

**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați**  
**Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială**



# **TEZĂ DE DOCTORAT**

**-Rezumat-**

## **Influența tipului de nanoparticule și a dimensiunii acestora asupra membranelor polimerice compozite utilizate în tratarea apei uzate**

**Doctorand,**  
**ing. Ștefan Cătălin PINTILIE**

**Conducător științific,**  
**Prof. univ. dr. ing. Iulian Gabriel BÎRSAN**

**Seria I6: Inginerie mecanică Nr. 48**

**GALAȚI**

**2019**



**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați**  
**Școala doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială**



# **TEZĂ DE DOCTORAT**

**-Rezumat-**

## **Influența tipului de nanoparticule și a dimensiunii acestora asupra membranelor polimerice compozite utilizate în tratarea apei uzate**

**Doctorand**

**ing. Ștefan Cătălin PINTILIE**

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

Prof. univ. dr. fiz. Adrian CÎRCIUMARU  
Prof. univ. dr. ing. Iulian Gabriel BÎRSAN  
Prof. univ. dr. ing. Daniel CONDURACHE  
Conf. univ.dr. ing. Gabriel NĂSTASE  
Conf. univ. dr. ing. Ștefan BALTĂ

**Seria I6: Inginerie mecanică Nr. 48**

**GALAȚI**

**2019**

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

Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

Seria I 1: **Biotehnologii**

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

Seria I 3: **Inginerie electrică**

Seria I 4: **Inginerie industrială**

Seria I 5: **Ingineria materialelor**

Seria I 6: **Inginerie mecanică**

Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**

Seria I 8: **Ingineria sistemelor**

Domeniul **ȘTIINȚE ECONOMICE**

Seria E 1: **Economie**

Seria E 2: **Management**

Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE**

Seria U 1: **Filologie- Engleză**

Seria U 2: **Filologie- Română**

Seria U 3: **Istorie**

## Cuprins

Cuprins .....	<b>v</b>
Introducere.....	<b>viii</b>
<b>Capitolul I. Membrane utilizate în tratarea apei uzate.....</b>	<b>1</b>
1.1. Tehnologia membranară. Noțiuni generale .....	1
1.2. Modele de transfer al masei prin membrane.....	1
1.3. Clasificarea membranelor în funcție de forța motrice utilizată .....	1
1.3.4. Procese membranare care folosesc gradientul de presiune .....	2
1.4. Moduri de operare a membranelor/Geometria fluxului membranelor .....	2
1.4.1. Flux direct.....	2
1.4.2. Flux tangențial .....	3
1.5. Clasificarea membranelor în funcție de material .....	3
1.5.1. Membrane organice.....	3
1.5.2. Membrane anorganice.....	3
1.5.3. Membrane compozite de tip organic-anorganic .....	3
1.6. Tipuri de morfologii ale membranelor.....	3
1.7. Metode de obținere a membranelor polimerice .....	4
1.7.3. Metoda inversiei de faze.....	4
1.8. Concluzii parțiale .....	4
<b>Capitolul II. Membrane nanocompozite. Stadiul actual .....</b>	<b>5</b>
2.1. Nanomateriale și nanocompozite. Noțiuni generale .....	5
2.2. Membrane nanocompozite .....	5
2.3. Influența tipului și a concentrației de nanoparticule asupra proprietăților membranelor.....	6
2.3.1. Nanoparticulele de dioxid de titan (TiO <sub>2</sub> ).....	6
2.3.2. Nanoparticule de oxid de zinc (ZnO).....	6
2.4. Influența dimensiunii nanoparticulelor asupra proprietăților membranelor.....	6
2.5. Influența formei nanomaterialelor asupra proprietăților membranelor .....	6
2.6. Studiul de literatură privind proprietățile mecanice ale membranelor utilizate în tratarea apelor.....	6
2.7. Concluzii parțiale .....	7
<b>Capitolul III. Materiale, metode și proceduri experimentale .....</b>	<b>8</b>
3.2. Procesul de formare al membranelor.....	8
3.2.1. Realizarea soluției de polimer.....	8
3.2.2. Obținerea membranelor prin metoda inversiei de faze.....	9
3.3. Caracterizarea membranelor .....	10
3.3.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) și analiza elementală cu ajutorul spectrometriei de raze X dispersivă în energie (EDX).....	10
3.3.2. Spectrofotometria cu radiații electromagnetice în domeniu vizibil și ultraviolet (UV-VIS).....	10
3.3.6. Analiza rugozității membranelor cu microscopia de forță atomică (AFM) .....	10

3.4.1 Analiza hidrofilicității membranelor prin metoda unghiului de contact.....	10
3.5. Analiza testelor de permeație .....	10
3.6. Analiza gradului de reținere pentru membranele obținute .....	11
3.7. Analiza gradului de colmatare .....	11
3.8.1. Alungirea la rupere .....	11
3.8.2. Rezistența la tracțiune .....	11
3.7. Concluzii parțiale .....	12
<b>Capitolul IV. Caracterizări morfologice, topografice și structurale ale membranelor nanocompozite.....</b>	<b>13</b>
4.1. Influența structurii cristaline ale nanoparticulelor de dioxid de titan asupra proprietăților membranelor .....	13
4.1.1. Analizele SEM și EDX ale membranelor studiate.....	13
4.1.3. Analiza caracterului hidrofilic prin metoda unghiului de contact .....	16
4.1.5. Analiza microscopiei de forță atomică (AFM).....	17
4.2. Influența formei geometrice ale nanoparticulelor de oxid de zinc asupra proprietății membranelor .....	17
4.2.1. Analiza SEM și EDX al membranelor studiate .....	17
4.2.3. Analiza caracterului hidrofilic prin metoda unghiului de contact .....	19
4.2.5. Caracterizarea membranelor din punctul de vedere al topografiei prin microscopia de forță atomică (AFM).....	19
4.3. Influența dimensiunii nanoparticulelor de oxid de zinc asupra proprietăților membranelor .	19
4.3.1. Studiul microscopiei electronice de baleiaj și analiza EDX asupra membranelor studiate.....	20
4.3.3. Analiza caracterului hidrofilic prin metoda unghiului de contact .....	23
4.3.5. Analiza microscopiei de forță atomică (AFM).....	24
4.4. Concluzii parțiale .....	24
<b>Capitolul V. Rezultate experimentale privind influența nanoparticulelor asupra performanțelor membranare .....</b>	<b>26</b>
5.1. Influența structurii cristaline a nanoparticulelor asupra proprietăților membranelor .....	26
5.1.1. Determinarea proprietăților de permeație .....	26
5.1.2. Capacitatea de reținere a membranelor studiate .....	26
5.1.3. Gradul de colmatare al membranelor studiate .....	27
5.1.4. Proprietățile mecanice ale membranelor studiate .....	28
5.1.5. Determinarea performanței totale ale membranelor.....	30
5.2. Determinare proprietăților membranelor modificate cu nanostructuri ZnO de forme diferite ....	31
5.2.1. Teste de permeație.....	31
5.2.2. Gradul de reținere al membranelor studiate.....	31
5.2.3. Studiul gradului de colmatare al membranelor .....	32
5.2.4. Proprietățile mecanice ale membranelor studiate .....	33
5.2.5. Determinarea performanțelor totale ale membranelor.....	34
5.3. Analiza influenței dimensiunii nanoparticulelor de oxid de zinc asupra proprietăților membranelor .....	35
5.3.1. Teste de permeație al membranelor studiate .....	35

5.3.2. Gradul de reținere al colorantului Roșu de Congo .....	35
5.3.3. Studiul privind gradul de colmatare al membranelor .....	36
5.3.4. Proprietățile mecanice ale membranelor studiate .....	37
5.3.5. Performanța totală a membranelor studiate .....	39
5.4. Concluzii parțiale .....	39
<b>Capitolul VI. Concluzii generale, contribuții proprii și direcții noi de cercetare.....</b>	<b>41</b>
6.1. Concluzii generale .....	41
6.2. Contribuții originale.....	42
6.3. Direcții noi de cercetare .....	43
<b>Bibliografie .....</b>	<b>44</b>
<b>Anexa 1.....</b>	<b>49</b>
<b>Anexa 2.....</b>	<b>50</b>
<b>Realizări științifice.....</b>	<b>51</b>

## Introducere

Încă din timpul primei apariții ale organismelor unicelulare, apa a jucat un rol crucial în evoluția vieții pe Pământ și ulterior a umanității. O dovadă clară a importanței apei în dezvoltarea civilizațiilor este poziționarea așezărilor în zona apelor curgătoare sau stătătoare. Societatea umană s-a bazat dintotdeauna pe accesul la resursele de apă, ceea ce este esențial pentru a asigura condițiile favorabile de dezvoltare durabilă.

Una dintre probleme principale care domină în secolul XXI este poluarea apelor naturale, care reprezintă un risc pentru mediul înconjurător și pentru sănătatea populației.

Diverse tehnologii de tratare a apelor au apărut de-a lungul deceniilor promițând soluționarea acestei crize de apă curată. De asemenea, majoritatea industriilor au implementat sisteme de refolosire a apei uzate pentru a împiedica deversarea acestora în apele naturale.

