

II 39. 834

UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI
FACULTATEA DE METALURGIE, ȘTIINȚA MATERIALELOR ȘI MEDIU

**MATERIALE
NANOSTRUCTURATE CU
APLICAȚII ÎN OBȚINEREA
MEMBRANELOR PENTRU
PURIFICAREA APELOR**

**REZUMATUL
TEZEI DE DOCTORAT**

**Conducător științific:
Prof. Dr.Chim. Lidia BENEĂ**

**Doctorand,
Ing. Ștefan BALȚĂ**

Galați 2011

4

II 39.834

ROMANIA
MINISTERUL DE CALITATE CURICULARUL Tineretului si Sportului
UNIVERSITATEA DUNAREA DE JOS DIN GALATI

Strada 11 noiembrie 1956, nr. 1
71200 Galati
Tel. 0224 511000



Strada 11 noiembrie 1956, nr. 1
71200 Galati
Tel. 0224 511000

Către

Prof.univ.dr. chim. Lidia BENEA
Universitatea "Dunarea de Jos" din Galati

Va facem cunoscut ca, prin Decizia Rectoratului Universitatii nr. 1007/1998, s-a aprobat comisia de doctorat in vederea sustinerii publice a tezei elaborata de d-l/d-na ing. BALTA STEFAN, pentru conferirea titlului stiintific de doctor in Domeniul Ingineria materialelor, comisie din care faceti parte in calitate de conducator de doctorat.

Din comisie mai fac parte :

D-UD-na Prof.univ.dr.ing. Nicolae CANANIT - Presedinte
Decan - Facultatea de Metalurgie si Stiinta Materialelor
Universitatea "Dunarea de Jos" din Galati

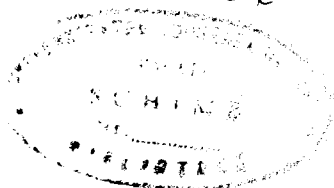
- ♦ D-UD-na Prof.univ.dr.ing. Hart Van der BRUGGEN - Referent oficial
Katholieke Universiteit Leuven/Universitatea catolica Leuven-Belgia
- ♦ D-UD-na Prof.univ.dr.ing. Gheorghe NECHIFOR - Referent oficial
Universitatea POLITEHNICA din Bucuresti
- ♦ D-UD-na Prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN - Referent oficial
Universitatea "POLITEHNICA" din Iasi/Josora

Sustinerea publica va avea loc la o data pe care o vom comunica ulterior, dupa transmiterea la Biroul Doctorat a referatelor de analiza ale conducatorului de doctorat si referentilor oficiali.

RECTOR,
Prof.dr.ing. Viorel MINZU

SECRETAR DOCTORAT,
Ing. Luca AXINTE

266,586



CUPRINS

Capitolul I. Tehnologii membranare	4
1.1. Introducere	4
1.2. Utilizarea nanoparticulelor pentru creșterea proprietăților membranelor	4
Capitolul II. Materiale și metode de investigare	5
2.1. Polimeri utilizați la fabricarea membranelor	5
2.2. Nanoparticulele de TiO_2	5
2.3. Nanoparticulele de ZnO	6
2.4. Filtrarea cu curgere tangențială (cross-flow)	7
2.5. Filtrare cu o curgere normală (dead-end)	8
2.6. Tehnici de caracterizare a membranelor	9
2.6.1. Microscopia de forță atomică (AFM)	9
2.6.2. Măsurarea unghiului de contact	9
2.6.3. Microscopia electronica prin scanare SEM	10
Capitolul III. Prepararea și pregătirea membranelor în vederea nanofiltrării	11
3.1 Prepararea membranelor fără strat suport	11
3.1.1 Stabilirea influenței concentrației de polimer prin experimentări de laborator	11
3.1.2 Stabilirea influenței umidității relative a aerului prin experimentări de laborator	12
3.1.3. Stabilirea influenței solventului prin experimentări de laborator	12
3.2. Prepararea membranelor pe un strat suport	14
3.2.1. Stabilirea influenței concentrației de polimer prin experimentări de laborator	14
3.2.2. Stabilirea influenței nanoparticulelor în soluția de polimer prin experimentări de laborator	14
3.2.3. Determinarea influenței dimensiunii nanoparticulelor asupra permeabilității membranelor	15
3.2.4. Determinarea influenței timpului de depunere a filmului de polimer asupra permeabilității membranelor	16
Capitolul IV Determinarea experimentală a proprietăților de permeabilitate	19
4.1. Determinarea fluxului relativ a membranelor obținute	19
4.1.1. Determinarea fluxului relativ a membranelor fără nanoparticule	19
4.1.2. Determinarea fluxului relativ a membranelor compozite cu TiO_2	20
4.1.3. Determinarea fluxului relativ a membranelor compozite cu ZnO	21
4.2. Determinarea permeabilității membranelor obținute	22
4.2.1. Determinarea permeabilității relative a membranelor fără nanoparticule	22
4.2.2. Determinarea permeabilității relative a membranelor compozite cu TiO_2	23
4.2.3. Determinarea permeabilității relative a membranelor compozite cu ZnO	24
4.3. Rezistența la ancrasare a membranelor obținute	25
4.4. Determinarea capacității de regenerare a apelor uzate din industria textilă	27
4.4.1. Determinarea capacității de reținere a membranelor fără nanoparticule	27
4.4.2. Determinarea capacității de reținere a membranelor compozite cu TiO_2	29
4.4.3. Determinarea capacității de reținere a membranelor compozite cu ZnO	30
Capitolul V Caracterizarea membranelor obținute	32



5.1. Determinarea experimentală a hidrofilicității membranelor	32
5.1.1. Determinarea unghiului de contact a membranelor fără nanoparticule	32
5.1.2. Determinarea unghiului de contact a membranelor compozite cu TiO ₂	32
5.1.3. Determinarea unghiului de contact al membranelor compozite cu ZnO	34
5.2. Determinarea porozității membranelor	35
5.3. Determinarea morfologiei membranelor cu ajutorul SEM	36
5.3.1. Analiza SEM a membranelor fără nanoparticule	36
5.3.2. Analiza SEM a membranelor compozite cu TiO ₂	37
5.3.3. Analiza SEM a membranelor compozite cu ZnO	39
5.4. Analiza suprafeței membranelor prin analiza AFM	42
5.4.1. Analiza AFM a membranelor fără nanoparticule	42
5.4.2. Analiza AFM a membranelor compozite cu TiO ₂	46
5.4.3. Analiza AFM a membranelor compozite cu ZnO	47
Capitolul VI Compararea caracteristicilor și performanțelor diferitelor tipuri de membrane obținute	50
6.1. Fluxul și permeabilitatea membranelor	50
6.2. Hidrofilicitatea membranelor	54
6.3. Capacitatea de reținere	55
6.4. Analiza morfologică	59
6.4.1. Analiza SEM	59
6.4.2. Analiza AFM	63
6.5. Rezistența la ancrasare	65
Capitolul VII. Concluzii generale	68
Capitolul VIII. Contribuții personale	70
Bibliografie selectivă	71



„Orice mecanism descoperit în știință este o fereastră către natură și fiecare din aceste ferestre contribuie la dezvoltarea viziunii noastre asupra tuturor lucrurilor care ne înconjoară”

Cecil Frank Powell



CAPITOLUL I TEHNOLOGII MEMBRANARE

I.1. Introducere

Membranele joacă un rol important în viața noastră de zi cu zi, așa cum spune Bowen (Yamazaki, 1998)[1]: "Dacă ești plictisit de membrane ești plictisit de viață". Membranele biologice sunt des utilizate în aplicații industriale însă în ultima perioadă membranele sintetice sunt din ce în ce mai importante. Inima oricărui proces membranar este chiar membrana, care poate fi considerată o barieră permeo-selectivă sau o interfață între două faze omogene (Figura I.1). Separarea are loc deoarece membrana transportă un component mai repede decât altul datorită diferențelor proprietăților fizice și/sau chimice dintre membrană și componenții lichizi.

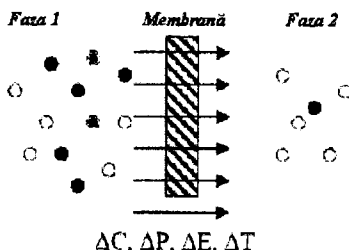


Figura I.1. Reprezentarea schematică a separării prin membrane a două faze

Transportul prin membrană are loc doar atunci când este aplicată o forță motrice soluției pentru filtrare. Forțe motrice posibile sunt diferența de presiune (ΔP), diferența de concentrație (ΔC), diferența de temperatură (ΔT) sau o diferență în potențial electric (ΔE).

1.2. Utilizarea nanoparticulelor pentru creșterea proprietăților membranelor

Pentru a îmbunătăți structura membranelor existente, au fost făcute cercetări în ce privește utilizarea nanoparticulelor ca aditivi în membrane. Scopul general este acela de a obține membrane cu o performanță mai bună, în termeni de permeabilitate, reținere, sau timp de viață. Cele mai utilizate nanoparticule sunt cele de TiO_2 , însă sunt și altele pentru care se manifestă interes cum ar fi silica (SiO_2), nanotuburi de carbon, alumina (Al_2O_3), argint (Ag), zirconiu (ZrO_2), aur (Au), fier zerovalent (Fe^0), Paladiu (Pd) [47]. Funcțiile acestor materiale în structura membranelor sunt foarte diferite. Unele au efect bacteriostatic, altele au efect catalitic sau fotocatalitic, hidrofilicitatea materialului jucând un rol la fel de important.

Scopul principal al cercetărilor actuale este de a descrie funcționalitățile nanoparticulelor, în special a celor de TiO_2 , în structura membranelor, cum pot fi ele utilizate, care sunt efectele negative și de ce nu sunt ele utilizate încă în membranele comerciale.



CAPITOLUL II

MATERIALE ȘI METODE DE INVESTIGARE

2.1. Polimeri utilizați la fabricarea membranelor

Membranele pot fi făcute dintr-o gamă largă de materiale. Așa cum a fost menționat la capitolul I, o primă clasificare a membranelor poate fi făcută în membrane biologice și sintetice. Membranele biologice sunt esențiale pentru viața pe pământ. Orice celulă este înconjurată de o membrană, dar aceste membrane diferă fundamental în structura, funcționalități, etc. de membranele sintetice organice și anorganice.

Membranele sintetice pot fi clasificate în membrane organice (polimerice) și membrane anorganice. Cea mai importantă clasă de membrane fiind cea organică, polimeri și macromoleculă. Alegerea unei anumite polimer pentru fabricarea unei membrane este bazată pe anumite proprietăți specifice pe care dorim să le aibă membrana. Cele mai importante proprietăți ale polimerului care influențează calitatea și proprietățile membranei sunt proprietățile: chimice, termice și mecanice. Aceste proprietăți determină de asemenea permeabilitatea membranei care este mai mult sau mai puțin o proprietate intrinsecă.

2.2. Nanoparticulele de TiO_2

Multe tipuri de nanoparticule sunt utilizate la prepararea membranelor, cum ar fi siliciu (SiO_2), nanotuburi de carbon, alumina (Al_2O_3), argint (Ag), zirconiu (ZrO_2), aur (Au), paladiu (Pd) însă cel mai des utilizate nanoparticule sunt cele de dioxid de titan (TiO_2) [74]. Proprietățile acestor material în structura membranelor sunt diferite. Unele au efecte bacteriostatice, altele au efecte catalitice sau fotocatalitice, de asemenea un rol important îl are și hidrofilitatea materialului [75-77]. Nanoparticulele de TiO_2 au fost studiate pentru combinarea cu fotocataliza în reactoarele membranare, dar și pentru proprietăților lor intrinseci care conduce la creșterea hidrofilității membranelor.

Prima provocare a dezvoltării membranelor compozite cu diferite nanoparticule este procesul de fabricare. Cea mai simplă metodă este aceea prin care nanoparticulele sunt adăugate în soluția de polimer înainte de a fi aplicat filmul pe un substrat. Concentrația de nanoparticule de TiO_2 variază în funcție de cercetător de la 0,7 Wu et al. (2008) până la 15 wt.% (Luo et al., 2005). Li et al. (2009a), dimensiuni variate ale nanoparticulelor de la 21 până la 80nm. Procedura de autoasamblare este arătată schematic în figura II.1 pentru gruparea $-\text{COOH}$ și figura II.2 pentru membranele cu PES.

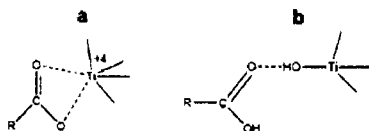


Figura II.1. Autoasamblarea nanoparticulelor de TiO_2 pe suprafața membrane: a) carboxil- Ti^{4+} , b) legătura de H între gruparea carbonil și gruparea hidroxil a suprafeței nanoparticulei de TiO_2 .

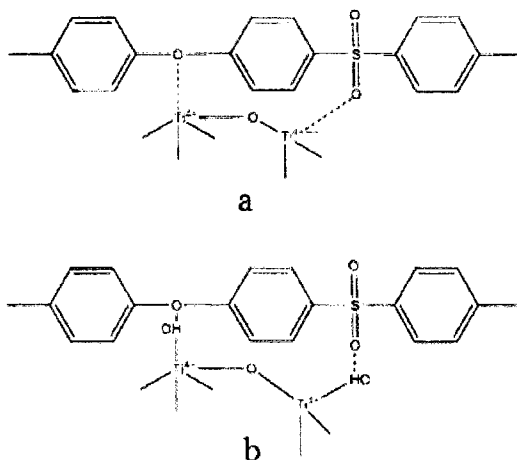


Figura II.2. Autoasamblarea nanoparticulelor de TiO_2 în membranele PES prin coordonarea legăturii sulfon și eter (a) sau prin legătura de hidrogen (b)

2.3. Nanoparticulele de ZnO

Oxidul de zinc (ZnO) este cel mai important compus comercial al Zn, cu aplicații îndeosebi ca pigment (alb de zinc), adaos ionic în sticle, emailuri și glazuri ceramice. Adaosul de ZnO în cauciuc crește calitatea produselor vulcanizate. ZnO este utilizat de asemenea drept catalizator și este adăugat în pulberi și unguente cu rol stringent și antiseptic. În textile ZnO este utilizat la colorarea cu pigmenți a țesăturilor. Produsul sub formă de pulbere ultrafină prezintă o suprafață specifică ridicată, dispersabilitate bună și este sigur în timpul încălzirii. În același timp poate ucide bacterii și preveni într-un spectru larg propagarea lor. Aplicat în plastice și textile, produsul poate rezolva problema schimbării culorii antisepticelor pe baza de Ag. Poate fi aplicat în membrane și fibre subțiri datorită particulelor uniforme fine. În industria ceramică, poate fi utilizat în produse cu autocurățire, crescând compactitatea produselor și uniformitatea și reduce temperatura de sinterizare. De asemenea produsul poate fi utilizat în acoperiri ecologice, crescând proprietățile de anti-îmbătrânire, antibacteriene și reducând adsorbția gazelor dăunătoare pe pereții interiori ai tuburilor și crește proprietățile de autocurățire pe pereții exteriori. Avantajele așteptate din utilizarea pulberilor nanocristaline sunt legate de:

- suprafața specifică mare
- acțiune antimicrobiană ridicată ca urmare a suprafeței de contact ridicată cu agenții microbieni;
- înglobarea mai ușoară în compoziția activă.



2.4. Filtrarea cu curgere tangențială (cross-flow)

Filtrarea cu flux tangențial (FFT) (Figura II.5. și II.6.), numită de asemenea și filtrare cross-flow (CFF), este o metodă rapidă și eficientă de filtrare și separare de soluții care conțin biomolecule, sau particule cum ar fi virusuri, bacterii, sau material celular. Este un proces prin care fluxul produsului (fluxul soluției de alimentare) este direcționat tangențial de-a lungul suprafeței membranei, iar cea mai mare parte a soluției este redirectionată înapoi în rezervorul de alimentare.

Debitul rapid al soluției de alimentare de-a lungul membranei acționează ca o „curățare” a suprafeței acesteia, reducând astfel concentrația de polarizare (concentrația soluției de alimentare de pe suprafața membranei). De asemenea, previne formarea „murdărilor” care pot perfora porii de pe suprafața membranei.

Fluxul tangențial rapid creează o scădere de presiune unde anumite forțe ale soluției de alimentare și moleculele dizolvate care sunt mai mici decât porii membranei, sunt împinși prin filtrul membranei. Soluția care trece prin membrană este denumită ca filtrat sau permeat. Moleculele sau particulele mai mari decât porii membranei sunt reținute în soluția de alimentare și efectiv concentrată.

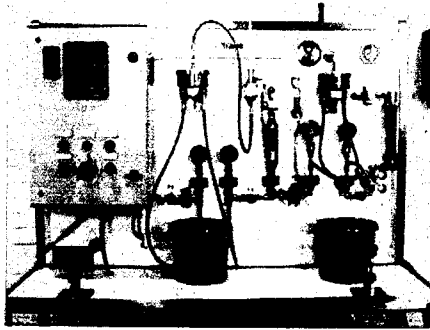


Figura II.5. Instalația de nanofiltrare tangențială

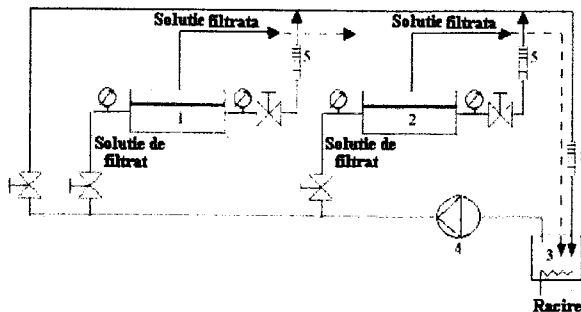


Figura II.6. Reprezentare schematică a unității de filtrare tangențială:



1- modulul 1; 2- modulul 2; 3- rezervor de alimentare; 4- pompă; 5- debitmetru.

Nanofiltrarea cross-flow a fost folosită din ce în ce mai mult în multe industrii pentru purificarea sau separarea particulelor submicronice pentru lichide. Cum performanța nanofiltrării este afectată de câțiva factori majori, cum ar fi mișcarea Browniană a particulelor, interacțiunea electrostatică între particule și hidrodinamica. Când diametrul particulelor variază de la 0.1 la 1.0 micrometri, rezistența stratului de colmatare joacă un rol important în eficiența filtrării tangențiale.

2.5. Filtrare cu o curgere normală (dead-end)

Pentru determinarea fluxului apei pure, permeabilității și reținerea diferitelor substanțe a fost utilizată o instalație dead-end. Toate experimentele au fost efectuate la temperatura camerei la o presiune de stabilitate cu o instalație Sterlitech HP4750 Stirred Cell, pentru a menține soluția omogenă celula de filtrare a fost fixată pe un agitator magnetic. Presiunea a fost realizată cu o butelie de azot cu un regulator de presiune conectat la celula de filtrare. O varietate largă de membrane au fost testate, câte cinci probe din 6 membrane diferite. Rezultatele finale au fost media a 30 de determinări. Volumul soluției de filtrare a fost de 250 ml iar permeatul a fost colectat într-un cilindru gradat. Fluxul apei pure a fost determinat la o presiune de 10 bar, iar timpul a fost măsurat la fiecare 5 ml.

Pentru determinarea permeabilității apei pure (PWP) a fost măsurat fluxul de apă (J_w) la patru presiuni diferite (ΔP) de la 5 la 20 de bar (figura II.10).

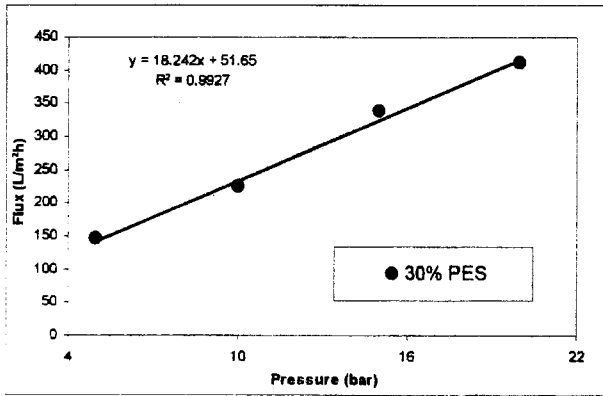


Figura II.10. Determinarea permeabilității

Permeabilitatea apei pure a fost calculată conform relației:

$$PWP = \frac{J_w}{\Delta P} \quad (II.3)$$



2. 6. Tehnici de caracterizare a membranelor

2.6.1. Microscopia de forță atomică (AFM)

Cel mai folosite aparate pentru investigarea, cu o rezoluție foarte bună, a suprafețelor sunt SEM (Scanning Electron Microscopy) și AFM (Atomic Force Microscopy). SEM-ul a fost construit în 1938 de von Ardenne. Cambridge Scientific Instruments a produs primul instrument comercial în 1965. Acest sistem a fost supus unor continue îmbunătățiri rezoluția crescând de la 50 nm, în 1942 la aproximativ 0,7 nm, astăzi. De asemenea, cu ajutorul SEM-ul „contemporan” putem obține informații despre compoziția probei studiate prin detecția razelor X, electronilor retroîmprăștiați, catodoiluminiscenta și electroni Auger.

Analize AFM au fost făcute pentru a determina influența concentrației de polimer asupra morfologiei suprafeței membranelor cât și pentru analiza influenței concentrației de nanoparticule.

Interpretarea imaginilor AFM ne pot ajuta la înțelegerea mai complexa a proprietăților membranei dar mai ales ne ajută la analiza rezistenței la ancrasare a membranelor.

2.6.2. Măsurarea unghiului de contact

Atunci când o picătură de lichid este pusă pe suprafața unei membrane, picătura capătă o anumită formă rezultând un anumit unghi de contact cu membrana (figura II.13a). Valoarea unghiului de contact poate avea teoretic valori între 0° și 180° . Cu cât este mai mare afinitatea dintre picătura de apă și suprafața membranei cu atât este mai mare unghiul de contact. Unghiul de contact măsurat cu apă este utilizat pentru a studia gradul de hidrofobicitate/hidrofilicitate, suprafețele hidrofilice au o valoare mică a unghiului de contact în timp ce suprafețele hidrofobice au o valoare mare a unghiului de contact.

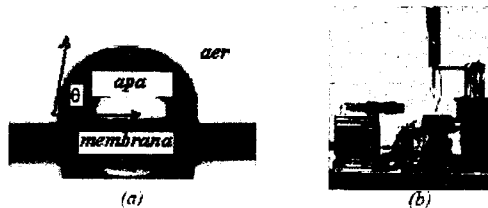


Figura II.13. Măsurarea unghiului de contact: (a) principiul și (b) instalație

Măsurarea unghiului de contact a fost efectuată cu un Sistem de analiza Drop Shape DSA Mk2 (Kruss, Figura II.13b) ce constă în trei faze și anume suprafața membranei, aer și picătura de apă de 2 μ L.

Determinarea unghiului de contact este o metodă bine cunoscută pentru studierea hidrofobității suprafeței membranelor. O membrană hidrofilică conduce la o valoare scăzută a unghiului de contact [78].

2.6.3. Microscopia electronică prin scanare SEM

În SEM, o imagine bidimensională a suprafeței membranei sau a secțiunii acesteia este obținută prin scanarea unei probe cu un fascicul de electroni. Pentru caracterizarea suprafeței și secțiunii membranelor a fost utilizat un microscop electronic cu baleaj (SEM). Pentru analiza în secțiune, probele au fost preparate prin ruperea membranelor în azot lichid și acoperirea acestora cu aur. Imaginile au fost obținute cu două instrument Philips XL30 FEG și Philips FEI, QUANTA 200.

