



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VĂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE

OIPOSDRU



Universitatea
POLITEHNICA
din București

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Proiect POSDRU/107/1.5/S/76903 – *Formarea viitorilor cercetatori-experti prin programe de burse doctorale (EXPERT)*



UNIVERSITATEA **POLITEHNICA** DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul Chimie Analitică și Protecția Mediului

Nr. Decizie Senat 228 din 13.03.2014

REZUMAT

Tehnologii membranare pentru tratarea sistemelor apoase

Membrane technologies for aqueous systems treatment

Autor: Ing. CRISTEA (CONSTANTIN) MIRELA ALINA

Conducător de doctorat: Prof.dr.ing. GHEORGHE NECHIFOR

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	prof. dr.ing. Lucian Gabriel RADU	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Conducător de doctorat	prof. dr. ing. Gheorghe NECHIFOR	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Referent	prof. dr. Lucia MUTIHAC	de la	Universitatea din București
Referent	prof.dr. Rodica-Mariana ION	de la	Universitatea VALAHIA din Targoviste
Referent	prof. dr. Elena RUSE	de la	Universitatea POLITEHNICA din București

București 2014

Cuprins

INTRODUCERE.....	5
ACKNOWLEDGEMENT.....	6
CAPITOLUL 1. MEMBRANE – DEFINIȚIE, CLASIFICARE, CARACTERIZARE, APLICAȚII.....	7
1.1 DEFINIȚIE.....	7
1.2 CLASIFICAREA MEMBRANELOR.....	8
1.3 METODE DE OBȚINERE A MEMBRANELOR.....	11
<i>1.3.1 Membrane microporoase.....</i>	<i>12</i>
<i>1.3.2 Membrane omogene (neporoase).....</i>	<i>13</i>
<i>1.3.3 Membrane asimetrice.....</i>	<i>14</i>
<i>1.3.4 Membrane încărcate electric (membrane schimbătoare de ioni).....</i>	<i>14</i>
<i>1.3.5 Membrane lichide ce conțin transportori.....</i>	<i>14</i>
1.4 CARACTERIZAREA GENERALĂ A MEMBRANELOR.....	15
<i>1.4.1 Metode de caracterizare a membranelor poroase.....</i>	<i>16</i>
<i>1.4.2 Metode de caracterizare a membranelor neporoase.....</i>	<i>18</i>
1.5 TEHNOLOGII MEMBRANARE FOLOSITE ÎN TRATAREA APEI ȘI A APEI UZATE.....	19
<i>1.5.1 Principalele procese membranare utilizate în tratarea sistemelor apoase.....</i>	<i>21</i>
1.5.1.1 Microfiltrarea.....	21
1.5.1.2 Ultrafiltrarea.....	24
1.5.1.3 Osmoza inversă.....	25
1.5.1.4 Nanofiltrarea.....	30
<i>1.5.2 Module de membrane.....</i>	<i>31</i>
1.5.2.1 Module plane.....	31
1.5.2.2 Module tubulare.....	32
<i>1.5.3 Aplicații în potabilizarea apei.....</i>	<i>33</i>
<i>1.5.4 Curățarea membranelor pentru ape potabile și ape uzate.....</i>	<i>34</i>
<i>1.5.5 Aplicații în epurarea apelor uzate.....</i>	<i>36</i>

CAPITOLUL 2. PROCESUL DE OSMOZĂ INVERSĂ A SOLUȚIILOR SIMPLE SI MIXTE.....	43
2.1 INTRODUCERE	43
2.2 MATERIALE ȘI ECHIPAMENTE UTILIZATE.....	44
2.3 EXPERIMENTE DE FILTRARE SOLUȚII SIMPLE.....	45
2.3.1 Soluții de NaCl.....	45
2.3.2 Soluții de NH ₄ Cl.....	53
2.3.3 Soluții de NaNO ₃	59
2.3.4 Soluții de NH ₄ NO ₃	65
2.3.5 Soluții de Na ₂ SO ₄	73
2.3.6 Soluții de (NH ₄) ₂ SO ₄	77
2.3.7 Concluzii.....	81
2.4 EXPERIMENTE DE FILTRARE SOLUȚII MIXTE.....	82
2.4.1. Curbe de calibrare	82
2.4.2 Rezultate soluții mixte de NaCl: NH ₄ Cl și NaCl: Na ₂ SO ₄	83
2.4.3. Concluzii.....	96
CAPITOLUL 3. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA DE NOI MEMBRANE COMPOZITE.....	97
3.1 INTRODUCERE	97
3.2 SINTEZA MEMBRANELOR OBȚINUTE.....	97
3.2.1 Descrierea metodei de obținere.....	97
3.2.2 Materiale utilizate.....	99
3.2.3 Modul de lucru.....	99
3.3 CARACTERIZAREA MEMBRANELOR OBȚINUTE.....	100
3.3.1 Aparatura utilizată.....	101
3.3.2 Rezultate obținute.....	101
3.3.2.1 Analiza elemental.....	101
3.3.2.2 Analiza termogravimetrică.....	104
3.3.2.3 Determinarea fluxului de apă distilată.....	110
3.3.3 Caracterizarea membranelor compozite obținute comparativ cu membrane comerciale prin măsurarea potențialului de curgere.....	111
3.4 CONCLUZII.....	121

CAPITOLUL 4. EXPERIMENTE DE SEPARARE SELECTIVĂ ȘI SPECIFICĂ A UNOR IMPURIFICATORI ORGANICI DE TIPUL COLORANȚILOR ȘI PESTICIDELOR, DIN APELE UZATE, CU AJUTORUL MATERIALELOR FILTRANTE INTELIGENTE. STABILIREA PERFORMANTELOR METODEI DE SEPARARE: SPECIFICACITATE, MECANISME ȘI ECHILIBRE DE SEPARARE.....	122
4.1 EXPERIMENTE DE SEPARARE SELECTIVĂ ȘI SPECIFICĂ A UNOR IMPURIFICATORI ORGANICI DE TIPUL COLORANȚILOR FOLOSIȚI ÎN INDUSTRIA TEXTILĂ.....	122
4.1.1 <i>Introducere</i>	122
4.1.2 <i>Partea experimentală</i>	124
4.1.2.1 Instalatie de MF Millipore tip ansamblu de filtrare.....	125
4.1.2.2 Instalatie de MF / UF tip “celulă Berghoff”.....	126
4.1.2.3 Prelucrarea probelor de ape uzate din industria textilă (Influent și Efluent).....	129
4.1.3. <i>Stabilirea performanțelor metodei de separare: specificitate, mecanisme și echilibre de separare</i>	133
4.1.4. <i>Concluzii</i>	134
4.2 EXPERIMENTE DE SEPARARE SELECTIVĂ ȘI SPECIFICĂ A UNOR IMPURIFICATORI ORGANICI DE TIPUL PESTICIDELOR.....	136
4.2.1 <i>Introducere</i>	136
4.2.2. <i>Realizarea de experimente de separare selectivă și specifică a unor impurificatori organici de tipul pesticidelor din ape uzate cu ajutorul materialelor membranare</i>	137
4.2.3 <i>Analiza rezultatelor obținute. Stabilirea performanțelor metodei de separare: specificitate, mecanisme și echilibre de separare</i>	141
4.2.4 <i>Concluzii</i>	142
CONCLUZII.....	143
C1. CONCLUZII GENERALE.....	143
C2. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	144
C1. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIORĂ.....	147
ANEXE.....	149
A.1 DATE EXPERIMENTALE NaCl 0,1 M.....	149
A.2 DATE EXPERIMENTALE NaCl 0,15 M.....	161
A.3 DATE EXPERIMENTALE NaCl 0,2 M.....	171
A.4 DATE EXPERIMENTALE NH ₄ Cl 0,05 M, 15 BAR.....	175
A.5 DATE EXPERIMENTALE NH ₄ Cl 0,05 M, 20 BAR.....	182

A.6 DATE EXPERIMENTALE NH_4Cl 0,1 M, 30 BAR.....	187
A.7 DATE EXPERIMENTALE NH_4Cl 0,2 M, 30 BAR.....	190
A.8 DATE EXPERIMENTALE NaNO_3 0,1 M, 15 BAR.....	193
A.9 DATE EXPERIMENTALE NaNO_3 0,1 M, 20 BAR.....	200
A.10 DATE EXPERIMENTALE NaNO_3 0,1 M, 30 BAR.....	206
A.11 DATE EXPERIMENTALE NaNO_3 0,2 M, 30 BAR.....	209
A.12 DATE EXPERIMENTALE NH_4NO_3 0,01 M, 15 BAR.....	213
A.13 DATE EXPERIMENTALE NH_4NO_3 0,01 M, 20 BAR.....	217
A.14 DATE EXPERIMENTALE NH_4NO_3 0,05 M, 15 BAR.....	221
A.15 DATE EXPERIMENTALE NH_4NO_3 0,05 M, 20 BAR.....	227
A.16 DATE EXPERIMENTALE NH_4NO_3 0,1 M, 30 BAR.....	232
A.17 DATE EXPERIMENTALE NH_4NO_3 0,2 M, 30 BAR.....	234
A.18 DATE EXPERIMENTALE Na_2SO_4 0,1 M, 10 BAR.....	237
A.19 DATE EXPERIMENTALE Na_2SO_4 0,1 M, 15 BAR.....	240
A.20 DATE EXPERIMENTALE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1M , 20 BAR.....	241
A.21 DATE EXPERIMENTALE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1M , 15 BAR.....	243
A.22 DATE EXPERIMENTALE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1M , 20 BAR.....	253
A.23 DATE EXPERIMENTALE $\text{NaCl}:\text{NH}_4\text{Cl}$ 1:1 0.2M 30 BAR.....	261
A.24 DATE EXPERIMENTALE $\text{NaCl}:\text{NH}_4\text{Cl}$ 1:3 0.2M 30 BAR.....	262
A.25 DATE EXPERIMENTALE $\text{NaCl}:\text{NH}_4\text{Cl}$ 3:1 0.2M 30 BAR.....	264
A.26 DATE EXPERIMENTALE $\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1:1 0.2M 30 BAR.....	266
A.27 DATE EXPERIMENTALE $\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1:3 0.2M 30 BAR.....	269
A.28 DATE EXPERIMENTALE $\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{SO}_4$ 3:3 1.2M 30 BAR.....	272
BIBLIOGRAFIE.....	275

INTRODUCERE

„Dezvoltarea durabila este dezvoltarea care urmareste satisfacerea nevoilor prezentului, fara a compromite posibilitatile generatiilor viitoare de a-si satisface propriile nevoi”.

Provocarea care apare este de a dezvolta produse, procese si servicii noi care sa raspunda principiilor dezvoltarii durabile. Aceasta implica o abordare noua in care intrarile de materii prime, materiale si energie sa fie utilizate cu maxima eficienta. Un accent important se pune pe utilizarea resurselor regenerabile si pe marirea durabilitatii si reciclabilitatii produselor rezultate, iar toate acestea trebuie realizate in conditii de eficienta economica si cu respectarea principiilor sociale. Termenul de “green technologies” este cel utilizat pentru descrierea proceselor prietenoase pentru mediu care conduc la realizarea de produse sustenabile. Principiile dezvoltarii durabile ce caracterizeaza tehnologiile verzi sunt urmatoarele:

- Maximizarea cantitatilor de materii prime ce sunt convertite in produsul final si prin urmare minimizarea sau eliminarea emisiilor in mediul inconjurator (“zero emission”);
- Reducerea/minimizarea generarii de deseuri;
- Recuperarea si reciclarea materialelor utile din fluxurile de deseuri;
- Producerea si utilizarea de materii prime si surse de energie utilizabile;
- Prevenirea emisiilor la sursa de generare este preferata in locul metodelor de tratare “end of pipe”

Lucrarea de față “TEHNOLOGII MEMBRANARE PENTRU TRATAREA SISTEMELOR APOASE” prezintă rezultate originale experimentale privind experimente de osmoza inversa pentru tratarea compusolutiilor de saruri simple si mixte, sinteza si caracterizarea de membrane de microfiltrare si nanofiltrare, utilizarea membranelor sintetizate in separarea selectiva a colorantilor din industria textila (Alizarin Safirol A) si a poluantilor organici persistenti de tipul pesticidelor (Lindan si Monolinuron) din ape uzate.

Principalele procese membranare cu aplicabilitate la nivel industrial sunt reprezentate de: microfiltrare, ultrafiltrare, osmoză inversă și nanofiltrare și sunt preferate in cadrul tehnicilor aplicate pentru prevenirea și diminuarea poluării industriale.

Lucrarea de față dorește sa aducă noi contribuții în domeniul tratării sistemelor apoase poluate cu diferiți **compuși anorganici** (săruri) și **compuși organici** (coloranți din apele uzate rezultate din industria textilă și pesticidele rezultate în urma activităților economice).

Apa este una din resursele economice cheie ale omenirii, importanța sa fiind legată în primul rând de asigurarea necesarului de apă potabilă si apoi de folosirea în domeniul industrial, casnic sau agricol. Dezvoltarea economică intensivă pe plan mondial a generat dependența față de resursele de apă, evidentiata în particular, prin necesitatea menținerii calității acestora. Poluarea apelor poate amenința dezvoltarea economică, sănătatea umană și protecția ecosistemelor.

MULȚUMIRI

Dedic aceasta Teză de Doctorat, celei care mi-a fost un exemplu și un sprijin moral, unui adevărat mentor, care a știut ce însemna lupta, care a apreciat fiecare efort și care astăzi, din nefericire este în lumea celor dreți, fost **Director al Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, Dr. Margareta NICOLAU.**

Aș dori să mulțumesc membrilor comisiei **Prof. Dr. Ing. Rodica Mariana ION, Prof. Dr. Lucia Mutihac** și **Conf. Dr. Elena Ruse** pentru că au acceptat să participe la susținerea acestei teze de doctorat, pentru răbdarea și pentru sugestiile constructive oferite.

Doresc să adresez mulțumiri domnului **Prof. Dr. Ing. Gheorghe Nechifor** pentru îndrumarea și suportul oferit pe tot parcursul acestei teze.

O altă persoană deosebită care mi-a oferit posibilitatea de a dezvolta această temă de cercetare este domnul **Dr. Ing. Gheorghe Batrînescu** colegul meu din cadrul Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, Șef al Departamentului Evaluare Monitorizare și Poluarea Mediului.

Mulțumesc conducerii INCD ECOIND și tuturor colegilor pentru întreg sprijinul acordat.

Sunt de asemenea recunoscătoare **Prof. dr. hab. Stanislaw Koter** pentru perioada de stagiu petrecută la Universitatea Nicolaus Copernicus, Facultatea de Chimie, Catedra de Chimie – Fizică, Torun, Polonia și pentru sfaturile oferite

Le mai mulțumesc tuturor colegilor doctoranzi pentru schimbul de informații și experiențe.

Nu în ultimul rând mulțumesc familiei mele pentru răbdarea avută pe parcursul celor trei ani precum și soțului meu **Lucian CONSTANTIN** pentru ajutorul acordat în desfășurarea activității și pentru suportul moral.

Rezultatele prezentate în această teză de doctorat au fost obținute cu sprijinul financiar al Ministerului Muncii, Familiei și Protecției Sociale prin Fondul Social European, Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr. POSDRU/107/1.5/S/76903.

CAPITOLUL 2. PROCESUL DE OSMOZĂ INVERSĂ A SOLUȚIILOR SIMPLE SI MIXTE

2.1 INTRODUCERE

Osmoza inversă (RO) și nanofiltrarea (NF) sunt tehnici membranare importante folosite în multe domenii, spre exemplu RO și NF pot îndepărta multe tipuri de molecule și ioni din soluții și sunt folosite în tratarea apei și apei uzate, precum și în multe alte procese de separare (industria chimică, industria alimentară, farmaceutică, industria hârtiei, etc).

În acest capitol experimental, s-au testat proprietățile de retenție ale unei membrane comerciale de osmoză inversă produsă de Desal Membrane (Ungaria) (notată aici GE-H), filtrând soluții simple de săruri monovalente și soluții mixte

- Pentru filtrarea soluțiilor simple de săruri monovalente, am ales electroliții următori: NaCl, NH₄Cl, NaNO₃, NH₄NO₃, Na₂SO₄ și (NH₄)₂SO₄. [1]
- Pentru filtrarea soluțiilor mixte am ales soluții de NaCl-NH₄Cl și NaCl-Na₂SO₄ în diferite rapoarte molare. [2]

Printre motivele pentru care au fost aleși electroliții respectivi se menționează:

- S-a ales NaCl deoarece această sare este des întâlnită în sistemele apoase
- Nitrații din apă sunt periculoși pentru sănătatea umană,
- Sărurile de amoniu sunt create în acele procese unde are loc neutralizarea acizilor.