Printre cele mai promițătoare tehnologii de tratare a apelor uzate dar și de producere a apei potabile, este tehnologia membranară. Procesele membranare oferă mai multe avantaje comparativ cu procesele convenționale de tratare a apelor, cum ar fi: asigurarea calității permeatului pentru o gamă largă de utilizări, nu necesită utilizarea substanțelor chimice, produce o cantitate foarte mică de nămol iar de cele mai multe ori, în funcție de industrie, substanța reținută este refolosită. De asemenea, stațiile de tratare cu membrane ocupă o suprafață mai mică, iar procesul este ușor de controlat și întreținut.

Membranele nanocompozite compuse din matrice polimerică și un aditiv anorganic cu cel puțin o dimensiune în domeniul nanometric au primit o atenție deosebită în ultimele decenii. Rolul nanomaterialelor în matricea polimerică este de a îmbunătăți proprietățile membranelor. Printre proprietățile de interes în tehnologia membranară sunt cele de permeație, rezistență la ancrasare, reținere și rezistență mecanică. Datorită cercetărilor intense, în special în domeniul nanotehnologiei, prin descoperirea unor metode și materiale noi, tehnologia membranară este în continuă dezvoltare.

În această ordine de idei, motivația realizării acestei lucrări în domeniul ingineriei mecanice este explicată prin evidențierea scopurilor principale ce constă în: înțelegerea parametrilor de interes și completarea golurilor în cercetarea existentă.

În lucrarea intitulată *Influența tipului de nanoparticule și a dimensiunii acestora asupra membranelor polimerice compozite utilizate în tratarea apei uzate* am urmărit obținerea membranelor nanocompozite cu proprietăți mai bune comparativ cu membranele pure. Cercetările din cadrul tezei s-au divizat în 3 studii independente privind optimizarea membranelor, și anume: influența structurii cristaline a nanoparticulelor de dioxid de titan; influența formei nanomaterialelor de oxid de zinc și influența dimensiunii nanoparticulelor de oxid de zinc. Partea de cercetare experimentală este structurată pe 6 capitole, 112 figuri și 23 tabele.

În Capitolul 1, denumit *Membrane utilizate în tratarea apei uzate*, sunt oferite descrieri detaliate ale tehnologiei membranare utilizate în prezent. În decursul acestui capitol sunt prezentate clasificările membranelor din punctul de vedere, al funcționării, din punctul de vedere al materialelor utilizate, din punctul de vedere al structurii și cel al metodei de obținere a membranelor. În prezent, cele mai utilizate membrane sunt cele polimerice poroase obținute prin metoda inversiei de fază și subsecvent, tehnica precipitării prin imersare. O dată cu apariția nanotehnologiei, s-a dezvoltat un nou tip de membrane cu proprietăți superioare celor precedente, și anume membranele nanocompozite.

În Capitolul 2, intitulat *Membrane nanocompozite. Stadiul actual*, sunt prezentate o parte dintre cercetările actuale în domeniu, în special cu privire la membranele modificate prin metoda înglobării nanomaterialelor de diferite tipuri, dimensiuni și forme în matricea polimerică. În urma studiului bibliografic privind tehnicile de optimizare ale proprietăților membranare am observat că rolul structurii cristaline ale nanoparticulelor nu a fost abordat în literatură. De asemenea, nu am găsit studii de comparație între nanofire și nanoparticule (ce au cel puțin o dimensiune egală) privind influența acestora în membranele polimerice. În ceea ce privește rolul dimensiunii nanoparticulelor de oxid de zinc în matricea membranară, consider că acesta nu a fost abordat



Îndeajuns, în special din punctul de vedere al proprietăților mecanice. Suplimentar, am evidențiat metodele de încercări mecanice folosite în literatura de specialitate pentru determinarea proprietăților mecanice ale membranelor nanocompozite. Cu toate că membranele modificate prin înglobarea de nanomateriale sunt studiate de aproape două decenii, în continuare există diferențe între rezultatele obținute de diferiți autori. Opinia comună a autorilor este că influența nanomaterialelor este pozitivă până la o anumită concentrație.

În Capitolul 3, denumit *Materiale, metode și proceduri experimentale*, sunt prezentate materialele de interes în această lucrare, procesul de obținere a membranelor precum și metodele de investigare a proprietăților membranelor și a performanțelor acestora.

În componența Capitolului 4 intitulat *Caracterizări morfologice, topografice și structurale ale membranelor nanocompozite obținute* sunt prezentate rezultatele analizelor principalelor caracteristici ale membranelor rezultate în urma înglobării diferitelor tipuri de nanomateriale în matricea polimerică. Cercetările s-au axat pe analizele SEM- EDX de suprafață și în secțiune, au fost studiate proprietățile de rugozitate (prin microscopia de forță atomică), hidrofilicitate (prin metoda unghiului de contact), porozitate și compozițiile chimice ale membranelor și nanomaterialelor (prin spectrofotometria Raman).

În Capitolul 5 intitulat *Rezultate experimentale privind influența nanoparticulelor asupra performanțelor membranare* sunt prezentate rezultatele experimentale ale membranelor nanocompozite din punctul de vedere al testelor de permeație și de reținere a colorantului Roșu de Congo, al analizei gradului de ancrasare și al proprietăților mecanice, precum alungirea la rupere, rezistența la rupere și modulul de elasticitate. De asemenea, în acest capitol au fost evaluați indicii de performanță pentru membranele studiate (structura cristalină, forma și dimensiunea nanomaterialelor) pentru a identifica optimul.

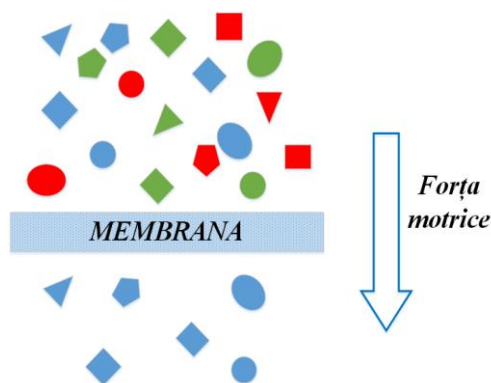
În Capitolul 6 cu titlul *Concluzii generale, contribuții proprii și direcții noi de cercetare* sunt aduse la cunoștință concluziile finale ale tezei, contribuțiile personale și viitoarele direcții de cercetare.

## CAPITOLUL I

## MEMBRANE UTILIZATE ÎN TRATAREA APEI UZATE

## 1.1. Tehnologia membranară. Noțiuni generale

Ideea de filtrare prin membrane este cunoscută încă de la începutul secolului al XX-lea [11]. Membrana este o structură cu dimensiuni laterale mult mai mari decât grosimea sa, prin care transferul poate avea loc sub o varietate de forțe motrice [12], rolul acesteia fiind de a acționa ca o barieră selectivă dintre două faze, permițând trecerea preferențială a unei substanțe sau a unui component dintr-un anumit amestec (**Figura 1.1**) [13].



**Figura 1.1.** Schema de principiu al separării membranare

Procedeele de separare prin membrane prezintă numeroase avantaje în comparație cu procesele convenționale: economie de energie, selectivitate superioară, separarea compușilor termolabili, simplitate în funcționare, proces independent de anotimp/ sezon, nu necesită schimbări de faze (solid, lichid, gazos), iar adăugarea de substanțe chimice (coagulanți și floculanți) în cele mai multe cazuri nu este necesară [15].

Până în prezent, preocupările principale care implică optimizarea proceselor de separare membranară sunt de evitare a pierderii în performanță datorată colmatării membranei, precum și costurile legate de curățarea și înlocuirea acestor filtre. Totuși, depunerea de material pe suprafață și în interiorul structurii membranei, numită și ancrasare, nu este ușor de îndepărtat prin creșterea presiunii sau spălarea în flux invers (retro-spălare).

## 1.2. Modele de transfer al masei prin membrane

În funcție de dimensiunile porilor, materialele poroase pot fi subdivizate în 3 categorii, stabilite de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), după cum urmează:

- Materiale microporoase: 0,2-2nm;
- Materiale mezoporoase: 2-50nm;
- Materiale macroporoase: 50-1000nm [22].

În funcție de tipul de transport al permeatului și tipul de membrană, tehnologia fabricării membranelor poate acoperi toate cele 3 subdiviziuni.

## 1.3. Clasificarea membranelor în funcție de forța motrice utilizată

Procesele membranare cu aplicații în tratarea apei pot fi grupate în funcție de forțele motrice aplicate: (1) procese conduse de presiune ( $\Delta p$ ), (2) procese conduse de concentrație ( $\Delta C$ ), (3) procese conduse de potențial electric ( $\Delta E$ ) și în cele din urmă (4) procese conduse de presiune parțială și presiune de vapori ( $\Delta T$ ) [28, 29]. Membranele utilizate în procesele ce folosesc gradientul de presiune au denumirea generală de baromembrane.

### 1.3.4. Procese membranare care folosesc gradientul de presiune

Separarea cu ajutorul baromembranelor a cunoscut o creștere substanțială în descoperiri și progrese în ultimele decenii. Multe materiale noi și procese membranare au fost dezvoltate și verificate pentru aplicațiile de separare atât în mediul academic, cât și în industrie de la sfârșitul anilor 1970.

