHBAUGH, R. G. FLOCCHINI, P. MELIN, J. CELISN, Elemental composition of springtime aerosol in Chillan, Chile. *Atmospheric Environment*, 38, 2004, 5349–5352.
88. M. YOSHIKAWA, H. HARA, M. TANIGAKI, M. D. GUIVER, T. MATSUURA, Modified polysulfone membranes. 1. Pervaporation of water/alcohol mixtures through modified polysulfone membranes having methyl ester moiety. *Polymer*, 33, 1992, 4805–4813.
89. G. L. PETERSON, A simplification of the protein assay method of Lowry et al. which is more generally applicable, *Analytical Biochemistry*, 83(2), 1977, 346-356.
90. G. L. PETERSON, Review of the folin phenol protein quantitation method of Lowry, rosebrough, farr and randall, *Analytical Biochemistry*, 100(2), 1979, 201-220.
91. J. T. CULLEN, M. P. FIELD, R. M. SHERRELL, Determination of trace elements in filtered suspended particulate material by sector field HR-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 2001, 1307–1312.
92. G. HOEK, B. FORSBERG, M. BOROWSKA, S. HLAWICZKA, E. VASKOVI, H. WELINDER, Wintertime PM10 and black smoke concentrations across Europe: Results from the PEACE study, *Atmospheric Environment*, 31, 1997, 3341–3349.
93. B. T. MADER, J. J. SCHAUER, J. H. SEINFELD, R. C. FLAGAN, J. Z. YU, H. YANG, Sampling methods used for the collection of particle-phase organic and elemental carbon during ACE-Asia, *Atmospheric Environment*, 37, 2003, 1435–1449.
94. G. J. SUMMERS, M. P. NDAWUNI, C. A. SUMMERS, Dipyrindyl functionalized polysulfones for membrane production, *Journal of Membrane Science*, 226, 2003, 21–33.
95. K.R. SPURNY, Physico-chemical characterization of aerosols in a forest environment, *Journal of Aerosol Science*, 20(8), 1989, 1103-1106.
96. U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA), 1996, Air Quality Criteria for Particulate Matter, Research Triangle Park, NC, National Center of Environmental Assessment-RTP Office, EPA/600/P-95/001aF-cf. 3 volumes. Available from NTIS, Springfield, VA, PB96- 168224.
97. A.A. SEAWRIGHT, A.W. BROWN, J.C. NG, J. HRDLICKA, in P. Grandjean, ed., 1984, „Biological Effects of Organolead Compounds”, CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla., 177-206.
98. L. MURLEY, „Clean air around the world: national approaches to air pollution control”, Brighton: International Union of Air Pollution Prevention and Environmental Protection Associates, 1995, 402.

99. M. Z. JACOBSON „Atmospheric Pollution. History, Science and Regulation”, 2002, 397, Cambridge University Press, United Kingdom.
100. J.W. GENTRY, K.R. SPURNY, S.A. SOULEN, J. SCHÖRMANN, Measurements of the diffusion coefficients of ultrathin asbestos fibers, *Journal of Aerosol Science*, 19(7), 1988, 1041-1044.
101. J. CIBOROWSKI, Z. Z HULEWICZ, The influence of packing porosity on aerosol particle deposition in a scrubber, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 14(2), 1971, 185-190.
102. K. R. SPURNY, J. P. LODGE, E. R. FRANK, D. C. SHEESLEY, Aerosol filtration by means of nuclepore filters structural and filtration properties, *Environmental Science & Technology*, 3, 1969, 453-464.
103. K.R. SPURNY, J.W. GENTRY, Aerosol fractionization by graded nuclepore filters *Powder Technology*, 24(2), 1979, 129-142.
104. J.W. GENTRY, K.R. SPURNY, J. SCHOERMANN, Diffusional deposition of ultrafine aerosols on nuclepore filters, *Atmospheric Environment*, 16(1), 1967, 1982, 25-40.
105. M. CAROFF, K. R. CHOUDHARY, J. W. GENTRY, Effect of pore and particle size distribution on efficiencies of membrane filters, *Journal of Aerosol Science*, 4, 1973, 93-102.