Pe timpul filtrării, probele de permeat au fost colectate în baloane gradate. Concentrația permeatului a fost determinată conductometric, folosind curbe de calibrare. Coeficientul de retenție observat experimental, $R_{exp,i}$, a fost calculat folosind formula:

$$R_{exp,i} = 1 - c_{sp,i} / \hat{c}_{f,i} \quad (2.1)$$

$c_{sp,i}$ – concentrația probelor i ,

$\hat{c}_{f,i}$ – concentrația soluției de alimentare pe timpul colectării permeatului, calculată ca medie aritmetică între concentrația inițială a soluției de alimentare $c_{f,i-1}$, și cea finală,

$$\hat{c}_{f,i} = (c_{f,i-1} + c_{f,i}) / 2 \quad (2.2)$$

$c_{f,i}$ a fost calculate din ecuația următoare rezultată din bilanțul de masă:

$$c_{f,i} = \frac{1}{m_{f,0} - \sum_{j=1}^i m_{sp,j}} \left(m_{f,0} c_{f,0} - \sum_{j=1}^i m_{sp,j} c_{sp,j} \right) \quad i = 1, \dots, n \quad (2.3)$$

$m_{f,0}$ – masa soluției de alimentare la începutul filtrării

$m_{sp,j}$ – masa probelor (de la 1 la j)

2.2 MATERIALE ȘI ECHIPAMENTE UTILIZATE

S-a realizat operațiunea de filtrare, folosind o celulă de filtrare “dead-end” SEPA ST. Aceasta celulă este prezentată în figura 2.2.

Pentru a realiza experimentele, am folosit următoarele:

Materiale:

- Membrană comercială de RO, GE-H Desal Membrane (Ungaria)
- Soluții sintetice de săruri monovalente și mixte realizate utilizând reactivi furnizați de Merck
- Butelie de azot

Echipamente:

- Celulă de filtrare “dead-end” SEPA ST (Osmonics, USA)
- Balanță Axis (AD 500 maxim 500 gr, min. 0,2 gr, $e = 0,01$, $d = 0,001$) – producător Wag, Gdansk, Polonia
- Agitator magnetic – Labo Plus
- Termometru TENMARS
- Manometru Validyne, USA
- Conductometru Julabo
- Calculator
- Spectrometru de absorbție atomică (Model Spectr AA – 20 Producător Varian)
- Titrator automat de tip TTT 85 cu soluție de AgNO_3 (0,04014 mol/l)

Celula de filtrare nu a fost termostată, dar temperatura de lucru a celulei a fost măsurată cu un termometru electronic Tenmars.

2.3 EXPERIMENTE DE FILTRARE SOLUȚII SIMPLE MONOVALENTE

2.3.1 Soluții de NaCl

S-au utilizat soluții de NaCl de concentrații 0,1 M; 0,15 M și 0,2 M la presiuni de 15, 20 și 30 bar.

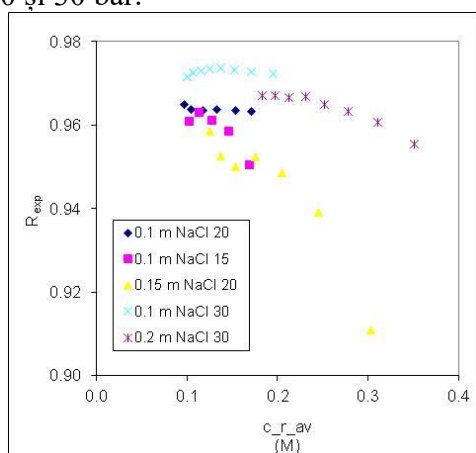


Figura 2.14 Variația coeficientului de retenție în funcție de concentrația de retentat pentru NaCl 0,15; 0,1 și 0,2 M la $P=15, 20$ și 30 bar

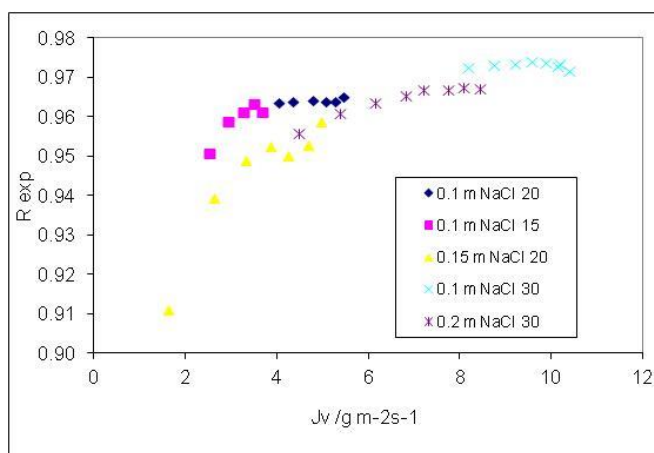


Figura 2.15 Dependența coeficientului de retenție de fluxul prin membrană pentru NaCl 0,15; 0,1 și 0,2 M la $P=15, 20$ și 30 bar

2.3.2 Soluții de NH₄Cl

S-au utilizat soluții de NH₄Cl de concentrații 0,05 M; 0,1 M și 0,2 M la presiuni de 15, 20 și 30 bar.

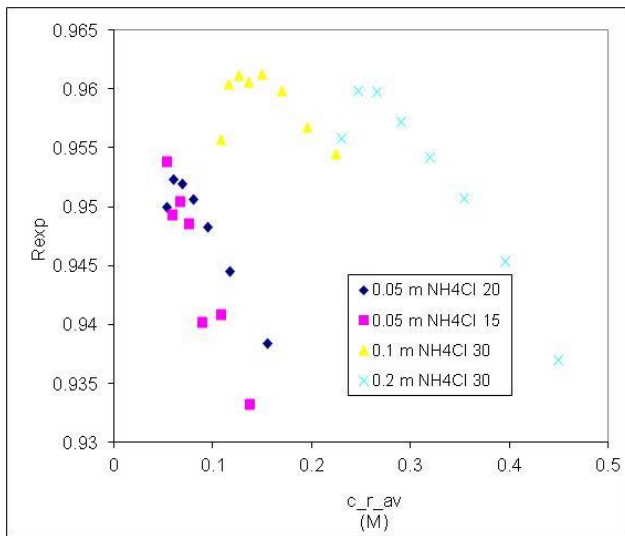


Figura 2.25 Variația coeficientului de retenție în funcție de concentrația de retentat pentru NH₄Cl 0,05; 0,1 și 0,2 M la P=15, 20 și 30 bar

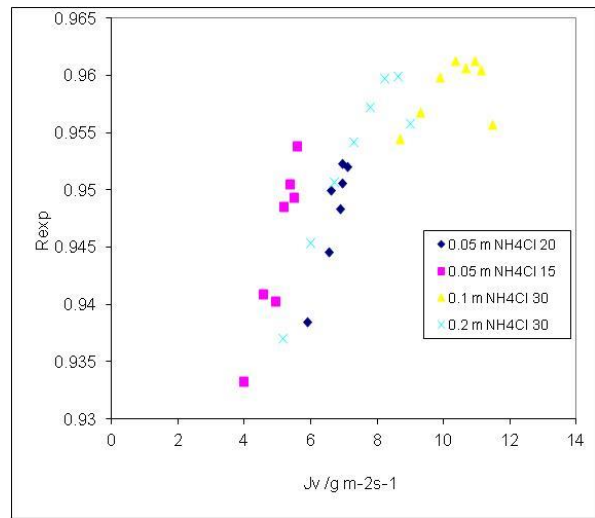


Figura 2.26 Dependența coeficientului de retenție de fluxul prin membrană pentru NH₄Cl 0,05; 0,1 și 0,2 M la P=15, 20 și 30 bar

2.3.3 Soluții de NaNO₃

S-au utilizat soluții de NaNO₃ de concentrații 0,1 M și 0,2 M la presiuni de 15, 20 și 30 bar.

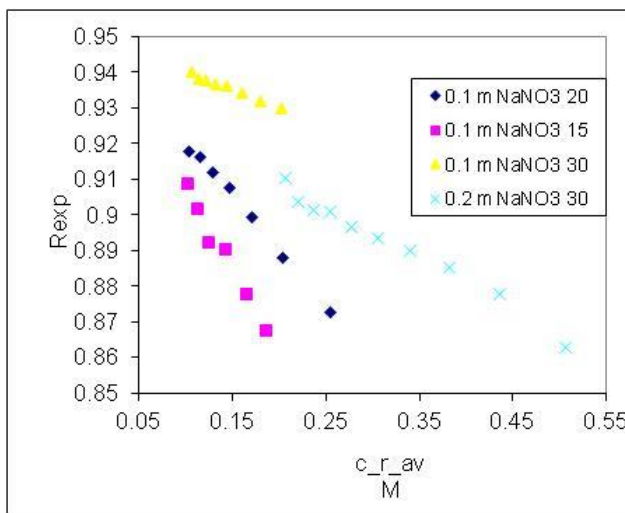


Figura 2.36 Variația coeficientului de retenție în funcție de concentrația de retentat pentru NaNO₃ 0,1 și 0,2 M la P=15, 20 și 30 bar

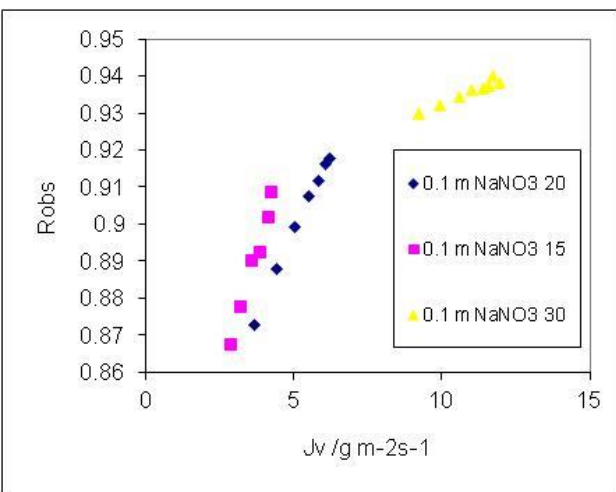


Figura 2.37 Dependența coeficientului de retenție de fluxul prin membrană pentru NaNO₃ 0,1 M la P=15, 20 și 30 bar

2.3.4 Soluții de NH_4NO_3

S-au utilizat soluții de NH_4NO_3 de concentrații 0,01 M; 0,05 M; 0,1 M și 0,2 M la presiuni de 15, 20 și 30 bar.

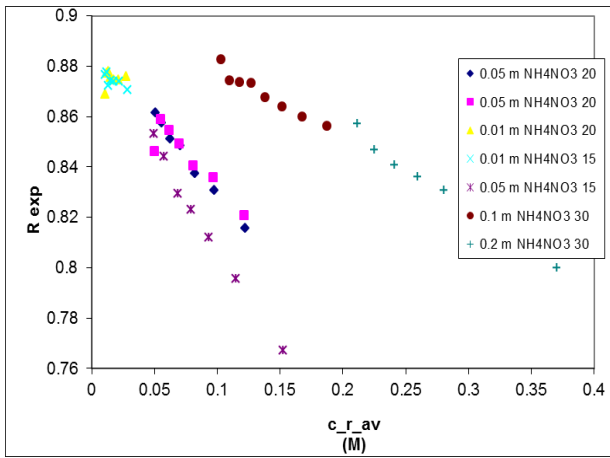


Figura 2.51 Variația coeficientului de retenție în funcție de concentrația de retentat pentru NH_4NO_3 0,01; 0,05; 0,1 și 0,2 M la $P=15, 20$ și 30 bar

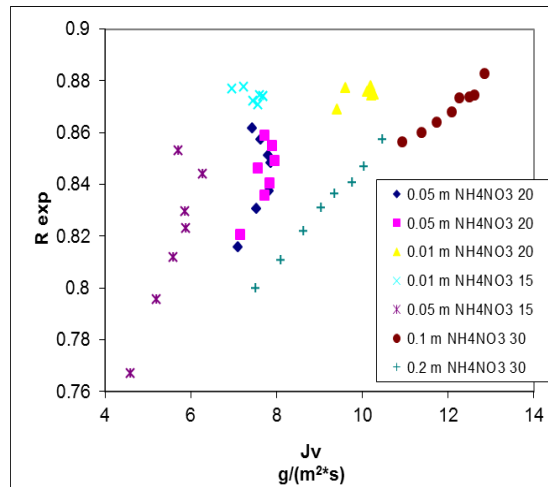


Figura 2.52 Dependența coeficientului de retenție de fluxul prin membrană pentru NH_4NO_3 0,01; 0,05; 0,1 și 0,2 M la $P=15, 20$ și 30 bar

2.3.5 Soluții de Na_2SO_4

S-a utilizat soluție de Na_2SO_4 de concentrație 0,1 M la presiuni de 10, 15 și 20 bar.

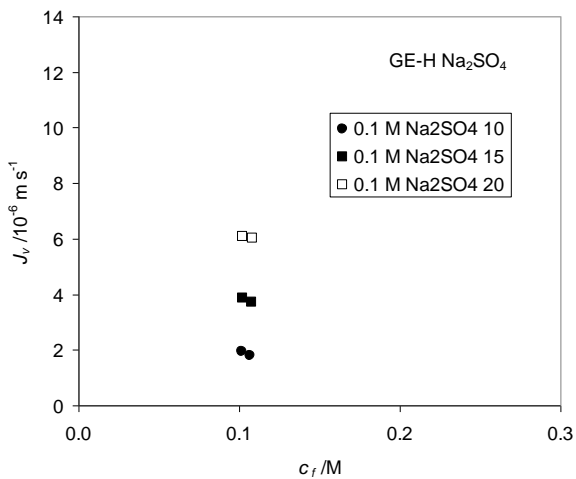


Figura 2.56 Variația coeficientului de retenție în funcție de concentrația de retentat pentru Na_2SO_4 0,1M la $P=10, 15$ și 20 bar

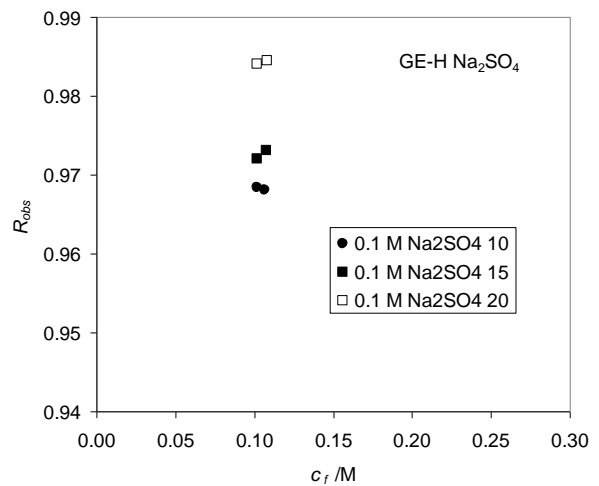


Figura 2.57 Dependența coeficientului de retenție de fluxul prin membrană pentru Na_2SO_4 0,1M la $P=10, 15$ și 20 bar

2.3.6 Soluții de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

S-a utilizat soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de concentrație 0,1 M la presiuni de 15 și 20 bar.

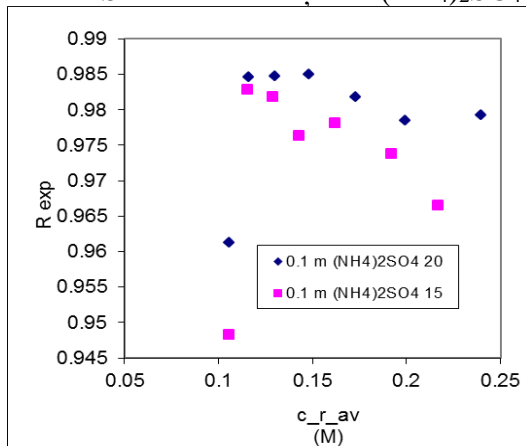


Figura 2.1 Variația coeficientului de retenție în funcție de concentrația de retentat pentru $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1M la $P = 15$ și 20 bar

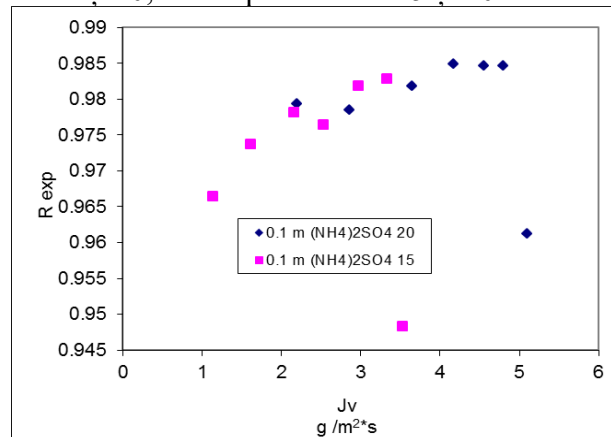


Figura 2.63 Dependența coeficientului de retenție de fluxul prin membrană pentru $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1M la $P = 15$ și 20 bar

2.3.7 Concluzii

- Coeficientul de retenție observat experimental R_{exp} este cel mai mare pentru ionii divalenți SO_4^{2-} ($c_{f,0} = 0.1$ M și $\Delta p = 20$ bar). Nu este nicio diferență între Na_2SO_4 și $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- În ceea ce privește clorurile, se constată o retenție puțin mai mare în cazul NaCl decât în cazul NH_4Cl (0.974 vs. 0.962 la $c_{f,0} = 0.1$ M, $\Delta p = 30$ bar).
- În cazul nitraților, diferența între retenția de NaNO_3 și NH_4NO_3 este destul de mare (>0.93 vs. 0.87 la $c_{f,0} = 0.1$ M, $\Delta p = 30$ bar).
- În concluzie se poate spune că retenția Cl^- este cu mult mai mare decât cea a NO_3^- , similar pentru Na^+ și NH_4^+ .