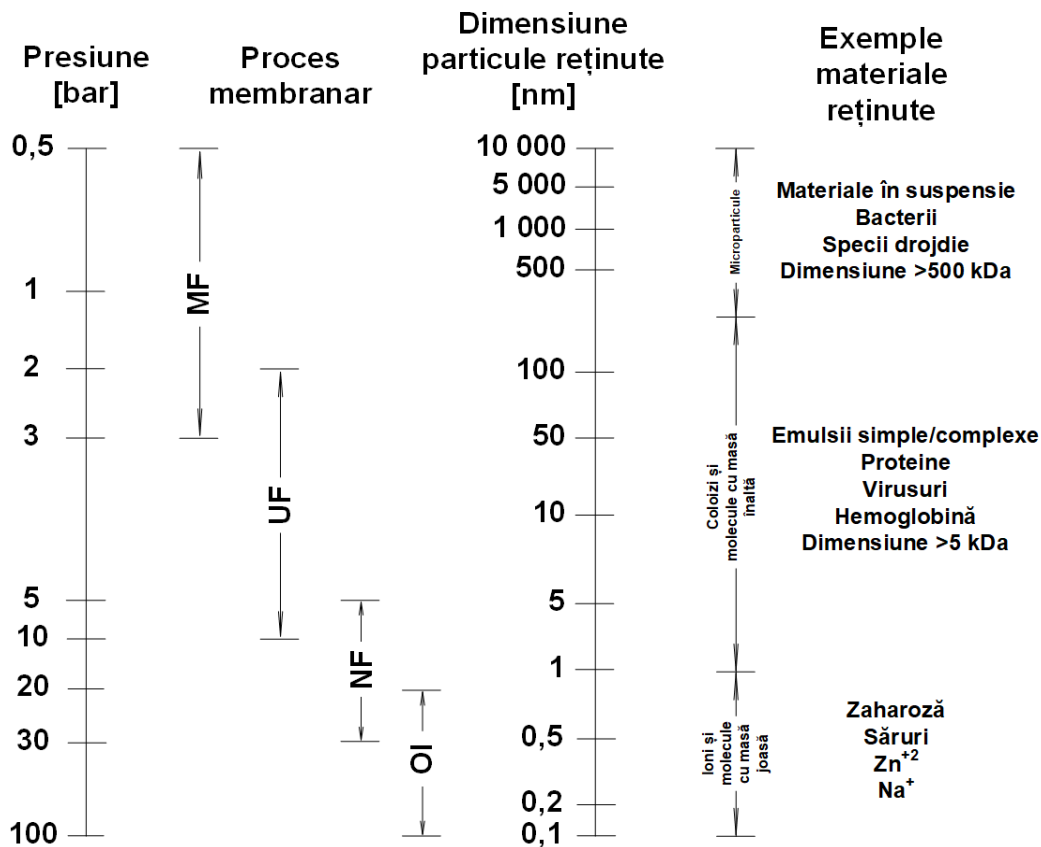


Figura 1.9. Principalele procese de separare membranară (adaptare după [9] și [15])

Un aspect important, considerat esențial pentru acest proces, este dimensiunea porilor, deoarece multe procese de separare implică principiul excluderii dependent de dimensiune [15].

Figura 1.9 prezintă principalele procese de separare, la nivelul membranei, care implică presiunea transmembranară ca forță motrice. Se pot observa intervalele de presiune în care se produc procedeele de microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF), nanofiltrare (NF) și osmoză inversă (OI), alături de dimensiunile fazelor dizolvate sau în suspensie reținută pentru fiecare proces, precum și exemple de materiale reținute.

## 1.4. Moduri de operare a membranelor/Geometria fluxului membranelor

Procesele convenționale de filtrare lichidă a membranelor ce folosesc gradientul de presiune pot fi operate în două moduri, filtrarea directă, unde nu există flux secundar al concentratului, și filtrare tangențială, unde fluxul de alimentare prezintă o viteză de curgere a permeatului (paralelă sau tangențială) constantă la evacuarea din modul.

### 1.4.1. Flux direct

Cea mai simplă formă de filtrare o reprezintă filtrarea în flux direct. Soluția de alimentare este forțată în totalitate prin membrană cu o presiune constantă și perpendiculară pe toată suprafața acesteia, materia reținută acumulându-se pe suprafața membranei și fiind direct proporțională cu volumul de filtrat. În momentul în care fluxul ajunge la o valoare critică, filtrarea trebuie întreruptă datorită ancrasării foarte ridicate, adeseori necesitând curățarea suprafeței membranei sau înlocuirea acesteia [75, 104].

### 1.4.2. Flux tangențial

Conform Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), termenul de filtrare tangențială este definit ca o metodă de operare a unui dispozitiv de filtrare în care fluidul reținut este circulat paralel sau tangențial pe suprafața membranei prevenind acumulările nedorite de material filtrat pe membrană [107]. Cu toate că în instalațiile de filtrare cu flux tangențial acumularea rapidă de materie pe suprafața membranei este evitată în cele mai multe cazuri, există un alt fenomen de ancrasare moderată denumită polarizare prin concentrare (*concentration polarization*) [91]. Comparativ cu filtrarea directă, unde scăderea permeabilității este direct proporțională cu concentrația solidelor până în stadiul curățării periodice, în filtrarea tangențială ancrasarea este continuă până când forțele de adeziune care alcătuiesc stratul de acumulare de pe suprafața membranei ajung într-o stare de echilibru datorită forțelor de decapare induse de fluidul de curgere ce întră în contact cu membrana [108].

## 1.5. Clasificarea membranelor în funcție de material

Selecția materialelor corespunzătoare pentru a fabrica membrane specifice anumitor aplicații constituie un factor important în știința membranelor. Alegerea materialului potrivit oferă control asupra naturii și a interacțiunii dintre permeant și membrană [20].

### 1.5.1. Membrane organice

Majoritatea membranelor folosite sunt polimerice, de natură organică (aproximativ 90%) [44, 23]. În completarea proprietăților stabile de separare pe termen lung, aceste materiale sunt utilizate pentru fabricarea membranelor cu rezistență mecanică, stabilitate termică și rezistență chimică ridicate [112].

Majoritatea membranelor sunt asimetrice sau compozite, compuse dintr-un strat superior subțire urmat de un strat gros cu pori mari, retenția și permeabilitatea fiind guvernate doar de stratul superior [116].

### 1.5.2. Membrane anorganice

Membranele anorganice sunt în principal fabricate din materiale ceramice. Întrucât membranele ceramice sunt foarte rezistente la diferențe ridicate de temperatură și stabilitate chimică ridicată în medii agresive [20], sunt ușor de curățat, iar durata de viață este mai lungă decât cea a membranelor polimerice [117].

Membranele ceramice suferă numeroase dezavantaje, un exemplu fiind problema de etanșare, datorită dilatării termice diferite dintre membrana ceramică și materialul modulului, iar fragilitatea membranelor ceramice necesită întotdeauna manipulare atentă [122]. Alte dezavantaje care limitează utilizarea membranelor ceramice sunt: capacitatea redusă de a reține ioni sau molecule de masă joasă, costuri foarte ridicate în fabricație și suprafața limitată per modul din cauza rigidității ridicate, comparativ cu membranele polimerice [45, 15].

### 1.5.3. Membrane compozite de tip organic-anorganic

În ultimul deceniu, interesul în dezvoltarea membranelor compozite a crescut datorită posibilității de a crea noi produse cu proprietăți superioare, dar și aplicabilitate mai ridicată. Membranele compozite pot fi alcătuite dintr-un strat suport anorganic și strat activ polimeric [123, 124]. De asemenea, membranele compozite pot fi alcătuite dintr-un material de bază polimeric cu înglobare de material anorganic de dimensiuni micrometrice [127, 128]. În ultimul deceniu, membranele nanocompozite au captat atenția în dezvoltarea industriei membranare, fiind compuse dintr-o matrice polimerică cu înglobări de nanoparticule [132, 133].

## 1.6. Tipuri de morfologii ale membranelor

O selecție corespunzătoare a materialului reprezintă un pas important pentru utilizarea cu succes a filtrării prin membrane. Membranele sunt împărțite în două categorii generale: poroase și dense. Membranele dense prezintă o retenție superioară celor poroase, principalul dezavantaj fiind producția foarte mică de permeat, în timp ce membranele poroase prezintă flux superior. Membranele dense sunt influențate de grosimea acestora, în consecință este necesar

ca aceasta să fie minimă pentru a avea flux satisfăcător [23]. Majoritatea membranelor disponibile comercial sunt poroase integral sau constă dintr-un strat superior dens pe un strat suport poros și sunt denumite membrane anizotrope [42, 58].

## 1.7. Metode de obținere a membranelor polimerice

### 1.7.3. Metoda inversiei de fază

Membranele obținute prin metoda inversiei de fază (*Phase inversion*) au fost prima oară dezvoltate de Loeb și Sourirajan din acetat de celuloză pentru desalinizarea apei [17].

Inversia de fază poate fi descrisă ca un proces de separare unde soluția de polimer este transformată într-un mod controlat dintr-un lichid într-o stare solidă [148].

Precipitarea prin imersie este un proces în care o soluție de polimer este trasă pe un suport adecvat și apoi imersată în baia de coagulare ce conține un non-solvent, unde schimbul dintre solvent și non-solvent produce membrana finală [116].