106. M. MONTASSIER, L. DUPIN, D. BOULAUD, Experimental study on the collection efficiency of membrane filters. *Journal of Aerosol Science*, 27(Suppl. 1), 1996, S637-S638.
107. N. YAMAMOTO, M. FUJII, K. KUMAGAI, Y. YANAGISAWA, Time course shift in particle penetration characteristics through capillary pore membrane filters. *Journal of Aerosol Science*, 35, 2004, 731-741.
108. B. H.Y. LIU, D.Y. H. PUI, K. L. RUBOW, „Characteristics of air sampling filter media”, *Aerosol in the Mining and Industrial Work Environment, III Instrumentation*, 1981, 989-1038.
109. K. R. SPURNY, J. SCHÖRMANN, Aerosol filter characterization by electron microscopical methods, *Journal of Aerosol Science*, 19(7), 1988, 915-918.
110. M.A. GOSÁLVEZ, I. ZUBEL, E. VIINIKKA, „Wet Etching of Silicon”, *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, 2010, 375.
111. Y. FULONG, G. YONGFENG, L. YINGCHUN, Y. YONGDA, F. HONGGANG, C. KAI, L. XICHUN, *Journal of Materials Processing Technology*, 149(1-3), 2004, 567.
112. S.-W. KANG, J.-S. CHEN, J.-Y. HUNG, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 38(5-6), 1998, 663.
113. C. MOLDOVAN, R. IOSUB, D. DASCALU, G. NECHIFOR, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 58, 1999, 438.
114. I. ZUBEL, *Sensors and Actuators A: Physical*, 70(3), 1998, 260.
115. M. KRAMKOWSKA, I. ZUBEL, *Procedia Chemistry*, 1(1), 2009, 774.
116. K. B. SUNDARAM, A. VIJAYAKUMAR, G. SUBRAMANIAN, *Microelectronic Engineering*, 77(3-4), 2005, 230.
117. C.-R. YANG, P.-Y. CHEN, C.-H. YANG, Y.-C. CHIOU, R.-T. LEE, *Sensors and Actuators A: Physical*, 119(1), 2005, 271.
118. I. ZUBEL, M. KRAMKOWSKA, *Sensors and Actuators A: Physical*, 101 (3), 2002, 255.
119. G. NECHIFOR, S. I. VOICU, A. C. NECHIFOR, S. GAREA, *Desalination*, 241, 2009, 342.
120. S. I. VOICU, A. C. NECHIFOR, B. SERBAN, G. NECHIFOR, M. MICULESCU, J. *Optoelectron. Adv. Mater.* 9(11), 2007, 3423.
121. A. C. NECHIFOR, M. G. STOIAN, S. I. VOICU, G. NECHIFOR, *Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun.* 4(8), 2010, 1118.
122. S. I. VOICU, F. ALDEA, A. C. NECHIFOR, *Revista de Chimie* 61(9), 2010, 817.
123. F. D. BALACIANU, A. C. NECHIFOR, R. BARTOS, S. I. VOICU, G. NECHIFOR, *Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun.* 3(3), 2009, 219.
124. L. ROMAN, “Teste analitice rapide”, *Editura Tehnica, Bucuresti*, 1994.
125. A. AKELAH, A. MOET, *Functionalized Polymers and Their Applications*; Chapman & Hall: London, 1990.
126. S. K. VISHWANATH, C. R. WATSON, W. HUANG, L. G. BACHAS, D. J. BHATTACHARYYA, *Chem. Technol. Biotechnol.*, 68, 1997, 294-302.
127. V. COZAN, E. BUTUC, A. STOLERIU, A. CASCAVAL, Y. NI, M. DING, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, A32, 1995, 1067-1080.

128. M.D. GUIVER, H. ZHANG, G.P. ROBERTSON, Y. DAI, Modified Polysulfones. III. Synthesis and characterization of Polysulfone Aldehydes for Reactive Membrane Materials, *Journal of Polymer Science Part A*, 39, 2001, 675-682.
129. S.I. VOICU, A.C. NECHIFOR, A. SARBU, G. NECHIFOR, C.L. NISTOR, Chemically modified polymers. I. Formilated aromatic polymers, *Romanian Biological Sciences*, 2006, vol. IV., No. 1-2, 7-18.