De asemenea se mai observă că:

- La aceeași presiune $\Delta p = 30$ bar, nu există o continuitate a curbei $R_{exp} = f(c_f)$, cu excepția NH_4NO_3 ;
- Pentru NaCl și în special pentru NaNO_3 $R_{exp}(c_{f,0}=0.1$ M) $>$ $R_{exp}(c_{f,0}=0.2$ M) în timp ce pentru NH_4Cl , $R_{exp}(c_{f,0}=0.1$ M) $<$ $R_{exp}(c_{f,0}=0.2$ M)
- În cazul NaNO_3 $J_v(c_{f,0}=0.1$ M) este mai scăzut decât $J_v(c_{f,0}=0.2$ M), în timp ce pentru R_{exp} este invers, acest lucru este în contradicție cu faptul că tendința generală a lui R_{exp} este să crească cu J_v .
- Fluxurile sunt comparabile pentru toți electroliții și se situează în jurul valorii de $5.5\text{--}8 \times 10^{-6}$ m/s ($c_f = 0.1$ M, $\Delta p = 20$ bar);
- Cel mai mare flux observat este pentru NH_4NO_3 , iar cel mai scăzut pentru $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- Scăderea J_v cu c_f este determinată de creșterea diferenței de presiune osmotică.

R $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NaNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3$

- Sulfatii (Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) sunt respinși de membrana GE-H cea mai mare valoare a $R_{exp} > 0.98$
- Cea mai mica retenție este observată pentru NH_4NO_3 , în toate cazurile nu depășește valoarea de 0.9;
- R_{exp} scade cu concentrația soluției de alimentare – acest fapt se datorează pe de o parte creșterii permeabilității, iar pe de altă parte, scăderii fluxului.

2.4 EXPERIMENTE DE FILTRARE SOLUȚII MIXTE

2.4.2 Rezultate soluții mixte de NaCl: NH₄Cl și NaCl: Na₂SO₄

S-au utilizat soluții mixte de NaCl: NH₄Cl și NaCl: Na₂SO₄ de concentrație 0,2 M la o presiune de lucru de 30 bar.

Tabel 2.36 Calculul concentrației experimentale a ionilor de Na⁺ (ca medie de trei concentrații experimentale ale fiecărui permeat în parte)

	Raport molar	Presiune (bar)	G _{feed,0} (mS)	G _{p1} (mS)	C _{Na+} Permeat 1	G _{p2} (mS)	C _{Na+} permeat 2	G _{p3} (mS)	C _{Na+} permeat 3	G _{p4} (mS)	C _{Na+} permeat 4
NaCl/NH₄Cl 0,2 M	1/1	30	31.34	1.4350	4.174	1.5727	3.612	1.8017	4.297	2.1260	4.836
	1/3		32.92	1.7289	1.936	1.8226	1.896	2.078	2.313	2.4620	2.450
	3/1		29.83	3.0770	0.366	3.278	0.382	3.682	0.367	4.1360	0.478
NaCl/Na₂SO₄ 0,2 M	1/1		34.6	2.2250	0.299	2.432	0.407	2.657	0.750	2.9750	0.940
	1/3		37.53	1.5123	8.217	1.6820	10.368	1.8910	0.643	2.2010	0.349
	3/1		31.71	1.4182	6.450	1.4778	7.910	1.6670	8.525	1.9510	10.649

Tabel 2.38 Determinarea concentrației de Cl⁻, Na⁺ și NH₄⁺ din amestecul NaCl/NH₄Cl 0.2M

Cl ⁻					Na ⁺					NH ₄ ⁺				
cf,0 cf,end /mol/kg sol	cp /mol/kg sol	c_f_e.s. /M	c_f_av /M	Rexp, Cl-	cf,0 cf,end /mol/kg sol	cp /mol/kg sol	c_f_e.s. /M	c_f_av /M	Rexp, Na +	cf,0 cf,end /mol/kg sol	cp /mol/kg sol	c_f_e.s. /M	c_f_av /M	Rexp, NH ₄ ⁺
Na⁺:NH₄⁺ 1:1														
0.2	0.007152	0.2000	0.2086	0.9657	0.1	0.0036	0.1000	0.1043	0.9655	0.1	0.003552	0.1000	0.1043	0.9659
	0.008015	0.2172	0.2275	0.9648		0.003525	0.1086	0.1138	0.9690		0.004491	0.1086	0.1137	0.9605
	0.009254	0.2378	0.2502	0.9630		0.004105	0.1189	0.1252	0.9672		0.00515	0.1188	0.1250	0.9588
	0.010845	0.2627	0.2781	0.9610		0.00461	0.1314	0.1392	0.9669		0.006235	0.1312	0.1389	0.9551
		0.2935					0.1470						0.1465	
Na⁺:NH₄⁺ 1:3														
0.2	0.007896	0.2000	0.2092	0.9623	0.05	0.001907	0.0500	0.0523	0.9635	0.15	0.00599	0.1500	0.1569	0.9618
	0.008979	0.2185	0.2294	0.9609		0.001854	0.0546	0.0574	0.9677		0.007125	0.1638	0.1720	0.9586
	0.010401	0.2404	0.2539	0.9590		0.002281	0.0602	0.0635	0.9641		0.00812	0.1803	0.1904	0.9573
	0.012375	0.2674	0.2844	0.9565		0.002428	0.0669	0.0712	0.9659		0.009947	0.2005	0.2132	0.9533
		0.3014					0.0755						0.2258	
Na⁺:NH₄⁺ 3:1														
0.2	0.016916	0.2000	0.2088	0.9190	0.15	0.008405	0.1500	0.1568	0.9464	0.05	0.008511	0.0500	0.0520	0.8363
	0.018706	0.2176	0.2284	0.9181		0.009071	0.1636	0.1720	0.9473		0.009635	0.0540	0.0564	0.8292
	0.020945	0.2393	0.2523	0.9170		0.009094	0.1805	0.1906	0.9523		0.011851	0.0588	0.0616	0.8077
	0.023852	0.2652	0.2829	0.9157		0.010971	0.2008	0.2147	0.9489		0.012881	0.0644	0.0682	0.8111
		0.3006					0.2286						0.0720	

Tabel 2.39 Determinarea concentrației de Cl⁻, Na⁺ și SO₄²⁻ din amestecul NaCl/Na₂SO₄ 0.2M

Cl ⁻					Na ⁺					SO ₄ ²⁻				
cf,0 cf,end /mol/kg sol	cp /mol/kg sol	c_f_e.s. /M	c_f_av /M	Rexp, Cl-	cf,0 cf,end /mol/kg sol	cp /mol/kg sol	c_f_e.s. /M	c_f_av /M	Rexp, Na +	cf,0 cf,end /mol/kg sol	cp /mol/kg sol	c_f_e.s. /M	c_f_av /M	Rexp, NH ₄ ⁺
Cl:SO₄²⁻ 1:1														
0.1	0.005529	0.1000	0.1046	0.9471	0.3	0.007454	0.3000	0.3142	0.9763	0.1	0.000962	0.1000	0.1048	0.9908
	0.006169	0.1092	0.1146	0.9462		0.010125	0.3285	0.3453	0.9707		0.001978	0.1096	0.1153	0.9828
	0.006796	0.1201	0.1267	0.9463		0.013855	0.3621	0.3823	0.9638		0.00353	0.1210	0.1278	0.9724
	0.007689	0.1332	0.1416	0.9457		0.023237	0.4026	0.4277	0.9457		0.007774	0.1347	0.1431	0.9457
		0.1499					0.4529						0.1515	
Cl:SO₄²⁻ 1:3														
0.05	0.002437	0.0500	0.0526	0.9536	0.35	0.007909	0.3500	0.3684	0.9785	0.15	0.002736	0.1500	0.1579	0.9827
	0.002500	0.0551	0.0583	0.9571		0.009315	0.3868	0.4094	0.9772		0.003408	0.1658	0.1756	0.9806
	0.002656	0.0614	0.0658	0.9597		0.014777	0.4320	0.4634	0.9681		0.00606	0.1853	0.1988	0.9695
	0.003173	0.0702	0.0760	0.9582		0.008572	0.4947	0.5361	0.9840		0.002699	0.2122	0.2301	0.9883
		0.0817					0.5775						0.2479	
Cl:SO₄²⁻ 3:1														
0.15	0.005012	0.1500	0.1574	0.9682	0.25	0.006299	0.2500	0.2625	0.9760	0.05	0.000643	0.0500	0.0525	0.9878
	0.005858	0.1649	0.1741	0.9664		0.007719	0.2750	0.2905	0.9734		0.00093	0.0551	0.0582	0.9840
	0.0063	0.1834	0.1946	0.9676		0.008324	0.3061	0.3250	0.9744		0.001012	0.0614	0.0652	0.9845
	0.006863	0.2059	0.2208	0.9689		0.01027	0.3439	0.3690	0.9722		0.001703	0.0690	0.0741	0.9770
		0.2357					0.3940						0.0791	

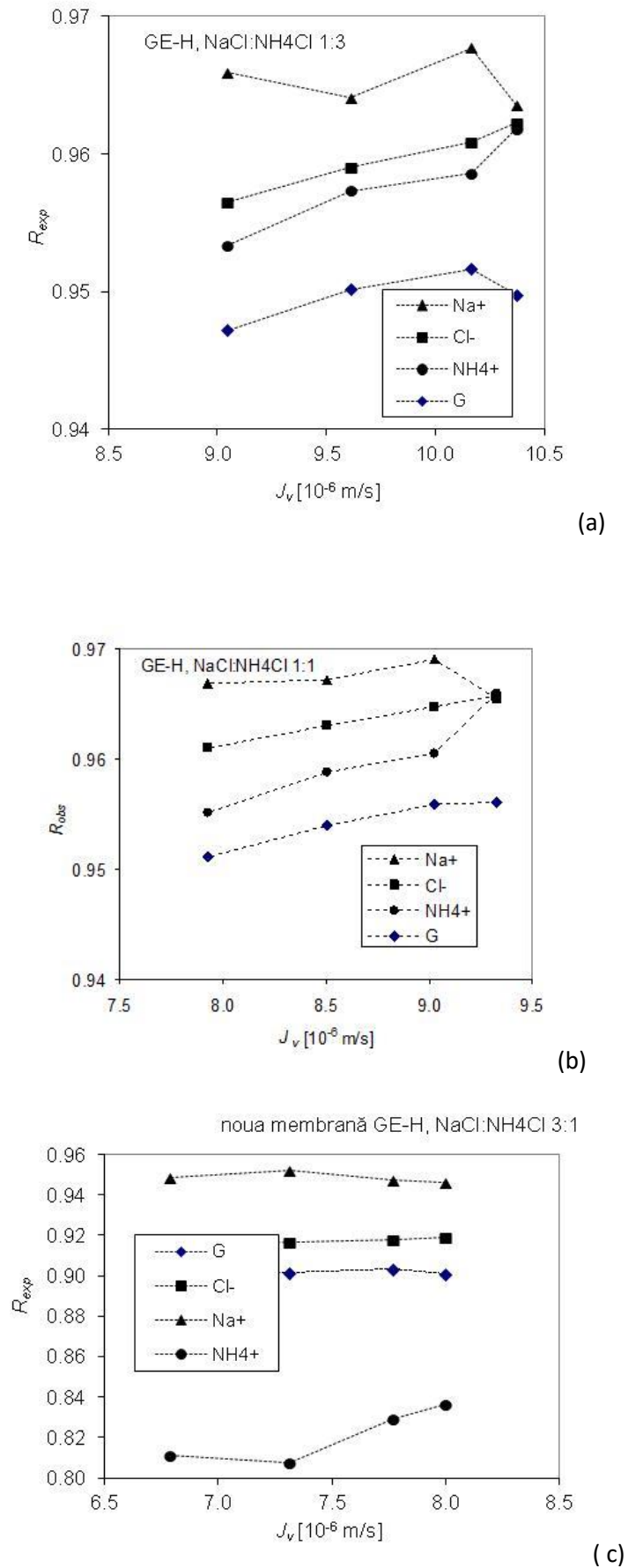


Figura 2.66 Coeficientul de retenție experimental, R_{exp} , pentru Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, calculat pe baza conductanței la filtrarea soluției mixte de NaCl-NH₄Cl în raport molar: a) 1:3, b) 1:1, c) 3:1; concentrație totală inițială 0.2 M, $\Delta p = 30$ bar; pentru amestecul de 3:1 s-a folosit o nouă membrană

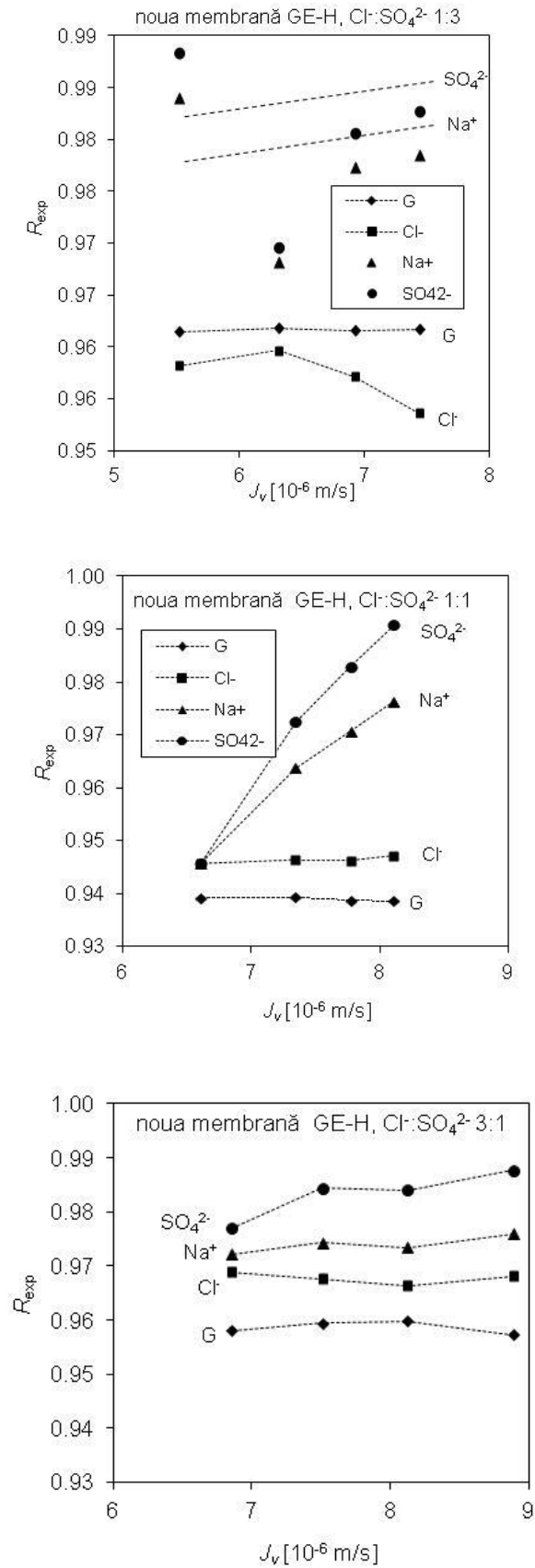


Figura 2.67 Coeficientul de retenție experimental, R_{exp} , pentru Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, calculat pe baza conductanței la filtrarea soluției mixte de NaCl-Na₂SO₄ în raport molar: a) 1:3, b) 1:1, c) 3:1 concentrație totală inițială 0.2 M, $\Delta p = 30$ bar; s-a folosit o nouă membrană

2.4.3. Concluzii

- Membrana investigată, GE-H, arată o bună retenție pentru NaCl-NH₄Cl ($R_{exp} = 0.95-0.97$) și pentru NaCl-Na₂SO₄ ($R_{exp} = 0.95-0.99$);
- De asemenea, se observă că indiferent de raportul ionic Na⁺:NH₄⁺ sau Cl⁻:SO₄²⁻, întotdeauna $R_{exp}(Na^+) > R_{exp}(NH_4^+)$ și $R_{exp}(SO_4^{2-}) > R_{exp}(Cl^-)$;
- Se observă că noua membrană prezintă proprietati de rejectie substantial mai scăzute decât cea veche;
- S-a calculat coeficientul de retenție din conductanța măsurată, $R_{exp}(G)$, atât pentru proba nouă de membrană cât și pentru cea veche. Se constată o neuniformitate: motivul poate fi ori îmbătrânirea membranei vechi, ori neadaptarea celei noi la condițiile impuse.