Polimerii cei mai utilizați în fabricarea membranelor prin inversie de fază sunt polisulfona, polietersulfona, polifluorura de viniliden, acetatul de celuloză și poliamida [29].

Aceste membrane pot fi utilizate în toate procesele de baromembrane și anume microfiltrare MF, ultrafiltrare UF, nanofiltrare NF și osmoză inversă OI, precum și alte procese ca distilare membranară și pervaporare etc. [152].

## 1.8. Concluzii parțiale

Separarea membranară este o tehnologie matură, fiind disponibilă comercial pentru un număr extins de aplicații, de la filtrarea apei destinate utilizării casnice, la purificarea apei industriale, prevenirea poluării sau depoluarea surselor naturale de apă, până la susținerea vieții în stațiile spațiale. Tehnologia poate fi utilizată pentru a separa diferite amestecuri de substanțe lichide sau gazoase într-o gamă largă de aplicații. De asemenea, în cele mai multe cazuri, toate substanțele produse ulterior filtrării (permeat, retentat și concentrat) sunt considerate resurse valoroase.

Cele mai cunoscute procese membranare sunt împărțite în funcție de dimensiunile porilor, membranele de microfiltrare având porii cei mai mari, membranele de ultrafiltrare și de nanofiltrare având pori intermediari și membranele folosite în osmoză inversă având pori cu dimensiunea cea mai mică.

## CAPITOLUL II

### MEMBRANE NANOCOMPOZITE. STADIUL ACTUAL

#### 2.1. Nanomateriale și nanocompozite. Noțiuni generale

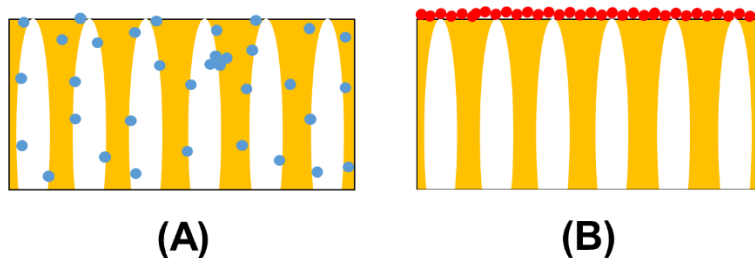
Nanomaterialele prezintă caracteristici fizice, mecanice și chimice diferite față de materialul de bază (*bulk*) cu aceeași compoziție, cauzate în special de structură și raportul foarte ridicat dintre suprafața activă și volum [20]. Aceste nanomateriale, cu proprietățile unice, prezintă randament ridicat în tratarea apelor și a apelor uzate cu aplicații precum absorbția contaminanților rezistenți la degradare biologică, procese membranare, fotocataliză în sisteme de dezinfecție și control microbial, senzori, monitorizare și altele [163].

Nanocompozitele polimerice cu conținut de nanoparticule organice sau anorganice funcționale în rețelele polimerului de bază au atras un interes deosebit datorită proprietăților lor termo-mecanice superioare față de materialele micro-compozite, păstrând aceleași condiții de încărcare și testare [165].

#### 2.2. Membrane nanocompozite

În general, membranele nanocompozite sunt preparate prin introducerea nanomaterialelor (aditivul) în soluția de polimer sau în membrană (matrice). Nanoparticulele pot fi folosite ca acoperire pe suprafața membranei, fie dispersate în soluția de polimer înainte de procesul de formare a membranei. Membranele ce au nanoparticule înglobate în matricea polimerică mai sunt denumite și membrane cu matrice mixtă (MMM) [133, 169].

Printre cele mai utilizate tehnici de integrare a nanoparticulelor în membrane sunt iradierea cu ultraviolete, înglobarea în soluția/matricea polimerică (*blending*) (**Figura 2.2.A**), polimerizarea suprafeței prin grefare (*graft polymerization*), grefare cu plasmă (*plasma graft*), precum și altele [180, 181], cele din urmă fiind considerate modificări de suprafață (**Figura 2.2.B**).



**Figura 2.2.** Schema de principiu privind tehnicile de modificare ale membranelor nanocompozite cu nanoparticule a) înglobare în matricea polimerică și b) depunerea pe suprafața membranelor

Dintre aceste metode de modificare a membranei înglobarea nanoparticulelor, în soluția polimerică sau în matricea membranelor, este cea mai utilizată [183] și de interes tehnic datorită simplității precum și condițiilor moderate de formare [184]. În plus, cu toate că modificările aduse doar la suprafața membranelor prezintă îmbunătățiri considerabile cu privire la hidrofilitate, retenție și ancrasare joasă, acestea nu contribuie și la optimizarea membranelor din punctul de vedere mecanic, iar în anumite condiții de preparare pot contribui la scăderea permeabilității datorită blocării porilor cu materialul depus [185]. Membranele cu nanoparticule înglobate în matricea acestora prezintă îmbunătățiri de suprafață (hidrofilitate, anti-ancrasare, rugozitate) dar și asupra rezistenței la tracțiune, alungirii la rupere, fluxului, rezistenței termice și chimice [14, 186].

Studiul influenței nanomaterialelor asupra performanței membranelor trebuie divizat în 4 etape: alegerea tipului, concentrației, dimensiunii și formei nanoparticulelor, toate contribuind la alegerea parametrilor optimi în fabricarea membranelor.

### 2.3. Influența tipului și a concentrației de nanoparticule asupra proprietăților membranelor

Printre cele mai folosite nanomateriale în domeniul tratării apelor sunt oxidul de zinc (ZnO) și dioxidul de titan (TiO<sub>2</sub>) datorită activității fotocatalitice ridicate în degradarea poluanților organici, stabilitate, selectivitate superioară și cost scăzut [187].

#### 2.3.1. Nanoparticulele de dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>)

Printre nanoparticulele de oxid de metal, TiO<sub>2</sub> a primit atenție deosebită datorită stabilității și disponibilității în aplicații cum ar fi vopsirea, cataliza și fotocataliza, baterii, cosmetică etc. Pentru a accelera degradarea contaminanților organici, TiO<sub>2</sub> este adesea utilizat ca fotocatalizator în tratarea apei și a apelor reziduale. Când sunt dispersate în membrană, nanoparticulele TiO<sub>2</sub> nu numai că pot îmbunătăți hidrofilitatea membranelor pentru a spori fluxul, dar pot distruge bacteriile, ceea ce atenuează problema de ancrasare a membranelor și a sistemelor de bioreactoare membranare [188, 189] și reduce ancrasarea biologică din membranele de Ol.

#### 2.3.2. Nanoparticulele de oxid de zinc (ZnO)

Încorporarea nanomaterialelor de oxid de zinc în matricea membranei reprezintă o abordare promițătoare în rezolvarea problemelor de ancrasare a membranelor [222]. Datorită activității catalitice ridicate, stabilității chimice și mecanice ridicate, precum și potențialului antibacterian și bactericid [223], membranele nanocompozite polimer-ZnO asigură dezvoltarea unui sistem stabil de filtrare cu proprietăți fizice și chimice îmbunătățite [226].

### 2.4. Influența dimensiunii nanoparticulelor asupra proprietăților membranelor

Alegerea dimensiunilor optime ale nanoparticulelor în procesul de fabricare a membranelor nanocompozite reprezintă un proces important în încercarea de a determina eficiența maximă a acestora. Suprafața activă a nanoparticulelor este invers proporțională cu dimensiunea acestora, dar un dezavantaj principal este că odată cu scăderea dimensiunii nanoparticulelor crește tendința de aglomerare a acestora, contribuind la o scădere a performanțelor ideale în tratarea apei și a apei uzate prin procese membranare. Pornind de la cele menționate, acest studiu este în continuare dezvoltat în tehnologia membranară pentru stabilirea dimensiunii optime a nanoparticulelor ce prezintă suprafața activă ridicată dar și tendința de aglomerare minimă.

### 2.5. Influența formei nanomaterialelor asupra proprietăților membranelor

Printre cele mai utilizate nanomateriale în tehnologia membranară sunt nanoparticulele [245] și nanotuburile cu pereți singulari [246] sau multipli [249], iar în ultimii ani, un interes crescut pentru nanofire [251, 252] și nanoplăci [256] a luat amploare. Materialele acestor nano-obiecte acoperă un sector extins, de la elemente chimice nemetalice (forme alotropice ale carbonului) [259] și oxizi nemetalici (oxid de grafen) [260], metalice (argint, cupru) [262, 263] și oxizi metalici (ZnO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CuO etc.) [63, 214] până la materiale cu structură complexă precum mineralele argiloase (halosit, caolinit, montmorillonit etc.) [267, 268], structuri organice-metalice (*metal organic frameworks* – MOF) [270] și polimerice [273].

### 2.6. Studiu bibliografic privind proprietățile mecanice ale membranelor utilizate în tratarea apelor

Rezistența mecanică reprezintă una dintre specificațiile importante pentru baromembrane, ce contribuie la garantarea membranelor în ceea ce privește performanța stabilă și de lungă durată în procesul de separare [138].