130. S.I. VOICU, A.C. NECHIFOR, A. SARBU, G. NECHIFOR, C.L. NISTOR, Chemically modified polymers. II. Chloromethylated aromatic polymers, *Romanian Biological Sciences*, 2006, vol. IV., No. 1-2, 57-68.
131. S.I. VOICU, A.C. NECHIFOR, B. SERBAN, G. NECHIFOR, M. MICULESCU, Formylated Polysulphone Membranes for Cell Immobilization, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9(11), 2009, 3423-3426.
132. S.I. VOICU, C. NISTOR, G. NECHIFOR, Formylated polysulfone membranes for biological applications, *Materials Membranes and Processes Proceeding, C.Luca Honorary Symposium*, Ed. Printech, 2007, ISBN 978-973-718-771-0, 113-122.
133. S.I. VOICU, G. NECHIFOR, Polysulfone Membranes, *Membrane Matreials and Processes*, Editura Printech, Bucuresti, 2007, capitolul 7, 189-221; ISBN 978-973-718-771-0.
134. S.I. VOICU, A.C. NECHIFOR, G. NECHIFOR, G.L. RADU, Polimeri imprentati. Noi materiale membranare, *Tehnici experimentale în bioanaliza*, Editura Printech, Bucuresti, 2007, vol 4, capitolul 4, 129-180; ISBN 978-973-718-666-9
135. S.I. VOICU, A.C. NECHIFOR, B. SERBAN, G. NECHIFOR, Formylated Polysulphone Membranes for Cell Immobilization, *International Conference For Biomaterials*, Iasi, Romania, 2006.
136. S.I. VOICU, A. SARBU, C.L. NISTOR, G. NECHIFOR, Formilarea și clorometilarea tehnopolimerilor aromatici, *Conferinta Nationala de Chimie*, Ramnicu Valcea, 2006.
137. C.D. NENITESCU, *Chimie Organica*, Vol.1, Editura Didactica și Pedagogica, Bucuresti, 1980.
138. G. NECHIFOR ȘI A.M. URMENYI - "Tehnologii membranare", *Ars Docendi București*, 1999.
139. M. BUMBAC, B. SERBAN, C. LUCA, G. NECHIFOR, S. VOICU, *Rev. Chim.*, 57(9), 2006, 936-939.
140. A.C. NECHIFOR, E. RUSE, G. NECHIFOR, *Rev. Chim.*, 52(10), 2001, 531.
141. A. NECHIFOR, G. POPESCU, C. NEACSU, B. ALBU, N. LUCA, G. NECHIFOR, *Rev. Chim.*, 41, 1990, 9.
142. G. POPESCU, G. NECHIFOR, B. ALBU, *Recents Progres en Genie des Procedes*, 22, 1992, p.105.
143. M.C. COROBEA, D. DONESCU, S. RADITOIU, S.I. VOICU, G. NECHIFOR, *Revista de Chimie*, 57(9), 2006, 981-987.
144. M. E. VILT, W. S. W. HO, N. N. LI, *Liquid Membranes*, *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 4, 2010, 79-107.
145. A. A. ENSAFI, H. ESKANDARI, Efficient and selective extraction of iodide through a liquid membrane, *Microchem. Journal*, 69, 2001, 45-50.
146. K. SOLDENHOFF, M. SHAMIEH, A. Manis, Liquid-liquid extraction of cobalt with hollow fiber contactor, *J. Membrane Sci.*, 252, 2005, 183-194.
147. S.I. VOICU, A.C. NECHIFOR, O. GALES, G. NECHIFOR, Covalent enzyme immobilization onto carbon nanotubes using a membrane reactor, *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*, 8068, art. no. 80680Y, (2011).
148. R. A. KUMBASAR, Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier, *Sep. Pur. Technol.*, 63, 2008, 599-607.
149. B. SENGUPTA, M. S. BHAKHAR, R. SENGUPTA, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I®, *Hydrometallurgy*, 89, 2007, 311-318.
150. Y. OKAMOTO, Y. NOMURA, H. NAKAMURA, K. IWAMARU, T. FUJIWARA, T. KUMAMARU, High preconcentration of ultra-trace metal ions by liquid-liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes, *Microchem. J.*, 65, 2000, 341-346.