CAPITOLUL 3. OBȚINEREA ȘI CARACTERIZAREA DE NOI MEMBRANE COMPOZITE

3.1 INTRODUCERE

Membranele polimerice compozite sunt cea mai vastă categorie de membrane utilizate atât la nivel de laborator cât și la nivel pilot sau industrial. Aceste membrane sunt obținute prin combinarea avantajelor oferite de proprietățile a doi sau mai mulți polimeri diferiți.

Tehnica de obținere a membranelor compozite prin metoda de imersie precipitare oferă avantajul că plecând de la un același polimer și un același solvent poate conduce la obținerea de membrane ce pot fi utilizate în diverse tipuri de procese membranare prin variația parametrilor ce guvernează procesul de obținere și anume tipul de nonsolvent și caracteristicile acestuia, concentrațiile alese, temperatura de lucru.

Fazele principale ale tehnologiei aferente acestei metode sunt:

1. Dizolvarea polimerului într-un solvent adecvat
2. Filtrarea soluției polimerice obținute
3. Dezaerarea soluției polimerice filtrate
4. Peliculizarea soluției polimerice pe o suprafață plană
5. Coagularea / precipitarea polimerului din filmul polimeric
6. Spălarea și condiționarea membranei obținute

3.2 SINTEZA MEMBRANELOR OBȚINUTE

Utilizând tehnologia inversiei de fază au fost realizate cinci tipuri de membrane, codificate astfel:

1. **M1- Psf – 10**: membrană realizată din soluție de polisulfonă (Psf) având concentrația de 10% Psf (procente masice) dizolvată în N-metil-pirolidonă (NMP). Membrana are proprietăți hidrofobe.

2. **M2 – Psf - 12:** membrană realizată din soluție de polisulfonă (Psf) având concentrația de 12% Psf (procente masice) dizolvată în N-metil-pirolidona (NMP). Membrana are proprietăți hidrofobe.
3. **M3 – Psf – PANI – 10:** membrană compozită funcționalizată polisulfonă (Psf) – polianilină (PANI) realizată din soluție de polisulfonă având concentrația de 10% Psf (procente masice) dizolvată într-un amestec de N-metil-pirolidonă și anilină. Membrana are proprietăți hidrofile.
4. **M4 – Psf – PANI – 12:** membrană compozită funcționalizată polisulfonă (Psf) – polianilină (PANI) realizată din soluție de polisulfonă având concentrația de 12% Psf (procente masice) dizolvată într-un amestec de N-metil-pirolidonă și anilină. Membrana are proprietăți hidrofile.
5. **M5 – Psf – SPEEK –1-3:** membrană compozită funcționalizată polisulfonă (Psf) – polieter-eter-cetonă funcționalizată (SPEEK), realizată din soluție de amestec de polimeri Psf și SPEEK în raport masic de 1/3, având concentrația finală în polimeri de 8% (procente masice). Solventul utilizat a fost H₂SO₄ concentrat. Membrana are proprietăți hidrofile.

3.2.2 Materiale utilizate

- polisulfonă – tip Polysulfone resin, pellets, nominal M.W. 75000; densitate: 1,24 g/cm³; Acros Organics;
- polieter – eter - cetonă – PEEK, tip pulbere, Victrex PLC (Anglia);
- anilină - Merck, pentru sinteză; C₆H₇N, M=93,13 g/mol; ρ= 1,02 kg/l;
- 1-Metil-2-pirolidonă (N-metilpirolidona): C₅H₉NO – Merck; conținut: 99%; masa moleculară: 99,13 g/mol; densitate la 20°C: 1,03 g/ml; solubilitate în apă: 1000 g/l la 25°C; temperatura de fierbere: 202°C;
- Polivinil pirolidonă K90: Fluka; pudră; M=360000 g/mol;
- polietilenglicol 4000: Scharlau, pentru sinteză; HO(C₂H₄O)_nH; M=4000 g/mol;
- peroxidisulfat de amoniu Merck, extra pur; (NH₄)₂S₂O₈; M=228,2 g/mol;
- acid sulfuric concentrație 95-97%: Merck, pentru analiză; H₂SO₄; M=98,08 g/mol; ρ= 1,84 kg/l
- acid clorhidric fumans 37%: Merck, pentru analiză; HCl; ρ= 1,19 kg/l;

3.3 CARACTERIZAREA MEMBRANELOR OBȚINUTE

Membranele obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural și al caracteristicilor de curgere. Pentru caracterizarea structurală a membranelor a fost efectuată analiza elementală și termogravimetrică a acestora. În ceea ce privește caracteristicile de curgere, a fost determinat fluxul de apă distilată, la diverse valori de presiune (2 bar; 3 bar; 4 bar; 5 bar) pentru toate membranele obținute.

3.3.2 Rezultate obținute

3.3.2.1 Analiza elementală

Rezultatele analizelor elementale pentru cele cinci tipuri de membrane realizate sunt redate în tabelul următor.

Tabel 3.1 Rezultate analiză elementală

Proba	Starea de analiză							Starea inițială									Anhidru (s.u)					
	W _h ^a	A ^a	C ^a	H ^a	S _t ^a	N ^a	O ^a	W _i ⁱ	W _h ⁱ	W _t ⁱ	A ⁱ	C ⁱ	H ⁱ	S _t ⁱ	N ⁱ	O ⁱ	A ^{anh}	C ^{anh}	H ^{anh}	S _t ^{anh}	N ^{anh}	O ^{anh}
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
M1	8.34	0.25	69.78	4.90	4.76	0.66	11.31	2.22	8.15	10.37	0.24	68.23	4.79	4.65	0.65	11.06	0.27	76.13	5.35	5.19	0.72	12.34
M2	1.67	0.71	69.31	5.00	4.90	0.65	17.76	1.46	1.65	3.11	0.70	68.30	4.93	4.83	0.64	17.50	0.72	70.49	5.08	4.98	0.66	18.06
M3	9.75	1.39	69.57	4.57	6.70	1.23	6.79	3.95	9.36	13.31	1.34	66.82	4.39	6.44	1.18	6.52	1.54	77.09	5.06	7.42	1.36	7.52
M4	5.18	3.04	68.67	4.63	5.60	1.30	11.58	2.04	5.07	7.11	2.98	67.27	4.54	5.49	1.27	11.34	3.21	72.42	4.88	5.91	1.37	12.21
M5	12.64	7.59	58.89	3.35	4.69	0.15	12.69	3.54	12.19	15.73	7.32	56.81	3.23	4.52	0.14	12.24	8.69	67.41	3.83	5.37	0.17	14.53
PSF	0.00	0.00	72.37	4.67	5.59	0.18	17.19	0.00	0.00	0.00	0.00	72.37	4.67	5.59	0.18	17.19	0.00	72.37	4.67	5.59	0.18	17.19

Conținutul de cenușă al membranelor M1 – M5 denotă gradul de puritate al acestora. În mod teoretic, conținutul de cenușă trebuie să fie zero, așa cum se înregistrează pentru Psf sub forma de granule.

Valoarea mai mare a indicatorului cenușă înregistrată în cazul membranei M2 – Psf - 12 față de M1 – Psf - 10 este în concordanță cu structura acesteia (M2 are o structură mai densă ca urmare a faptului că se obține dintr-o soluție polimerică de concentrație 12%. Ca urmare a acestei structuri, spălarea este mai greoaie iar în porii membranei sunt reținute mai multe substanțe care în final se regăsesc în cenușă.

Constatarea este valabilă și pentru membrana M4 – Psf – PANI – 12 față de M3 – Psf – PANI - 10. Conținutul mai mare de cenușă pentru aceste membrane față de membranele M1 – Psf - 10 și M2 – Psf - 12 (de cca. 2 ori mai mare) se datorează amestecului de reacție necesar policondensării anilinei. Spălarea insuficientă a membranelor are ca rezultat reținerea unei părți din reactanții anorganici în porii membranelor.

În cazul membranei M5, conținutul mare de cenușă se datorează faptului că spre deosebire de membranele M1 – M4 obținute din soluții cu solvenți organici, pentru obținerea acesteia s-a utilizat un solvent / mediu de reacție anorganic.

Identificarea elementului N în membranele M1 – Psf - 10 și M2 – Psf - 12 se datorează remanenței adjuvantului PVP și a solventului NMP care au în structura lor acest element. Conținutul mai mare de N din membranele M3 – Psf – PANI - 10 și M4 – Psf – PANI – 12 față de membranele M1 – Psf - 10 și M2 – Psf - 12 demonstrează structura compozită a acestora și implicit formarea/existența în structura a polianilinei. Aceasta se află în cantitate mai mare în membrana compozită M4 – Psf – PANI – 12 față de M3 – Psf – PANI - 10.

Conținutul ridicat de sulf din compoziția membranei M5 – Psf – SPEEK – 1 -3 denotă un grad ridicat de sulfonare a PEEK și demonstrează structura de membrană compozită.

3.3.2.2 Analiza termogravimetrică

Termogramele corespunzătoare membranelor obținute sunt redate în figurile următoare.

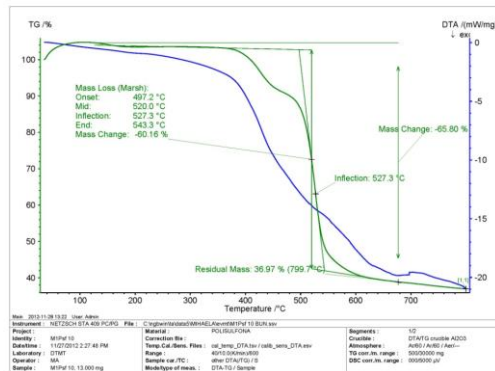


Figura 3.1 Termogrăma M1- Psf - 10

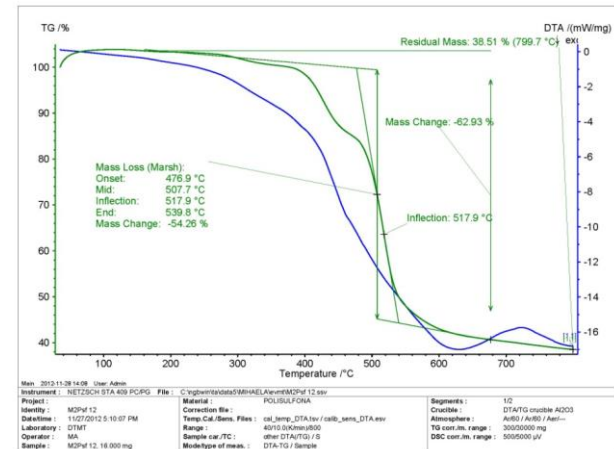


Figura 3.2 Termogrăma M2- Psf - 12

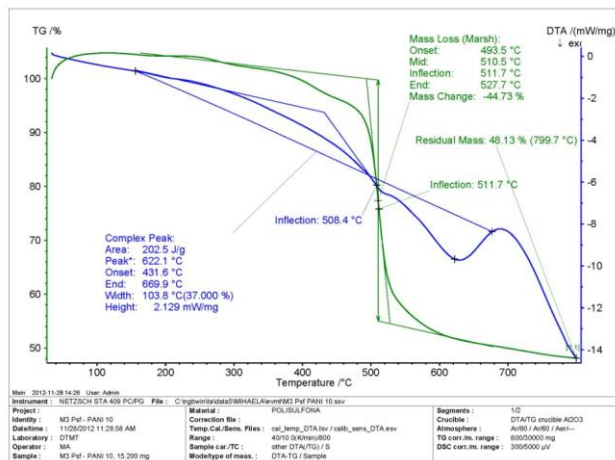


Figura 3.3 Termogrăma M3 - Psf - PANI - 10

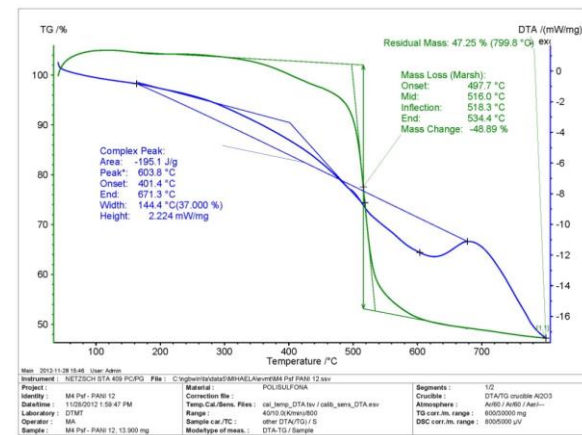


Figura 3.4 Termogrăma M4 - Psf - PANI - 12

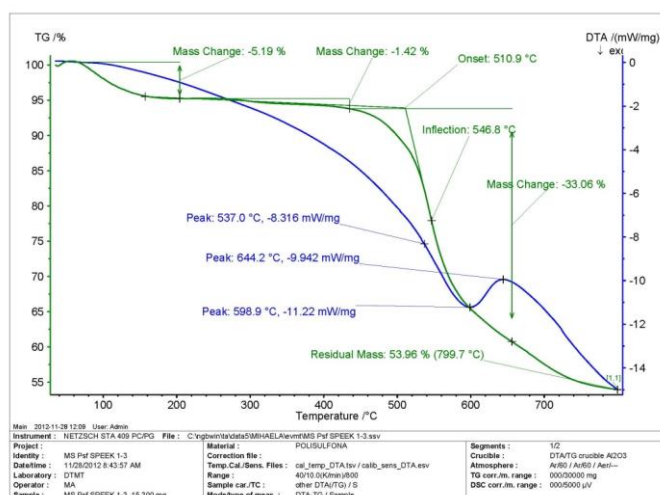


Figura 3.5 Termogrăma M5 – Psf – SPEEK –1-3

Termogramele pun în evidență modificările aparute în structura membranelor obținute.

Din diferențele de pierdere de masă și ale temperaturilor de tranziție între faze se deduc aporturile polimerilor PANI din membranele compozite de tipul M3 – Psf – PANI – 10, M4 – Psf – PANI – 12 și respectiv SPEEK din M5 – Psf – SPEEK –1-3.

În același timp, se constată în cazul membranelor compozite apariția unor zone care denotă descompunerea polimerilor de tip PANI (din membranele M3 – Psf – PANI – 10, M4 – Psf – PANI – 12) și respectiv SPEEK (din membranele M5 – Psf – SPEEK –1-3)

3.3.2.3 Determinarea fluxului de apă distilată

În tabelul următor sunt prezentate sintetic valorile medii ale fluxurilor. Figura următoare redă în formă grafică variația fluxului cu presiunea, pentru fiecare membrană în parte.