În general, în momentul când membranele sunt supuse presiunilor ridicate, acestea sunt expuse la riscul de compactare fizică ce conduce la pierderea ireversibilă a fluxului de apă. Acest fapt conduce la necesitatea analizării membranelor sub condiții de încărcare reale și din prisma studiului proprietăților mecanice.

Printre cele mai folosite analize în vederea stabilirii proprietăților mecanice ale membranelor de separare sunt: încercarea cu presiune statică interioară (*bursting test*) [171, 197], nanoindentarea [281, 282], încercarea la încovoire pentru membranele ceramice (*bending*

test) [283, 284], încercarea mecanică în regim dinamic [285] și încercarea la tracțiune uniaxială [186, 206, 223].

Încercarea la tracțiune uniaxială reprezintă una dintre metodele fundamentale și cele mai utilizate de testare pentru investigarea comportamentelor mecanice ale materialelor. Proba de analizat este alungită cu o viteză constantă de întindere controlată până la apariția unei deformații sau a unei rupturi. Proprietățile mecanice raportate prin această metodă sunt alungirea la rupere, rezistența la tracțiune, modulul Young, precum și altele [290].

## **2.7. Concluzii parțiale**

Progresul în dezvoltarea membranelor polimerice nanocompozite pentru tratarea apei a crescut considerabil în ultimii ani. Suplimentar, controlul proprietăților fizico-chimice prin încorporarea nanomaterialelor poate oferi membranelor proprietăți unice și, de asemenea, poate induce noi caracteristici și funcții bazate pe efectele lor sinergice. Aplicațiile potențiale ale membranelor nanocompozite ar putea acoperi întreg spectrul de separare, inclusiv MF, UF, NF și OI.

În acest capitol au fost descrise câteva aspecte ale procesului de obținere a membranelor cu adaos de nanomateriale utilizate în procesele de purificarea apei. Cele două categorii majore de optimizări ale membranelor, evidențiate aici, sunt modificările de suprafață ale membranelor prin acoperirea cu nanoparticule și cele în care nanoparticulele sunt înglobate în matricea polimerică. Din punctul de vedere al eficienței dar și din punctul de vedere al posibilității îmbunătățirii performanțelor prin modificarea altor proprietăți, metoda înglobării a captat atenția cercetătorilor în ultimele decenii și reprezintă în continuare un subiect de actualitate.



## CAPITOLUL III

## MATERIALE, METODEDE ȘI PROCEDURI EXPERIMENTALE

## 3.2. Procesul de formare al membranelor

Parametrii de interes pentru studiul proprietăților membranelor în acest studiu sunt: forma, dimensiunile, concentrațiile și structura cristalină ale nanostructurilor înglobate în polimer cu scopul de a îmbunătăți proprietățile produsului final.

## 3.2.1. Realizarea soluției de polimer

În cadrul cercetării au fost utilizate următoarele materiale: polisulfona (PSf, Mw ~ 35000), N-metilpirolidonă (NMP, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO, 99%), nanoparticule și nanofire de oxid de zinc (ZnO) de diferite dimensiuni și nanoparticule de dioxid de titan (TiO<sub>2</sub>). Acestea au fost achiziționate de la doi producători (**Tabel 3.5**) și utilizate fără alte modificări. Stratul suport din poliester neșesut (Novatexx 2471) a fost livrat de Freudenberg (Winheim, Germania).

**Tabel 3.5.** Detalii privind denumirea, structura cristalină, forma și dimensiunea nanomaterialelor utilizate în cadrul tezei

Nr. Crt.	Material	Structură cristalină****	Formă*/ Dimensiune	Producător
1	Polisulfona	Amorf	granule	
2	N-metilpirolidonă	-	lichid	
3	Dioxid de titan	Rutil***	NP, <100nm	Sigma Aldrich (S.U.A)
4	Dioxid de titan	Mixtură Anatas/Rutil**	NP, <100nm	
5	Oxid de zinc	Nu e menționat	NF, D:50nm, L:300nm	
6	Oxid de zinc	Nu e menționat	NP, <100nm	
7	Oxid de zinc	Nu e menționat	NP, <50nm	
8	Oxid de zinc	Nu e menționat	NP, <25nm	EMFUTUR
9	Oxid de zinc	Nu e menționat	NP, <14nm	(Spania)

\*NP - nanoparticule; NF - nanofire;

\*\*Mixtura Anatas/Rutil a nanoparticulelor TiO<sub>2</sub> este în proporție 87,5/12,5, determinată prin analiza XRD (ANEXA 1);

\*\*\*Compoziția detectată a nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> Rutil este 86,3/13,7 (Rutil/TiO<sub>2</sub>) (ANEXA 2).

\*\*\*\*Analizele XRD au fost obținute cu difractometrul DRON 3M, anticatod de molibden

Membranele nanocompozite au fost realizate prin înglobarea nanomaterialelor în soluțiile polimerice de PSf dizolvată în NMP. Prin adăugarea de nanomateriale în soluție, concentrațiile de solvent și polimer au fost reduse concomitent încât să se păstreze raportul celor două substanțe. **Tabelul 3.6** conține concentrațiile polimerului și solventului folosite în fabricarea membranei martor.

**Tabel 3.6.** Concentrațiile de polisulfonă și n-metilpirolidonă ale soluției de polimer aferente membranei martor

Membrana	Polisulfonă [wt.%]	N-metilpirolidonă [wt.%]
Martor	25	75

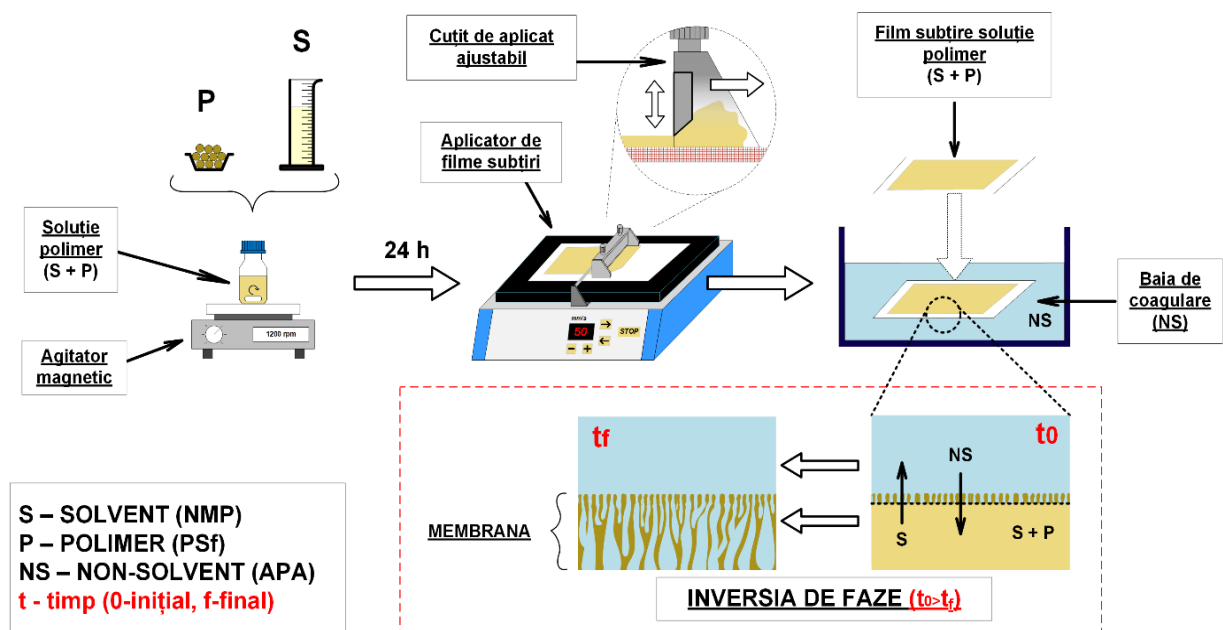
În **Tabelul 3.7** sunt prezentate nanomaterialele utilizate la obținerea membranelor nanocompozite, precum și structura cristalină, forma, dimensiunea și concentrațiile acestora.

**Tabelul 3.7.** Concentrațiile de nanomateriale adăugate în soluția polimerică aferente studiilor acestei lucrări

		Nanoparticule TiO <sub>2</sub>	
I. Influența tipului de NP de TiO <sub>2</sub>	Concentrație [wt. %]	Structură cristalină	
	0,1	Rutil	
	0,5	/	
		1	Anatas
		Nanomateriale ZnO	
II. Influența formei de ZnO	Concentrație [wt. %]	Formă	
	0,5	Nanofire Nanoparticule	
		Nanoparticule ZnO	
III. Influența dimensiunii NP de ZnO	Concentrație [wt. %]	Dimensiune [nm]	
	0,1	100	
	0,5	50	
	1	25 14	

### 3.2.2. Obținerea membranelor prin metoda inversiei de fază

În **Figura 3.2** sunt prezentate etapele procesului de formare a membranelor obținute în laboratorul AN011. După ce amestecul polimer-solvent sau polimer-solvent-nanomaterial a fost omogenizat timp de 24 ore, soluțiile polimerice au fost aplicate în foi subțiri.