Morfologia suprafeței și secțiunii membranelor a fost observată cu un Microscop Electronic cu Baleaj (SEM). Figura II.15 prezintă imagini SEM a secțiunii membranelor pentru 32 wt % PES în NMP și DMF.

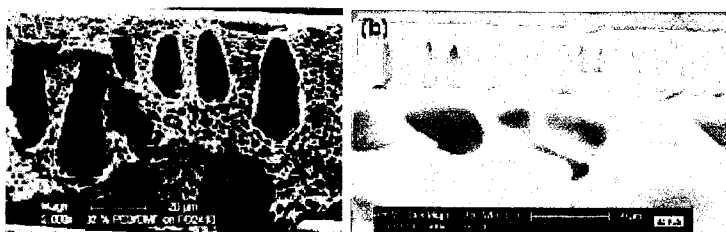


Figura II.15. Imagini SEM în secțiune: a) 32%PES/DMF și b) 32% PES/NMP

Din imaginile SEM se observă că solvenții au un efect clar asupra structurii membranelor, care poate fi descris în termeni de dimensiune a porilor și porozitatea membranelor. A fost observat că pentru solvenții DMF dimensiunea porilor și în special porozitatea scade. Figura II.16 arată o comparație între membranele fără nanoparticule și cele cu adăos de TiO_2 (PES/ TiO_2) și arată că la cele din urmă porozitatea este mai mare. Membranele cu TiO_2 au o structură mai deschisă, având goluri mai mari în interior și permeabilitatea lor este clar îmbunătățită.

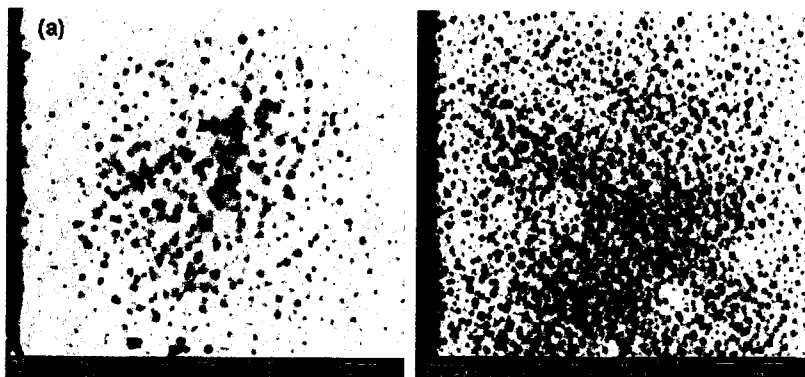


Figura II.16. Imagini SEM a suprafeței membranelor: a) 30% PES și b) 30% PES/ TiO_2

CAPITOLUL III PREPARAREA ȘI PREGĂTIREA MEMBRANELOR ÎN VEDEREA NANOFILTRĂRII

3.1 Prepararea membranelor fără strat suport

Membranele au fost preparate pe o placă de sticlă fără suport pentru a studia influența factorilor diferiți de pregătire pentru a obține condițiile optime pentru o membrană nanoporoasă de polieter sulfonic. Factorii de pregătire includ o baie nonsolvent de apă distilată la 293 K, o umiditate relativă a aerului de 40% și fără adăugare de componente, nici în baia nonsolventă, nici în soluția polimer. Ca solvent, au fost folosite N, N - dimetilformamida (DMF) sau N - metilpirolidona. Mai întâi a fost studiată influența concentrației de polimer și a umidității relative a aerului. Pentru membranele comerciale, permeabilitatea apei pure variază între 1,5 și 15 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ reținerea de roșu de Congo (o componentă încărcată negativ) este aproximativ 98% pentru toate membranele comerciale de nanofiltrare, în timp ce pentru rafinoză (componentă neîncărcată) reținerea diferă de la o membrană la alta.

3.1.1 Stabilirea influenței concentrației de polimer prin experimentări de laborator

Influența concentrației de polimer asupra permeabilității pentru membranele PES/DMF și PES/NMP sunt arătate în Figura III.2. Permeabilitatea apei pure scade, atunci când crește concentrația de polimer. Acest fapt este explicat prin creșterea observată a vâscozității soluției polimer.

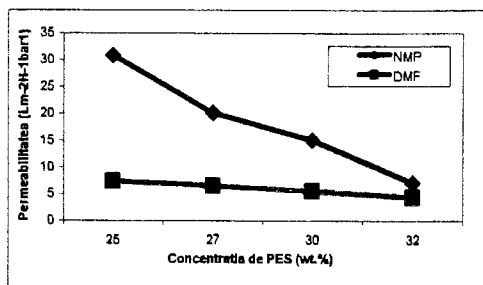


Figura III.2. Influența concentrației de polimer în permeabilitatea apei pure ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) - măsurători dead-end



Concentrație de polimeri are o influență mare asupra performanței și structurii membranei. Pentru a studia influența altor factori de pregătire, trebuie selectată o concentrație optimă de polimeri și anume 17% PES în cazul DMF și 26% PES în cazul NMP.

3.1.2 Stabilirea influenței umidității relative a aerului prin experimentări de laborator

Pentru a studia influența umidității relative a aerului asupra permeabilității apei, au fost sintetizate 15 membrane la o umiditate relativă de 30, 50, 70 și respective 90%. Rezultatele sunt date în Figura 18 pentru o membrană PES/DMF de 17%; rezultatele pentru PES/NMP au fost similare. Figura III.4 arată că o umiditate relativă mai mare oferă o creștere în variație (o deviație standard mai mare) a permeabilității măsurate a apei. În literatura Chaturvedi et al. (2001) s-a raportat că expunerea la o umiditate mai ridicată oferă membrane mult mai poroase cu un grad mai sporit de penetrare a apei pentru sistemul PES/DMF și PES/NMP [112], dar ei au testat doar două umidități diferite (55% și 90%) și nu sunt oferite deviațiile standard ale fluxurilor experimentale de apă.

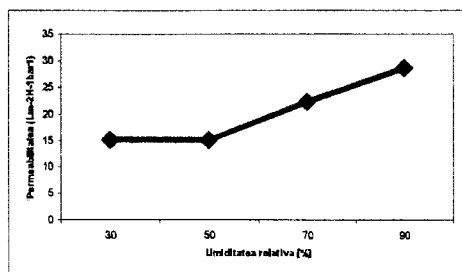


Figura III.4. Influența umidității relative a aerului în permeabilitatea apei pure ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) a membranei PES.

Fiecare punct reprezintă permeabilitatea apei pe membrană la o umiditate relativ specifică a aerului.

Pentru a spori reproductibilitatea, membranele ar trebui pregătite într-un ambient cu o umiditate relativ scăzută. Din cauza prezenței băii de nonsolvent cu apa distilată, există restricții legate de umiditatea relativă minimă. O umiditate relativă de 40% poate fi menținută în toate experiențele.

3.1.3. Stabilirea influenței solventului prin experimentări de laborator

Solventul (DMF sau NMP), de asemenea influențează puternic performanța membranei. Acest efect a fost evident în special pentru infiltrarea apei. Explicația pentru această diferență mare în infiltrarea apei a fost găsită în structura membranei. Figura III.5 prezintă imagini SEM ale secțiunii transversale și a straturilor superioare a unei membrane de PES/DMF de 32% și PES/NMP de 30%.

Din Figura III.5 se observă că membrana PES/NMP este mai groasă decât membrana PES/DMF (85 μm și respectiv 60 μm) și că membrana PES/NMP are macroporii mai lungi și mai înguști decât membrana PES/DMF. De asemenea grosimea straturilor superioare este diferită pentru ambele membrane (figura III.5 (dreapta)) pentru că membrana PES/DMF are un strat superior în jur de 0,5 μm , pe când membrana PES/NMP are un strat de aproximativ

3 μ m. Când sunt studiate imagini SEM ale membranei pregătite cu o concentrație scăzută de polimer, sunt trase aceleași concluzii.

Din acest studiu SEM devine clar că membranele PES/DMF sunt caracterizate de un strat superior mai gros decât membrana PES/NMP. Deoarece fluxul de apă este invers proporțional cu grosimea membranei (Hagen-Poiseuille) și pentru că straturile de bază ale membranelor PES/DMF și PES/NMP sunt foarte poroase cu mulți macropori, rezistența principală pentru fluxul de apă este localizată în stratul superior. Astfel, cu cât este mai gros stratul superior cu atât este mai rezistent și mai scăzut fluxul de apă care a fost observat la membranele PES/DMF.

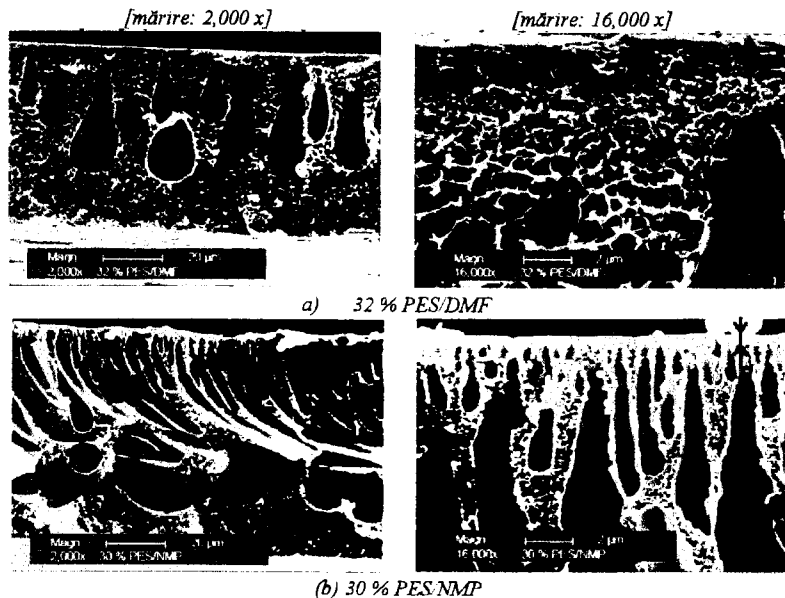


Figura III.5. Imagini SEM (a) 32 % PES/DMF și (b) 30 % PES/NMP a straturilor

Prezența unui strat superior mai gros la membranele PES/DMF a fost explicată de termodinamică și de cinetică [115,116]. Devine clar, prin efectuarea măsurătorilor vâscozității că soluția DMF este mai puțin vâscoasă decât soluția NMP (4.81 Pa s pentru PES/DMF de 32% versus 6.11 Pa s pentru PES/NMP de 30%). Această vâscozitate scăzută a soluției PES/DMF mărește răspândirea DMF versus NMP prin soluția polimer și de asemenea prin suprafața de separație dintre membrana în curs de dezvoltare și baia de non-solvent DMF are, de asemenea o entalpie mai mare a soluției în apă decât NMP, după cum a fost văzut din parametrul de solubilitate al DMF (50.7 ($J \cdot m \cdot L^{-1}$)^{0.5} versus 47.3 ($J \cdot m \cdot L^{-1}$)^{0.5} pentru NMP).

Acești factori implică faptul că DMF are o înclinație mai mare în faza apei decât NMP, și că trecerea de DMF în apă este mai rapidă decât trecerea NMP, în timp ce absorbția apei în ambele soluții de polimeri este similară.

Aceasta va rezulta într-o concentrație mai rapidă a polimerului în pelicula membranei



PES/DMF, oferind un strat superior dens și gros.

3.2. Prepararea membranelor pe un strat suport

3.2.1. Stabilirea influenței concentrației de polimer prin experimentări de laborator

Membranele au fost preparate a 4 concentrații diferite de polimer. Pentru a preveni pătrunderea soluției de polimeri în porii stratului suport, acesta a fost umezit cu solventul NMP înainte de mlare. Ca nonsolvent, a fost folosită baia de apă distilată la 293K. Nu au fost adăugate componente la baia de nonsolvent și nici la soluția de polimeri. În timpul mulajului soluției de polimeri, umiditatea relativă a aerului a fost de 40%. După sinteză, membranele au fost caracterizate și testate pentru performanță în reglarea curgerii transversale a curentului încrucișat.

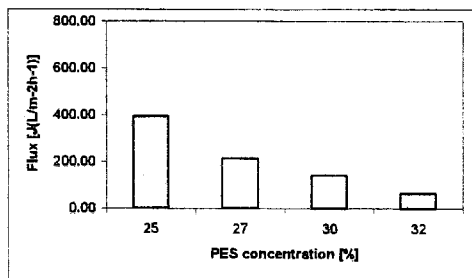


Figura III.6. Influența concentrației de polimer dizolvat în NMP asupra fluxului membranei

În Figura III.6 se poate vedea efectul concentrației de polimer asupra fluxului membranelor. Cu cât crește concentrația de polimer cu atât scade fluxul prin membrană. În concluzie concentrația de polimer are un efect negativ asupra fluxului însă are un efect pozitiv asupra stabilității acestuia în timp.

3.2.2. Stabilirea influenței nanoparticulelor în soluția de polimer prin experimentări de laborator

Adăugarea nanoparticulelor în structura membranelor se poate face în general prin două metode: depuse pe suprafața membranelor [118,119] sau înăuntru soluției de polimer [120,121]. Membranele au fost preparate la patru concentrații diferite de polimer (PES) prin metoda inversării de faze. Influența TiO_2 și a ZnO a fost investigată.

În Figura III.7 se poate observa influența concentrației de nanoparticule asupra permeabilității. Prin adăugarea unei cantități mici de nanoparticule, de 0,035%, putem observa o îmbunătățire semnificativă a permeabilității. Același efect îl are și asupra fluxului membranelor, în plus având și o influență pozitivă asupra stabilității fluxului în timp. În Figura III.8 se pot vedea valorile fluxului la diferite concentrații de nanoparticule de ZnO .



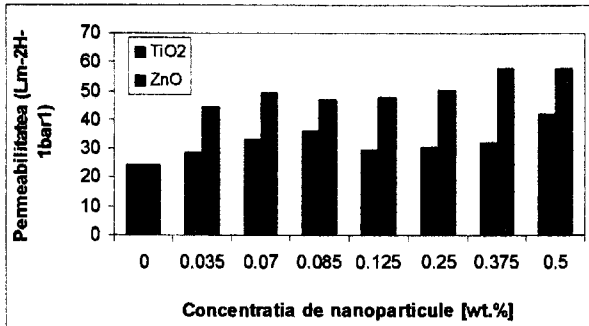


Figura III.7. Influența concentrației de nanoparticule asupra permeabilității

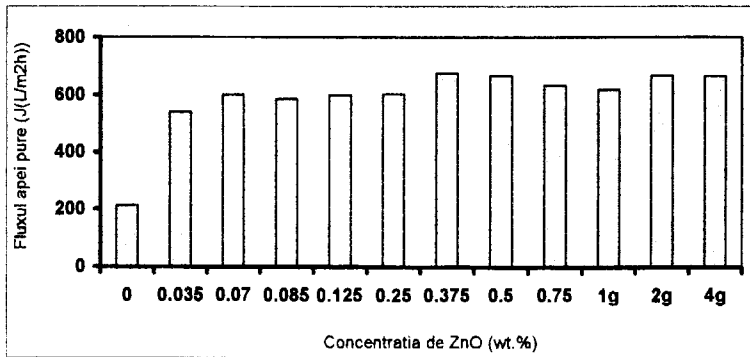


Figura III.8. Influența concentrației de nanoparticule de ZnO asupra fluxului

3.2.3. Determinarea influenței dimensiunii nanoparticulelor asupra permeabilității membranelor

A fost observat că atât concentrația de polimer cât și concentrația de nanoparticule au o influență puternică asupra proprietăților membranei. Dacă concentrația de polimer are un efect negativ asupra permeabilității, adăosul de nanoparticule conduce la creșterea permeabilității.

Un alt aspect important care a fost puțin cercetat este influența dimensiunii nanoparticulelor asupra proprietăților membranei. Pentru a studia acest lucru au fost alese 2 dimensiuni diferite de nanoparticule de ZnO și anume de 80 nm folosite în toate analizele și determinările din această lucrare și de 50 nm utilizate doar pentru comparație.

A fost observat că dacă scădem dimensiunea nanoparticulelor, fluxul (figura III.9) și permeabilitatea (figura III.10) membranelor crește.

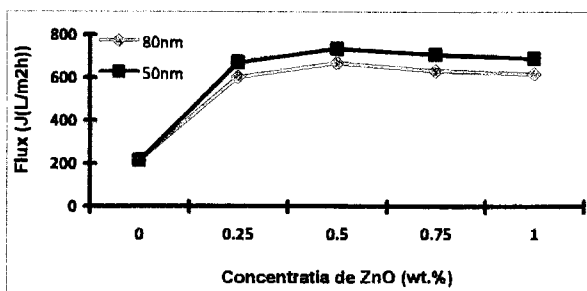


Figura III.9. Influența dimensiunii nanoparticulelor asupra fluxului

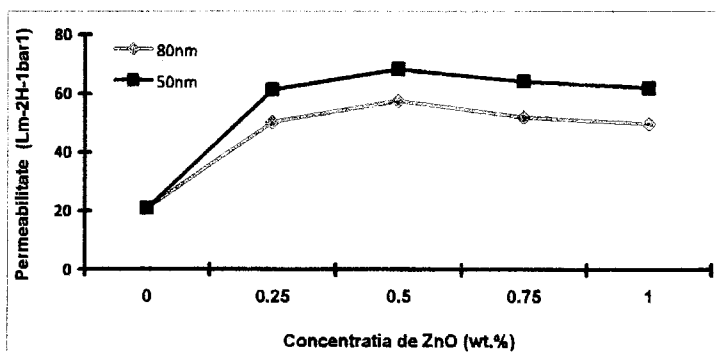


Figura III.10. Influența dimensiunii nanoparticulelor asupra permeabilității

Comparând rezultatele obținute pentru diferite dimensiuni ale nanoparticulelor putem observa aceeași tendință de creștere a permeabilității și fluxului în funcție de concentrația de nanoparticule dar cu o îmbunătățire mai accentuată în cazul membranelor cu nanoparticule cu dimensiuni mai mici. De exemplu permeabilitatea membranelor cu o concentrație de 0,250 wt.% nanoparticule crește de la 50,25 pentru membranele cu nanoparticule de 80 nm până la 61,35 pentru membranele cu nanoparticule de 50 nm.

3.2.4. Determinarea influenței timpului de depunere a filmului de polimer asupra permeabilității membranelor

Unii factori care pot influența proprietățile membranelor au fost studiați de diferiți autori. Cei mai importanți factori determinați sunt concentrația de polimer, umiditatea aerului și a soluției, diferiți alcooli în soluția de polimer sau în baia de nonsolvent [107,108], temperatura și presiunea de nonsolvent [110,111], etc.

Alți factori sunt importanți nu doar pentru a crește proprietățile membranelor dar și



pentru a crește reproductibilitatea acestora și nu în ultimul rând pentru a obține membrane cu aceleași proprietăți pe toată suprafața lor. Spre exemplu pentru permeabilitate, atât rezultatele obținute pentru membranele comerciale cât și cele făcute experimental reprezintă valori medii obținute în diferite puncte ale membranei (figura III.11.).

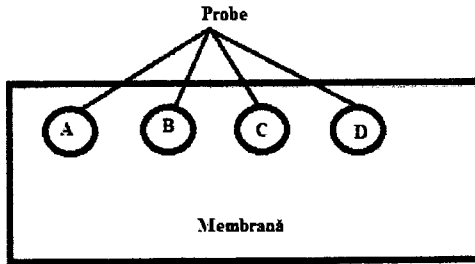


Figura III.11. Stabilirea valorii permeabilității unei membrane

Comparând rezultatele obținute în diferite puncte putem observa că valoarea permeabilității diferă. Diferența nu este semnificativă însă păstrează o tendință crescătoare a valorii permeabilității în direcția de depunere a filmului de polimer (figura III.12.).

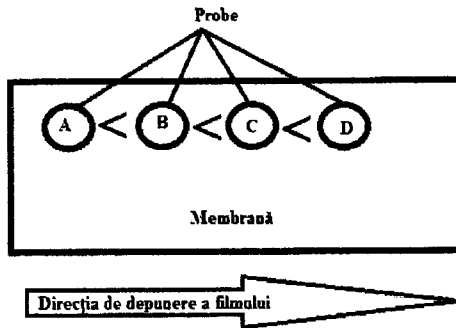
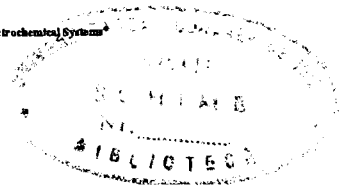


Figura III.12. Determinarea permeabilității în funcție de direcția de depunere a filmului de polimer.

Acest lucru se poate datora influenței pe care o are timpul de depunere a filmului de polimer, mai precis timpul de la depunere până la imersarea membranei în baia de nonsolvent. Timpul necesar pentru depunerea filmului dintr-un capăt în altul este de 15 secunde, astfel timpul cât stă filmul depus în punctul A până la imersarea membranei în baia de nonsolvent este de 15 secunde, scăzând gradual până în punctul D unde este de numai 3 secunde.

Pentru a stabili influența pe care o are timpul de depunere a filmului au fost preparate membrane cu trei timpuri diferite de depunere. Toate tipurile au fost preparate după aceeași procedură cu o concentrație de polimer de 27 wt.% și 0,125 wt.% ZnO, însă lăsate cu filmul



depus perioade de timp diferit de 0, 30 și 60 de secunde. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul III.1.

Tabelul III.1.

Valorile permeabilității pentru diferite membrane obținute la timp diferiți de depunere a filmului de polimer

Tipul membranei	Proba A	Proba B	Proba C	Proba D
0	45,96	46,24	48,82	49,65
30	28,6	31,1	32,8	33,6
60	15,6	15,5	15,6	15,7

Membranele au fost notate cu 0, 30 și 60 în funcție de timpul de depunere, iar cu A, B, C și D, probele testate din fiecare membrană.

Comparând rezultatele pentru fiecare tip de probă la diferiți timpuri putem observa influența puternică pe care o are timpul de depunere asupra permeabilității membranelor. Cu cât crește timpul de la depunerea filmului subțire de polimer până la imersarea membranei în baia de nonsolvent cu atât scade permeabilitatea.

O altă comparație mult mai importantă este aceea a permeabilității aceleiași membrane în diferite puncte. În figura III.13., se poate observa diferența dintre membranele obținute la diferiți timpuri de depunere, dar și diferența dintre valorile permeabilității diferitelor puncte ale aceleiași membrane.

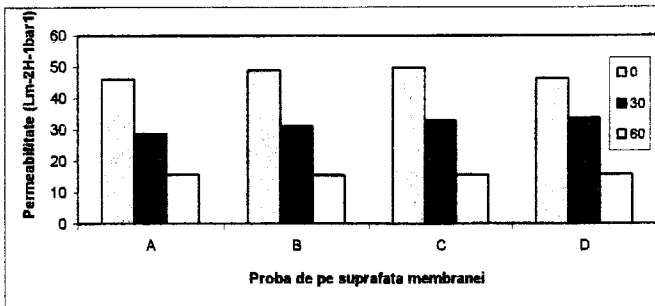


Figura III.13. *Influența timpului de depunere asupra permeabilității*

Se poate observa că dacă în cazul membranelor obținute la un timp normal există o diferență a permeabilității obținute în diferite puncte ale membranei, în cazul membranelor obținute după 60 de secunde de la depunerea filmului permeabilitatea are aceeași valoare pe toată suprafața însă mult mai mică decât în cazul primului timp de membrană.