Tabel 3.2 Caracteristicile de curgere prin membranele realizate

Nr.crt	Tip membrană	Flux (l/m ² /h)			
		P=2 bar	P=3 bar	P=4 bar	P=5 bar
1	M1- Psf – 10	216,14	287,85	452,18	723,06
2	M2- Psf – 12	166,16	199,25	338,64	507,96
3	M3 – Psf – PANI – 10	388,82	505,44	859,25	1188,73
4	M4 – Psf – PANI – 12	291,12	436,68	742,36	1133,53
5	M5 – Psf – SPEEK –1-3	583,23	933,17	1586,39	2062,31

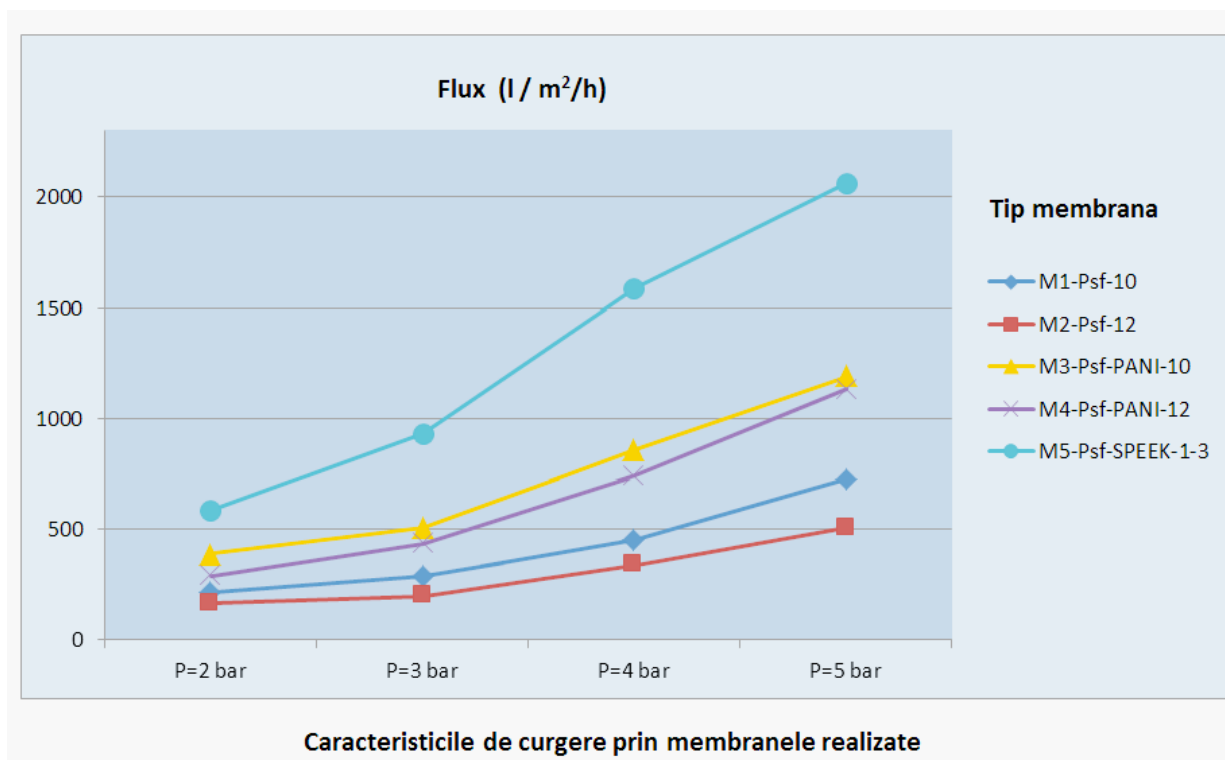


Figura 3.6 Variația fluxului cu presiunea pentru membranele realizate

Datele obținute demonstrează că fluxul de apă distilată crește pe măsura creșterii presiunii de lucru, variația nefiind una liniară.

Membranele hidrofobe de tipul M1- Psf – 10 și M2- Psf – 12, au fluxuri de apă distilată mai scăzute decât celelalte membrane care au proprietatea de hidrofilicitate. Pentru membranele similare din punct de vedere al compoziției, M1- Psf – 10 și M2- Psf – 12, pe de o parte și respectiv M3 – Psf – PANI – 10 și M4 – Psf – PANI – 12 pe de alta parte, se constată că fluxul scade o dată cu creșterea concentrației polimerului în soluția polimerică din care se obține membrana respectivă.

3.3.3 Caracterizarea membranelor compozite obținute comparativ cu membrane comerciale prin măsurarea potențialului de curgere

Măsurătorile de potențial de curgere sunt des utilizate pentru a caracteriza suprafața membranelor care vine în contact cu o soluție de electrolit. Potențialul este dat de încărcarea suprafeței membranei și oferă informații despre interacția soluțiilor cu membrana [3].

Măsurarea potențialului de curgere (streaming potential) reprezintă o tehnică experimentală utilizată pentru caracterizarea electrocinetică a interfețelor membranei și permite corelarea parametrilor electrocinetici cu colmatarea, interacțiunile membrană – macromolecule, rejecția solutului, etc. [4,5,6,7,8,9].

Potențialul de curgere apare ca urmare a următorului fenomen. La contactul unei suprafețe cu o soluție electrolitică se crează un strat de polarizație în partea dinspre soluție. Când o soluție electrolitică este forțată datorită unei diferențe de presiune să treacă printr-un capilar încărcat electric, ionii din partea mobilă a stratului de polarizație din apropierea suprafeței se mută rezultând o diferență de potențial electrostatic numită “streaming potential”.



Figura 3.7 Efectele electrocinetice induse de potențialul Zeta

Potențialul Zeta al suprafețelor plane, cum este în cazul membranelor de osmoză inversă (RO) și nanofiltrare (NF), poate fi măsurat atât prin metoda potențialului de curgere cât și prin electroosmoză. Se preferă însă metoda măsurării potențialului de curgere în detrimentul electroosmozei, deoarece măsurarea unui potențial electric mic este mult mai convenabilă decât măsurarea unor viteze mici de curgere a lichidului.

Celula de studiu a fost realizată în laborator. A fost echipată cu trei perechi de electrozi: SCE, Ag-AgCl₂ și Pt. S-a utilizat un multimetru Keithley 2700 echipat cu un card cititor pentru înregistrarea datelor. Diferența de presiune a fost măsurată cu un traductor de presiune Validyne. Schema celulei de studiu este prezentată în figura următoare. Deși în unele lucrări prezentate în literatură se folosește un vas comun de soluție electrolică [10], s-au utilizat 2 vase cum se recomandă în alte lucrări [11], deoarece s-a observat o diferență semnificativă (cca 10 mV) între rezultatele obținute pentru unul sau doua vase.



Figura 3.9 Celula de studiu pentru măsurarea potențialului de curgere

Pentru măsuratori s-au utilizat electrozi de Pt, SCE și Ag|AgCl. S-au testat doua module membranare: unul cu un canal de lungime 20 cm, cu o lățime de 1 cm și 0,08 mm adâncime, iar cel de-al doilea cu un canal mai scurt de 3 cm. S-au utilizat 2 pompe: una peristaltică (Minipuls 3, Gilson) și o pompă pentru membrane.

TEHNOLOGII MEMBRANARE PENTRU TRATAREA SISTEMELOR APOASE

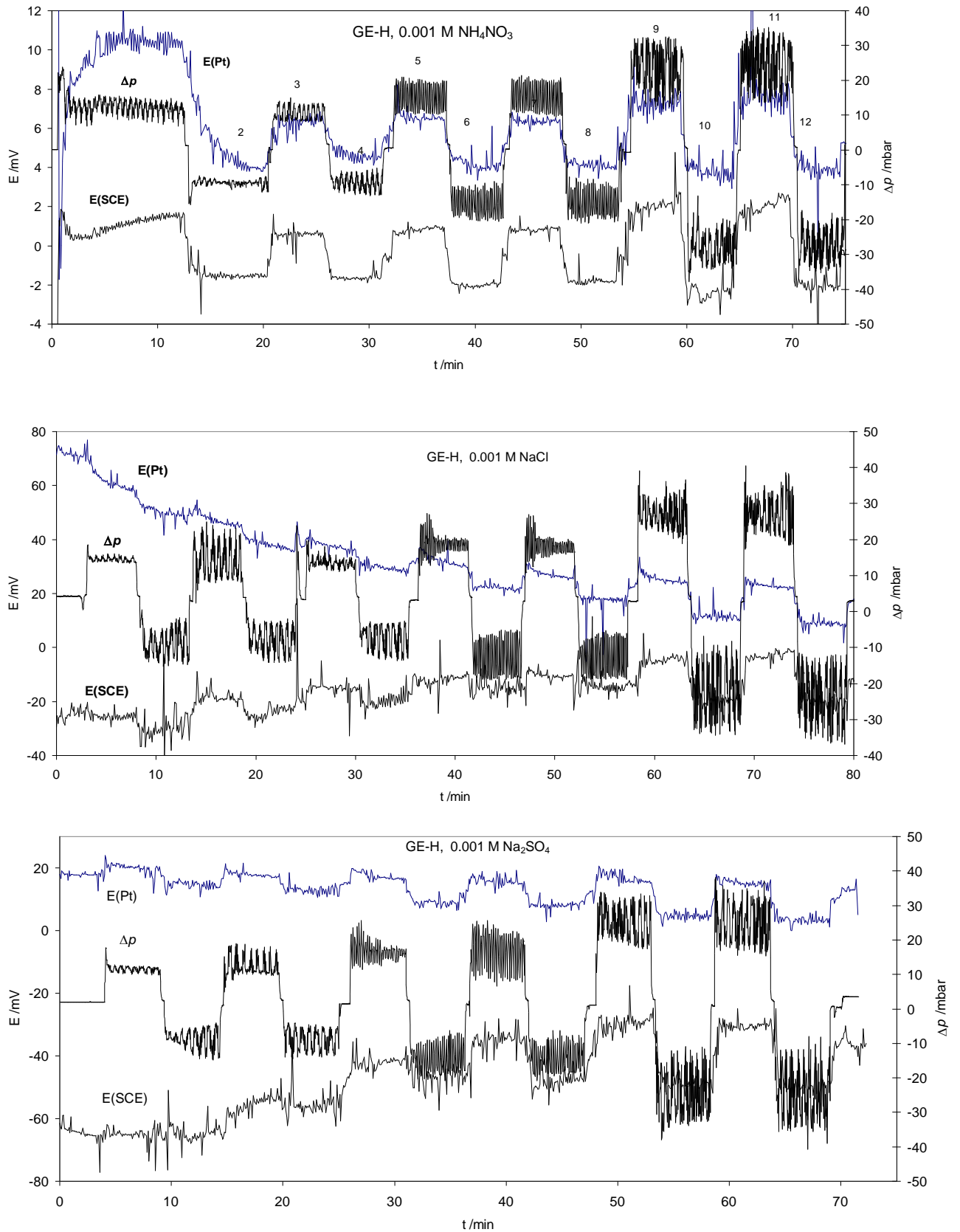
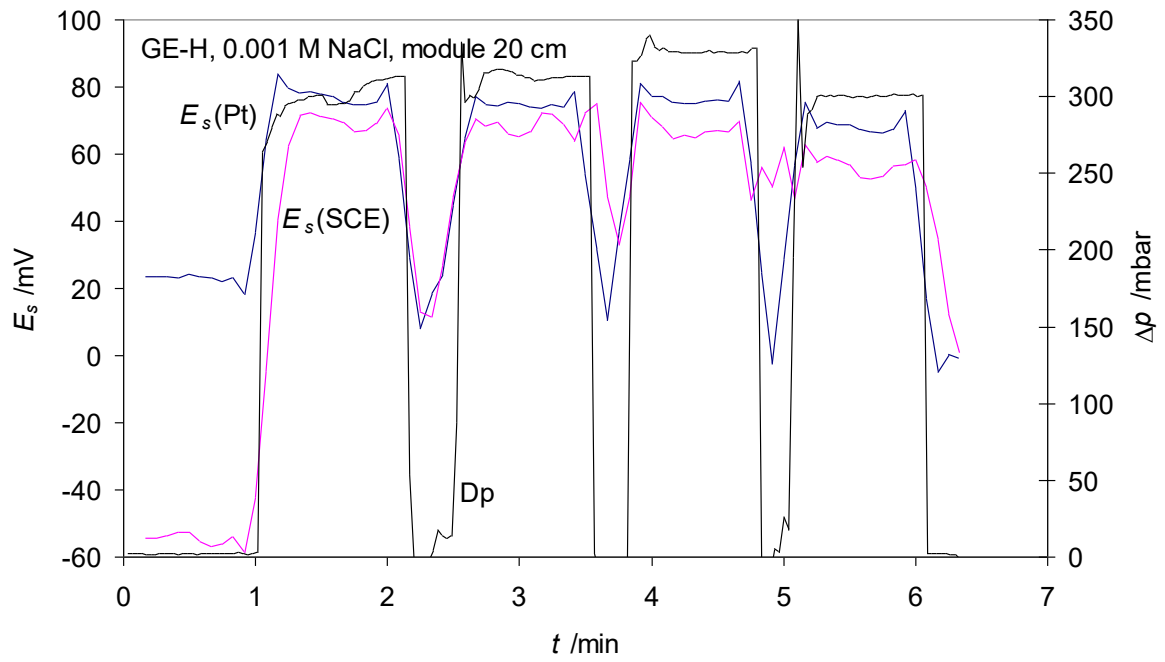


Figura 3.11 Rezultatele măsurătorilor de potențial de streaming, membrană comercială $E(\text{Pt})$, $E(\text{SCE}) - E$ măsurat cu electrozi de Pt, respectiv SCE, Δp – diferența de presiune

a)



b)

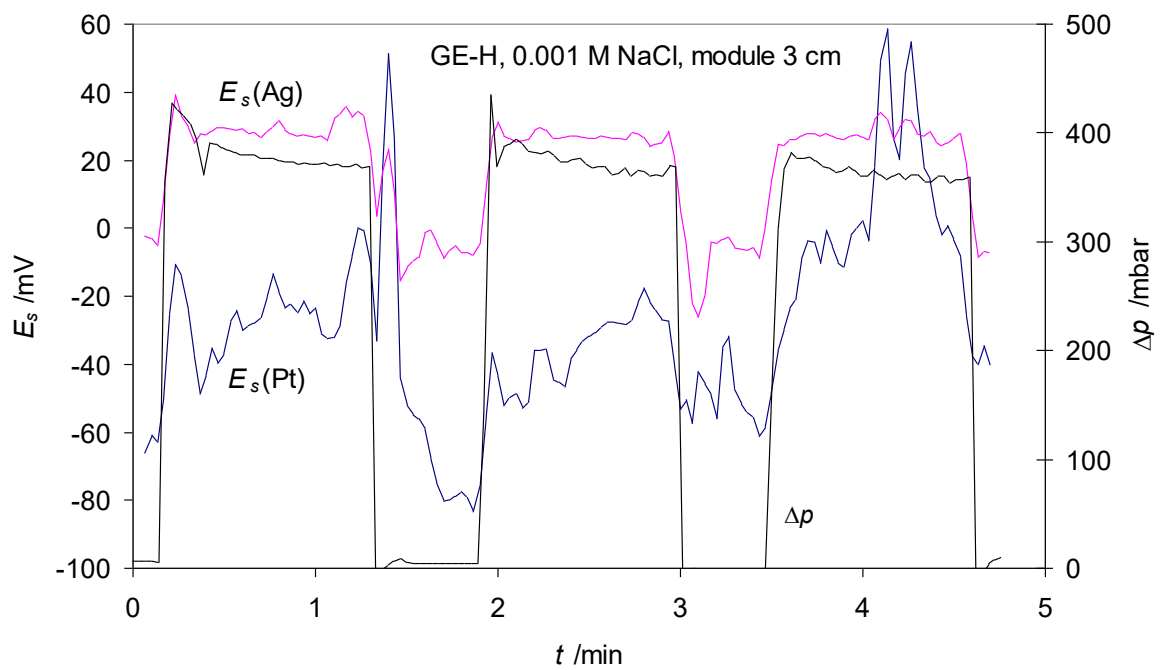


Figura 3.12 Comparație între E_s pentru membrană comercială măsurat cu diferiți electrozi în module de lungimi diferite:

a) 20 cm, electrozi de Pt și SCE, b) 3 cm, electrozi de Pt și Ag|AgCl

TEHNOLOGII MEMBRANARE PENTRU TRATAREA SISTEMELOR APOASE

Tabel 3.6 Coeficientul potențialului de curgere, $E_s/\Delta p$, pentru membrana de osmoză inversă GE-H, electrozi: SCE, Pt și Ag|AgCl, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$

Soluție	Δp /mbar	$E_s/\Delta p$ /V/bar		Modul lungime /cm	Pompă
		SCE	Pt		
0.001 M NH_4NO_3	slope	0.072	0.056	20	MiniPuls 3
0.001 M NaCl	slope	0.35	0.33	20	MiniPuls 3
0.001 M Na_2SO_4	slope	0.47	0.24	20	MiniPuls 3
0.001 M NaCl	312	-	0.20	20	Pompă membr.
		Ag AgCl	Pt		
0.001 M NaCl	390	0.077	0.094	3	Pompă membr.