**Figura 3.2.** Schema de realizare a soluției polimerice și a procesului de inversie de fază

Înainte de aplicare, stratul suport a fost fixat pe un suport de sticlă, după aceea a fost umectat cu solventul N-metilpirolidonă pentru a nu permite pătrunderea polimerului în porii

stratului suport. După ce surplusul de solvent a fost înlăturat, a fost turnată o cantitate de soluție de polimer pe stratul suport umectat. După aceea, cu ajutorul cuțitului de aplicat a fost întinsă soluția de polimer în film subțire cu grosimea de 250μm. După un timp scurt, soluția trasă în film subțire a fost imersată în baia de coagulare ce conținea ca non-solvent apă distilată. În această etapă are loc inversia de fază, unde în urma schimbului dintre solvent și non-solvent rezultă un film polimeric poros, reprezentând membrana finală. După 15 minute inversia de faze se realizează complet iar membrana este transferată și depozitată într-un recipient ce conține apă distilată pentru a se asigura că reziduul de solvent este îndepărtat complet.

În cazul membranelor nanocompozite, prima oară se agită soluția de solvent cu o cantitate cunoscută de nanomaterial timp de o oră, urmând după aceea procedura normală.

Obținerea soluțiilor de polimer destinate fabricării membranelor prin această metodă este în continuare utilizată în cercetare cât și în producerea membranelor la scară industrială [318].

### 3.3. Caracterizarea membranelor

Deoarece membranele sunt diferite în mai multe aspecte, cum ar fi materialele utilizate pentru obținerea soluției polimerice, morfologia membranelor, mecanismul de separare și domeniile de aplicație, este nevoie de un număr mare de tehnici diferite pentru caracterizările lor [75].

#### 3.3.1. Microscopie electronică de baleiaj (SEM) și analiza elementală cu ajutorul spectrometriei de raze X dispersivă în energie (EDX)

Morfologia probelor a fost investigată utilizând microscopul electronic de scanare FEI Quanta 200 echipat cu analizor de compoziție elementală EDX la o tensiune de accelerație între 15kV și 25kV. Toate probele au fost acoperite cu aur prin pulverizare înainte de observare pentru a obține conductivitate în timpul analizei. Prezența nanoparticulelor cu concentrații diferite a fost confirmată prin spectrele EDX.

#### 3.3.2. Spectrofotometria cu radiații electromagnetice în domeniu vizibil și ultraviolet (UV-VIS)

În studiul de față, spectrofotometrul a fost folosit pentru a determina concentrația soluției contaminate cu un colorant, Roșu de Congo ( $696,7\text{gmol}^{-1}$ ), înainte și după ce aceasta a fost supusă filtrării prin membrane.

#### 3.3.4. Analiza rugozității membranelor cu microscopia de forță atomică (AFM)

Analiza rugozității membranelor obținute în acest studiu a fost realizată cu instrumentul de măsurare a rugozității NanoSurf EasyScan 2, pe o suprafață scanată cu dimensiunile  $5 \times 5\mu\text{m}$ .

#### 3.4.1 Analiza hidrofilității membranelor prin metoda unghiului de contact

Hidrofilitatea de suprafață a probelor nanocompozite PSf preparate a fost evaluată prin măsurarea unghiului de contact dintre suprafața polimerului și picătura de apă utilizând un goniometru cu unghi de contact (OCA 15EC, DataPhysics). Căderea a fost repetată de mai multe ori și valoarea medie a fost raportată pentru unghiul de contact al fiecărei probe [352].

### 3.5. Analiza testelor de permeație

Membranele preparate au fost caracterizate pentru fluxul de apă și permeabilitatea de apă pură într-o celulă aflată sub agitare (Sterlitech HP4750) cu un volum total de 300mL și o suprafață de membrană de  $14,6\text{cm}^2$ . Celula prevăzută cu un manometru a fost presurizată cu azot pentru a forța lichidul să treacă prin membrană [352].

Fluxul de apă distilată ( $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) a fost măsurat folosind metoda gravimetrică și a fost determinat prin aplicarea următoarei ecuații:

$$J_{AD} = \frac{V}{A \cdot t} \quad (3.2)$$

unde V, reprezintă volumul permeatului colectat (L), A - aria efectivă a membranei testate ( $\text{m}^2$ ) și t este durata procesului de permeație (h) [63].

Panta regresiei liniare a fluxului de apă pură pe  $\Delta P$  a fost determinată ca permeabilitatea apei pure ( $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ), care a fost calculată folosind următoarea expresie:

$$\text{Permeabilitate} = \frac{\text{Fluxul de apă distilată}}{\Delta p} \quad (3.3)$$

unde  $\Delta p$  este presiunea de funcționare (bar).

În cazul permeabilității, care este determinat în urma măsurării fluxurilor la diferite presiuni de lucru (10, 12, 14, 16, 18 și 20bar).

### 3.6. Analiza gradului de reținere pentru membranele obținute

Colorantul ales este roșu Congo cu o masă moleculară de  $696,665\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , insolubil în apă. Concentrația colorantului este determinată spectroscopic utilizând un Spectrofotometru UV-Vis HACH DR 5000 (Hach Lange GmbH, Germania) [356].

### 3.7. Analiza gradului de colmatare

Rezistența la ancrasare a membranelor de control și modificate este caracterizată de *fluxul relativ*, RF și se calculează după cum urmează:

$$RF = \frac{J_{RC}}{J_{AD}} \quad (3.6)$$

unde  $J_{RC}$  este fluxul de retenție al colorantului Roșu din Congo.

*Pierdere relativă a fluxului*, RFR, se calculează după cum urmează [356]:

$$RFR = \left(1 - \frac{J_{RC}}{J_{AD}}\right) \times 100 \quad (3.7)$$

Pierdere relativă a fluxului reprezintă ancrasarea totală a membranelor, ce cuprinde atât ancrasarea reversibilă (este înlăturată ușor prin retro-spălare) cât și ancrasarea ireversibilă (nu se mai poate înlătura).

#### 3.8.1. Alungirea la rupere

Prin măsurarea deformației probei a fost studiată alungirea membranei supusă la teste de tracțiune realizate cu instrument specific de testarea proprietăților mecanice (Instron 8850). Alungirea este raportul dintre variația lungimii  $\Delta L$  a materialului și lungimea inițială  $L_0$  [359]:

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 = (l - L_0) / L_0 \quad (3.9)$$

Dimensiunea totală a probelor testate a fost de 2cm lățime și 17cm lungime, iar lungimea probei supuse deformării este de 10cm, conform standardului ISO 527-1.

#### 3.8.2. Rezistența la tracțiune

Rezistența la rupere (rezistența la rupere prin tracțiune) notată cu  $\sigma_r$  reprezintă valoarea maximă a efortului - raportul dintre valoarea maximă a încărcării  $F_{\max}$  și valoarea ariei secțiunii transversale inițiale a probei ( $A_0$ ) [360].

$$\sigma_r = F_{\max} / A_0, [\text{MPa}] \quad (3.10)$$

În cazul de față, modulul de elasticitate a fost determinat manual prin aplicarea standardului ISO 527-1, unde a fost calculat conform ecuației:

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.11)$$

unde  $E_t$  este de elasticitate [MPa],  $\sigma_1$  reprezintă efortul [MPa] măsurat la valoarea  $\varepsilon_1 = 0,0005$  a deformației și  $\sigma_2$  este efortul [MPa] măsurat la valoarea  $\varepsilon_2 = 0,0025$  a deformației [291].

### 3.9. Concluzii parțiale

În cadrul cercetării au fost utilizate polimerul polisulfonă, solventul N-metilpirolidonă și nanomateriale cu forme și dimensiuni diferite, după cum urmează: nanoparticule de  $TiO_2$  cu dimensiuni similare (100nm) cu formă cristalină de tip Rutil și de tip Anatas, nanofire de ZnO cu diametrul de 50nm și lungimea de 100nm, nanoparticule de ZnO cu patru dimensiuni diferite (14, 25, 50 și 100nm).

Pentru obținerea membranelor polimerice a fost utilizată metoda inversiei de faze prin imersia în baia de coagulare (apă distilată) a filmului de soluție polimerică. Membranele astfel obținute au fost caracterizate din punct de vedere fizic, structural, chimic și mecanic prin metode avansate de analiză și anume:

- rugozitatea de suprafață prin microscopia de forță atomică (AFM);
- structura de suprafață și transversală analizate la microscopia electronică de baleiaj (SEM);
- compoziția chimică a membranelor prin spectroscopia cu dispersie de Raze X (EDX) și spectroscopia Raman;
- porozitatea totală prin metoda gravimetrică;
- caracterul hidrofил al membranelor prin metoda unghiului de contact.

În vederea aplicării membranelor în procesele de tratare a apelor uzate au fost determinate proprietățile de permeație ale acestora prin studiul fluxului de apă distilată, al permeabilității, al fluxului relativ și al capacității de reținere a soluției de 10ppm Roșu de Congo în celula de filtrare de tip *Dead-End*.