Având în vedere aceste rezultate se poate concluziona că timpul de depunere a filmului de polimer are o influență foarte mare asupra permeabilității. În același timp diferența de timp pentru diferite puncte ale aceleiași membranei conduce la obținerea unor valori diferite pentru permeabilitate. Pentru a obține membrane cu o permeabilitate ridicată dar și cu aceeași proprietăți pe toată suprafața acestora este necesar reducerea timpului de depunere a filmului de polimer dar și uniformizarea acestuia pentru toată suprafața membranei.

CAPITOLUL IV DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A PROPRIETĂȚILOR DE PERMEABILITATE

4.1. Determinarea fluxului relativ a membranelor obținute

4.1.1. Determinarea fluxului relativ a membranelor fără nanoparticule

Valoarea fluxului a fost determinată în urma filtrării a 250 mL de apă distilată la o presiune constantă de 10 bari. Valoarea fluxului este considerată a fi corectă atunci când membrana ajunge la o stare de echilibru, fluxul fiind constant în timp. În funcție de concentrația de polimer, se poate observa că membranele prezintă variații diferite ale fluxului, membrana cu cea mai mică stabilitate fiind cea cu concentrația cea mai mică de polimer, mai exact cea cu 25 wt.% PES. În urma analizei fluxurilor diferitelor membrane a fost observat că fluxul membranelor polimerice (Figura IV.1) scade atunci când concentrația de polimer crește. Membranele cu o concentrație de 25% PES prezintă cel mai ridicat flux însă cu o instabilitate foarte mare în timpul filtrării datorită stabilității mecanice mici. Așadar creșterea concentrației de polimer conduce la o creștere a rezistenței mecanice a membranei și implicit la un flux mai scăzut.

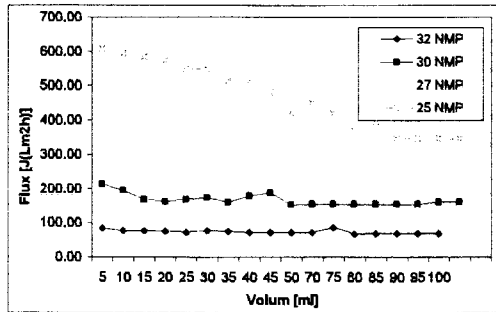


Figura IV.1. Evoluția fluxului de apă pură pentru diferite concentrații de polimer

Ajunse la o stare de echilibru, fluxurile diferitelor membrane polimerice pot fi comparate pentru a se putea analiza influența concentrației de polimer. În figura IV.2, se poate observa scăderea valorii fluxului atunci când este crescută concentrația de polimer.

Alegerea concentrației optime de polimer se face în funcție de aplicația pentru care este preparată membrana, în funcție de poluanții pe care dorim să-i îndepărtăm. Membranele cu concentrații mai mici de 27wt.% PES au o instabilitate mare în timp și din acest motiv nu pot fi utilizate eficient.



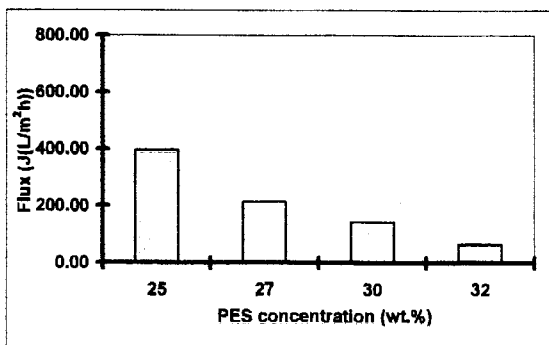


Figura IV.2. Valoarea fluxului pentru concentrații diferite de PES

4.1.2. Determinarea fluxului relativ a membranelor compozite cu TiO₂

Adăugarea nanoparticulelor în membrane conduce la o creștere a fluxului pentru toate concentrațiile de polimer. Influența concentrației de polimer se păstrează, evoluția fluxului fiind similară ca și în cazul membranelor fără nanoparticule însă cu valori mai ridicate. Influența unei cantități de 0,125 wt.% TiO₂ asupra fluxului membranelor pentru toate concentrațiile studiate este prezentat în figura IV.3.

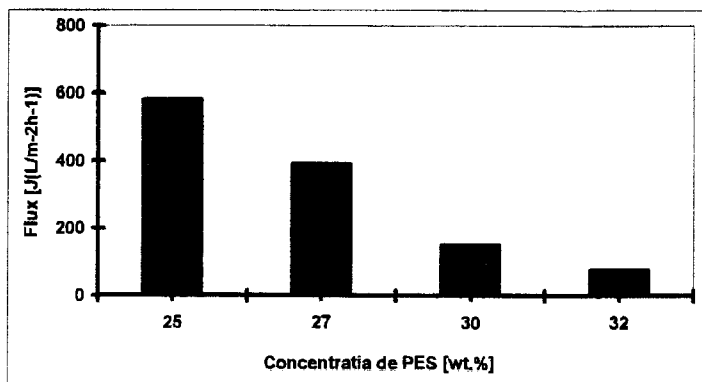


Figura IV.3. Influența nanoparticulelor de TiO₂ asupra fluxului la concentrații diferite de PES

Este clar că adăugarea nanoparticulelor de TiO₂ conduce la o creștere a proprietăților membranelor, însă este foarte important de stabilit care este concentrația optimă de nanoparticule. În literatură se găsesc rezultate cu concentrații foarte diferite de nanoparticule de TiO₂, de la 0,7 până la 15 wt.%



Figura IV.4, prezintă influența concentrației de nanoparticule de TiO_2 asupra fluxului. Au fost alese șapte concentrații diferite de nanoparticule aflate în intervalul de concentrații de 0,035 până la 0,5 wt. %.

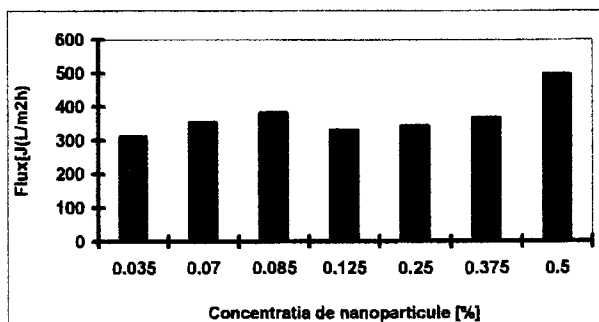


Figura IV.4. Influența concentrației de nanoparticule de TiO_2 asupra fluxului

Se poate observa că fluxul apei pure nu este puternic influențat de concentrația de nanoparticule, cel puțin la concentrații de până la 0,375wt. %.

4.1.3. Determinarea fluxului relativ a membranelor compozite cu ZnO

Adăugarea nanoparticulelor de ZnO în membrane conduce la o creștere a fluxului pentru toate concentrațiile de polimer, o creștere mult mai semnificativă decât în cazul membranelor compozite cu TiO_2 . Influența concentrației de polimer se păstrează și în acest caz, evoluția fluxului fiind similară ca și în cazul membranelor fără nanoparticule și a celor cu TiO_2 însă cu valori mult mai ridicate. Influența unei cantități de 0,125 wt. % TiO_2 asupra fluxului membranelor pentru toate concentrațiile studiate este prezentat în figura IV.5.

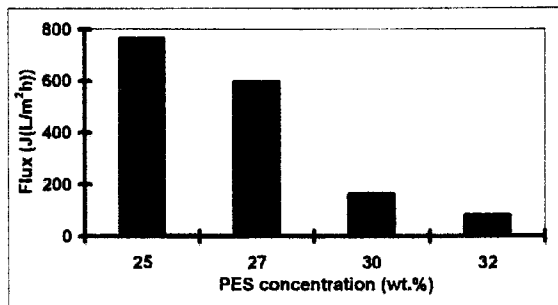


Figura IV.5. Influența nanoparticulelor de ZnO asupra fluxului la concentrații diferite de PES



Ca și în cazul celorlalte nanoparticule a fost studiat și influența concentrației de nanoparticule de ZnO asupra fluxului, figura IV.6. A fost ales un interval de 11 concentrații de ZnO, de la 0,035 până la 4 wt. %.

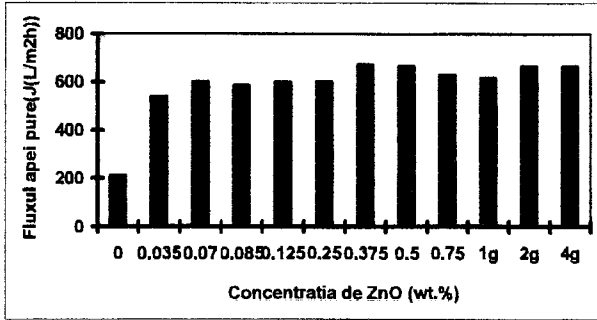


Figura IV.6. Influența concentrației de nanoparticule de ZnO asupra fluxului

Analizând graficul de mai sus se poate observa că adăugarea unei cantități mici de nanoparticule de ZnO conduce la o dublare a valorii fluxului în comparație cu membranele fără nanoparticule. În schimb creșterea cantității de nanoparticule de ZnO nu conduce la o creștere proporțională a valorii fluxului. Acest lucru ne conduce la concluzia că concentrația optimă de nanoparticule necesare este de 0,035 până la 0,07 wt. %.

4.2. Determinarea permeabilității membranelor obținute

4.2.1. Determinarea permeabilității relative a membranelor fără nanoparticule

Solventul afectează în mod clar performanțele membranelor, figura IV.7 arată influența solventului și a concentrației de polimer.

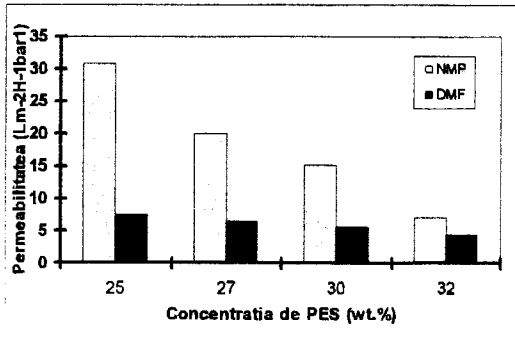


Figura IV.7. Permeabilitatea pentru membranele cu diferiți solvenți

Pentru membranele DMF, concentrația de polimer nu are un efect important asupra proprietăților membranei și în comparației cu membranele NMP au o mai mică permeabilitate. Pentru aceste membrane concentrația de polimer are un important impact asupra performanțelor membranei, crescând concentrația de polimer scade permeabilitatea.

4.2.2. Determinarea permeabilității relative a membranelor compozite cu TiO_2

Așa cum se vede în figura IV.8, adăugarea nanoparticulelor provoacă o creștere atât a fluxului de apă pură cât și a permeabilității. Pentru membranele cu 30% și 32% PES adăugarea nanoparticulelor nu îmbunătățește semnificativ performanțele membranelor, dar la 27% PES adăugarea a 0.125% nanoparticule de TiO_2 arată o importanță îmbunătățire a fluxului și permeabilității apei pure [122]. Deci membranele cu un conținut de 27% PES au fost selectate pentru a studia influența concentrației de nanoparticule.

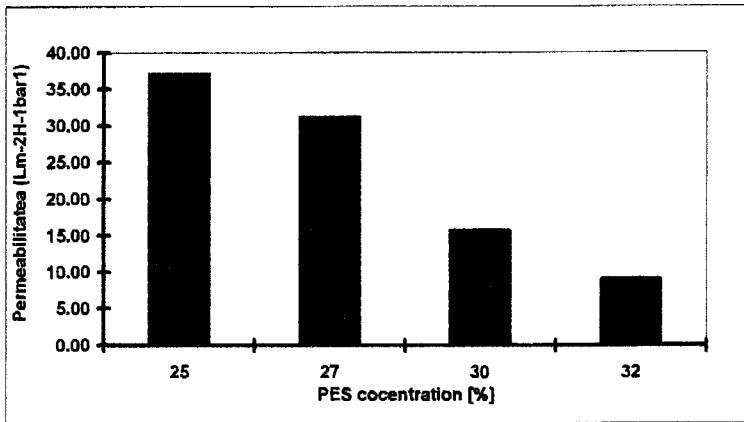


Figura IV.8. Influența concentrației de polimer și de nanoparticule asupra permeabilității membranelor

Se poate observa influența negativă a concentrației de polimer asupra proprietăților de permeabilitate a membranelor. Mărind concentrația de polimer dimensiunea porilor scade și în consecință scade permeabilitatea membranelor cât și fluxul acestora. Membranele cu o concentrație de 25% polimer au o permeabilitate foarte bună însă datorită rezistenței lor mecanice scăzute manifestă o instabilitate mare a fluxului în timp.

La adăugarea nanoparticulelor de TiO_2 se poate observa o creștere a permeabilității pentru toate concentrațiile de PES. Dacă fixăm concentrația de PES la 27wt.% și variem concentrația de nanoparticule, figura IV.9, putem observa că nu există o legătură strânsă între concentrația de nanoparticule și permeabilitate.



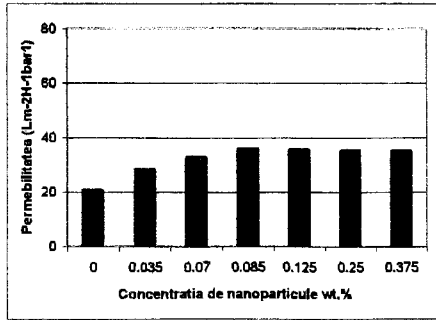


Figura IV.9. Influența nanoparticulelor de TiO_2 asupra permeabilității membranelor

4.2.3. Determinarea permeabilității relative a membranelor compozite cu ZnO

Dacă adăugăm nanoparticule de ZnO în structura membranelor putem sesiza o creștere semnificativă a permeabilității, ca și în cazul fluxului.

În figura IV.10. se poate observa pe lângă influența pe care o are diferite concentrații de polimer asupra permeabilității și influența diferitelor concentrații de nanoparticule de ZnO asupra permeabilității pentru toate concentrațiile de PES, 25, 27, 30 și respectiv 32wt%.

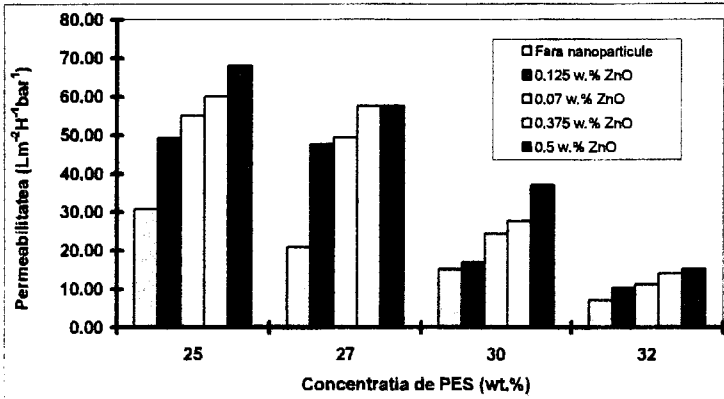


Figura IV.10. Influența concentrației de polimer și de nanoparticule asupra permeabilității membranelor

Adăugarea unei cantități mici de nanoparticule conduce la o creștere atât a permeabilității cât și a fluxului membranelor. Pentru concentrațiile mai mari de polimer, de 30-32% îmbunătățirea nu este așa evidentă în comparație cu cele cu o concentrație mai mică de polimer.



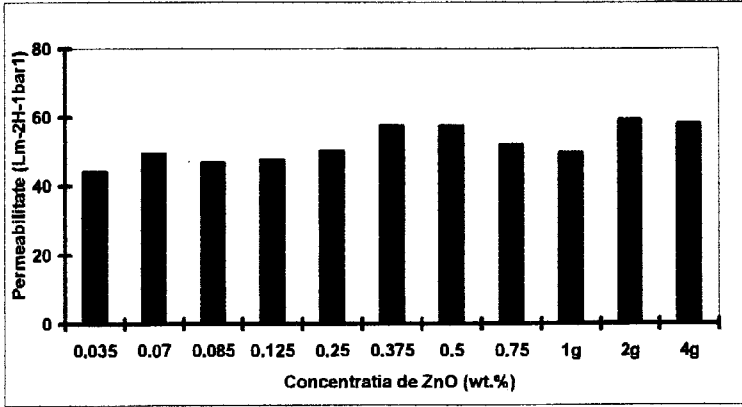


Figura IV.11. Influența nanoparticulelor de ZnO asupra permeabilității membranelor

Figurile IV.11 arată influența nanoparticulelor de ZnO asupra proprietăților membranelor. Unsprezece concentrații diferite au fost studiate cu valori între 0,035 wt.% și 4 wt.%. Permeabilitatea membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO este dublă în comparație cu membranele fără nanoparticule chiar și la concentrații mici de nanoparticule de 0,035wt.% ZnO, această influență fiind aproape constantă pentru toate concentrațiile de nanoparticule.

4.3. Rezistența la ancrasare a membranelor obținute

Pentru determinarea fluxului relativ corespunzător fiecărui tip de membrană a fost măsurată permeabilitatea apei pure înainte de studierea rezistenței la ancrasare a membranelor utilizând soluție de HAC. Declinul fluxului a fost determinat în funcție de fluxul relativ, ecuația IV.1.

$$RF = \frac{J_v}{J_w} \quad (IV.1)$$

Figura IV.12. prezintă fluxul relativ al membranelor compozite cu nanoparticule de TiO₂. Rezultatele arată clar că rezistența la ancrasare a membranelor compozite cu TiO₂ este semnificativ îmbunătățită în comparație cu cea a membranelor fără nanoparticule.

A fost observat un maxim al rezistenței la ancrasare pentru membranele compozite cu o concentrație de 0,125 wt.% TiO₂. Acest maxim corespunde cu valoarea maximă obținută pentru analiza permeabilității și de asemenea cu unghiul de contact mai mic, ceea ce reprezintă o suprafață mai hidrofilă a membranei. Considerând că ancrasarea este prezentă datorită adsorbției poluanților de suprafața membranei, probabilitatea adsorbției HAC de suprafața membranelor scade semnificativ prin adăugarea nanoparticulelor de TiO₂ ca o consecință a creșterii hidrofilicității.



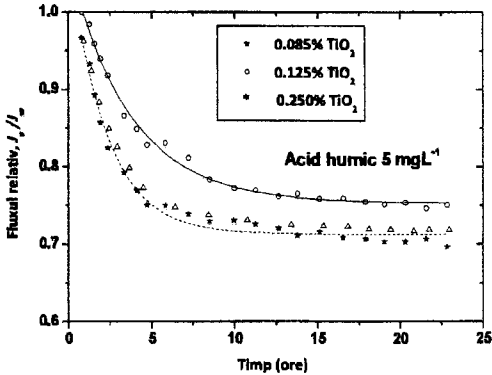


Figura IV.12. Evoluția temporară a ancrasării membranelor compozite cu TiO₂

Pentru maximum de rezistență la ancrasare obținut rezistența crește cu 12%, această valoare fiind similară cu valorile obținute de alți cercetători pentru concentrații mai mari de TiO₂ [125,126]. În concluzie poate fi atinsă o îmbunătățire a rezistenței la ancrasare a membranelor compozite cu nanoparticule de TiO₂ utilizând o concentrație mult mai mică de nanoparticule decât concentrațiile folosite în general de alți cercetători.

În plus, fluxul scade rapid la început pentru fiecare experiment pentru toate membranele. Oricum, saturarea membranelor, o condiție a performanței membranelor, este mult mai repede atinsă de membranele compozite, aproximativ 5 ore, în comparație cu membranele fără nanoparticule. Pentru membranele compozite a fost observat un flux aproape constant după aproximativ 10 ore. Adsorbția organică este considerată ca un prim pas în ancrasarea membranelor și este puternic dependentă de proprietățile fizico-chimice ale membranelor și a poluanților, în special a afinității poluanților la materialul membranei. Se știe că substanțele organice au o tendință mai mare de adsorbție și depozitare pe suprafețele hidrofobe iar adsorbția are loc relativ repede pentru componenți hidrofilici rezultând un flux normalizat stabil [127]. Se poate concluziona că adsorbția acidului humic pe suprafața membranelor conduce la o întârziere mică datorată caracterului mai hidrofobic al polimerului pentru membranele fără nanoparticule în comparație cu membranele îmbunătățite cu TiO₂. Acest comportament este confirmat de modelarea declinului fluxului bazat pe adsorbția termodinamică a compușilor organici pe suprafața membranelor utilizate la nanofiltrare [128]. Pe aceleași explicații se bazează și creșterea rezistenței la ancrasare a membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO. Figura IV.13. prezintă fluxul relativ pentru membranele compozite cu ZnO la diferite concentrații de nanoparticule. Pentru toate concentrațiile de ZnO evoluția rezistenței la ancrasare este similară și este în concordanță cu rezultatele obținute la experimentele pentru determinarea unghiului de contact.

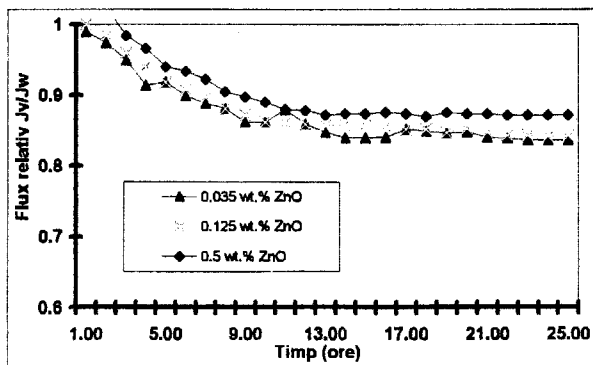


Figura IV.13. Evoluția temporară a ancrării membranelor compozite cu ZnO

Datorită creșterii hidrofilicității membranelor prin adăugarea nanoparticulelor de ZnO, adsorbția poluanților pe suprafața membranelor scade, acest lucru conducând la o creștere semnificativă a rezistenței la ancrare. O comparație a membranelor compozite cu ZnO cu cele fără nanoparticule și cu cele cu TiO₂ dar și cu alte tipuri de nanoparticule utilizate de alți cercetători [129, 130], arată o rezistență la ancrare mult mai mare chiar și pentru concentrații mici de nanoparticule, acest lucru este prezentat mai în detaliu în capitolul VI.

4.4. Determinarea capacității de regenerare a apelor uzate din industria textilă

Cernerea fizică prin pori este una din cele mai utilizate forțe motrice pentru reținerea componenților organici. Masa moleculară este un parametru disponibil ușor pentru a descrie dimensiunea moleculară.

Pentru determinarea capacității de reținere au fost utilizați șase coloranți comerciali cu mase moleculare diferite. Aceștia au fost: Methyl Red(269.21 Da), Neutral Red(288.77 Da), Methylene Blue(219.85 Da), Sudan Black(456.54 Da), Victoria Blue(506.10 Da) și Roșu de Congo (696.67 Da). Acești coloranți sunt unii din cei mai întâlniți în industria textilă fiind principalele substanțe ce se regăsesc în apele reziduale din această industrie.

Pentru a reduce posibilitățile de eroare au fost testate câte 12 membrane obținute din 3 soluții diferite pentru fiecare tip de membrană. Au fost analizate influența concentrației de polimer asupra capacității de reținere cât și influența concentrației de nanoparticule asupra acesteia.

4.4.1. Determinarea capacității de reținere a membranelor fără nanoparticule

Au fost determinate capacitatea de reținere pentru membranele fără nanoparticule cât și pentru cele compozite cu nanoparticule de TiO₂ și ZnO.

Figura IV.14 arată capacitatea de reținere a membranelor fără nanoparticule în funcție de concentrația de polimer și legătura dintre fluxul relativ al membranelor și reținerea unei soluții de Alabastrului de Metil dizolvat într-o soluție apoasă cu o concentrație de 5 mgL⁻¹.