151. C. C. CHAN, C. J. LEE, A mass transfer model for the extraction of weak acids/based in emulsion liquid-membrane systems, *Chemical Engineering Science*, 42(1), 1987, 83-95.

152. B. SERBAN, A.M. URMENYI, G. NECHIFOR, Facilitated atransport of Aminoacids through Double-Jet liquid membrane, Euromembrane, ISBN 90-5682-202-0 Katholieke Universiteit Leuven—Faculty of Applied Sciences, Arenbergkasteel, B-3001 Heverlee, Belgium (Eds. I. Genne, R. Leysen, J. Schaep, C. Vandecasteele), Printed by: Vito, Mol, Belgium, 1999, 427 – 429.
153. R. S. JUANG, J. D. JIANG, Recovery of nickel from a simulated electroplating rinse solution by solvent extraction and liquid surfactant membrane, *J. Membrane Sci.*, 100, 1995, 163-170.
154. M. CHAKRABORTY, R. A. KUMBASAR, Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant, *Sep. Pur. Technol.*, 64, 2009, 273-279.
155. A.M. SASTRE, A. KUMAR, J.P. SHUKLA, R.K. SINGH, Improved technique în liquid membrane separation: A review, *Sep. Purif. Meth.*, 27, 1988, 213 – 298.
156. M.E. CRACIUN, N.N. BADEA, O. GALES, F. ALDEA, Determination of aerosols pollutants on membranes. evaluation of particle collection efficiency and lead concentration în aerosols, *EEMJ*, 10, 2011, 621-627.
157. K. PROVAZI, B. A. CAMPOS, D. CROCCE, R. ESPINOSA, J. A. S. TENÓRIO, Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques, *Waste Manage.*, 31, 2001, 59-64.
158. D. MELZNER, J. TILKOWSKI, A. MOHRMANN, W. POPPE, W. HALWACHS, K. SCHÜGERL, Selective extraction of metals by the liquid membrane technique, *Hydrometallurgy*, 13, 1984, 105-123.
159. F. P. PEREIRA, I. LAVILLA, C. BENDICHO, Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application în inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, *Spectrochim. Acta B*, 64, 2009, 1-15.
160. M. E. CRACIUN, M. MIHAI, G. NECHIFOR, Characteristics of double jet liquid membrane, *EEMJ*, 8, 2009, 771-776.
161. M. E. CRACIUN, E. RUSE, G. NECHIFOR, An efficient iodide separation procedure from aqueous solutions, *Rev. Chim.*, 57, 2006, 936-939.
162. N.N. BADEA, M.E. CRACIUN, O. GALES, L. IARCA, G. NECHIFOR, Influence of the carrier (dibenzo-18 crown-6) on liquid membrane iodide separation, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemi. Mat. Sci.*, 73, 2011, 153-160.
163. M. E. CRACIUN, M. MIHAI, E. RUSE, G. DABIJA, G. NECHIFOR, A mathematical Model for Mass Ttransfer of Iodide Anions Through a Bulk Liquid Membrane, *Proceedings Euroanalysis XIV* Antwerp, Belgium, 9-14 September, 2007.
164. M.E. CRACIUN, M. MIHAI, G. DABIJA, G. NECHIFOR, A mathematical model for mass transfer of iodide anions through a bulk liquid membrane, *J. Colloid Surf. Chem.*, 8, 2008, 87-95.
165. M.E. CRACIUN, O. GALES, E. RUSE, A. C. NECHIFOR, Iodide Separation by Double Jet Liquid membrane, *Ars Separatoria*, ISBN 978-83-231-2208-1, pg. 243-248, 2008.
166. A.M. JOSCEANU, E. RUSE, C. LUCA, E. CERBU, Optimization of the transport of aminic substrates, *Materials Science and Engineering C*, 18, 2001, 79-85.
167. H.J. BUSCHMANN, H. J., L. MUTIHAC, Complexation, solvent extraction, a transport through liquid membrane of protonated peptides using crown ethers, *Anal. Chim. Acta.*, 466, 2002, 101–108.