Tabel 3.7 Coeficientul potențialului de curgere, $E_s/\Delta p$, pentru membrane de Polisulfonă, Psf 10 %, și Polisulfonă-polianilină, PSF-PANI 10 %, electrod Ag|AgCl, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$

Membrană	Soluție	Δp /mbar	$E_s/\Delta p$ /V/bar
PSF 10	0.001 M NaCl	560	0.052
PSF-PANI 10	0.001 M NaCl	500	0.064
PSF 10	0.001 M HCl	630	-0.0039
PSF-PANI 10	0.001 M HCl	580	-0.0011
PSF-PANI 10	0.005 M HCl	550	-0.0013

3.4 CONCLUZII

1. Ținând seama de caracteristicile apelor uzate impurificate cu poluanți organici se preconizează îndepărtarea acestora din sisteme apoase prin utilizarea celor cinci tipuri de membrane sintetizate;
2. Metoda cea mai adecvată pentru realizarea membranelor funcționalizate necesare tratării apelor uzate cu conținut de impurificatori organici este inversia de fază, cu aplicarea tehnicii imersie – precipitare; fluxul tehnologic cuprinde șase faze principale;
3. Aplicarea tehnologiei menționate mai sus a condus la realizarea a 5 tipuri de membrane (2 cu caracter hidrofob și 3 cu caracter hidrofil) destinate separării poluanților organici din sisteme apoase;
4. Analizele elementale și termogravimetrice ale membranelor realizate confirmă structurile predefinite ale acestora;
5. Caracteristicile de curgere ale membranelor realizate, determinate prin teste hidrodinamice, demonstrează că membranele M2 și M4 au proprietăți similare cu ale membranelor de ultrafiltrare iar celelalte pot fi utilizate atât în procese de microfiltrare cât și în procese de ultrafiltrare
6. Membranele Psf și Psf-PANI utilizate pentru soluții de săruri prezintă un potențial de streaming pozitiv ceea ce arată că suprafețele acestora sunt încărcate negativ,
7. În soluție de HCl, E_s pentru Psf și Psf-PANI sunt ușor negative – suprafețele sunt încărcate pozitiv în aceste soluții. Aceasta tendință este mai accentuată pentru Psf comparativ cu Psf-PANI.

CAPITOLUL 4. EXPERIMENTE DE SEPARARE SELECTIVĂ ȘI SPECIFICĂ A UNOR IMPURIFICATORI ORGANICI DE TIPUL COLORANȚILOR ȘI PESTICIDELOR, DIN APELE UZATE, CU AJUTORUL MATERIALELOR FILTRANTE INTELIGENTE. STABILIREA PERFORMANTELOR METODEI DE SEPARARE: SPECIFICACITATE, MECANISME ȘI ECHILIBRE DE SEPARARE

4.1 EXPERIMENTE DE SEPARARE SELECTIVĂ ȘI SPECIFICĂ A UNOR IMPURIFICATORI ORGANICI DE TIPUL COLORANȚILOR FOLOSIȚI ÎN INDUSTRIA TEXTILĂ

4.1.1 Introducere

Încărcatura poluantă a efluenților specifici industriei textile este foarte complexă. În afara de coloranți, în apele uzate din industria textilă se regăsesc o serie de reziduuri chimice rezultate din operațiile diverselor procese tehnologice: spălarea lânii și a bumbacului, fabricarea firelor, spălarea produselor, vopsirea, apretarea, finisarea și spălarea instalației. În consecință, aceste ape uzate conțin contaminanți ce includ: coloranți, grăsimi, detergenți, acizi, săruri, uleiuri emulsionate, agenți de spălare, de apretare, de finisare, agenți oxidanți și reducători, metale grele, cianuri. Apele uzate rezultate în urma procesului de vopsire a fibrelor textile sunt impurificate în special cu compuși de tipul coloranților.

Procedeele de vopsire în industria textilă depind de tipul fibrelor textile supuse acestei operații. Fibrele textile se clasifică în următoarele categorii:

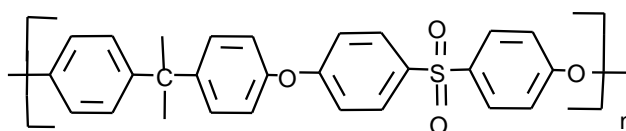
- fibre animale: lâna, mătase, blănuri;
- fibre vegetale: bumbac, in, cânepă, mătase vegetală;
- fibre sintetice: nylon, capron, policlorura de vinil, tergal, etc.

În colorarea textilelor este necesar să se țină seamă de faptul ca lâna este relativ stabilă fața de acizi, dar este repede alterată de baze. De aceea se utilizează pentru lâna, coloranți acizi. Dimpotrivă, celuloza este sensibilă la acizi și rezistentă la baze. Pentru vopsirea bumbacului sunt indicați coloranții de cadă și sulf. Fibrele sintetice, de tipul nylonului, capronului, etc., nu suportă încălzirea până la fierbere cu soluții de coloranți, așa cum se practică pentru fibrele naturale, de aceea, aceste fibre necesită tehnici speciale de vopsire.

4.1.2 Partea experimentală

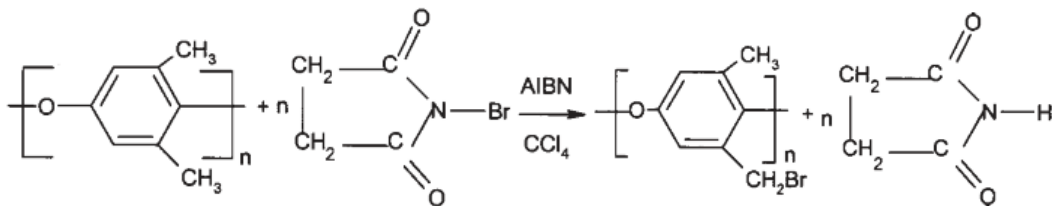
Pentru realizarea experimentelor de separare a impurificatorilor organici, de tipul coloranților, din medii lichide, au fost utilizate membrane de ultrafiltrare obținute prin procesul inversiei de fază [12], tehnica imersie-precipitare din următorii polimeri:

1) Polisulfonă (PSF)

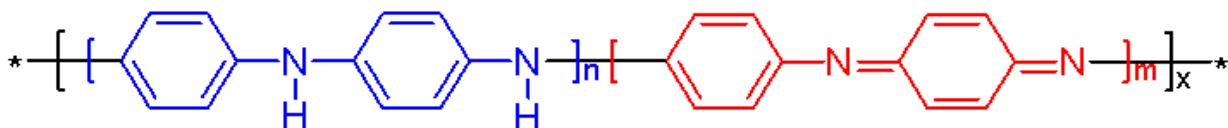


TEHNOLOGII MEMBRANARE PENTRU TRATAREA SISTEMELOR APOASE

2) Polifenilenoxid bromurat (PPO-Br)



3) Polianilină (PANI)

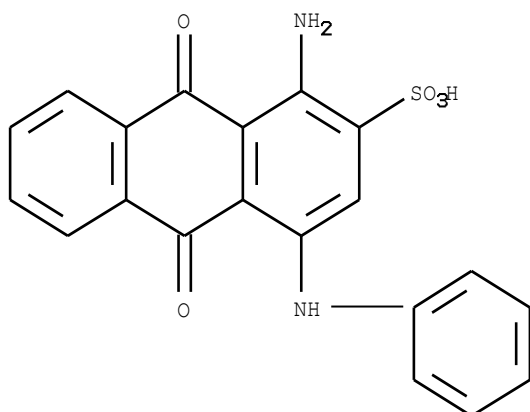


Caracteristicile structurale și hidrodinamice ale membranelor obținute din soluții polimerice de concentrație 20% sunt prezentate în tabelul nr.4.1.

Tabel 4.1 Caracteristicile membranelor de ultrafiltrare

Nr.crt.	Polimer	Cut-off (Da)	Flux apa distilată (l/m ² h)
1	PSF	13.500	391
2	PPO-Br	12.000	220
3	PANI	10.800	248

Au fost realizate doua seturi de experimente de separare a coloranților prin membranele selectate. În primul dintre acestea s-a utilizat un colorant ales ca referință și anume ALIZARIN SAFIROL A, a cărui formulă chimică este prezentată mai jos:



Colorant antrachinonic acid (albastru acid 25);

CI 62055;

Solubil în apă;

Vopsește lâna, mătasea naturală, fibrele poliamidice în baie acidă;

Figura 4.1 Formula chimică ALIZARIN SAFIROL A

În cel de-al doilea set de experimente au fost utilizate doua tipuri de ape uzate rezultate din industria textilă, recoltate de la un agent economic care desfășoară activitate în acest domeniu: prima reprezintă o probă de apă uzată rezultata din fluxul tehnologic (flota epuizată, înainte de intrarea în stația de epurare - Influent), iar cea de-a doua, o probă de apă

TEHNOLOGII MEMBRANARE PENTRU TRATAREA SISTEMELOR APOASE

uzată care rezultă din stația de epurare (Efluent). Coloranții existenți în compoziția acestora sunt de tipul coloranților de dispersie chinolinici și azoici.

Mediile lichide care au în compoziția lor compuși organici de tipul coloranților, au fost prelucrate în cazul colorantului ales ca referință doar prin ultrafiltrare, în timp ce apele uzate au fost mai întâi supuse unei operații de microfiltrare (membrane de microfiltrare de tip MILLIPORE-0,45 μ m) și apoi operației de ultrafiltrare prin cele trei tipuri de membrane selectate.

Pentru realizarea experimentelor de microfiltrare și ultrafiltrare au fost utilizate două tipuri de instalații:

4.1.2.1 Instalație de MF Millipore tip ansamblu de filtrare

- diametru suport membrană (frită) = 47 mm;
- volum pâlnie de alimentare = 300 ml;
- volum vas colector = 1000 ml;
- material: sticlă termorezistentă

Ansamblul de filtrare este pus în legătură cu o pompă de vid Millipore.

Această instalație funcționează în regim de curgere directă (forța motrice – diferența de presiune creată prin vid) și a fost utilizată doar pentru experimentele de microfiltrare.



Figura 4.2 Instalația de microfiltrare Millipore tip ansamblu de filtrare

4.1.2.2 Instalație de MF / UF tip “celulă Berghoff”

- diametru suport membrană (frită) = 76 mm;
- volum vas de alimentare = 500 ml;
- agitator magnetic montat la suprafața membranei;
- material: poliamidă.

Ansamblul de MF/UF este pus în legătură cu o butelie de azot, care crează presiunea de lucru dorită prin intermediul unui regulator de presiune.

Această instalație funcționează în regim de curgere cu agitare (forța motrice – diferența de presiune creată cu ajutorul pernei de azot) și a fost utilizată în experimente atât de microfiltrare cât și de ultrafiltrare.



Figura 4.3 Instalația de MF/UF tip “celulă Berghoff”

În cazul ultrafiltrării soluției de ALIZARIN SAFIROL A (soluție de concentrație 1%, similară cu cea a flotei epuizate) evoluția procesului a fost urmarită prin determinarea concentrației de colorant din permeatul rezultat, pe baza curbei de etalonare (figura nr. 4.5) determinată din spectrele UV ale unor soluții etalon, prezentate în figura nr. 4.4:

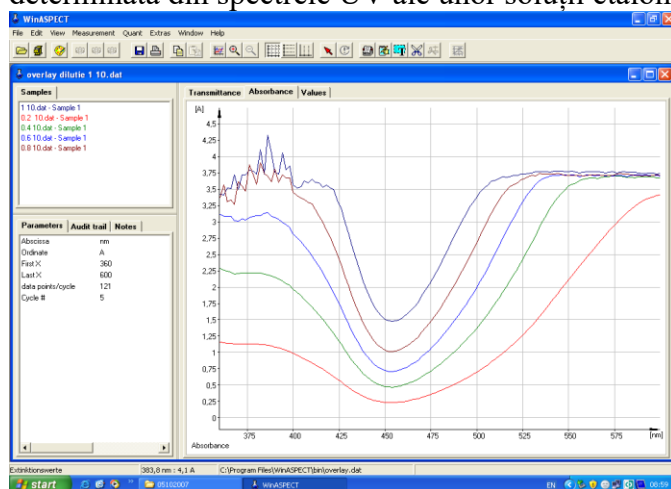


Figura 4.4 Spectre UV ale soluțiilor etalon de ALIZARIN SAFIROL A

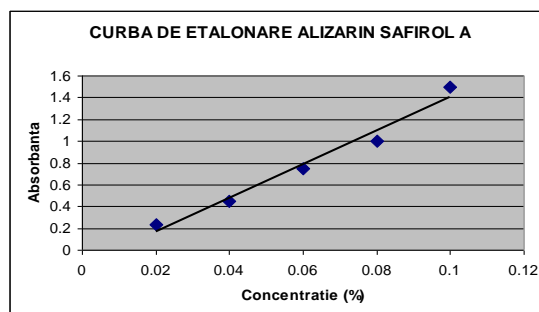


Figura 4.5 Curba de etalonare a soluțiilor de ALIZARIN SAFIROL A

Într-o primă etapă soluția de 1% colorant a fost ultrafiltrată prin fiecare din cele trei membrane în aceleași condiții de lucru ($p=3$ bar și raport de concentrare: 1/2) determinându-se de fiecare dată fluxul mediu de permeat și concentrația de colorant în permeat (din absorbanta la $\lambda=455\text{nm}$).

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul nr.4.2.

Tabel 4.2 Rezultate obținute la ultrafiltrarea soluției de colorant 1% prin membranele selectate

Nr.crt.	Membrană UF	Flux mediu ($\text{l/m}^2\text{h}$)	Concentrație colorant în permeat (%)
1	UF-PSF	284	0,72
2	UF-PPO-Br	175	0,41
3	UF-PANI	192	0,12

Se constată că membrana de tip PANI reține foarte bine colorantul, concentrația acestuia în permeat fiind cea mai scăzută față de situațiile în care sunt utilizate membranele de tip PSF sau PPO-Br. Reținerea cea mai slabă o realizează membranele de PSF care fiind hidrofobe și neavând în structura lor grupări reactive nu manifestă o selectivitate deosebită față de colorant. Fluxurile obținute în condițiile de lucru menționate demonstrează posibilitatea utilizării acestui procedeu la scară industrială (flux minim pentru ultrafiltrare de $100 \text{ l/m}^2\text{h}$)

TEHNOLOGII MEMBRANARE PENTRU TRATAREA SISTEMELOR APOASE

Într-o a doua etapă s-a urmărit variația concentrației permeatului și a fluxului mediu în funcție de presiunea de lucru pentru membrana de ultrafiltrare realizată din polimerul PANI.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul nr.4.3 și figurile nr. 4.6 și 4.7.

Tabel 4.3 Rezultate obținute la UF prin membrana UF-PANI la diverse presiuni

Parametru determinat	p=2 bar	p=3 bar	p=4 bar	p=5 bar
Conc.colorant (%)	0,11	0,12	0,16	0,21
Flux mediu (l/m ² h)	120	192	221	236

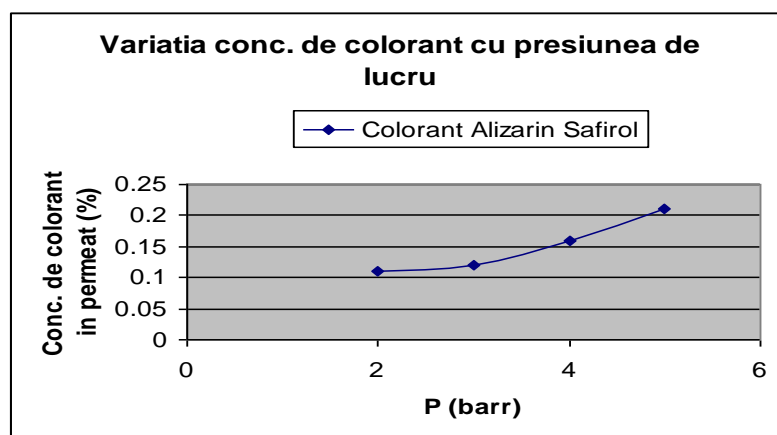


Figura 4.6 Variația concentrației de colorant în permeat cu presiunea de lucru în procesul de ultrafiltrare

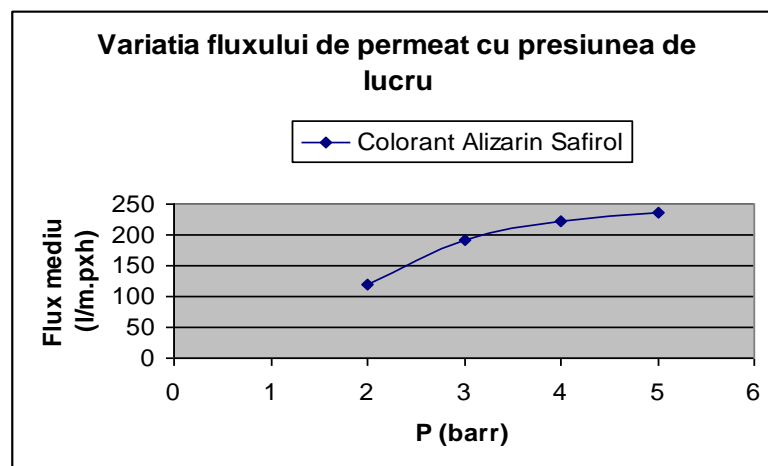


Figura 4.7 Variația fluxului de permeat cu presiunea de lucru în procesul de ultra filtrare

Rezultatele obținute pun în evidență faptul că o dată cu creșterea presiunii de lucru are loc și creșterea corespunzătoare a fluxului mediu, însă gradul de retenere a colorantului este în descreștere (aspect demonstrat de creșterea concentrației de colorant în permeat).