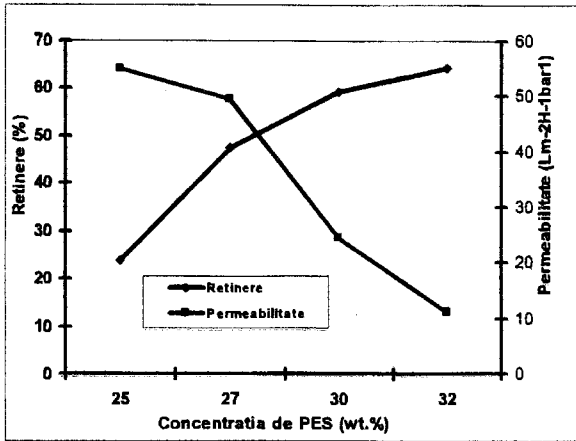


Figura IV.14. Reținerea Albastrului de metil în funcție de concentrația de PES

Concentrația de polimer are un efect puternic asupra capacității de reținere a membranelor. Creșterea graduală a potențialului de reținere a membranelor cu un conținut mai mare de polimer se datorează scăderii porozității și a dimensiunii porilor membranelor. În același timp scăderea fluxului membranelor odată cu creșterea concentrației de polimer se datorează, pe lângă scăderea porozității și a dimensiunii porilor și a faptului că așa cum o să fie prezentat la capitolul 5.1., suprafața membranelor devine mai hidrofilă prin creșterea concentrației de polimer.

În figura IV.15 este prezentată evoluția capacității de reținere a membranelor fără nanoparticule cu o concentrație de 27wt.% PES în funcție de masa moleculară a substanțelor reținute.

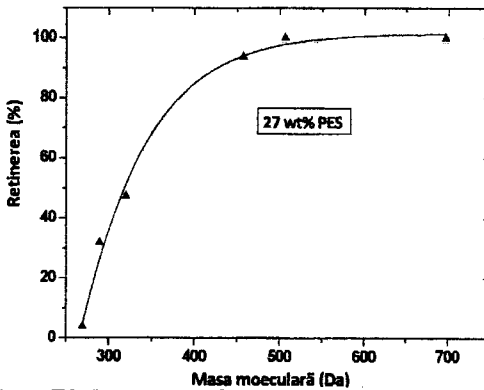


Figura IV.15. Reținerea coloranților în funcție de masa moleculară



Tendința capacității de reținere a membranelor pentru coloranții selecțai confirmă tendința generală a reținerii compușilor organici de către membranele utilizate la nanofiltrare, care poate fi cuantificată utilizând modelele MWCO [48].

4.4.2. Determinarea capacității de reținere a membranelor compozite cu TiO_2

Adăugarea nanoparticulelor de TiO_2 nu conduce la o îmbunătățire semnificativă a capacității de reținere a membranelor. Pentru coloranții selecțai, reținerea membranelor fără nanoparticule este similară cu reținerea membranelor cu nanoparticule de TiO_2 . O comparație a capacității de reținere între membranele fără nanoparticule și cele cu nanoparticule de TiO_2 în funcție de masa moleculară a coloranților este prezentată în figura IV.16.

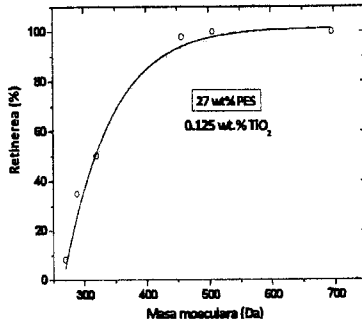


Figura IV.16. Reținerea coloranților în funcție de masa moleculară

Influența concentrației de TiO_2 asupra capacității de reținere a membranelor cu o concentrație fixă de 27 wt%, este prezentată în figura IV.17, unde pentru o mai bună explicare a rezultatelor este trecut și permeabilitatea membranelor.

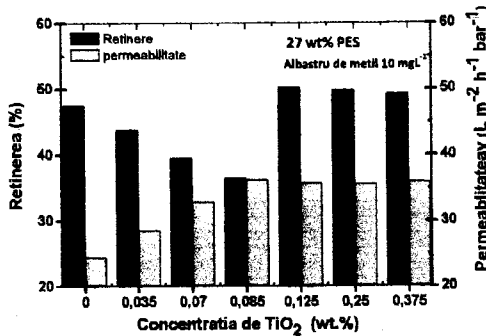


Figura IV.17. Compararea permeabilității cu capacitatea de reținere a albastrului de metil a membranelor cu un conținut diferit de nanoparticule de TiO_2



Nanoparticulele de TiO_2 care au un caracter hidrofilic, pot fi considerate ca aditiv în formarea porilor în timpul procesului de imersie precipitare, ca o consecvență a efectului lor de împiedicare a ratei de difuzie solvent/apă. În timp ce alți aditivi care sunt de asemenea utilizați pentru formarea porilor, cum ar fi polyvinylpyrrolidone și polyethyleneglycol, care sunt solubili în apă și sunt îndepărtați din structura membranelor la finalul fazei de inversie, nanoparticulele de TiO_2 rămân în membrane. Din acest motiv, blocarea porilor de către nanoparticule trebuie luat în considerare pentru a înțelege mai bine performanțele membranelor cu nanoparticule de TiO_2 [49].

Reținerea Albastrului de Metil descreește odată cu creșterea conținutului de TiO_2 până la o concentrație de 0,085 wt.%, ceea ce este în concordanță cu îmbunătățirea permeabilității. La concentrații mai mari, reținerea coloranților crește. În intervalul scăzut al concentrației de nanoparticule, trendul reținerii poate fi asociat cu creșterea porozității și a dimensiunii porilor membranelor.

4.4.3. Determinarea capacității de reținere a membranelor compozite cu ZnO

Adăugarea nanoparticulelor de ZnO conduce la o puternică îmbunătățire a reținerii pentru toate concentrațiile de polimer. Acest efect asupra proprietăților membranelor este datorat influenței nanoparticulelor de ZnO asupra dimensiunii și geometriei porilor, așa cum se va arăta în imaginile SEM, în capitolul 5.3.

Figura IV.19 arată capacitatea de reținere a membranelor cu nanoparticule de ZnO a coloranților în funcție de masa lor moleculară. Concentrația de polimer a fost fixată la 27 wt.% iar concentrația de nanoparticule la 0,125 wt.%. trendul general al reținerii pentru ambele tipuri de membrane este tipic pentru reținerea compușilor organici la diferite mase moleculare. Adăugarea nanoparticulelor de ZnO conduce la o îmbunătățire importantă a reținerii pentru toți coloranții selectați.

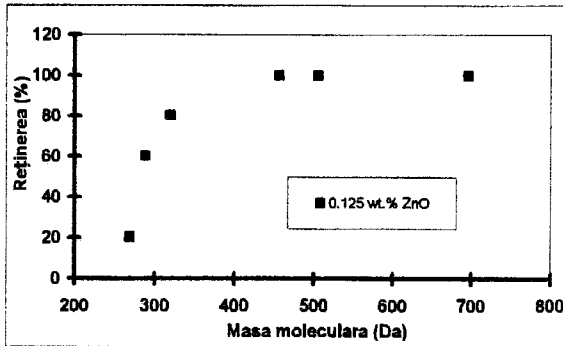


Figura IV.19. Capacitatea de reținere a membranelor în funcție de masa moleculară a coloranților

Influența concentrației de nanoparticule de ZnO asupra capacității de reținere a Albastrului de metil cât și legătura dintre permeabilitate și reținere, este prezentată în figura IV.20. Concentrația de polimer a fost fixată la 27 wt.% iar cea de nanoparticule de ZnO a variat de la 0,035 wt.% până la 4 wt.%.



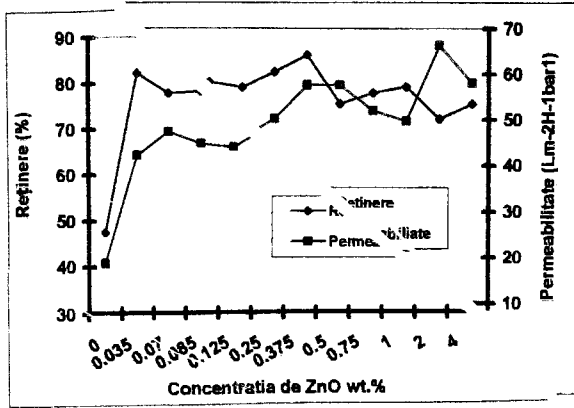


Figura IV.20. Influența concentrației de nanoparticule de ZnO asupra permeabilității și a capacității de reținere a Albastrului de Metil

Capacitatea de reținere a Albastrului de Metil crește semnificativ atunci când este adăugată o mică cantitate de ZnO (0,035 wt.%), de la o reținere de 47,5 % pentru membranele fără nanoparticule până la 82,3 % pentru membranele cu 0,035 wt.% nanoparticule de ZnO. Acest efect este constant până la concentrația de 0,5 wt.% nanoparticule de ZnO și este în concordanță cu rezultatele obținute pentru permeabilitate.

CAPITOLUL V CARACTERIZAREA MEMBRANELOR OBTINUTE

5.1. Determinarea experimentală a hidrofilicității membranelor

5.1.1. Determinarea unghiului de contact a membranelor fără nanoparticule

Figura V.2. arată valorile unghiului de contact pentru membranele fără nanoparticule la patru concentrații diferite de polimer, arătând că hidrofilicitatea crește odată cu scăderea concentrației de polimer. Efectul concentrației de polimer asupra hidrofilicității membranelor observat la determinarea unghiului de contact poate fi explicat în termeni de dimensiune a porilor și de porozitate.

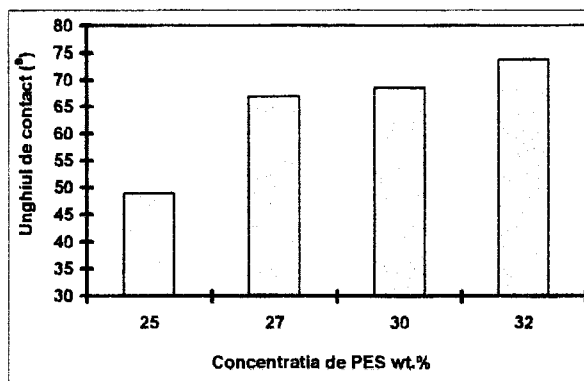


Figura V.2.. Efectul concentrației de PES asupra hidrofilicității

5.1.2. Determinarea unghiului de contact a membranelor compozite cu TiO₂

În același timp membranele cu nanoparticule sunt mai hidrofilice decât membranele fără nanoparticule. Acest efect pozitiv al nanoparticulelor asupra hidrofilicității membranelor se poate observa în figura V.3. Trendul valorii unghiului de contact pentru membranele compozite cu o concentrație de 0,125 wt.% nanoparticule de TiO₂, în comparație cu membranele fără nanoparticule este același, însă cu valori mai mici.

Acest efect de micșorare a unghiului de contact determină o suprafață mai hidrofilă pentru membranele compozite ceea ce conduce la o permeabilitate și un flux mai ridicat.

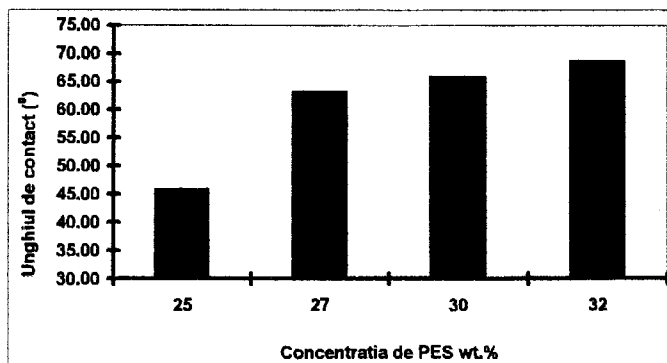


Figura V.3. Efectul nanoparticulelor de TiO_2 asupra hidrofilicității la concentrații diferite de PES

Valoarea unghiului de contact a fost stabilită ca media a nouă determinări pe suprafața membranei, așa cum se vede în tabelul V.1. Valorile unghiului de contact pentru membranele compozite cu nanoparticule de TiO_2 variază între $60,84^0$ pentru membranele cu o concentrație de $0,1255$ wt.% TiO_2 până la $67,34^0$ pentru membranele cu o concentrație de $0,5$ wt.% TiO_2 . Pentru majoritatea concentrațiilor, valorile unghiului de contact sunt în jurul a 64^0 .

Tabelul V.1.

Valorile unghiului de contact pentru diferite concentrații de TiO_2

Concentrația de TiO_2 (wt.%)	Valoarea unghiului de contact									Valoarea medie
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0.035	70	72.4	60.3	66.5	61.5	71.7	59.6	58.6	65.1	65.08
0.7	76.3	72.8	66.1	69.1	63	66.8	67.4	58.1	58.3	66.43
0.085	66.9	61.9	62.1	66.3	69.6	62.9	64.5	62.9	64.5	64.62
0.125	57.3	56.4	61.3	60.3	59.1	57	61	67.8	67.4	60.84
0.25	54.6	63.8	63.8	73.2	66.2	67.4	66.1	65.1	58.7	64.32
0.375	68.3	69.2	68.1	64.1	62.6	63.9	66.8	63	67.4	65.93
0.5	71.6	74.7	74.6	63.3	63.8	75.5	67.2	61.1	54.3	67.34
0.6	64.8	70.1	73.7	66.9	62.4	61	61	66.8	70.8	66.39

Creșterea hidrofilicității suprafeței membranelor cu diferite concentrații de TiO_2 este similară cu creșterea hidrofilicității membranelor cu concentrații diferite de PES prin adăugarea nanoparticulelor de TiO_2 .

În figura V.4. se poate observa că nu există un efect al concentrației de nanoparticule asupra hidrofilicității, valorile fiind asemănătoare, excepție făcând membranele cu o concentrație de $0,5$ wt.% TiO_2 care au o valoare puțin mai mică ce conduce la o suprafață mai hidrofobă decât membranele cu concentrații mai mică de TiO_2 .



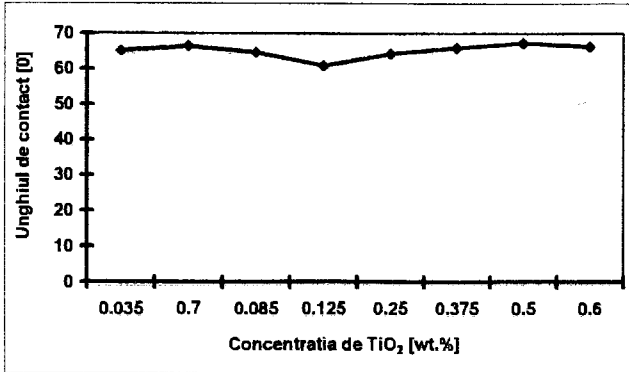


Figura V.4. Influența concentrației de TiO₂ asupra hidrofilicității membranelor

5.1.3. Determinarea unghiului de contact al membranelor compozite cu ZnO

Prin adăugarea nanoparticulelor de ZnO valorile unghiului de contact se schimbă, acestea cresc în comparație cu membranele fără nanoparticule cât și față de membranele cu nanoparticule de TiO₂. În tabelul V.2 se poate observa că valoarea unghiului de contact variază între 60,84⁰ pentru membranele cu o concentrație de 0,125 wt.% ZnO și 67,34⁰ pentru membranele cu o concentrație de 0,5 wt.% ZnO.

Tabelul V.2.

Valorile unghiului de contact pentru diferite concentrații de ZnO

Concentrația de ZnO (wt.%)	Valoarea unghiului de contact									Valoarea medie
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0.035	46	62.3	60.8	60.4	62.5	61.8	57.5	56.8	59.2	58.59
0.07	61.2	61.6	55.5	62.3	59.3	58.7	58.4	62.5	59	59.83
0.085	58.4	59.6	56.8	59.8	56.4	60.3	57.8	57.5	58.7	58.37
0.125	57.6	60.4	56.9	59.8	58.9	61.2	58.7	59.3	57.9	58.97
0.25	61.1	54.3	55.8	55.9	58.2	59.7	56.3	60.2	59.3	57.87
0.375	59.4	57.4	56.9	58.3	59.4	60.2	58.6	59.3	58.8	58.7
0.5	50.2	54.2	49.6	50	53.4	56.6	50.5	66.4	67.5	55.38
0.75	56.7	56.9	58.4	59.7	59.9	60.7	61	59.6	61.5	59.38
1	56.9	58.6	62.1	60	58.4	59.1	58.2	57.8	57.2	58.7

Pe ansamblu, așa cum se poate observa în figura V.5., valoare unghiului de contact crește prin adăugarea nanoparticulelor de ZnO însă nu variază considerabil la concentrații diferite ale acestuia, valoarea acestuia fiind în jur de 58⁰.



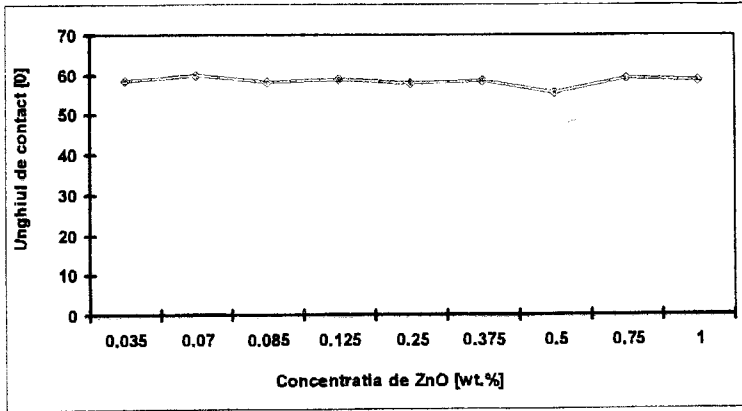


Figura V.5. Influența concentrației de ZnO asupra hidrofilității membranelor

Dacă comparăm rezultatele obținute pentru cele trei tipuri de membrane, fără nanoparticule, cu nanoparticule de TiO_2 și cu nanoparticule de ZnO, putem concluziona că membranele compozite cu nanoparticule de ZnO au o hidrofilitate crescută, ceea ce conduce la o permeabilitate ridicată.

5.2. Determinarea porozității membranelor

Porozitatea membranei este unul din principalii factori care influențează puternic permeabilitatea acesteia. În funcție de modalitatea de preparare, de concentrația de polimer și de nanoparticule, porozitatea membranelor este diferită. Porozitatea membranelor obținute (P_r) a fost calculată în funcție de greutatea acestora după relația V.1.:

$$P_r(\%) = \left(\frac{W_w - W_d}{Sd\rho} \right) \times 100 \quad \text{V.1.}$$

Unde: W_w și W_d reprezintă greutatea membranei la echilibru, cu porii umpluți cu apă și respectiv în stare uscată, S reprezintă aria membranei, d grosimea și ρ densitatea apei.

Membranele au fost imersate în apă timp de 24 de ore înainte de a fi cântărite. Rezultatele porozității fiind media valorilor obținute pentru 4 probe din fiecare membrană.

Tablelul V.3. prezintă valorile obținute pentru porozitate la diferite concentrații de nanoparticule.

Se poate observa că porozitatea membranelor crește prin adăugarea nanoparticulelor, mai mult în cazul celor de ZnO. Concentrația de nanoparticule în schimb nu are un efect important asupra porozității, aceasta fiind aproximativ constantă pentru toate concentrațiile de nanoparticule studiate, atât pentru cele de TiO_2 cât și cele de ZnO.



Tabelul V.3.

Valoarea porozității membranelor în funcție de concentrația de nanoparticule

Concentrația de nanoparticule (wt.%)	Porozitate (%)	
	TiO ₂	ZnO
0	32,1 ± 1,4	32,1 ± 1,4
0,125	39,3 ± 0,6	41,5 ± 0,5
0,375	39,8 ± 0,7	41,8 ± 0,6
0,5	39,6 ± 0,7	41,6 ± 0,5

Aceste rezultate conduc la concluzia că pentru a avea o porozitate optimă este suficientă adăugarea unei concentrații mici de nanoparticule, acest lucru fiind în concordanță și cu rezultatele obținute pentru permeabilitate și flux descrise în Capitolul IV.

5.3. Determinarea morfologiei membranelor cu ajutorul SEM

5.3.1. Analiza SEM a membranelor fără nanoparticule

Proprietățile de permeabilitate a membranelor fără nanoparticule cât și a celor compozite pot fi mai bine explicate prin analiza SEM. Membranele cu o concentrație de 25 wt.% PES (figura V.7 a) prezintă goluri mari în structură care conduc la o permeabilitate mai bună dar și la o instabilitate a fluxului în timp. Dimensiunea porilor și geometria acestora se schimbă prin creșterea concentrației de polimer (figura V.7 a,b,c și d), în același timp creșterea concentrația de polimer suprimă formarea golurilor și crește grosimea stratului superior [50]. Pentru concentrațiile de 30 și 32 wt.% PES stratul superior cu baza membrane nu mai sunt conectate prin pori și se formează o structură ca de burete.

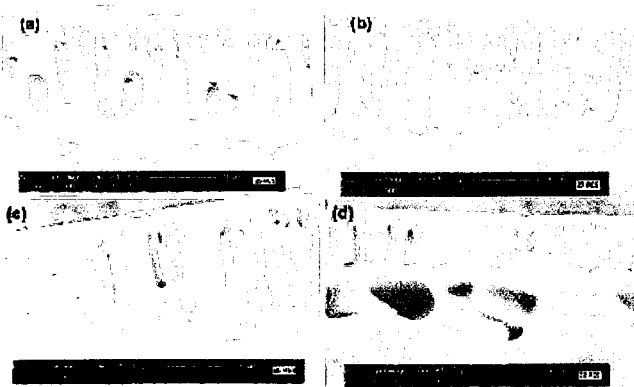


Figura V.7. Imagini SEM în secțiune a membranelor:
 a) 25 wt.% PES, b) 27 wt.% PES, c) 30 wt.% PES, d) 32 wt.% PES



Porozitatea este uniform distribuită pentru membranele cu o concentrație de 27 wt.% PES, iar structura porilor arată ca niște degete care conectează suprafața cu baza inferioară a membranelor. Influența concentrației de polimer asupra porozității membranelor se poate observa mai bine prin analiza suprafeței membranelor cu ajutorul imaginilor SEM. Se poate observa o porozitate mult mai mare pentru membranele cu o concentrație de 25 wt.% PES (figura V.8 a), aceasta scăzând odată cu creșterea concentrației de polimer (figura V.8 b, c și d).