## CAPITOLUL IV

## CARACTERIZĂRI MORFOLOGICE, TOPOGRAFICE ȘI STRUCTURALE ALE MEMBRANELOR NANOCOMPOZITE

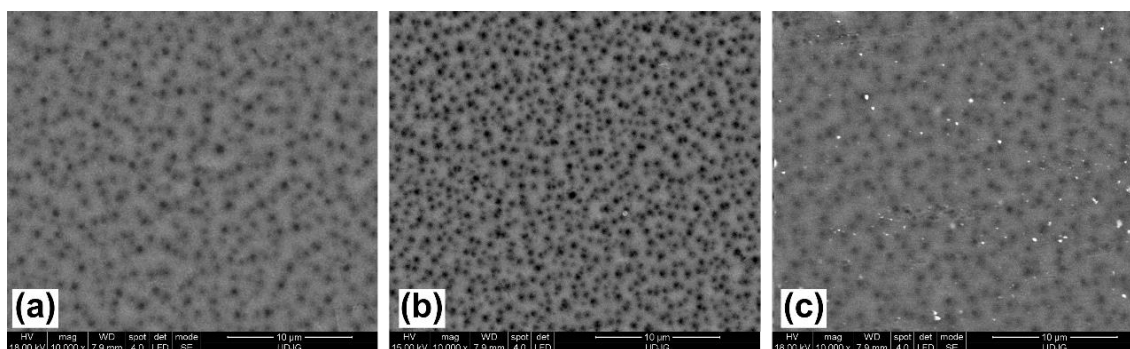
## 4.1. Influența structurii cristaline ale nanoparticulelor de dioxid de titan asupra proprietăților membranelor

Pentru acest studiu privind influența structurii cristaline a nanoparticulelor asupra proprietăților membranelor, au fost alese două nano-pudre de dioxid de titan. Ambele au dimensiunea mai mică decât 100nm, diferența majoră dintre aceste două tipuri de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  fiind structura cristalină. Primul tip de nanoparticule prezintă o structură Rutil iar al doilea tip o mixtură de Anatas și Rutil, structura Anatas fiind majoritară. Membranele sunt notate după concentrația de nanoparticule adăugată în soluția de polimer, exprimată în procent masic (wt.%) și structura cristalină majoritară pentru fiecare tip de nanoparticulă (Rutil sau Anatas). De la prima implementare a nanoparticulelor de dioxid de titan în optimizarea proceselor de separare membranară (2005), numeroase studii privind influența acestora au fost efectuate [65, 200, 237]. Totuși, după cunoștințele dobândite din studiile oferite de literatura de specialitate, rolul structurii cristaline a nanoparticulelor asupra proprietăților generale ale membranelor nu a fost discutat.

## 4.1.1. Analizele SEM și EDX ale membranelor studiate

## 4.1.1.1. Analiza suprafeței membranelor prin metoda SEM-EDX

Introducerea unei concentrații mici de nanoparticule poate influența considerabil proprietățile de suprafață ale membranelor. Numărul, dimensiunea și distribuția porilor aflați la suprafața membranei poate oferi detalii importante privind capacitatea de filtrare în termeni de flux de apă și grad de retenție al contaminanților. În cazul membranelor nanocompozite cu adaos de 0,1wt.% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  Rutil (**Figura 4.1.b**), numărul porilor crește considerabil, în timp ce distribuția dimensiunilor acestora rămâne neschimbată, asemănătoare membranei martor.

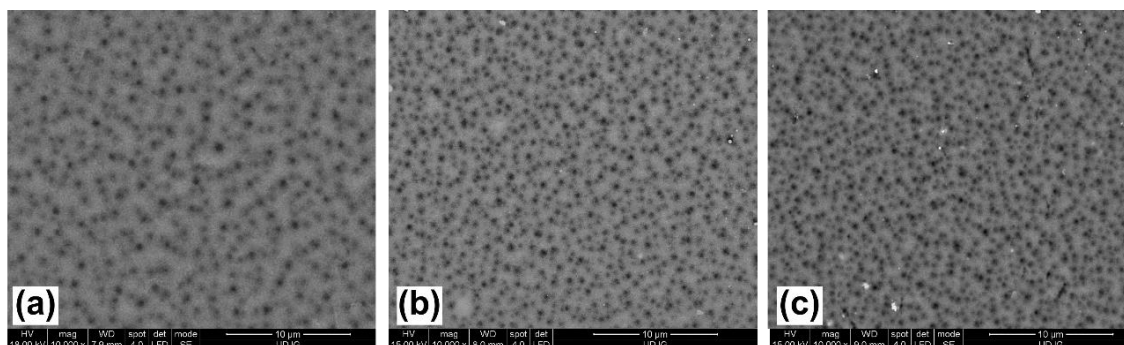


**Figura 4.1.** Imagini SEM de suprafață ale membranei martor (a) și ale membranelor cu adaos de 0,1wt.%  $\text{TiO}_2$  structură cristalină Rutil (b) și cu adaos de 0,1wt.%  $\text{TiO}_2$  structură cristalină Anatas (c)

Nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  Anatas influențează într-un mod diferit morfologia membranelor polimerice. În **Figura 4.1.c** se poate observa că membranele nanocompozite modificate cu 0,1wt.%  $\text{TiO}_2$  Anatas nu a condus la creșterea numărului de pori, dar dimensiunea acestora a scăzut comparativ cu membranele martor și cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  Rutil.

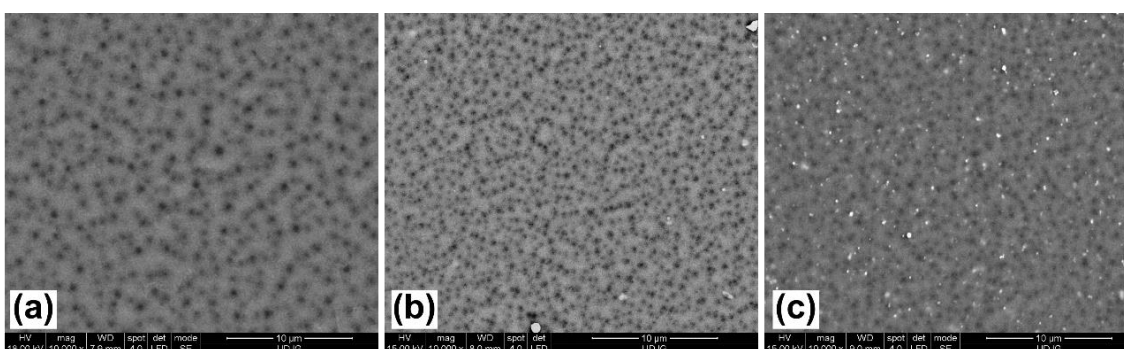
**Figura 4.2** prezintă imaginile SEM ale suprafeței membranelor fără nanoparticule și a celor cu concentrația de 0,5wt.% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  Rutil și Anatas. În cazul ambelor tipuri de

membrane nanocompozite, se poate observa că numărul porilor a crescut în timp ce dimensiunea medie al acestora a scăzut.



**Figura 4.2.** Imagini SEM de suprafață ale membranei martor (a) și ale membranelor cu adaos de 0,5wt.%  $\text{TiO}_2$  structură cristalină Rutil (b) și cu adaos de 0,5wt.%  $\text{TiO}_2$  structură cristalină Anatas (c)

Aglomerările sunt mai pronunțate în cazul membranelor ce au înglobate nanoparticule de structură cristalină Anatas (**Figura 4.3.c**).



**Figura 4.3.** Imagini SEM de suprafață ale membranei martor (a) și ale membranelor cu adaos de 1wt.%  $\text{TiO}_2$  structură cristalină Rutil (b) și cu adaos de 1wt.%  $\text{TiO}_2$  structură cristalină Anatas (c)

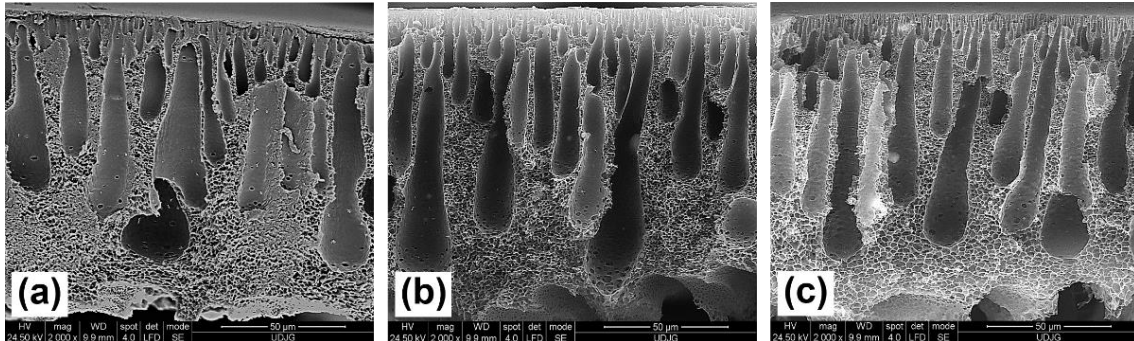
Tendența de aglomerare a nanoparticulelor pe suprafața membranelor studiate este mai ridicată în cazul membranelor cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  Anatase. Simultan, se poate observa în vecinătatea nanoparticulelor sau a grupurilor de nanoparticule existența porilor, ceea ce poate însemna că unul dintre rolurile nanoparticulelor, în timpul procesului de formare a membranelor, este și de formator de pori, fapt care poate explica numărul mai ridicat al acestora, comparativ cu membrana pură, iar cu cât concentrația de nanoparticule crește cu atât densitatea porilor este mai mare.