Creșterea fluxului este semnificativă în intervalul 2-4 bar. Pe măsură ce presiunea crește fluxul tinde spre o valoare constantă, așa cum evidențiază și forma curbei reprezentată în fig. nr. 4.7. În concluzie presiunea optimă de lucru pentru procesul de separare a colorantului ALIZARIN SAFIROL A din medii apoase, prin ultrafiltrare este situată în intervalul 3-4 bar. Pentru o soluție reală în care este prezent acest colorant, presiunea de lucru va fi influențată și de ceilalți impurificatori care îl însoțesc.

TEHNOLOGII MEMBRANARE PENTRU TRATAREA SISTEMELOR APOASE

4.1.2.3 Prelucrarea probelor de ape uzate din industria textilă (Influent și Efluent)

În cazul prelucrării probelor de ape uzate din industria textilă (Influent și Efluent) s-a pornit de la următoarele date:

Tabel 4.4 Valori de flux înregistrate la prelucrarea probelor de ape uzate

Nr.crt.	Membrană	Influent- flux permeat	Efluent – flux permeat
1	MF	460	1840
2	UF-PSF	58	290
3	UF-PPO-Br	44	220
4	UF-PANI	49	230

Rezultatele cuprinse în tabelul nr. 4.4 demonstrează (ca și în cazul ultrafiltrării soluțiilor sintetice de Alizarin Safirol), că fluxul este dependent de caracteristicile structurale ale membranelor de ultrafiltrare. Astfel membrana UF-PSF care are porii cu dimensiunile cele mai mari duce la obținerea celui mai bun flux. Excepție de la aceasta regula se înregistrează în cazul membranei UF-PANI care chiar dacă are un cut-off mai mic decât al membranei PPOBr (10.800 Da față de 12.000 Da) duce la obținerea unui flux de permeat mai mare față de cel al membranei amintite. Explicatia constă în faptul că membrana de UF-PANI are un caracter hidrofil pronunțat.

Tabel 4.5 Rezultate – Influent

Nr. crt.	Caracteristici	U.M.	INITIAL	MF	UF-PSF	UF-PPOBr	UF-PANI
1	pH	-	10,3	9,8	6,39	8,02	7,89
2	Conductivitate	μS/cm	1130	1120	802	652	514
3	CCOCr	mgO ₂ /l	576	537	355,2	163,2	81,6
4	CBO₅	mgO ₂ /l	214	180,5	120,3	59,3	27,3
5	Sulfati	mg/l	160,89	138,26	116,45	104,52	98,34
6	Azot total	mg/l	29,79	23,83	15,52	17,84	15,28
7	Azot Kjeldahl	mg/l	25,32	22,79	14,89	12,66	8,19

Tabel 4.6 Rezultate - Efluent

Nr. crt.	Caracteristici	U.M.	INITIAL	MF	UF-PSF	UF-PPOBr	UF-PANI
1	pH	-	5,86	5,61	6,71	7,04	6,68
2	Conductivitate	μS/cm	1160	1120	838	693	466
3	CCOCr	mgO ₂ /l	187	144	57,6	62,4	19,2
4	CBO₅	mgO ₂ /l	60,5	49,4	19,1	22,4	6,8
5	Sulfati	mg/l	560,46	451,82	339,48	265,82	171,18
6	Azot total	mg/l	23,83	17,52	10,88	12,12	6,28
7	Azot Kjeldahl	mg/l	19,36	16,38	11,91	10,43	5,21

Spectrele în vizibil corespunzătoare probelor de Influent și Efluent obținute prin microfiltrare și apoi ultrafiltrare, necesare stabilirii performanțelor metodei de separare sunt prezentate mai jos, în Fig. nr.4.8 și Fig. nr. 4.9:

TEHNOLOGII MEMBRANARE PENTRU TRATAREA SISTEMELOR APOASE

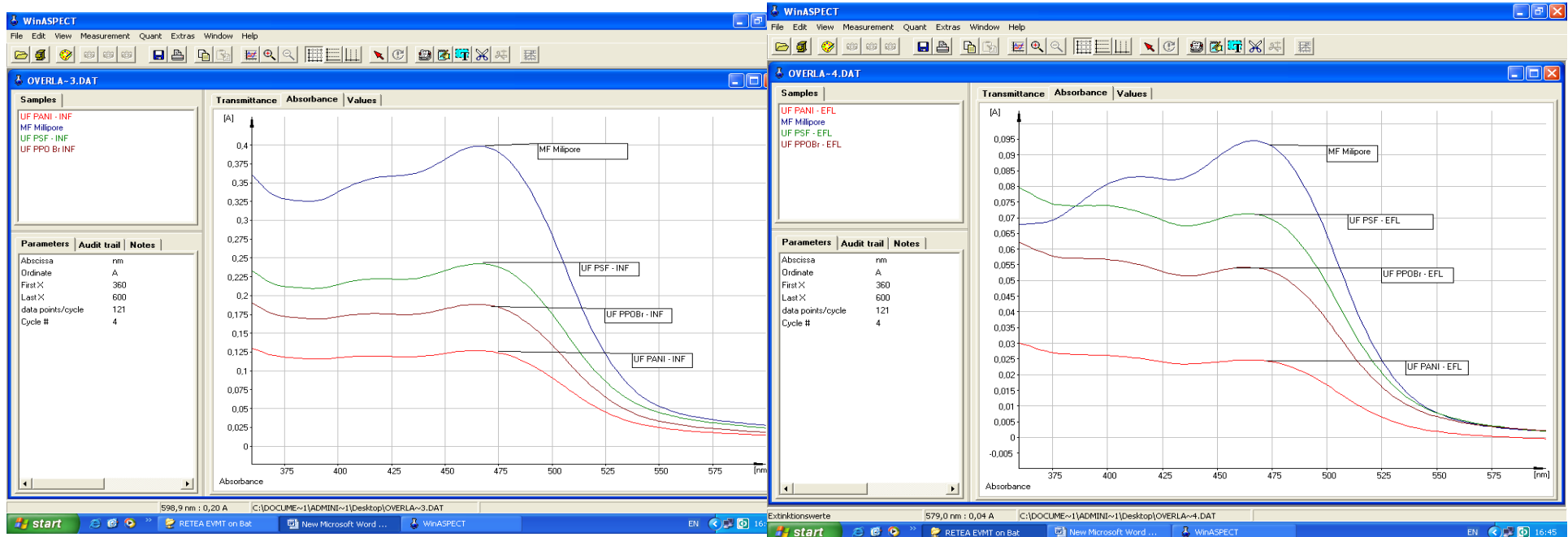


Figura 4.8 Spectrele în vizibil pentru probele de INFLUENT

Figura 4.9 Spectrele în vizibil pentru probele de EFLUENT

4.1.3. Stabilirea performanțelor metodei de separare: specificitate, mecanisme și echilibre de separare

Membranele poroase utilizate în micro- și ultrafiltrare constau dintr-o matrice polimerică cu pori cuprinși între 2 nm și 1 μm . Straturile de pori există pe întreaga grosime a membranelor de microfiltrare, rezistența fiind determinată de grosimea totală a membranei. Pe de altă parte, în membranele de ultrafiltrare care au o structură asimetrică, porii din stratul activ (top-layer) determină în principal rezistența la transport. În mecanismul de tip curgere capilară, propriu membranelor de microfiltrare și ultrafiltrare, se consideră membrana un mediu poros constituit din capilare interconectate; în acest caz selectivitatea și permeabilitatea se obțin plecând de la raza, numărul și distribuția porilor.

Pentru solventul pur (apa) sau pentru o concentrație neglijabilă de solvat, fluxul este dat de legea Hagen-Poiseuille:

$$J_1 = \varepsilon_m \frac{d_p^2}{32\eta\Delta x} \Delta p \quad (4.1)$$

în care d_p reprezintă diametrul porilor, iar η - vâscozitatea dinamică.

Porozitatea membranei ε_m este dată de relația:

$$\varepsilon_m = N\pi r \tau \quad (4.2)$$

în care N este numărul porilor, $r = d_p/2$, iar τ - este factorul de sinuozitate.

În procesele care implică membrane poroase, la suprafața lor se formează un strat de solvat care introduce o rezistență hidraulică suplimentară, fenomen cunoscut sub denumirea de polarizare de concentrație. În acest caz, relația de calcul a fluxului devine:

$$J_1 = \frac{\Delta p}{R_m + R_g} \quad (4.3)$$

unde R_g reprezintă rezistența stratului de gel datorat polarizării de concentrație.

Din punct de vedere al echilibrelor de separare procesele de microfiltrare și ultrafiltrare nu pot fi considerate procese termodinamice de echilibru și de aceea numai termodinamica proceselor ireversibile poate fi folosită pentru a descrie transportul membranar.

În procesele ireversibile (și astfel în transportul prin membrană) energia liberă este continuu disipată (dacă se menține constantă o forță motrice) și se produce entropia. Entropia este continuu produsă dacă are loc transportul prin membrană, adică are loc curgerea. Această producere de entropie este în majoritatea cazurilor pierderea de energie ireversibilă. Viteza de creștere a entropiei datorată procesului ireversibil este dată de o funcție de disipare. Această funcție poate fi exprimată ca o sumă a tuturor proceselor ireversibile, fiecare putând fi descrisă ca un produs al fluxurilor conjugate (J) și forțe (X).

Specificitatea membranelor studiate, indusă de structura macromoleculilor de polimer (existența unor grupări cu afinitate pentru moleculele compușilor organici de tipul coloranților) este pusă în evidență, atât în cazul colorantului ALIZARIN SAFIROL A, cât și în cazul probelor de ape uzate, prin gradul de reducere a concentrației.

Mecanismul de transport și datele referitoare la echilibrele de separare sunt ilustrate de valorile de flux și de concentrațiile coloranților în probele de permeat în raport cu cele din soluția inițială.

Pentru soluțiile de colorant luat ca referință, gradul de reducere (GR) s-a determinat cu formula:

$$GR = \frac{(C_{in} - C_{permeat}) \times 100}{C_{in}} \quad (4.4)$$

C_{in} = concentrația de colorant în soluția inițială (introdusă în procesul de ultrafiltrare)

$C_{permeat}$ = concentrația de colorant din permeatul rezultat în urma procesului de ultrafiltrare

[C] = mg/l;

Pentru probele de ape uzate, gradul de reducere s-a determinat pentru cei doi indicatori care dau o imagine asupra conținutului de compuși organici (CCOCr și CBO₅) în funcție de valorile acestora din tabelele nr. 4.5 și 4.6. Determinarea gradului de reducere a coloranților în probele de apă uzată (eficiența de separare), ca grupă specifică de compuși organici, s-a realizat în funcție de valoarea absorbantei probei de permeat rezultat la ultrafiltrare în raport cu valoarea absorbantei permeatului rezultat după operația de microfiltrare. Se procedează în acest mod deoarece este imposibilă determinarea concentrației efective a coloranților din apele uzate, atât inițial cât și după prelucrare. S-au luat în considerare valorile absorbantei determinate la $\lambda=465$ nm la care aceasta este maximă. Formula de calcul este următoarea:

$$GR = \frac{(Abs.MF_{\lambda=465nm} - Abs.UF_{\lambda=465nm}) \times 100}{Abs.MF_{\lambda=465nm}} \quad (4.5)$$

În cazul prelucrării soluției de colorant de referință, de concentrație 1%, prin cele trei membrane, conform datelor din tabelul nr. 4.2 se obțin următoarele valori pentru GR: 28% pentru PSF, 59% pentru PPO-Br și respectiv 88% pentru PANI.

4.1.4. Concluzii

O primă concluzie oferită de valorile GR se referă la faptul că membrana de ultrafiltrare obținută din polimerul PANI are cea mai mare specificitate pentru colorantul studiat, față de celelalte două membrane. Explicația constă în faptul că în structura macromoleculii polimerului PANI există grupări aminice care pot lega colorantul prin intermediul grupării sulfonice a acestuia.

Conform datelor din tabelul nr.4.3 se constată că o dată cu creșterea presiunii de lucru, se înregistrează o mărire a fluxurilor, însă așa cum era de așteptat, gradul de reducere al conținutului în coloranți (în consecință și specificitatea) se diminuează de la valoarea de 89% la presiunea de 2 bar până la valoarea de 79% la presiunea de 5 bar.

Specificitatea mai ridicată a membranei obținută din polimerul PANI față de celelalte două tipuri de membrane este demonstrată și de gradele de reducere determinate pentru Influent și Efluent, redată în formă grafică mai jos, în Fig. nr. 4.10 și Fig. nr. 4.11.

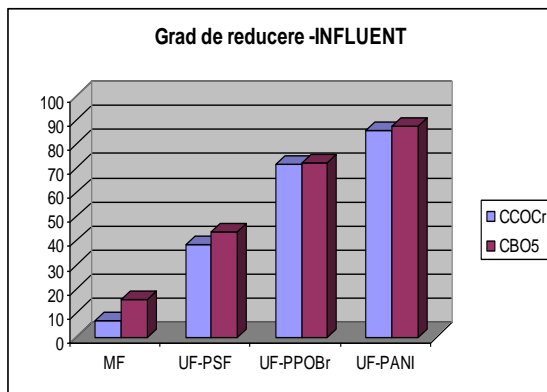


Figura 4.10 Variația gradului de reducere a CCOCr și CBO₅ pentru probele de INFLUENT

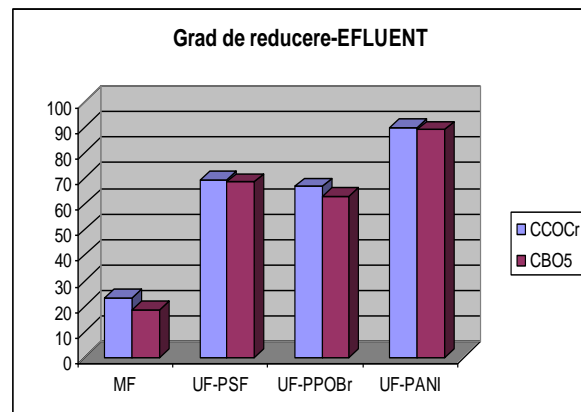


Figura 4.11 Variația gradului de reducere a CCOCr și CBO₅ pentru probele de EFLUENT

Aspectul definitoriu referitor la specificitatea mai ridicată a membranei PANI față de celelalte două reiese din gradul de reducere a conținutului de coloranți calculat conform precizărilor de mai sus și reprezentat grafic mai jos.

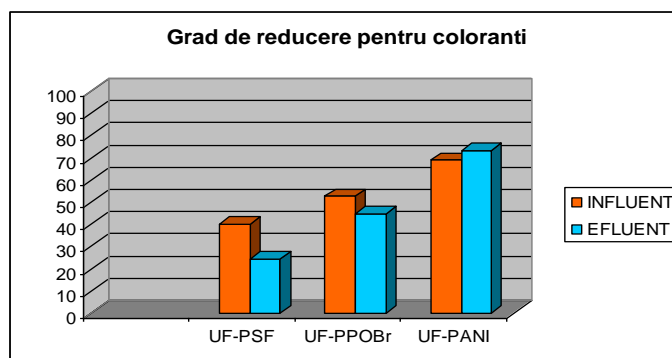


Figura 4.12 Gradul de reducere pentru coloranții din influent și efluent

Datele experimentale referitoare la fluxul de permeat atât pentru soluțiile de colorant luat ca referință, precum și cele pentru probele de apă uzată, demonstrează o comportare similară cu cea caracteristică curgerii capilare.

În ceea ce privește performanțele membranelor de ultrafiltrare utilizate în procesul de tratare a apelor uzate, se constată că procesul membranar nu este fezabil pentru tratarea Influentului, în schimb este recomandat ca fază terțiară a procesului clasic de epurare. În acest mod se asigură separarea avansată atât a impurificatorilor de natură organică cât și a altor impurificatori din apa uzată, existând posibilitatea reutilizării apei de proces într-un nou ciclu de preparare a flotei de vopsire.

4.2 EXPERIMENTE DE SEPARARE SELECTIVĂ ȘI SPECIFICĂ A UNOR IMPURIFICATORI ORGANICI DE TIPUL PESTICIDELOR

4.2.1 Introducere

POP-urile sub formă de *pesticide, insecticide, fungicide*, hidrocarburi clorurate sunt folosite în agricultura, industrie (transformatori, condensatori, aditivi în vopsele, la hârtiile autocopiante, plastice) sau apar ca produse secundare rezultate printre altele din fabricarea altor produși chimici, incinerarea deșeurilor spitalicești, emisiile autovehiculelor și din arderea cărbunelui, turbei și lemnului.