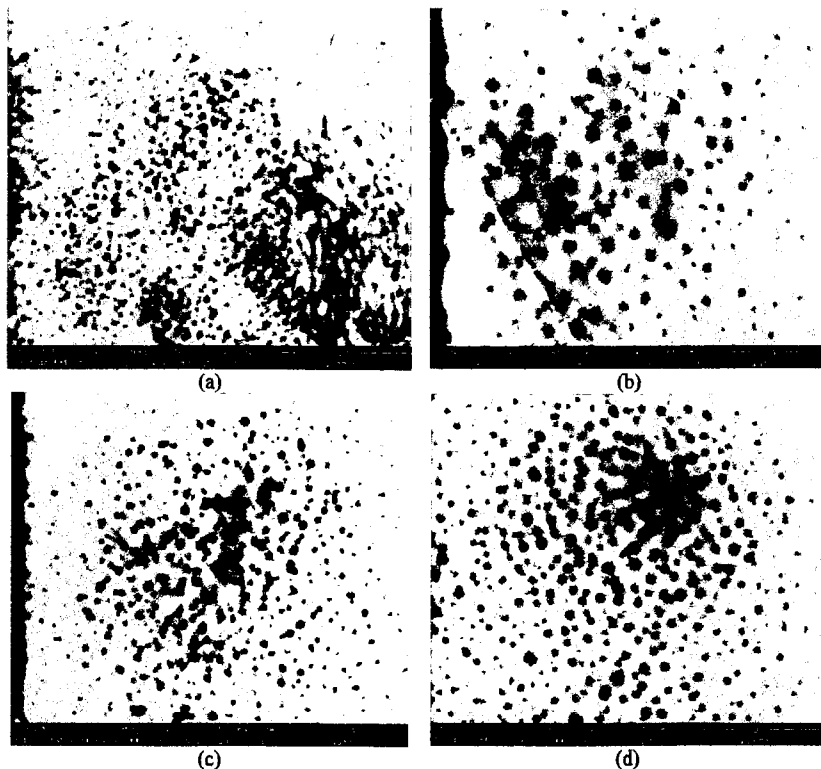


Figura V.8. Imagini SEM a suprafeței membranelor:
a) 25wt.% PES, b) 27 wt.% PES, c) 30 wt.% PES, d) 32 wt.% PES

5.3.2. Analiza SEM a membranelor compozite cu TiO₂

Din analiza imaginilor SEM obținute pentru membranele fără nanoparticule se poate observa influența negativă asupra porozității a concentrației de polimer. Aceeași tendință se păstrează și la adăugarea nanoparticulelor, însă cu o structură mult mai deschisă, atât



porozitatea cât și dimensiunea porilor crește în cazul membranelor compozite în comparație cu membranele fără nanoparticule la fiecare concentrație de polimer.

O comparație a structurii membranelor compozite în secțiune este prezentată în figura 30, unde sunt prezentate imaginile membranelor compozite cu nanoparticule de TiO_2 (figura V.9 a, b, c și d).

Analiza acestor imagini arată o geometrie a porilor și o porozitate mai mare decât în cazul membranelor fără nanoparticule. Membranele compozite cu TiO_2 prezintă un strat superior puțin mai subțire decât în cazul membranelor fără nanoparticule. Acest lucru explică permeabilitatea mai ridicată a membranelor compozite față de cele fără nanoparticule. În același timp suprafața membranei devine mai hidrofilă în cazul membranelor compozite cu nanoparticule de TiO_2 .

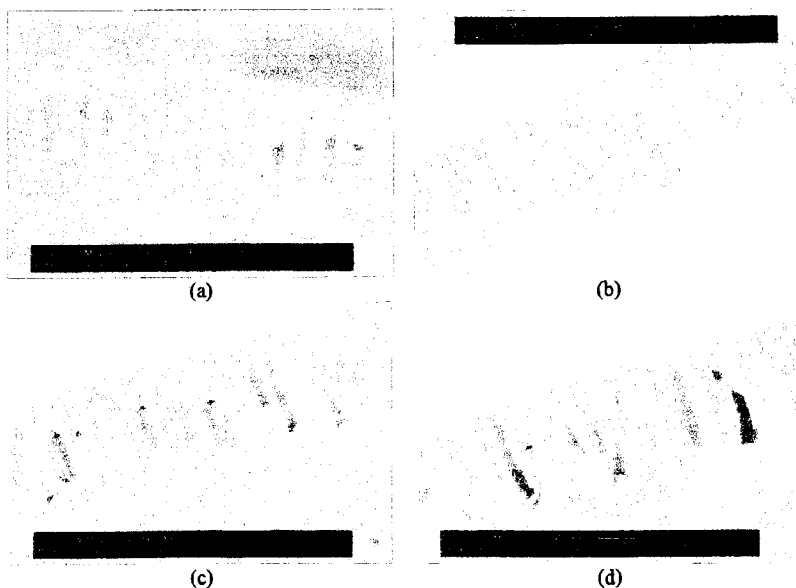


Figura V.9. Imagini SEM în secțiune a membranelor cu o concentrație de 27 wt.% PES și concentrații diferite de nanoparticule:

a) 0.07 wt.% TiO_2 , b) 0.085 wt.% TiO_2 , c) 0.125 wt.% TiO_2 , d) 0.5 wt.% TiO_2

Figura V.10 reprezintă imaginile suprafeței membranelor compozite cu nanoparticule de TiO_2 . Prin adăugarea unei cantități diferite de nanoparticule, suprafața membrane nu prezintă schimbări notabile. Pentru concentrațiile de 0.07 wt.%, 0,085 wt.%, 0,125 wt.% și 0,5 wt.% TiO_2 (figura V.10 a, b, c,d) porozitatea este distribuită uniform însă este mai mare în comparație cu membranele fără nanoparticule (figura V.8 b). Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute pentru imaginile SEM în secțiune.



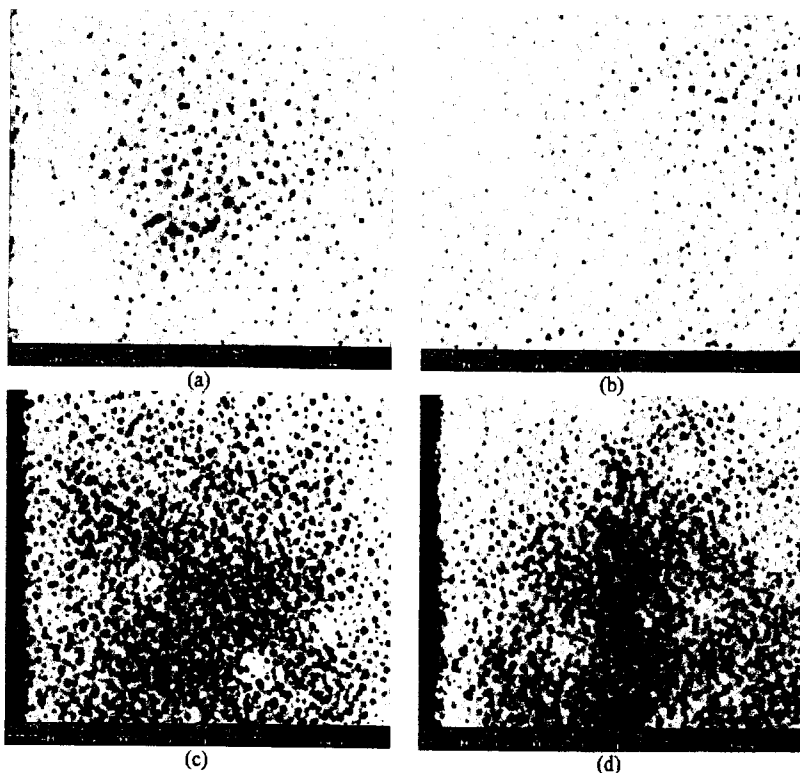


Figura V.10. Imagini SEM a suprafeței membranelor cu o concentrație de 27 wt.% PES și concentrații diferite de nanoparticule: a) 0.07 wt.%TiO₂, b) 0.085 wt.%TiO₂, c) 0.125 wt.%TiO₂, d) 0.5 wt.%TiO₂

Analiza imaginilor SEM arată că adăugarea nanoparticulelor de TiO₂ în comparație cu membranele fără nanoparticule, favorizează formarea porilor, crește porozitatea și scade dimensiunea stratului superior. Acest lucru asigură o îmbunătățire semnificativă a proprietăților membranelor în termeni de permeabilitate, reținerea coloranților și rezistență la ancrasare. Aceste rezultate sunt în concordanță cu alte rezultate din literatura de specialitate pentru alte tipuri de nanoparticule [51, 52].

5.3.3. Analiza SEM a membranelor compozite cu ZnO

Pentru toate concentrațiile de polimer, efectul nanoparticulelor de ZnO asupra structurii membranelor este evident. O comparație a structurii în secțiune a membranelor fără nanoparticule pentru concentrații diferite de PES (figura V.7 a) 25 wt.%, b) 27wt.%, c) 30wt.% și d) 32wt.%) cu membranele compozite cu o concentrație de 0,125 wt.% ZnO la aceleași concentrații de polimer (figura V.11. a, b, c și d) arată efectul benefic al



nanoparticulelor de ZnO asupra dimensiunii, geometriei și formării porilor. Dimensiunea porilor cât și porozitatea crește prin adăugarea unei cantități mici de nanoparticule de ZnO.

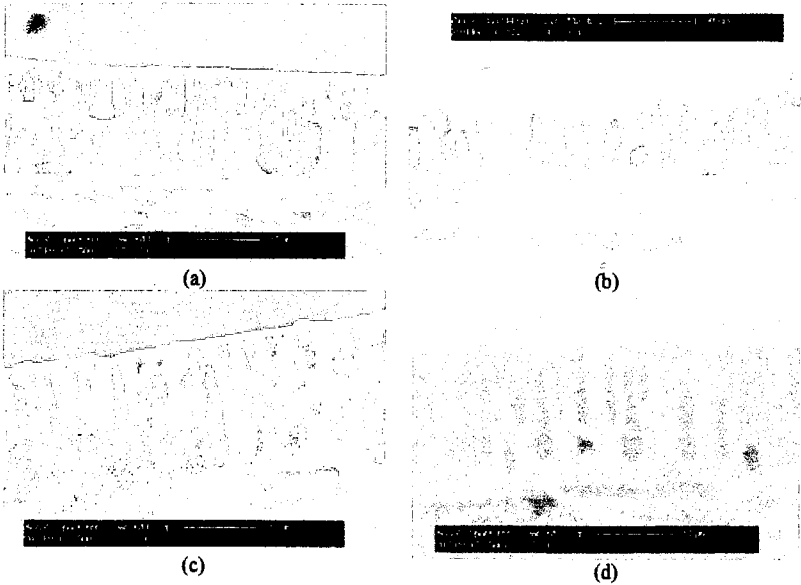


Figura V.11. Imagini SEM în secțiune a membranelor cu 0.125 wt.% ZnO la diferite concentrații de PES: a) 25wt.%, b) 27wt.%, c) 30wt.% și d) 32wt.%

Din analiza imaginilor SEM obținute pentru membranele fără nanoparticule se poate observa influența negativă asupra porozității a concentrației de polimer. Aceeași tendință se păstrează și la adăugarea nanoparticulelor, însă cu o structură mult mai deschisă, atât porozitatea cât și dimensiunea porilor crește în cazul membranelor compozite în comparație cu membranele fără nanoparticule la fiecare concentrație de polimer.

O comparație a structurii membranelor compozite în secțiune este prezentată în figura V.12, unde sunt prezentate imaginile membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO la diferite concentrații (figura V.12. a, b, c și d). Membranele cu ZnO prezintă un strat superior foarte mic, aproape inexistent, acest lucru explică permeabilitatea mai ridicată a membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO.

Figura V.13. reprezintă imaginile suprafeței membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO. Prin adăugarea unei cantități diferite de nanoparticule, suprafața membrane nu prezintă schimbări notabile. Pentru concentrațiile de 0,07 wt.%, 0,125 wt.%, 0,5 wt.% și 1 wt.% ZnO (figura V.13. a, b, c, d) porozitatea este distribuită uniform însă este mai mare în comparație cu membranele fără nanoparticule (figura V.8 b). Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute pentru imaginile SEM în secțiune.



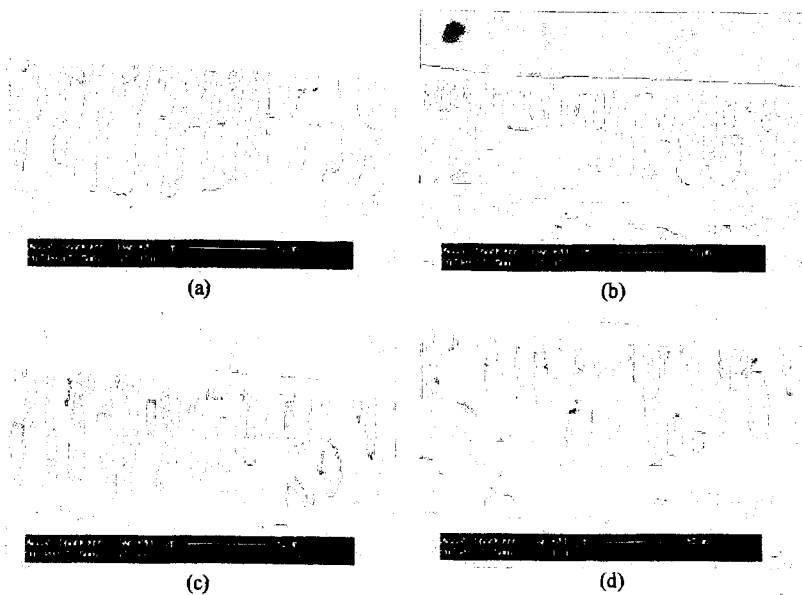
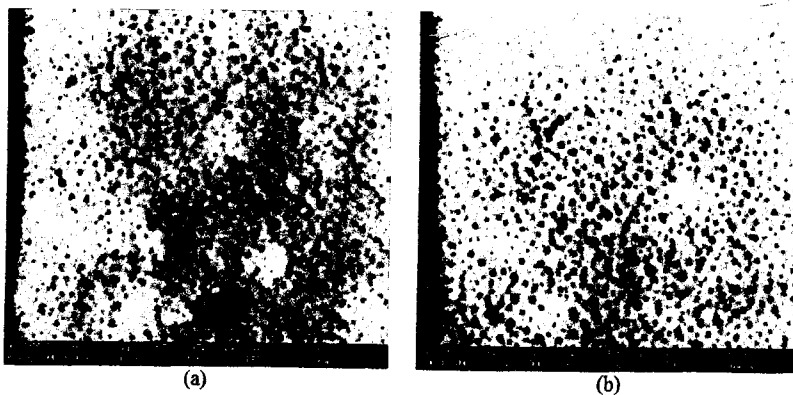


Figura V.12. Imagini SEM în secțiune a membranelor cu o concentrație de 27 wt.% PES și concentrații diferite de nanoparticule: a) 0.07 wt.% ZnO, b) 0.125 wt.% ZnO, c) 0.5 wt.% ZnO, d) 1 wt.% ZnO



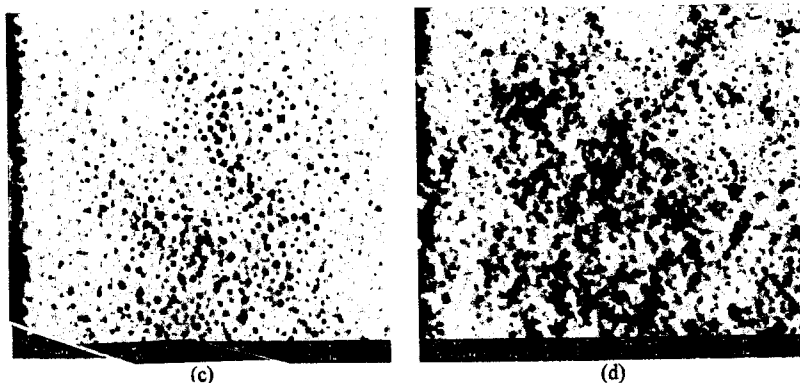


Figura V.13. Imagini SEM a suprafeței membranelor cu o concentrație de 27 wt.% PES și concentrații diferite de nanoparticule: a) 0.07 wt.% ZnO, b) 0.125 wt.% ZnO, c) 0.5 wt.% ZnO, d) 1 wt.% ZnO

Analiza imaginilor SEM arată că adăugarea nanoparticulelor de ZnO, în comparație cu membranele fără nanoparticule, favorizează formarea porilor, crește porozitatea și scade dimensiunea stratului superior. Acest lucru asigură o îmbunătățire semnificativă a proprietăților membranelor în termeni de permeabilitate, reținerea coloranților și rezistență la ancrasare. Aceste rezultate sunt în concordanță cu alte rezultate din literatură de specialitate pentru alte tipuri de nanoparticule [51, 52].

5.4 Analiza suprafeței membranelor prin analiza AFM

5.4.1. Analiza AFM a membranelor fără nanoparticule

Rezultatele măsurătorilor privind rugozitatea membranelor fără nanoparticule la patru concentrații diferite de polimer sunt date în tabelul V.4.

Tabelul V.4.

Valorile rugozității pentru membranele fără nanoparticule

Concentrația de polimer (wt.%)	Scala (μm)	RMS, nm	Maximum (p-p), nm	Medie, nm
25	1	9.08	92.15	6.29
	5	18.61	177.79	13.72
	10	16.86	180.72	12.99
27	1	3.28	30.41	2.57
	5	9.78	142.78	7.22
	10	12.31	153.79	9.51
30	1	3.00	20.24	2.40
	5	5.97	71.60	4.67



	10	9.14	118.17	40.86
32	1	2.71	18.61	2.16
	5	11.16	101.56	9.02
	10	15.79	149.73	12.60

Din aceste rezultate se poate observa că dimensiunea ariei scanate joacă un rol semnificativ în stabilirea valorii rugozității. Cu cât este mai mare suprafața scanată cu atât este mai mare și rugozitatea. Figura V.14. prezintă acest efect pentru membranele fără nanoparticule cu o concentrație de 27 wt.% PES pentru 3 dimensiuni diferite ale ariei scanate.

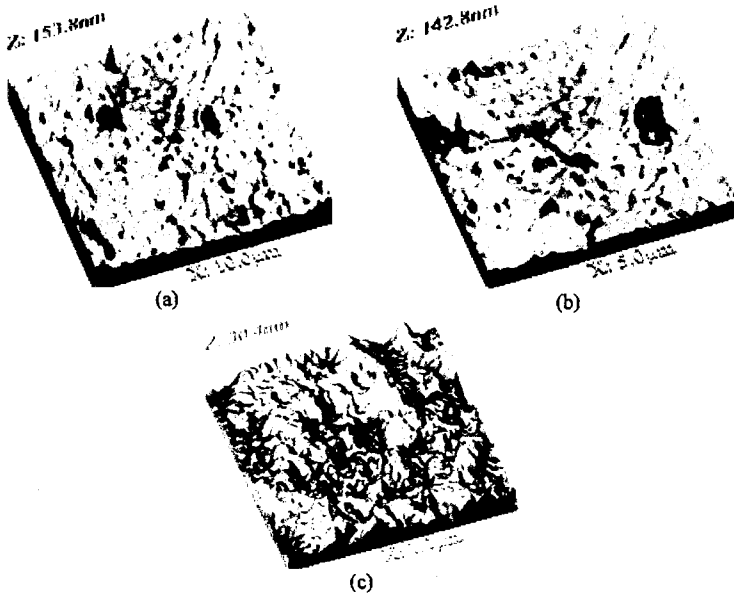


Figura V.14. Influența dimensiunii suprafeței scanate asupra rugozității: a) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ b) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ și c) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

Dimensiunile suprafețelor scanate prezentate în figura V.14. și valoarea rugozității obținută pentru fiecare sunt prezentate în tabelul V.5.

Tabelul V.5.

Valorile obținute pentru rugozitatea RMS și p-p pentru diferite dimensiuni a suprafeței scanate

Suprafața scanată μm^2	Rugozitatea RMS nm	Maximul (p-p), nm
$10 \times 10 \mu\text{m}^2$	12.31	153.79
$5 \times 5 \mu\text{m}^2$	9.78	142.78
$1 \times 1 \mu\text{m}^2$	3.28	30.41



Atât din figura V.14. cât și din tabelul V.4 se poate observa creșterea rugozității odată cu creșterea suprafeței scanate de la 3,28nm pentru o suprafață scanată de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ la 12,31 nm pentru o suprafață scanată de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Același efect îl are și atunci când rugozitatea este calculată ca distanța de la cel mai ridicat punct la cel mai de jos al suprafeței (p-p) de la 30,41nm pentru o suprafață de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ până la 153.79nm pentru o suprafață de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, însă cu valori mult mai mari decât în cazul rugozității RMS. De exemplu pentru o suprafață scanată de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ rugozitatea RMS este de 3,28nm iar pentru p-p este de 30,41nm.

Compararea suprafețelor membranelor fără nanoparticule, la diferite concentrații de polimer (figura V.15.), arată influența concentrației de polimer asupra rugozității suprafeței. Aria scanată pentru toate membranele a fost de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

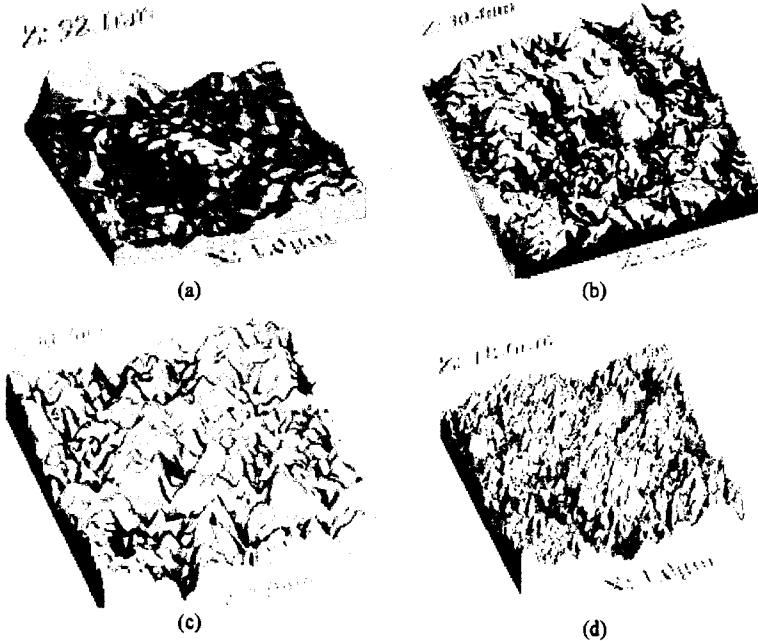


Figura V.15. Imagini AFM pentru membranele fără nanoparticule la concentrații diferite de PES: a) 25 wt.%, b) 27 wt.%, c) 30 wt.% și d) 32 wt.%

Așa cum se poate observa din figura de mai sus cât și din valorile din tabelul V.3, membrana cu rugozitatea cea mai mare este cea cu o concentrație de 25 wt.% PES, care are o valoare a rugozității de 9,08 nm în timp ce pentru membranele cu concentrații de 27 wt.%, 30 wt.% și 32 wt.% PES rugozitățile sunt mai mici și mult mai apropiate între ele și anume 3,28nm, 3,00nm și respective 2,71nm. Această diferență importantă între valorile rugozității membranei cu 25wt% PES și celelalte membrane este datorată lipsei stratului superficial compact care în afară de creșterea rugozității conduce la inconstanța fluxului în timp și la o rezistență mai scăzută la ancrasare.

În termeni de porozitate, imaginile AFM 2D (figura V.16.) arată influența negativă pe



care o are creșterea concentrației de polimer asupra porozității, rezultat ce este în concordanță cu rezultatele obținute pentru permeabilitatea membranelor fără nanoparticule.

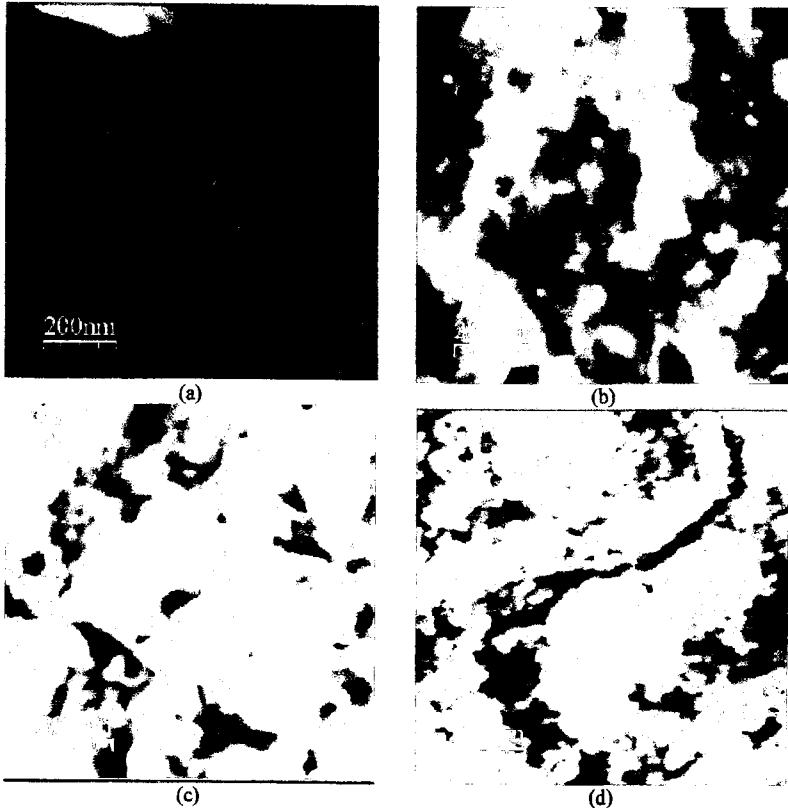


Figura V.16. Imagine AFM 2 D a suprafeței membranelor fără nanoparticule: a)25wt%, b)27wt.%, c)30wt.% și d)32wt.%

Zonele închise la culoare reprezintă porii și pantele picurilor. Membranele cu o concentrație de PES de 25wt% au o culoare închisă cu o porozitate uniformă din cauza lipsei stratului compact superficial. Membranele cu concentrații de 30 și 32wt.% PES au o porozitate asemănătoare însă mult mai mică în comparație cu membranele la o concentrație de 25 și 27 wt.% PES. Membranele cu o concentrație de 27 wt.% PES au o porozitate uniformă mai mică decât membranele cu o concentrație de 25 wt.% PES datorită existenței stratului superficial compact lucru care conduce la o bună permeabilitate dar spre deosebire de membranele cu 25 wt.% PES conduce și la o bună stabilitate în timp a fluxului.

5.4.2. Analiza AFM a membranelor compozite cu TiO₂

Membranele compozite cu nanoparticule de TiO₂ la o concentrație constant de polimer (27 wt.%) prezintă în general o rugozitate RMS mai mică decât membranele fără nanoparticule la aceeași concentrație de polimer. Acest lucru conduce la o creștere a rezistenței la ancrasare pentru membranele compozite. Valorile rugozității pentru membranele compozite cu 0,035, și 0,125 wt.% TiO₂ sunt prezentate în tabelul V.6.

Tabelul V.6.

Valorile rugozității pentru membranele compozite cu nanoparticule de TiO₂

Proba	Scala microni	RMS, nm	Maximul (p-p), nm	Media, nm
0,035 wt.% TiO ₂	1	2.87	25.07	2.24
	5	7.21	88.96	5.47
	10	8.54	165.30	6.35
0,125 wt.% TiO ₂	1	3.05	32.17	2.27
	5	14.19	159.15	8.68
	10	11.78	163.00	8.03

Se poate observa că membranele compozite cu TiO₂ prezintă o rugozitate mai mică decât membranele fără nanoparticule și anume pentru o suprafață scanată de 1x1 μm², membranele cu 0,035 și 0,125 wt.% TiO₂ au o rugozitate de 2,87 nm respectiv 3,05 nm în timp ce pentru membranele fără nanoparticule la aceeași suprafață scanată rugozitatea este de 3,28nm.

În figura V.17. sunt prezentate morfologiile membranelor compozite la diferite concentrații de nanoparticule.

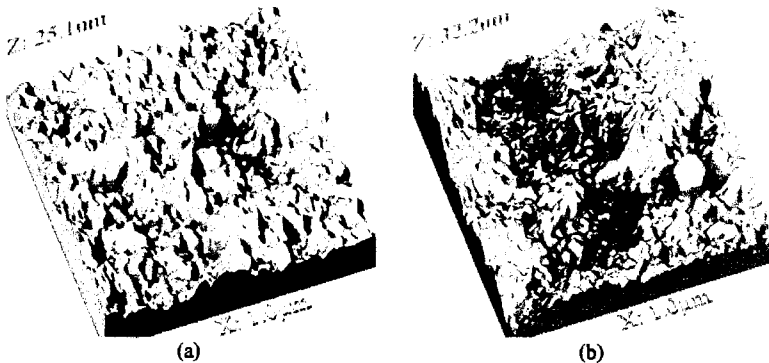


Figura V.17. Imagini AFM pentru membranele compozite la o concentrație de 27wt.% PES și concentrații diferite de TiO₂: a)0,035 wt.% și b) 0,125 wt.%



Așa cum se poate observa în figura de mai sus și din tabelul V.3, membranele compozite cu TiO_2 conduc la o scădere a rugozității și implică la o creștere a rezistenței la ancrasare.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute pentru determinarea rezistenței la ancrasare în cazul filtrării unei soluții de acid humic așa cum a fost prezentat la capitolul 4.3.

În termeni de porozitate membranele compozite prezintă o structură asemănătoare indiferent de concentrația de polimer iar acest lucru se poate observa în figura V.18.

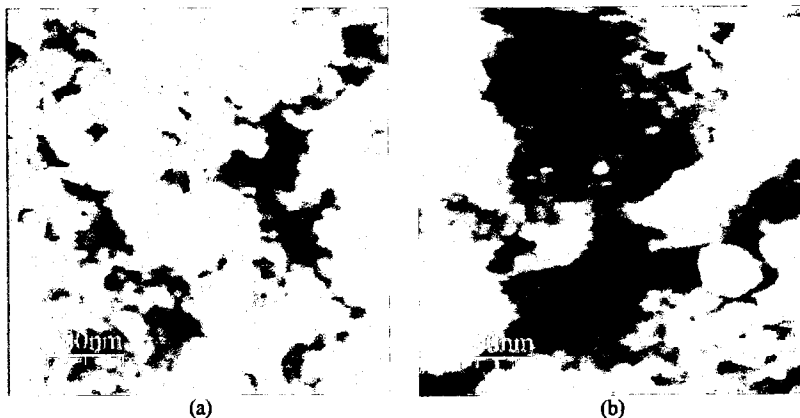


Figura V.18. Imagini AFM 2D pentru membranele compozite la o concentrație de 27wt.% PES și concentrații diferite de TiO_2 : a) 0,035 wt.% și b) 0,125 wt.%

În comparație cu membranele fără nanoparticule, membranele compozite au o porozitate mai crescută ceea ce conduce la o creștere a permeabilității și fluxului, așa cum a fost prezentat capitolul 4.1 și 4.2.

5.4.3. Analiza AFM a membranelor compozite cu ZnO

Membranele compozite cu nanoparticule de ZnO la o concentrație constant de polimer (27 wt.%) prezintă o rugozitate RMS mai mică decât membranele fără nanoparticule la aceeași concentrație de polimer. Acest lucru conduce la o creștere a rezistenței la ancrasare pentru membranele compozite. Valorile rugozității RMS, a rugozității medii și distanța maximă dintre cel mai înalt vârf și cel mai de jos punct sunt prezentate în tabelul V.7.

Se poate observa că membranele compozite cu ZnO prezintă o rugozitate mai mică decât membranele fără nanoparticule și anume pentru o suprafață scanată de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, membranele cu 0,035, și 0,125 wt.% ZnO au o rugozitate de 2,08nm respectiv 1,80nm în timp ce pentru membranele fără nanoparticule la aceeași suprafață scanată rugozitatea este de 3,28nm.

În figura V.19. sunt prezentate morfologiile membranelor compozite cu ZnO la două concentrații diferite de nanoparticule, 0,035 și 0,125 wt.%.



Tabelul V.7.

Valorile rugozității pentru membranele compozite cu nanoparticule de ZnO

<i>Proba</i>	<i>Scula microni</i>	<i>RMS, nm</i>	<i>Maximul (p-p), nm</i>	<i>Media, nm</i>
0,035 wt.% TiO₂	1	2.08	17.15	1.61
	5	7.94	154.42	4.84
	10	12.75	200.81	7.83
0,125 wt.% TiO₂	1	1.80	11.26	1.46
	5	49.48	573.62	30.88
	10	69.00	569.09	47.95

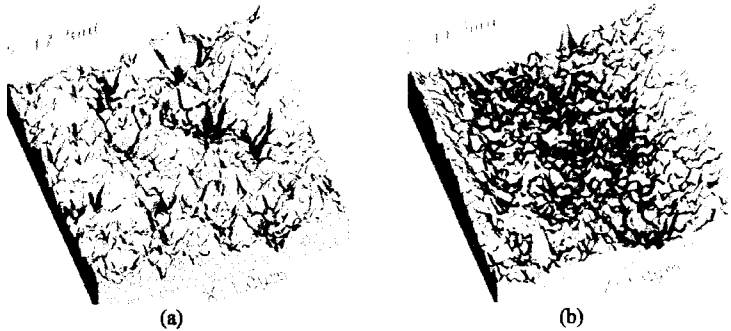


Figura V.19. Imagini AFM pentru membranele compozite la o concentrație de 27wt.% PES și concentrații diferite de ZnO: a) 0,035 wt.%, b) 0,085 wt.%

Analizând rezultatele din figura de mai sus și din tabelul V.3 putem concluziona că membranele compozite cu ZnO au o valoare a rugozității mai mică decât în cazul celorlalte membrane indiferent de concentrația de nanoparticule adăugată.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute pentru determinarea rezistenței la ancrasare în cazul filtrării unei soluții de acid humic.

Porozitatea membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO este asemănătoare cu cea a membranelor cu TiO₂, superioară însă membranelor fără nanoparticule, figura V.20.



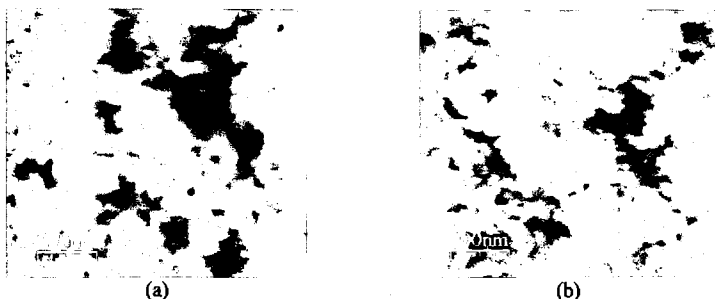


Figura V.20. Imagini AFM 2D pentru membranele compozite la o concentrație de 27wt.% PES și concentrații diferite de ZnO: a) 0,035 wt.%, b) 0,125wt.%,

În comparație cu membranele fără nanoparticule și cu membranele compozite TiO_2 , membranele compozite cu ZnO au o rugozitate mai scăzută ceea ce conduce la o creștere a rezistenței la ancrasare.

În urma analizei morfologiei suprafeței obținute prin AFM se poate concluziona că rugozitatea suprafeței membranelor este legată de concentrația de polimer dar mai ales de adaosul de nanoparticule.

Pentru toate tipurile de membrane un factor important pentru determinare rugozității este dimensiunea suprafeței scanate. Cu cât mărim suprafața scanată cu atât crește și rugozitatea suprafeței. Din acest motiv pentru a compara diferite suprafețe este esențial să se analizeze suprafețe cu aceeași dimensiune.

CAPITOLUL VI

COMPARAREA CARACTERISTICILOR ȘI PERFORMANȚELOR DIFERITELOR TIPURI DE MEMBRANE OBTINUTE

6.1. Fluxul și permeabilitatea membranelor

Proprietățile de permeabilitate sunt unele din cele mai importante proprietăți ale membranelor. Aceste proprietăți sunt influențate de mulți factori, așa cum a fost prezentat în această lucrare. Unul dintre acești factori este concentrația de polimer care cu cât este mai mare cu atât permeabilitatea scade. Totuși o permeabilitate mare nu înseamnă și o membrană bună, spre exemplu, membranele cu o concentrație de 25% PES prezintă cel mai ridicat flux însă cu o instabilitate foarte mare în timpul filtrării datorită stabilității mecanice mici. Așadar creșterea concentrației de polimer conduce la o creștere a rezistenței mecanice a membranei însă și la un flux mai scăzut.

Pentru a putea analiza și decide care dintre membranele obținute au proprietățile cele mai bune, au fost comparate toate proprietățile acestora.

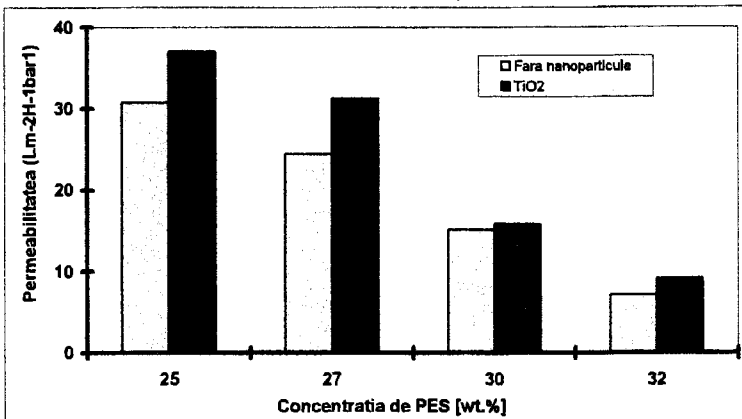


Figura VI.1. Permeabilitatea pentru membranele fără nanoparticule și cu TiO₂

Așa cum se vede în figura VI.1, adăugarea nanoparticulelor provoacă o creștere atât a fluxului de apă pură cât și a permeabilității. Această creștere a permeabilității este mai evidentă în cazul membranelor cu o concentrație mai mică de polimer. În cazul membranelor cu concentrații mai mari, creșterea permeabilității este mai mică și nu poate fi considerată ca o îmbunătățire semnificativă. Adăosul de nanoparticule de TiO₂ ajută nu numai la creșterea permeabilității dar și la creșterea rezistenței mecanice, membranele având o stabilitate mai bună. Este de remarcat faptul că aceste creșteri ale permeabilității au loc prin adăosul unei cantități mici de nanoparticule de TiO₂, 0,125 wt.%.

Adăugând nanoparticule de ZnO permeabilitatea membranelor crește pentru toate concentrațiile de polimer (figura VI.2). Pe lângă influența concentrației de polimer se poate

observa și influența concentrației de nanoparticule. Dacă concentrația de polimer își păstrează influența negativă, concentrația de nanoparticule de ZnO nu are o influență importantă asupra permeabilității membranelor.

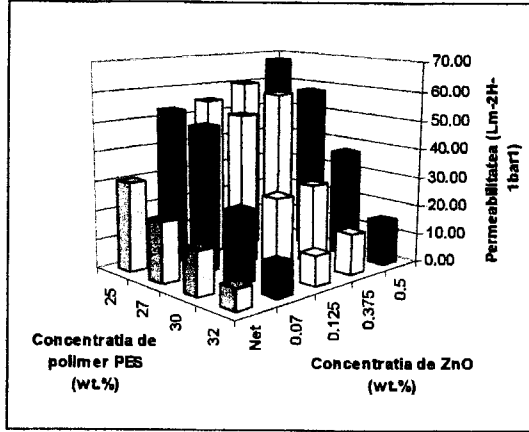


Figura VI.2. Influența concentrației de polimer și de nanoparticule de ZnO asupra permeabilității membranelor

Comparând rezultatele prezentate în figura VI.1. cu cele din figura VI.2. putem observa influența diferitelor tipuri de nanoparticule asupra permeabilității membranelor la diferite concentrații de polimer. Pentru ambele tipuri de nanoparticule se poate observa o creștere a permeabilității, mai accentuată în cazul concentrațiilor mici de polimer. În același timp concentrația de nanoparticule nu are un impact important asupra creșterii permeabilității.

Diferența importantă dintre aceste membrane este valoarea permeabilității. Chiar dacă trendul este același pentru ambele tipuri de membrane, cele compozite cu ZnO au o permeabilitate mult mai ridicată pentru toate concentrațiile de PES. Același efect al nanoparticulelor de ZnO se poate observa și asupra fluxului relativ al membranelor (figura VI.3.). adăosul unei cantități de 0,125 wt.% ZnO conduce la o creștere a fluxului, mai accentuată în cazul membranelor cu concentrații de polimer mai mică de 30%.



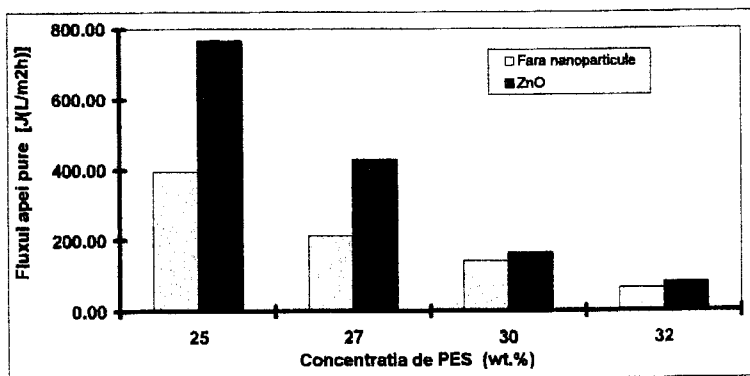


Figura VI.3. Influența concentrației de polimer asupra fluxului membranelor

Datorită influenței mai accentuate a ambelor tipuri de nanoparticule asupra permeabilității și fluxului membranelor cu concentrații mai mici de 30 wt.% PES și a faptului că membranele cu o concentrație de 25 wt.% PES nu au o rezistență mecanică bună, membranele cu o concentrație de 27 wt.% PES au fost selectate pentru a studia influența diferitelor concentrații de nanoparticule asupra proprietăților membranei.

În figura VI.4 se poate observa influența concentrației de nanoparticule de TiO_2 și ZnO asupra permeabilității membranelor la o concentrație fixă de 27wt.% PES. Prin adăosul unei cantități mici de nanoparticule, de 0,035 wt.%, putem observa o îmbunătățire semnificativă a permeabilității atât în cazul nanoparticulelor de TiO_2 cât și în cazul nanoparticulelor de ZnO . La concentrații diferite de nanoparticule trendul valorii permeabilității este același însă valoarea acesteia este diferită. Se poate observa că în cazul membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO , creșterea valorii permeabilității se dublează în comparație cu cea a membranelor compozite cu nanoparticule de TiO_2 . acest lucru este valabil la toate concentrațiile de nanoparticule studiate.

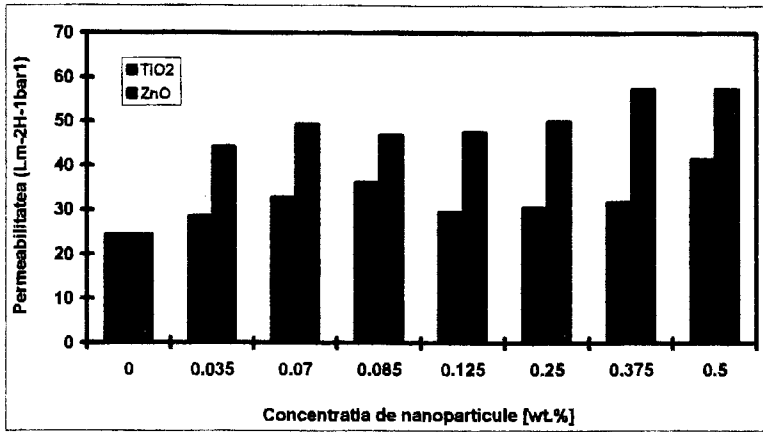


Figura VI.4. Influența concentrației de nanoparticule asupra permeabilității

Același efect al nanoparticulelor de TiO₂ și ZnO se poate observa și asupra fluxului membranelor, în plus având și o influență pozitivă asupra stabilității fluxului în timp. În figura VI.5 sunt prezentate grafic valorile fluxului la diferite concentrații de nanoparticule de ZnO și TiO₂.

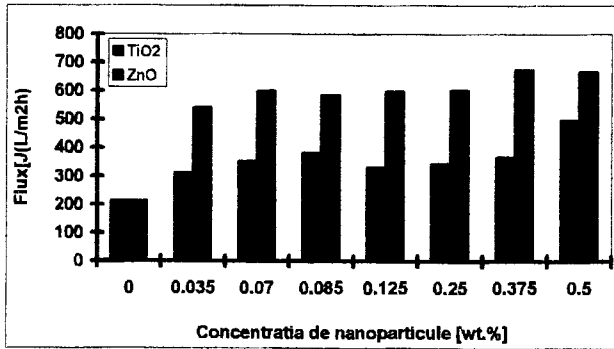


Figura VI.5. Influența concentrației de nanoparticule asupra fluxului

Din figura de mai sus se poate observa o creștere semnificativă a fluxului apei pure prin adaosul unei cantități mici de nanoparticule de ZnO și TiO₂ (0,035 wt.%), o creștere care este mult mai evidentă în cazul membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO. În același timp se poate observa că nu există o influență semnificativă a concentrației de nanoparticule asupra fluxului indiferent de tipul lor, acesta fiind aproximativ constant pentru o gamă largă de concentrații de la 0,035 până la 0,5 wt.% nanoparticule. În concluzie se poate afirma că membranele cu o concentrație mică de nanoparticule sunt cele care au proprietățile cele mai bune utilizând cele mai puține nanoparticule și implicit având cel mai mic cost de producție.



6.2. Hidrofilicitatea membranelor

Pentru determinare hidrofilicității membranelor a fost măsurat unghiul de contact dintre o picătură de apă și suprafața membranei. Acesta a fost măsurat cu un sistem de analiza Drop Shape DSA Mk2 ce constă în trei faze și anume suprafața membranei, aer și picătura de apă de 2 μL . Această metodă este una din cele mai folosite pentru studierea hidrofilicității suprafeței membranelor. Cu cât afinitatea față de apă a suprafeței membranelor crește cu atât scade valoarea unghiului de contact [78].

Hidrofilicitatea membranelor este influențată de mai mulți factori ca și în cazul celorlalte proprietăți studiate. Creșterea concentrației de polimer conduce la o creștere a hidrofobicității suprafeței. În același timp, ca și în cazul permeabilității, adaosul de nanoparticule conduce la o creștere a hidrofilicității suprafeței membranelor. Membranele compozite sunt mai hidrofilice decât membranele fără nanoparticule. Acest efect pozitiv al nanoparticulelor asupra hidrofilicității membranelor se poate observa în figura VI.6. Totuși diferențele tipuri de nanoparticule conferă suprafeței membranei valori diferite ale unghiului de contact, spre exemplu la aceeași concentrație de nanoparticule, 0,125wt.%, hidrofilicitatea membranelor compozite cu nanoparticulelor de TiO_2 este diferită de cea a membranelor cu ZnO . Membranele compozite cu nanoparticule de ZnO au o hidrofilicitate mai mare decât cele cu nanoparticule de TiO_2 . Acest efect fiind vizibil pentru toate concentrațiile de polimer.

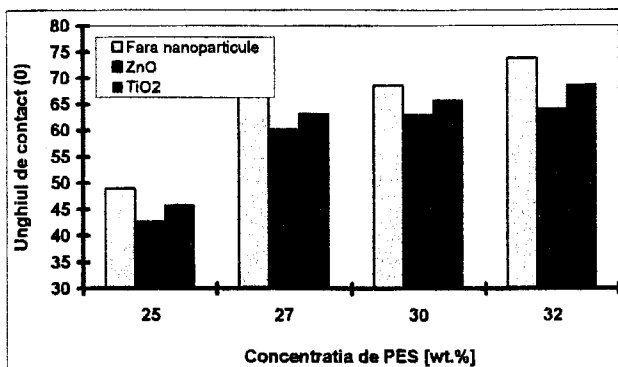


Figura VI.6. Efectul nanoparticulelor (TiO_2 și ZnO) asupra hidrofilicității la concentrații diferite de PES

Valoarea unghiului de contact a fost stabilită ca media a nouă determinări pe suprafața membranei. Valorile unghiului de contact pentru membranele compozite cu nanoparticule de TiO_2 variază între $55,35^\circ$ pentru membranele cu o concentrație de 0,5 wt.% TiO_2 până la $59,38^\circ$ pentru membranele cu o concentrație de 0,6 wt.% TiO_2 . Pentru majoritatea concentrațiilor, valorile unghiului de contact sunt în jurul a 58° .