Efectele POP-urilor asupra sănătății omului sunt deosebit de grave: afectează sistemul imunitar, majoritatea sunt cancerigene, influențează negativ graviditatea, afectează ficatul, rinichii, tiroida și multe altele. De asemenea efectele asupra vieții sălbatice sunt dezastruoase.

Un aspect unic al POP-urilor este că acestea pătrund în lanțul trofic, având posibilitatea de a trece de la mamă la copil prin placentă și laptele matern. Astfel s-au descoperit concentrații de POP-uri mai mari în laptele matern decât în laptele de origine animală.

4.2.2. Realizarea de experimente de separare selectivă și specifică a unor impurificatori organici de tipul pesticidelor din ape uzate cu ajutorul materialelor membranare

Pentru realizarea experimentelor de separare a impurificatorilor organici, de tipul pesticidelor din medii apoase, au fost utilizate soluții sintetice obținute prin dizolvarea în apă distilată a doi compuși organici din această clasă: LINDAN și MONOLINURON.

Soluțiile de lucru care conțin Lindan au fost preparate prin dizolvarea sub agitare a câte 2,5 g pesticid pur într-un litru de apă distilată iar cele care conțin Monolinuron au fost obținute prin dizolvarea la cald a 25g pesticid pur într-un litru de apă distilată. Fiecare din soluțiile preparate în modul precizat mai înainte a fost filtrată prin membrane de Microfiltrare,

de tip MILLIPORE-0,45 μ m, cu ajutorul unei instalații de MF Millipore tip ansamblu de filtrare prezentată anterior la punctul 4.1.2.1.

Soluțiile purificate prin microfiltrare au fost supuse operației de ultrafiltrare, în vederea reducerii conținutului de pesticide în fracțiunea de permeat.

Pentru punerea în evidență a rezultatelor cercetărilor, au fost determinate, prin metode analitice standardizate, concentrațiile compușilor luați în studiu (Lindan și respectiv Monolinuron) în toate tipurile de soluții (soluție inițială microfiltrată, permeat și concentrat).

Concentrațiile de Lindan au fost determinate prin gaz-cromatografie, cu ajutorul unui aparat Agilent Technologies, GC 6890 N, cuplat cu spectrometru de masă MS 5975 B, iar concentrațiile de Monolinuron au fost determinate prin analiză cromatografică cu ajutorul unui aparat HPLC – Agilent – 1100.

În vederea efectuării experimentelor au fost utilizate trei tipuri de membrane de ultrafiltrare:

- a) Membrane de ultrafiltrare Millipore PLCC NMWL 5000 (cod MUF-5000Da);
- b) Membrane de ultrafiltrare Millipore PLGC NMWL 1000(cod MUF-1000Da);
- c) Membrane de ultrafiltrare compozite (cod MUF-Psf-PPOBr-PANI) obținute prin procesul inversiei de fază, tehnica imersie - precipitare dintr-un amestec de polimeri Polisulfonă/Polifenilenoxid-bromurat/Polianilină, dizolvat în N-metilpirolidona și coagulat în apa distilată.

Primele două membrane, obținute din polimeri inerti care nu au afinitate pentru compuși macromoleculari de tipul pesticidelor, ci doar au capacitatea de a le reține la suprafața lor pe baza mărimii moleculelor acestora (proces fizic asimilat filtrării clasice) au fost utilizate în studiu ca stare de referință. Cel de al treilea tip de membrane se încadrează în categoria materialelor permselective inteligente, care datorită grupărilor reactive din componența lanțului macromolecular rețin selectiv compuși de tipul pesticidelor, chiar dacă dimensiunea porilor este mai mare. Membranele de ultrafiltrare compozite utilizate au un cut-off de cca. 1000 Da.

Experimentele au fost realizate cu ajutorul unei instalații de laborator tip KOCH LABCELL-CF1 (CrossFlow membrane separations) ale cărei caracteristici funcționale sunt:

- diametrul membranei = 76 mm;
- aria membranară efectivă = 28cm²;
- volum rezervor alimentare = 500ml;
- viteză lichid (la curgerea tangențială) = 2m/s;
- presiune maximă de lucru = 35 bar;
- presiune optimă = 8 bar;
- temperatură maximă de lucru = 70⁰C;
- debit pompă = 1,8 l/min;
- material = inox.



Figura 4.13 Instalație de laborator tip KOCH LABCELL-CF1

Caracteristicile hidrodinamice ale membranelor utilizate sunt puse în evidență prin variația fluxurilor de apă distilată cu presiunea pentru fiecare dintre acestea. Valorile obținute în cadrul acestui prim set de teste sunt prezentate în Tabelul nr.4.7.

Tabel 4.7 Variația fluxurilor de apă distilată cu presiunea pentru membranele studiate

Nr. crt.	Tipul membranei	Fluxuri de apă distilată (l/m ² .h)				
		P=1 bar	P=2bar	P=3bar	P=4bar	P=5bar
1	MUF-5000Da	18,23	43,25	66,49	89,31	112,67
2	MUF-1000Da	10,41	35,28	52,14	79,35	102,11
3	MUF-Psf-PPOBr-PANI	11,27	37,14	54,28	82,42	106,78

Se observă că pentru toate tipurile de membrane, creșterea presiunii de lucru duce la creșterea fluxului.

Rezultatele obținute din punct de vedere al variației fluxurilor de permeat cu presiunea pentru membranele studiate, sunt prezentate în tabelele nr.4.8-4.9, iar din punct de vedere al modificării valorilor concentrațiilor de pesticide, în tabelele nr.4.10-4.11. Fluxurile de permeat obținut la ultrafiltrarea soluțiilor sintetice, au fost determinate cu ajutorul instalației amintite (în regim de curgere tangențială), prin măsurarea volumului de permeat colectat într-o perioadă de timp determinată și raportare la suprafața activă a membranei, iar valorile indicatorilor analizați au fost obținute prin metodele prevăzute în standardele în vigoare.

Tabel 4.8 Variația fluxurilor de permeat obținut la ultrafiltrarea soluției de LINDAN, cu presiunea pentru membranele testate

Nr. crt.	Tipul membranei/Nr. probei	Fluxuri de permeat (l/m ² .h)			
		P=2 bar	P=3 bar	P=4 bar	P= 5 bar
1	MUF-5000Da/P2	42,17	65,38	87,92	110,12
2	MUF-1000Da/P4	34,16	50,78	78,11	100,92
3	MUF-Psf-PPOBr-PANI/P6	35,16	52,11	79,85	104,15

Tabel 4.9 Variația fluxurilor de permeat obținut la ultrafiltrarea soluției de MONOLINURON, cu presiunea pentru membranele testate

Nr. crt.	Tipul membranei/Nr. probei	Fluxuri de permeat (l/m ² .h)			
		P=2 bar	P=3 bar	P=4 bar	P= 5 bar
1	MUF-5000Da/PB	38,67	61,72	83,34	106,47
2	MUF-1000Da/PC	28,15	46,32	73,21	93,38
3	MUF-Psf-PPOBr-PANI/PD	29,43	47,89	75,11	94,79

Tabel 4.10 Concentrația Lindanului în probele rezultate la ultrafiltrare

Nr. crt.	Tipul probei	Concentrația de lindan (mg/l)	Grad de reducere (%)
1	P1	1,93	-
2	P2	1,21	37,3
3	P3	0,90	53,4
4	P4	0,05	97,4

Semnificațiile probelor:

P1 – Soluția inițială (rezultata la Microfiltrarea soluției stoc);

P2 – Soluție de permeat rezultat la ultrafiltrare prin membrana MUF-5000Da;

P3 – Soluție de permeat rezultat la ultrafiltrare prin membrana MUF-1000Da;

P4 - Soluție de permeat rezultat la ultrafiltrare prin membrana **MUF- Psf- PPOBr-PANI**.

Tabel 4.11 Concentrația monolinuronului în probele rezultate la ultrafiltrare

Nr. crt.	Tipul probei	Concentrația de monolinuron (mg/l)	Grad de reducere (%)
1	PA	14,01	-
2	PB	12,36	11,8
3	PC	7,78	44,5
4	PD	0,22	98,4

Semnificațiile probelor:

- PA – Soluția inițială (rezultată la Microfiltrarea soluției stoc);
 PB – Soluție de permeat rezultat la ultrafiltrare prin membrana MUF-5000Da;
 PC – Soluție de permeat rezultat la ultrafiltrare prin membrana MUF-1000Da;
PD - Soluție de permeat rezultat la ultrafiltrare prin membrana **MUF- Psf- PPOBr-PANI**.

4.2.3 Analiza rezultatelor obținute. Stabilirea performanțelor metodei de separare: specificitate, mecanisme și echilibre de separare

În cazul prelucrării soluției de Lindan, conform datelor din tabelul nr. 4.10 s-au obținut următoarele valori pentru GR: 37,3% pentru MUF-5000Da, 53,4% pentru MUF-1000Da și respectiv 97,4% pentru MUF-Psf-PPOBr-PANI.

La prelucrarea soluției de Monolinuron, conform datelor din tabelul nr.4.11, s-au obținut următoarele valori pentru GR: 11,8% pentru MUF-5000Da, 44,5% pentru MUF-1000Da și respectiv 98,4% pentru MUF-Psf-PPOBr-PANI.

Se constată ca membrana de ultrafiltrare compozită, de tipul MUF-Psf-PPOBr-PANI are cea mai mare specificitate pentru ambele pesticide studiate, față de celelalte doua membrane. Explicația constă în faptul că în structura membranei există grupări care contribuie la reținerea moleculelor pesticidelor. Un grad de reducere mai bun este înregistrat în cazul Monolinuronului, acesta conținând în structura sa o grupare eterică și una de tip amină, care asigură o reținere avansată de către grupările reactive ale membranei compozite.

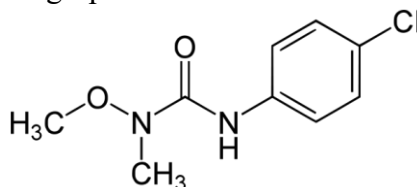


Figura 4.14 Structura chimică a monolinuronului

Datele experimentale referitoare la fluxurile de permeat ale soluțiilor celor doua pesticide studiate demonstrează o comportare similară cu cea caracteristică curgerii capilare.

În graficul de mai jos este redată variația fluxurilor în funcție de presiunea de lucru la ultrafiltrarea soluției de Lindan și respectiv de Monolinuron, prin membrana MUF-Psf-PPOBr-PANI.

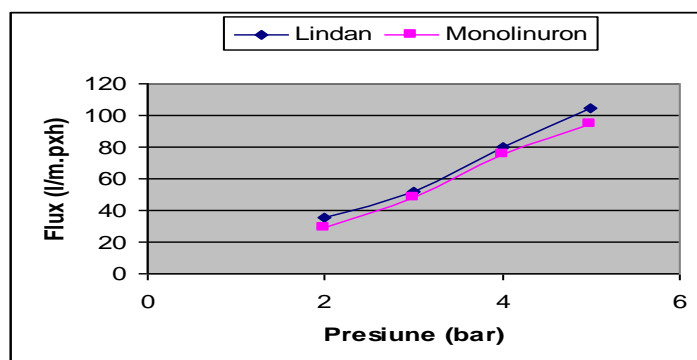


Figura 4.15 Variația fluxului de permeat cu presiunea prin membrană MUF-Psf-PPOBr-PANI.

4.2.4 Concluzii

În ceea ce privește performanțele membranelor de ultrafiltrare utilizate în procesul de tratare a soluțiilor sintetice ale celor doua pesticide, se constată că procesul membranar este recomandat ca fază terțiară a procesului clasic de epurare. În acest mod se asigură separarea avansată a impurificatorilor de natură organică, existând posibilitatea reutilizării apei de proces.

CONCLUZII

Lucrarea de față “TEHNOLOGII MEMBRANARE PENTRU TRATAREA SISTEMELOR APOASE” prezintă rezultate originale experimentale privind

- experimente de osmoză inversă pentru tratarea soluțiilor de săruri simple,
- experimente de osmoză inversă pentru tratarea soluțiilor de săruri mixte,
- sinteza (prin metoda inversiei de fază) și caracterizarea de membrane de microfiltrare și nanofiltrare,
- utilizarea membranelor sintetizate în separarea selectivă a coloranților din industria textilă (Alizarin Safirol A)
- utilizarea membranelor în separarea poluanților organici persistenti de tipul pesticidelor (Lindan și Monolinuron) din ape uzate.

Pe lângă datele de caracterizare a membranelor de osmoză inversă utilizate pentru tratarea soluțiilor de săruri simple și mixte (principalele concluzii fiind prezentate în secțiunea dedicată contribuțiilor originale), sinteza membranelor de microfiltrare / ultrafiltrare și utilizarea acestora în epurarea apelor uzate cu conținut de coloranți din industria textilă și pesticide prezintă următoarele concluzii generale privind utilizarea proceselor membranare în epurarea acestor ape:

- Pentru apele uzate cu conținut de Alizarin Safirol A:
 - Membrana de ultrafiltrare obținută din polimerul PANI are cea mai mare specificitate pentru colorantul studiat, comparative cu celelalte două membrane: PSF și PPOBr;
 - Datele experimentale referitoare la fluxul de permeat atât pentru soluțiile de colorant luat ca referință, precum și cele pentru probele de apă uzată, demonstrează o comportare similară cu cea caracteristică curgerii capilare;
 - În ceea ce privește performanțele membranelor de ultrafiltrare utilizate în procesul de tratare a apelor uzate, se constată că procesul membranar nu este fezabil pentru tratarea Influentului, în schimb este recomandat ca fază terțiară a procesului clasic de epurare. În acest mod se asigură separarea avansată atât a impurificatorilor de natură organică cât și a altor impurificatori din apă uzată, existând posibilitatea reutilizării apei de proces într-un nou ciclu de preparare a flotei de vopsire.
- Pentru apele uzate cu conținut de pesticide:
 - Performanțele membranelor de ultrafiltrare utilizate în procesul de tratare a soluțiilor sintetice ale celor două pesticide este recomandată ca fază terțiară a procesului clasic de epurare, asigurând separarea avansată a impurificatorilor de natură organică și posibilitatea reutilizării apei de proces.

BIBLIOGRAFIE

- [1] *Veronica Ionela Foamete, Stanislav Koter, Alina Constantin (Cristea)*, Reverse Osmosis Of Single Salt Solutions - Evaluation Of The Transport Models “Separation Science - Theory And Practice 2013”
- [2] *Alina Constantin (Cristea), Veronica Ionela Foamete, Piotr Szczepański, Lucian D. Ghindeanu, Stanislav Koter*, Reverse Osmosis Of Ternary Ionic Mixtures, “Separation Science - Theory And Practice 2013”
- [3] *M.J. Ariza, J. Benavente*, *J. Membrane Sci.* **Vol 190**, 2001, pp. 119-132
- [4] *M.Ch. Wilbert, J. Pellegrino, A. Zydney*, Bench-scale testing of surfactant-modified reverse osmosis/nanofiltration membranes, *Desalination* **vol 115**, 1998, pp. 15.
- [5] *M. Pontié, X. Chasseray, D. Lemordant, J.M. Lairé*, The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments, *J. Membr. Sci.* **vol 129**, 1997, pp. 125.
- [6] *J. Benavente, G. Jonsson*, Effect of adsorbed protein on the hydraulic permeability, membrane and streaming potential values measured across a microporous membrane, *Colloids Surf. A* **vol 138**, 1998, pp. 255.
- [7] *M. Ernst, A. Bismarck, J. Springer, M. Jekel*, Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions, *J. Membr. Sci.* **vol. 165**, 2000, pp. 251.
- [8] *G. Tanny*, Hyperfiltration streaming potential as a probe of water structure in membranes, *Nature* **vol 242**, 1973, pp. 474.
- [9] *Ch. Causserand, M. Nyström, P. Aimar*, Study of streaming potential of clean and fouled membranes, *J. Membr. Sci.* **vol 88**, 1994, pp.211.
- [10] *D. Moeckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich, M. Guiver*, Tangential flow streaming potential measurements: Hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes, *J. Membr. Sci.* **vol 145**, 1998, pp. 211-222.
- [11] *S Déon, A. Escoda, P. Fievet, R. Salut*, Prediction of single salt rejection by NF membranes: An experimental methodology to assess physical parameters from membrane and streaming potentials, *Desalination* **vol 315** , 2013, pp. 37-45.
- [12] *Batrinescu G, Constantin M.A., Cuciureanu A., Nechifor G.*, Polysulfone–polyaniline-type membranes obtained in a steady-state system: Structural and hydrodynamic characteristics, *Polimer Engineering and Science*, first published online 5 Aug. 2012, DOI: 10.1002/pen.23707