În schimb prin adăugarea nanoparticulelor de ZnO valorile unghiului de contact se schimbă, acestea scad în comparație cu membranele fără nanoparticule cât și față de membranele cu nanoparticule de TiO_2 .

Creșterea hidrofilicității suprafeței membranelor cu diferite concentrații de nanoparticule este similară cu creșterea hidrofilicității membranelor cu concentrații diferite de



PES prin adăugarea nanoparticulelor.

În figura VI.7. se poate observa că nu există un efect al concentrației de nanoparticule asupra hidrofilicității, valorile fiind asemănătoare, excepție făcând membranele cu o concentrație de 0,5 wt.% TiO_2 care au o valoare puțin mai mică ce conduce la o suprafață mai hidrofobă decât membranele cu concentrații mai mică de TiO_2 .

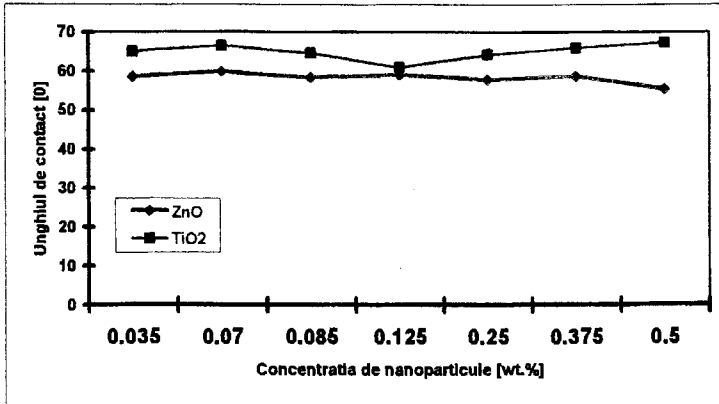


Figura VI.7. Influența concentrației de nanoparticule asupra hidrofilicității membranelor

În concluzie se poate afirma că valoare unghiului de contact crește prin adăugarea nanoparticulelor, în special cele de ZnO însă nu variază considerabil la concentrații diferite ale acestuia, valoarea acestuia fiind în jur de 65° , pentru membranele compozite cu ZnO și de 58° pentru cele cu TiO_2 .

Dacă comparăm rezultatele obținute pentru cele trei tipuri de membrane, fără nanoparticule, cu nanoparticule de TiO_2 și cu nanoparticule de ZnO, putem concluziona că membranele compozite cu nanoparticule de ZnO au o hidrofilicitate crescută, ceea ce conduce la o permeabilitate ridicată.

6.3. Capacitatea de reținere

Capacitatea de reținere a coloranților industriali este puternic influențată de concentrația de polimer, dar și de diferitele tipuri de nanoparticule utilizate. Pentru a determina tipul de membrană cu proprietățile de reținere cele mai bune, au fost analizate și comparate rezultatele obținute atât pentru membranele fără nanoparticule cât și cele pentru membranele compozite cu nanoparticule de TiO_2 și ZnO.

O comparație a capacității de reținere între membranele fără nanoparticule și cele cu nanoparticule de TiO_2 în funcție de masa moleculară a coloranților (figura VI.8.) arată că nanoparticulele de TiO_2 nu aduc o creștere semnificativă a capacității de reținere a coloranților industriali selectați.



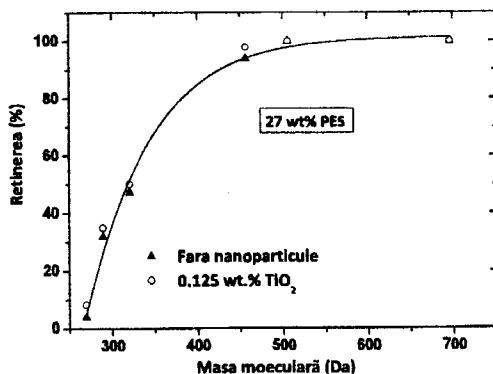


Figura VI.8. Reținerea coloranților în funcție de masa moleculară

Adăugarea nanoparticulelor de ZnO, în comparație cu membranele fără nanoparticule și cele cu nanoparticule de TiO₂, conduce la o puternică îmbunătățire a reținerii pentru toate concentrațiile de polymer (figura VI.9). Acest efect asupra proprietăților membranelor este datorat influenței nanoparticulelor de ZnO asupra dimensiunii, geometriei porilor și porozității. Creșterea capacității de reținere pentru membranele compozite cu nanoparticule de ZnO este cu atât mai semnificativă cu cât acestea prezintă și o permeabilitate mult mai ridicată în comparație cu membranele fără nanoparticule și cele cu nanoparticule de TiO₂, permeabilitatea fiind în general invers proporțională cu capacitatea de reținere.

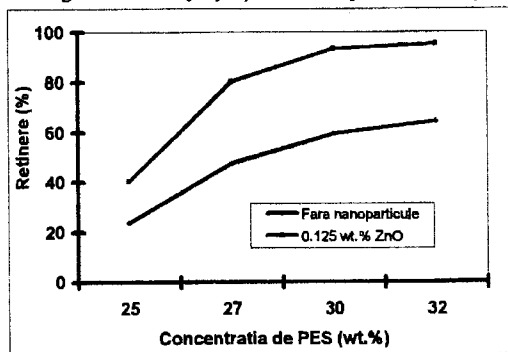


Figura VI.9. Reținerea Albastrului de Metil a membranelor fără nanoparticule și a celor cu nanoparticule de ZnO

Utilizând coloranți cu mase moleculare diferite, obținem o creștere a capacității de reținere a membranelor compozite cu ZnO. Figura VI.10. arată capacitatea de reținere a membranelor fără nanoparticule și a celor cu nanoparticule de ZnO a coloranților în funcție de masa lor moleculară. Concentrația de polymer a fost fixată la 27 wt.% iar concentrația de nanoparticule la 0,125 wt.%. trendul general al reținerii pentru ambele tipuri de membrane

este tipic pentru reținerea compușilor organici la diferite mase moleculare. Adăugarea nanoparticulelor de ZnO conduce la o îmbunătățire importantă a reținerii pentru toți coloranții selectați. Pentru coloranții cu masa moleculară mai mică, capacitatea de reținere a membranelor este dublă în comparație cu cea a membranelor fără nanoparticule sau cu cea a membranelor cu nanoparticule de TiO₂.

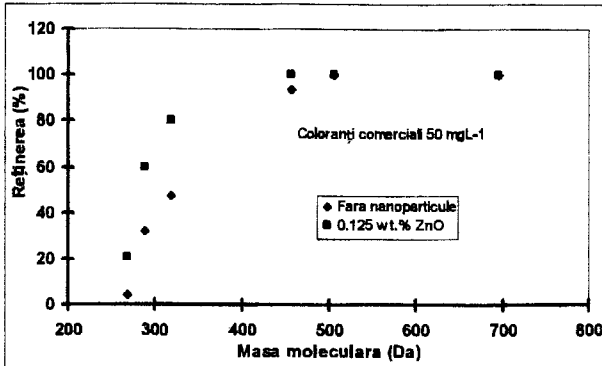


Figura VI.10. Capacitatea de reținere a membranelor în funcție de masa moleculară

La concentrații diferite de nanoparticule, reținerea albastrului de metil este diferită pentru cele două tipuri de membrane compozite, atât ca valoare cât și ca trend (figura VI.11.). În ambele cazuri concentrația de polimer a fost de 27 wt.% iar concentrația de nanoparticule a variat de la 0,035 wt.% până la 0,375 wt.%.

Membranele compozite cu nanoparticule de ZnO, prezintă o creștere semnificativă a reținerii albastrului de metil încă de la concentrații foarte mici, de 0,035 wt.% ZnO. Această creștere este aproximativ constantă pentru tot intervalul de concentrații de nanoparticule studiat. În schimb membranele compozite cu nanoparticule de TiO₂ prezintă o scădere a capacității de reținere la concentrații mai mici de 0,125 wt.% TiO₂, după care reținerea albastrului de metil crește puțin în comparație cu membranele fără nanoparticule.

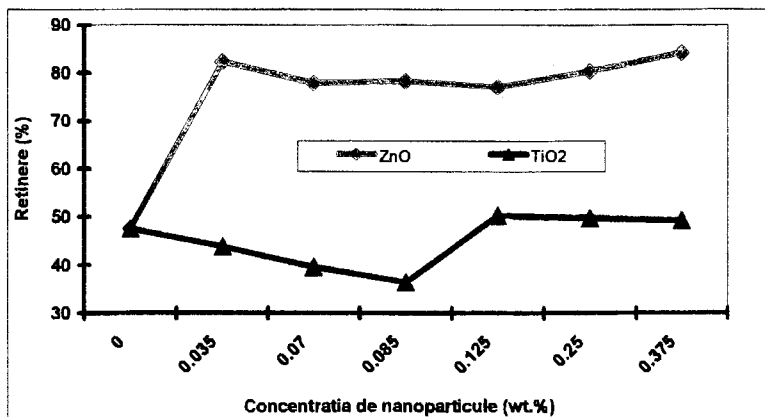


Figura VI.11. Influența concentrației de nanoparticule asupra capacității de reținere a Albastrului de Metil

Această creștere a capacitatea de reținere a albastrului de metil prin adăugarea unei cantități foarte mici de ZnO, de la o reținere de 47,5 % pentru membranele fără nanoparticule până la 82,3 % pentru membranele cu 0,035 wt.% nanoparticule de ZnO și a faptului că capacitatea de reținere a membranelor compozite cu TiO₂ nu crește în comparație cu membranele fără nanoparticule, ne conduce la concluzia ca în cazul reținerii albastrului de metil, membranele compozite cu nanoparticule de ZnO au proprietăți mult superioare față de celelalte tipuri de membrane studiate.

Pentru diferiți coloranți, cu mase moleculare diferite, capacitatea de reținere a membranelor se manifestă sub același trend ca și în cazul reținerii albastrului de metil. În figura VI.12. este prezentată comparația capacității de reținere a membranelor fără nanoparticule și a celor compozite în funcție de masa moleculară a coloranților reținuți. Concentrația de polimer a fost fixată la 27 wt.% iar cea de nanoparticule la 0,125 wt.%.



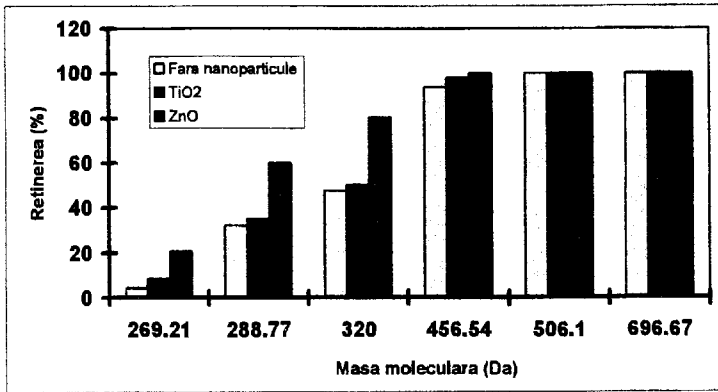


Figura VI.12. Capacitatea de reținere a membranelor în funcție de masa moleculară a coloranților

Pentru toți coloranții utilizați, acolo unde reținerea membranelor fără nanoparticule este mai mică de 100%, se poate observa o creștere semnificativă a capacității de reținere a membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO. Capacitatea de reținere a membranelor compozite cu 0,125 wt.% TiO₂, ca și în cazul albastrului de metil, este aproximativ egală cu cea a membranelor fără nanoparticule pentru toți coloranții utilizați.

Analizând capacitatea de reținere a diferitelor tipuri de membrane pentru diferiți coloranți, se poate concluziona că membranele compozite cu nanoparticule de ZnO sunt net superioare față de celelalte tipuri de membrane.

6.4. Analiza morfologică

6.4.1. Analiza SEM

Pentru o mai bună înțelegere a proprietăților obținute pentru diferitele tipuri de membrane studiate, a fost efectuată o analiză SEM.

O comparație a structurii membranelor compozite în secțiune este prezentată în figura VII.13, unde sunt prezentate imaginile membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO la diferite concentrații (figura VI.13 a, b, c și d) și a celor compozite cu TiO₂ (figura VI.13 e, f, g și h).

Analiza acestor imagini arată o geometrie a porilor și o porozitate similară pentru cele două tipuri de membrane compozite la toate concentrațiile de nanoparticule studiate. Diferența majoră între ele fiind dimensiunea stratului superficial. Membranele cu ZnO prezintă un strat superior foarte mic, aproape inexistent, în timp ce pentru membranele cu TiO₂ stratul superior este mult mai gros. Acest lucru explică permeabilitatea mai ridicată a membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO.



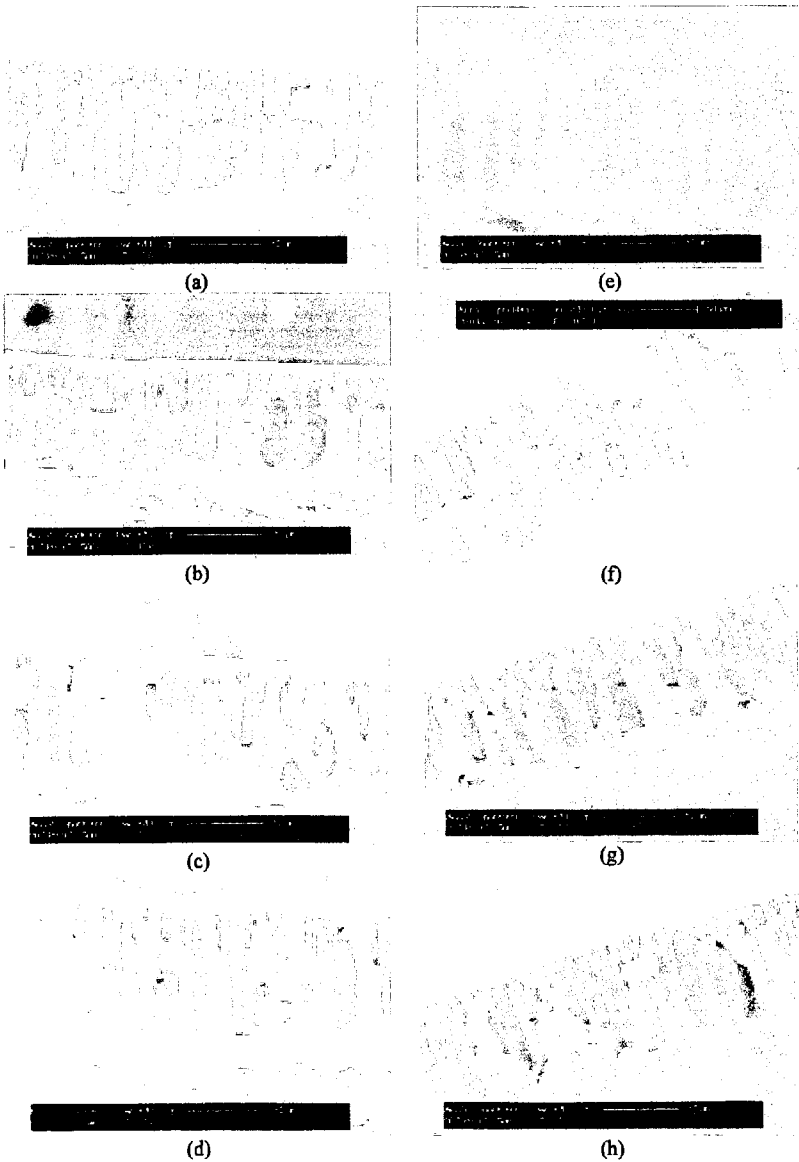
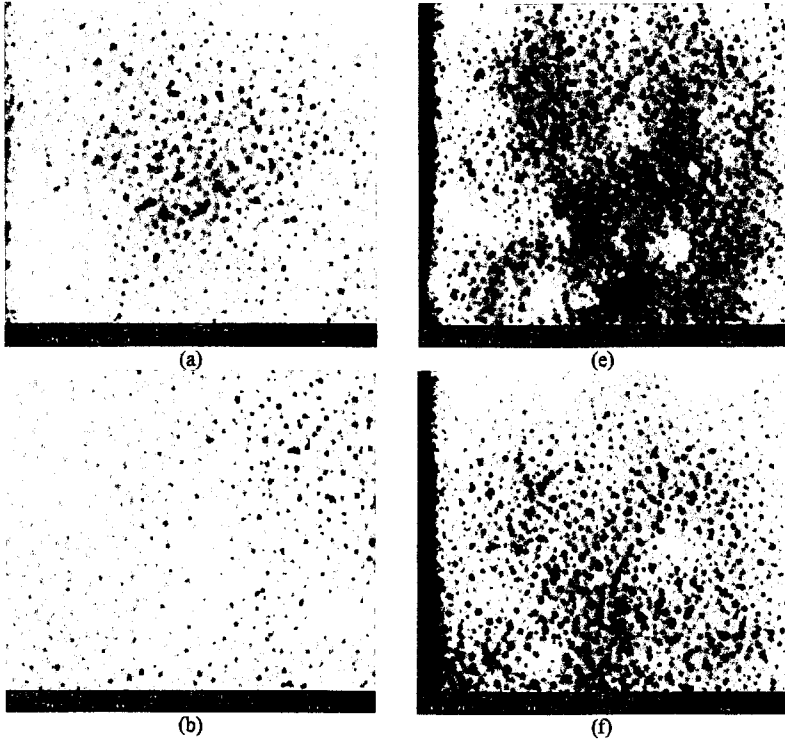


Figura 1.13. Imagini SEM în secțiune a membranelor cu o concentrație de 27 wt.% PES și diferite concentrații de nanoparticule: a) 0.07 wt.% ZnO, b) 0.125 wt.% ZnO, c) 0.5 wt.% ZnO, d) 0.07 wt.% ZnO, e) 0.07 wt.% TiO₂, f) 0.085 wt.% TiO₂, g) 0.125 wt.% TiO₂, h) 0.5 wt.% TiO₂



Figura VI.14. reprezintă imaginile suprafeței membranelor compozite cu nanoparticule de TiO_2 și ZnO . Prin adăugarea unei cantități diferite de nanoparticule, suprafața membrane nu prezintă schimbări notabile. Pentru concentrațiile de 0,07 wt.%, 0,085 wt.%, 0,125 wt.% și 0,5 wt.% TiO_2 (figura VI.14. a, b, c,d) cât și pentru membranele cu o concentrație de 0,07 wt.%, 0,125 wt.%, 0,5 wt.% și 1 wt.% ZnO (figura VI.14. e, f, g, h) porozitatea este distribuită uniform însă este mai mare în comparație cu membranele fără nanoparticule. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute pentru imaginile SEM în secțiune.



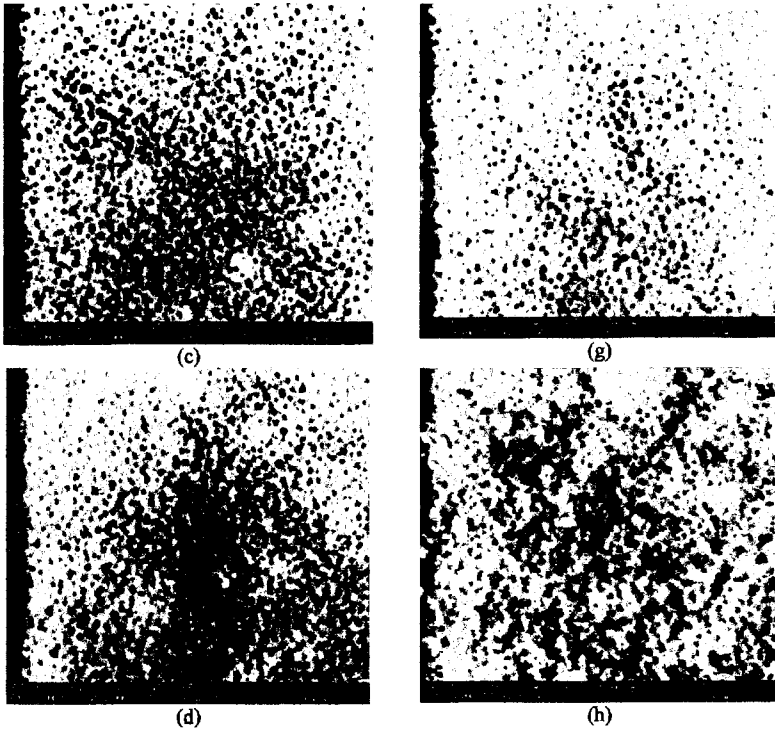


Figura VI.14. Imagini SEM a suprafeței membranelor cu o concentrație de 27 wt.% PES și concentrații diferite de nanoparticule: a) 0.07 wt.% TiO_2 , b) 0.085 wt.% TiO_2 , c) 0.125 wt.% TiO_2 , d) 0.5 wt.% TiO_2 , e) 0.07 wt.% ZnO , f) 0.125 wt.% ZnO , g) 0.5 wt.% ZnO , h) 1 wt.% ZnO

Analiza imaginilor SEM arată că adăugarea nanoparticulelor de ZnO , în comparație cu cele de TiO_2 , dar mai ales în comparație cu membranele fără nanoparticule, favorizează formarea porilor, crește porozitatea și scade dimensiunea stratului superior. Acest lucru asigură o îmbunătățire semnificativă a proprietăților membranelor în termeni de permeabilitate, reținerea coloranților și rezistența la ancrasare.



6.4.2. Analiza AFM

Membranele compozite, la o concentrație constantă de polimer (27 wt.%) prezintă în general o rugozitate RMS mai mică decât membranele fără nanoparticule la aceeași concentrație de polimer. Acest lucru conduce la o creștere a rezistenței la ancrasare pentru membranele compozite. Valorile rugozității pentru membranele compozite cu 0,035, și 0,125 wt.% nanoparticule de ZnO și TiO₂ sunt prezentate în tabelul VI.3.

Tabelul VI.5.

Valorile rugozității pentru membranele compozite cu nanoparticule de ZnO și TiO₂

<i>Proba</i>	<i>Scala microni</i>	<i>RMS, nm</i>	<i>Maximul (p-p), nm</i>	<i>Media, nm</i>
0,035 wt.% ZnO	1	2.08	17.15	1.61
	5	7.94	154.42	4.84
	10	12.75	200.81	7.83
0,125 wt.% TiO₂	1	1.80	11.26	1.46
	5	49.48	573.62	30.88
	10	69.00	569.09	47.95
0,035 wt.% ZnO	1	2.87	25.07	2.24
	5	7.21	88.96	5.47
	10	8.54	165.30	6.35
0,125 wt.% TiO₂	1	3.05	32.17	2.27
	5	14.19	159.15	8.68
	10	11.78	163.00	8.03

Se poate observa că membranele compozite prezintă o rugozitate mai mică decât membranele fără nanoparticule și anume pentru o suprafață scanată de 1x1 μm², membranele cu 0,035 și 0,125 wt.% ZnO au o rugozitate de 2,08nm respectiv 1,80nm în timp ce membranele compozite cu TiO₂ au o rugozitate de 2,87 nm respectiv 3,05 în timp ce pentru membranele fără nanoparticule la aceeași suprafață scanată rugozitatea este de 3,28nm.

În figura VI.15. sunt prezentate morfologiile membranelor compozite la diferite concentrații de nanoparticule.



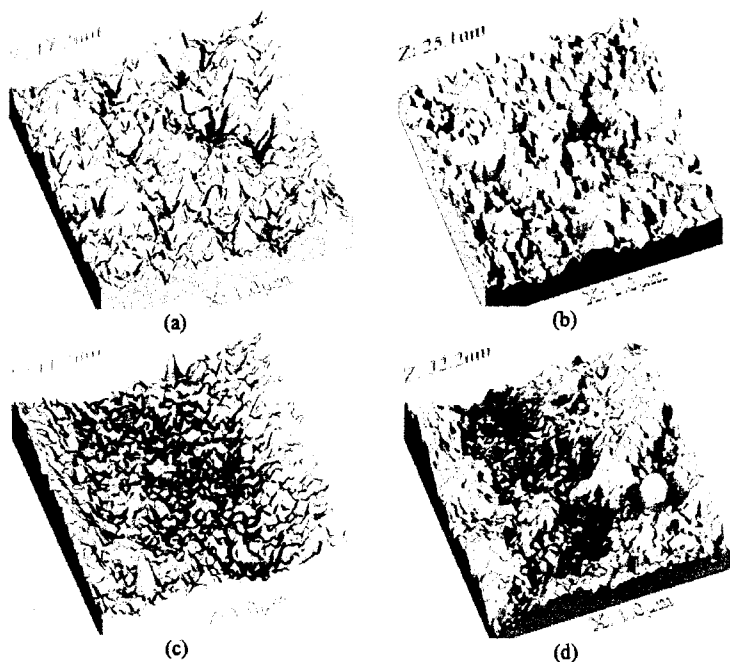


Figura VI.15. Imagini AFM pentru membranele compozite la o concentrație de 27wt.% PES și concentrații diferite de nanoparticule: a) 0,035 wt.% ZnO, b) 0,035 wt.% TiO₂, c) 0,125 wt.% ZnO și d) 0,125 wt.% TiO₂

Așa cum se poate observa în figura de mai sus și din tabelul VI.3, membranele compozite conduc la o scădere a rugozității și implicit la o creștere a rezistenței la ancrasare. Acest efect de scădere a rugozității este mult mai evident în cazul membranelor compozite cu ZnO.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute pentru determinarea rezistenței la ancrasare în cazul filtrării unei soluții de acid humic.

În termeni de porozitate membranele compozite prezintă o structură asemănătoare indiferent de concentrația și tipul de nanoparticule, iar acest lucru se poate observa în figura VI.16.

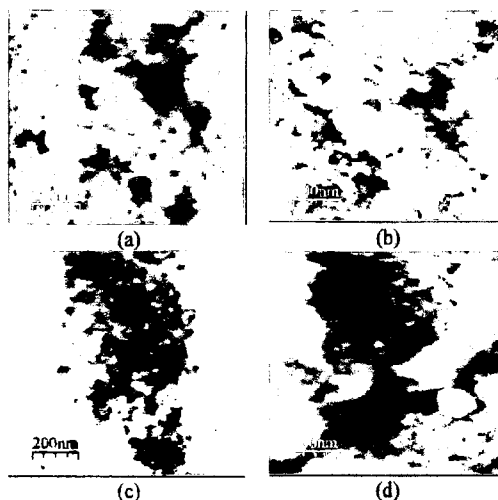


Figura VI.16. Imagini AFM 2D pentru membranele compozite la o concentrație de 27wt.% PES și concentrații diferite de nanoparticule: a) 0,035 wt.% ZnO, b) 0,035 wt.% TiO₂, c) 0,125 wt.% ZnO și d) 0,125 wt.% TiO₂

În comparație cu membranele fără nanoparticule, membranele compozite au o rugozitatea mai scăzută și o porozitate mai crescută ceea ce conduce la o creștere a permeabilității și fluxului dar și a rezistenței la ancrasare. Membranele compozite cu nanoparticule de ZnO prezintă o rugozitate mai scăzută în comparație cu membranele compozite cu nanoparticule de TiO₂ ceea ce explică proprietățile superioare obținute pentru membranele cu ZnO.

În urma analizei morfologiei suprafeței obținute prin AFM se poate concluziona că rugozitatea suprafeței membranelor este legată de concentrația de polimer dar mai ales de tipul de nanoparticule.

6.5. Rezistența la ancrasare

Ancrasarea membranelor este principalul dezavantaj al utilizării tehnologiilor membranare de filtrare a apelor uzate. Unul din cei mai comuni componenți ai compuşilor organici naturali din ape este acidul humic. Din acest motiv acesta a fost selectat pentru determinarea rezistenței la ancrasare a diferitelor tipuri de membrane obținute.

Pentru determinarea rezistenței la ancrasare a membranelor fără nanoparticule cât și a celor compozite a fost utilizată o instalație de filtrare cross-flow. A fost aleasă o soluție de acid humic cu o concentrație de 5 mgL⁻¹, iar fiecare experiment a fost efectuat pe o perioadă de 24 ore la 25°C și o presiune de 8 bar.

Figura VI.17. prezintă fluxul relativ al membranelor fără nanoparticule și a celor compozite cu nanoparticule de TiO₂. Rezultatele arată clar că rezistența la ancrasare a membranelor



compozite cu TiO_2 este semnificativ îmbunătățită în comparație cu cea a membranelor fără nanoparticule.

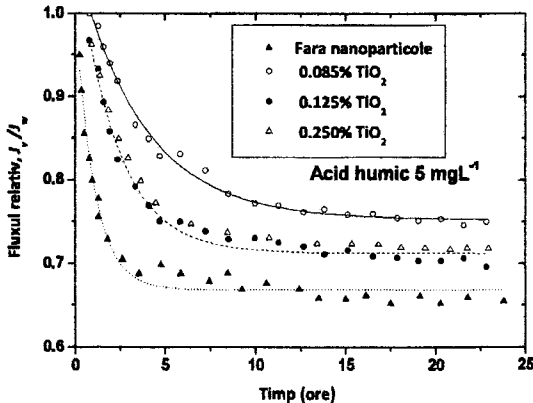


Figura VI.17. Evoluția temporară a ancrării membranelor fără nanoparticule și compozite cu TiO_2

Rezistența la ancrare crește pentru toate concentrațiile de nanoparticule de TiO_2 , având un maxim, ca și în cazul rezultatelor obținute pentru permeabilitate și unghiul de contact, la o concentrație de 0,085 wt.% TiO_2 .

Adaosul de nanoparticule de ZnO a condus la creșterea tuturor proprietăților studiate, inclusiv la creșterea rezistenței la ancrare. Figura VI.18, prezintă fluxul relativ pentru membranele fără nanoparticule și cele cu ZnO la diferite concentrații de nanoparticule. Pentru toate concentrațiile de ZnO evoluția rezistenței la ancrare este similară și este în concordanță cu rezultatele obținute la experimentele pentru determinarea unghiului de contact.

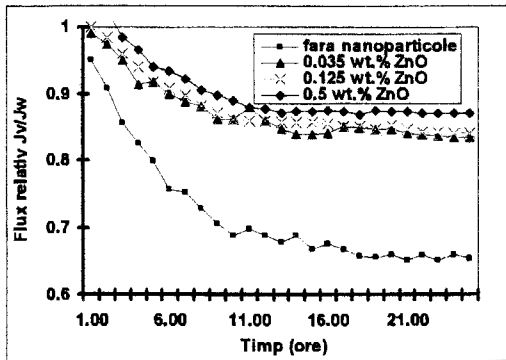


Figura VI.18. Evoluția temporară a ancrării membranelor fără nanoparticule și compozite cu ZnO



Adsorbția poluanților pe suprafața membranei scade atunci când crește hidrofilicitatea suprafeței, astfel membranele mai hidrofile au o rezistență la ancrasare mai mare. Aceste proprietăți confirmă faptul că membranele compozite cu nanoparticule de ZnO au o rezistență la ancrasare mult mai ridicată. O comparație a membranelor compozite cu ZnO cu cele fără nanoparticule și cu cele cu TiO₂ dar și cu alte tipuri de nanoparticule utilizate de alți cercetători [130, 131], arată o rezistență la ancrasare mult mai mare chiar și pentru concentrații mici de nanoparticule. Aceste rezultate conduc pe de o parte la concluzia că este suficientă utilizarea unei cantități mici de nanoparticule pentru obținerea unor proprietăți superioare dar și la concluzia că utilizarea unor noi tipuri de nanoparticule pentru acest domeniu, mai exact nanoparticulele de ZnO, conduc la obținerea unor membrane cu proprietăți superioare în comparație cu membranele compozite cu diferite tipuri de nanoparticule utilizate până în prezent.



CAPITOLUL VII CONCLUZII GENERALE

○ Dezvoltarea procedeelelor de tratare avansată a apelor este o preocupare de actualitate a cercetătorilor din domeniu. Procesele membranare sunt cele mai utilizate în tratarea apelor în vederea obținerii apei potabile. Principala componentă a acestor procese este membrana, asupra căreia s-au făcut numeroase cercetări pentru îmbunătățirea proprietăților acesteia.

○ Unul din principalele dezavantaje ale proceselor membranare este ancrasarea membranelor, fenomen ce conduce la o diminuare a proprietăților acestora și la creșterea costurilor procesului de filtrare prin necesitatea de curățare a membranelor.

○ Pentru a diminua acest efect și pentru a crește în general proprietățile membranelor au început să se utilizeze nanoparticule de diferiți oxizi introduși în structura sau depuși pe suprafața membranelor.

○ Cele mai utilizate nanoparticule sunt cele de TiO_2 , însă sunt și altele pentru care se manifestă interes cum ar fi silica (SiO_2), nanotuburi de carbon, alumina (Al_2O_3), argint (Ag), zirconiu (ZrO_2), aur (Au), fier zerovalent (Fe^0), Paladiu (Pd).

○ Membranele care au înglobate nanoparticule de TiO_2 și ZnO sunt foarte promițătoare în ceea ce privește performanțele în filtrarea apelor.

○ Fabricarea membranelor polimerice este un proces complex care trebuie să țină cont de mai mulți factori. Un studiu sistematic a influenței concentrației de polimer și a tipului de solvent a fost efectuat, testând un număr mare de membrane pentru a evita efectul negativ a ratei de dispersie a nanoparticulelor în soluția de polimer și înăuntru structurii membranei.

○ În general sunt două metode de preparare a membranelor utilizând nanoparticule. Una prin depunerea nanoparticulelor pe suprafața membranei, metodă care are un randament mai bun de utilizare a nanoparticulelor, dar care însă în condiții industriale de filtrare cross-flow nu prezintă o stabilitate bună în timp. Utilizând această metodă există riscul de a elimina nanoparticule în mediu cu consecințe greu de prevăzut. O a doua metodă de utilizare a nanoparticulelor este introducerea lor în interiorul membranei. Aceasta metodă necesită o cantitate mai mare de nanoparticule, însă cu o stabilitate mult mai bună.

○ Pe lângă influența concentrației de polimer care afectează negativ proprietățile de permeabilitate a membranei, un factor foarte important este umiditatea relativă a aerului în momentul preparării membranei. Cu cât umiditatea este mai mare cu atât crește și permeabilitatea membranelor. Cu toate acestea umiditatea la care se prepară membranele este în general scăzută deoarece este greu de controlat o umiditate mare iar un lucru esențial în prepararea membranelor este gradul de reproductibilitate a acestora.

○ Membranele DMF sunt mai dense, cu o porozitate mai mică iar adăugarea de TiO_2 nu conduce la o îmbunătățire importantă a proprietăților membranelor. Membranele NMP au o



porozitate crescută, uniform distribuită în special pentru cele cu 27% PES.

○ Adăugarea de nanoparticule crește hidrofilicitatea, rezistența mecanică și la colmatare a membranelor. O comparație între hidrofilicitate și permeabilitate pentru membranele fără nanoparticule și cele cu TiO_2 arată că prezența nanoparticulelor furnizează o afinitate mai mare a membranelor, ca o consecință a afinității față de apă și a influenței formării porilor datorită nanoparticulelor adăugate.

○ Dintre procesele de filtrare cele mai utilizate sunt filtrarea dead-end pentru a studia permeabilitatea și fluxul membranei cât și pentru a studia proprietățile de reținere a diferitelor substanțe. Pentru studierea comportării membranelor în timp cât și pentru analiza rezistenței la ancrasare, membranele sunt studiate în instalații crossflow, în care fluxul de apă este continuu iar experimentul poate rula o perioadă lungă de timp.

Adaosul de nanoparticule are o influență importantă asupra proprietăților membranelor. Nanoparticulele de ZnO dublează permeabilitatea membranelor chiar și la concentrații foarte mici.

○ Capacitatea de reținere crește substanțial în cazul membranelor compozite cu nanoparticule de ZnO, de exemplu capacitatea de reținere a Albastrului de Metil crește semnificativ atunci când este adăugată o mică cantitate de ZnO (0,035 wt. %), de la o reținere de 47,5 % pentru membranele fără nanoparticule până la 82,3 % pentru membranele cu 0,035 wt. % nanoparticule de ZnO. Acest efect este constant până la concentrația de 0,5 wt. % nanoparticule de ZnO și este în concordanță cu rezultatele obținute pentru permeabilitate.

○ Aceste rezultate sunt cu atât mai mult importante datorită calității de noutate, nanoparticulele de ZnO fiind pentru prima dată utilizate în acest domeniu.



CAPITOLUL VIII CONTRIBUȚII PERSONALE

Prezenta lucrare de cercetare științifică cumulează o gamă complexă de rezultate, atât teoretice, cât și experimentale, cu scopul final de a caracteriza cât mai complet membranele polimerice compozite și de a înțelege efectul nanoparticulelor asupra proprietăților acestora. Această lucrare, conține atât elemente consacrate în domeniu, cât și aspecte noi, definite sau asimilate din domenii conexe, care să asigure îndeplinirea în totalitate a obiectivelor propuse inițial.

Contribuțiile proprii, conținute în prezenta lucrare, pot fi grupate astfel:

a) Caracterizarea completă și corelarea cu proprietățile obținute pentru membranele fără nanoparticule.

b) Prepararea membranelor compozite cu nanoparticule de TiO_2 la concentrații mai mici decât cele utilizate în literatura de specialitate obținându-se rezultate similare cu cele ale membranelor cu concentrații mai mari de nanoparticule. Acest lucru conduce la o utilizare mai eficientă a nanoparticulelor și implicit la un cost mai scăzut de fabricare.

c) Utilizarea unui nou tip de nanoparticule, ZnO , înglobate în interiorul membranei. Proprietățile membranelor obținute fiind net superioare celor existente. Atât permeabilitatea cât și rezistența la ancrasare și reținerea coloranților industriali fiind mult mai bună decât celelalte membrane compozite chiar și la concentrații foarte mici de nanoparticule de ZnO .

d) Studiarea influenței dimensiunii nanoparticulelor asupra proprietăților membranei. Cu cât scade dimensiunea nanoparticulelor cu atât crește permeabilitatea acestora.

Lucrarea poate fi considerată o etapă semnificativă în cadrul cercetărilor referitoare la caracterizarea completă a membranelor compozite utilizate în procesele de nanofiltrare.



BIBLOGRAFIE SELECTIVĂ

Lucrarea cuprinde 148 de titluri bibliografice, accesibile fie pe suport clasic fie în format electronic, dintre care cele mai elocvente sunt enumerate în ceea ce urmează:

1. Mulder M, 1996. Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
2. Arcadio Sotto; Arman Boromand; Ștefan Baltă, Jeonghwan Kim; Bart Van der Bruggen, Doping of polyethersulfone nanofiltration membranes: antifouling effect observed at ultralow concentrations of TiO₂ nanoparticles, Journal of Materials Chemistry ISSN 0959-9428 , 2011, 21, pag. 10311-10320
3. Ștefan Baltă, Lidia Benea, Bart van der Bruggen - Influence of the Nanoparticles Size on the Permeation Properties of the Polymeric Membranes, The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati Fascicle IX Metallurgy and Materials Science, 2011. No 1/2011, pp. 19-25. ISSN 1453-083X.
4. Baltă Ștefan, Bodor Marius, Benea Lidia, Influence of polymer concentration on the permeation properties of nanofiltration membranes, Tehnomus 2011, pp 277 – 233. ISSN-1224-029X.
5. Braeken L, Van der Bruggen B, Vandecasteele C, 2004. Regeneration of brewery waste water using nanofiltration. Water Research 38: 3075-3082.
6. Kim, J., Van der Bruggen, B. The use of nanoparticles and nanotubes in polymeric and ceramic membrane structures: review of envisaged performance improvements for water treatment. Environmental Pollution, in press (2010).
7. Cyna B, Chagneau G, Bablon G, Tanghe N, 2002. Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant, France. Desalination 147: 69-75
8. Yoon Y, Westerhoff P, Snyder SA, Wert EC, Yoon J, 2007. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. Desalination 202 (1-3): 16-23
9. B. Van der Bruggen, G. Cornelis, C. Vandecasteele, I. Devreese Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry, Desalination 175 (2005) 111-119.
10. Nghiem LD, Schäfer AI, Elimelech M, 2004. Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modelling and mechanisms. Environmental Science and Technology 38: 1888-1896.
11. Akbari A, Desclaux S, Rouch JC, Aptel P, Remigy JC, 2006. New UVphotografted nanofiltration membranes for the treatment of coloured textile dye effluents. Journal of Membrane Science 286 (1-2): 342-350.
12. De Florio L, Giordano A, Mattioli D, 2005. Nanofiltration of low-contaminated textile rinsing effluents for on-site treatment and reuse. Desalination 181 (1-3): 283-292.
13. Lopes CN, Petrus JCC, Riella HG, 2005. Color and COD retention by nanofiltration membranes. Desalination 172: 77-83.
14. Schoeberl P, Brik A, Braun R, Fuchs W, 2005. Treatment and recycling of textile wastewater-caste study and development of a recycling concept. Desalination 171: 173-183.
15. L. Braeken, R. Ramaekers, Y. Zhang, G. Maes, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds . J. Membr. Sci. 252 (2005) 195-203.
16. B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele, Flux decline in nanofiltration due to adsorption of



organic compounds, *Sep Pur Tech* 29 (2002) 23–31.

17. Kim JH, Lee KH, 1998. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion. *Journal of Membrane Science* 138: 153-163
18. Chaturvedi BK, Ghosh AK, Ramachandran V, Trivedi MK, Hanra MS, Misra BM, 2001. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Desalination* 133: 31-40
19. Linder C, Kedem O, 2001. Asymmetric ion exchange mosaic membranes with unique selectivity. *Journal of Membrane Science* 181: 39-56.
20. Han MJ, 1999. Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes. *Desalination* 121: 31-39.
21. Barth C, Gonçalves MC, Pires ATN, Roeder J, Wolf BA, 2000b. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. *Journal of Membrane Science* 169: 287-299.
22. Han MJ, Bhattacharyya D, 1994. Morphology and transport study of phase inversion polysulfone membranes. *Chemical Engineering Communications* 128: 197-209.
23. Swinyard BT, Barric JA, 1988. Phase separation in nonsolvent / dimethylformamide / polyethersulfone and non-solvent / dimethylformamide / polysulfone systems. *British Polymer Journal* 20: 317-321.
24. Baik KJ, Kim JY, Lee JS, Kim SC, Lee HK, 2001. Morphology of membranes formed from polysulfone / polyethersulfone / N-methyl-2-pyrrolidone / water system by immersion precipitation. *Korea Polymer Journal* 9 (5): 285-291.
25. Chaturvedi BK, Ghosh AK, Ramachandran V, Trivedi MK, Hanra MS, Misra BM, 2001. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Desalination* 133: 31-40.
26. Spricigo CB, Petrus JCC, Machado RAF, Sarmento LAV, Bolzan A, 2002. Preparation and characterization of polyethersulfone membranes for use in supercritical medium. *Journal of Membrane Science* 205: 273-278.
27. Chaturvedi BK, Ghosh AK, Ramachandran V, Trivedi MK, Hanra MS, Misra BM, 2001. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Desalination* 133: 31-40.
28. Marchese J, Ponce M, Ochoa NA, Pradanos P, Palacio L, Hernandez A, 2003. Fouling behaviour of polyethersulfone UF membranes made with different PVP. *Journal of Membrane Science* 211: 1-11.
29. Han MJ, Nam ST, 2002. Thermodynamic and rheological variation in polysulfonesolution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane. *Journal of Membrane Science* 202: 55-61.
30. IC. ESCOBAR, AA. RANDALL, SK. HONG, Removal by Nanofiltration: Full and Bench-Scale Evaluation, *J Water Sup Res Technol Aqua* 51 (2002) 67–76.
31. A. MATILAINEN, R. LIIKANEN, M. NYSTROM, Enhancement of the natural organic matter removal from drinking water by nanofiltration, *Environ Technol* 25 (2004) 283–91.
32. Kim IC, Yoon HG, Lee KH, 2002. Formation of integrally skinned asymmetric PEI NF membranes by phase inversion process. *Journal of Applied Polymer Science* 84 (6): 1300-1307.
33. Lin DJ, Chang CL, Chen TC, Cheng LP, 2002. Microporous PVDF membrane formation by immersion precipitation from water/TEP/PVDF system. *Desalination* 145: 25-29
34. Vankelecom IFJ, 2002. Polymeric membranes in catalytic reactors. *Chemical Reviews* 102 (10): 3779-3810.
35. Kastelan-Kunst L, Dananic V, Kunst B, Kosutic K, 1996. Preparation and porosity of cellulose triacetate reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 109: 223-230.
36. McHugh AJ, Miller DC, 1995. The dynamics of diffusion and gel growth during nonsolvent-induced phase



inversion of polyethersulfone. *Journal of Membrane Science* 105: 121-136.

37. Osmonics Inc., 2000. Preparation of polyethersulfone membranes. US Patent 6,056,903. 2000-05-02.

38. Van de Witte P, Dijkstra PJ, Van den Berg JWA, Feijen J, 1996. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science* 117: 1-31.

39. Gelman Sciences Inc., 1993. Hydrophilic membranes prepared from polyethersulfone/poly-2-oxazoline/polyvinylpyrrolidone blend. European Patent WO/1993/005871. 1993-04-01.

40. Petersen RJ, 1993. Composite reverse-osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 83 (1): 81-150.

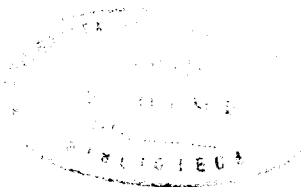
41. Baik KJ, Kim JY, Lee JS, Kim SC, Lee HK, 2001. Morphology of membranes formed from polysulfone/polyethersulfone/N-methyl-2-pyrrolidone/water system by immersion precipitation. *Korea Polymer Journal* 9 (5): 285-291.

42. Barth C, Wolf BA, 2000. Evidence of ternary interaction parameters for polymer solutions in mixed solvents from headspace-gas chromatography. *Polymer* 41: 8587-8596.

43. Kim JY, Lee HK, Kim SC, 2000. Liquid-liquid phase separation during PSf membrane preparation. *Korean Journal of Chemical Engineering* 17 (5): 564-569.

44. Nechifor, G; Voicu, SI ; Nechifor, AC; Garea, S, Nanostructured hybrid membrane polysulfone-carbon nanotubes for hemodialysis, *DESALINATION*, Volum: 241, Issue: 1-3 pag. 342-348.

- // -



2006 1276