**Tabel 4.1.** Analiza elementală prin metoda EDX a suprafeței membranelor martor și cu adaos de nanoparticule de dioxid de titan

Membrana	Carbon [%]	Oxigen [%]	Sulf [%]	Titan [%]
Martor	89,67	6,71	3,62	-
0,1wt.% $\text{TiO}_2$ Rutil	89,17	6,93	3,86	0,04
0,5wt.% $\text{TiO}_2$ Rutil	89,11	7,42	3,80	0,11
1wt.% $\text{TiO}_2$ Rutil	87,75	8,09	3,64	0,52
0,1wt.% $\text{TiO}_2$ Anatase	88,86	7,08	3,92	0,14
0,5wt.% $\text{TiO}_2$ Anatase	88,61	7,46	3,73	0,20
1wt.% $\text{TiO}_2$ Anatase	86,87	8,68	3,57	0,88

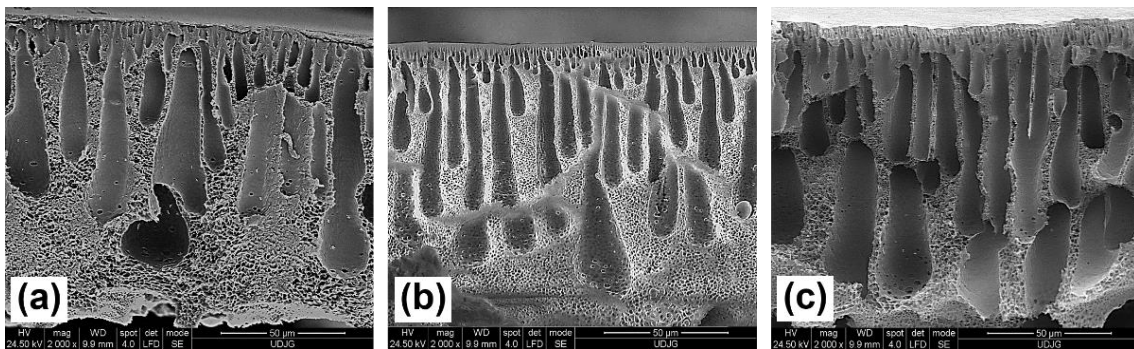
#### 4.1.1.2. Analiza SEM și EDX în secțiunea transversală a membranelor studiate

Morfologia membranelor indică faptul că modificarea acestora prin înglobarea a 0,1wt.% nanoparticule nu produce diferențe notabile față de membrana martor (**Figura 4.5.a**).



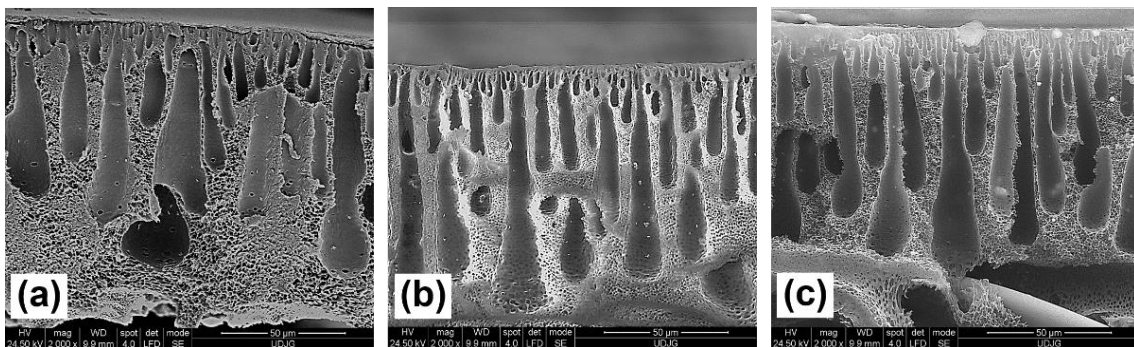
**Figura 4.5.** Imagini SEM cu secțiunea membranelor martor (a) și cu adaos de 0,1wt.% Rutil (b) și 0,1wt.% Anatase (c)

În momentul înglobării a 0,5wt.% nanoparticule în membranele studiate (**Figura 4.6**), lungimea cavitațiilor crește, astfel baza este mai îngustă și de forma degetului (*finger-like* [204]). Stratul superior activ este mai subțire și mai dens, ceea ce poate conduce la proprietăți de permeație superioare.



**Figura 4.6.** Imagini SEM cu secțiunea membranelor martor (a) și cu adaos de 0,5wt.% Rutil (b), respectiv 0,5wt.% Anatase (c)

Așa cum se poate observa în **Figura 4.7**, imaginile în secțiune ale membranelor modificate cu 1wt.% nanoparticule prezintă pori de secțiune alungiiți de tip deget, mai uniformi comparativ cu membranele de concentrație mai joasă a nanoparticulelor.



**Figura 4.7.** Imagini SEM cu secțiunea membranelor martor (a) și cu adaos de 1wt.% Rutil (b) și 1wt.% Anatase (c)



În analiza elementală a secțiunii membranelor modificate cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  de diferite concentrații și structuri cristaline, **Tabelul 4.2**, se poate observa că procentul elementului oxigen a crescut în comparație cu membrana martor, datorită prezenței acestui element specific polisufonei dar și în compoziția nanoparticulelor de dioxid de titan. De asemenea, procentul crescut al nanoparticulelor detectate prin metoda EDX, față de cantitatea inițială adăugată în soluțiile polimerice, denotă comportamentul de aglomerare al acestora.

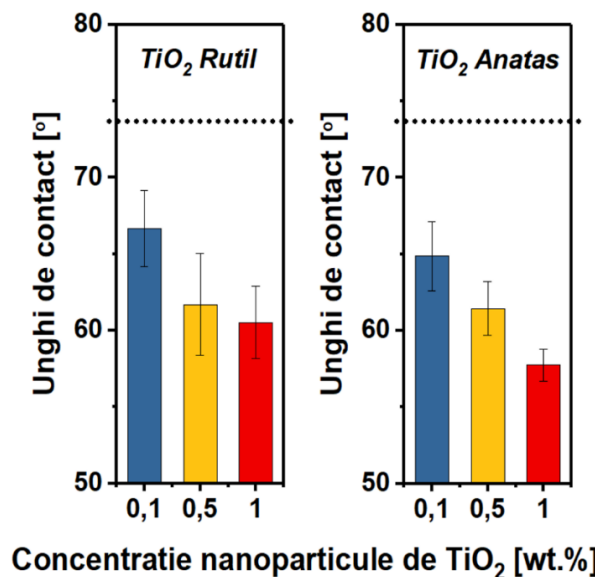
**Tabel 4.2.** Analiza elementală prin metoda EDX în secțiune a membranelor martor și cu adaos de nanoparticule de dioxid de titan

Membrana	Carbon [%]	Oxigen [%]	Sulf [%]	Titan [%]
Martor	90,34	7,06	2,60	-
0,1wt.% $\text{TiO}_2$ Rutil	89,88	8,21	1,88	0,03
0,5wt.% $\text{TiO}_2$ Rutil	89,18	8,23	2,24	0,35
1wt.% $\text{TiO}_2$ Rutil	88,89	8,30	2,26	0,55
0,1wt.% $\text{TiO}_2$ Anatas	89,87	7,87	2,10	0,16
0,5wt.% $\text{TiO}_2$ Anatas	89,23	8,17	2,33	0,27
1wt.% $\text{TiO}_2$ Anatas	87,33	10,34	1,90	0,43

Din corelarea **Tabelului 4.1** cu **Tabelul 4.2**, se observă că prezența nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  Anatas la suprafața membranelor este mai ridicată decât procentul masic depistat în secțiune. Aceste discrepante dintre suprafața și secțiunea membranelor poate confirma gradul ridicat de migrare a nanoparticulelor spre suprafața membranelor.

#### 4.1.3. Analiza caracterului hidrofilic prin metoda unghiului de contact

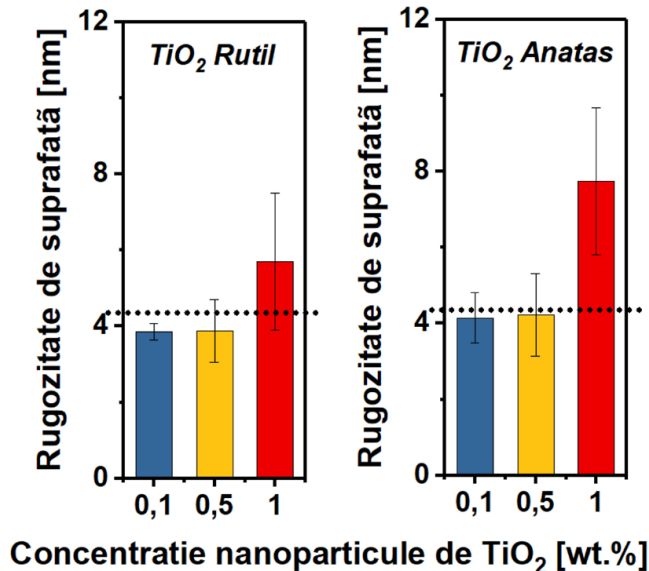
Datorită hidrofilicității ridicate a nanoparticulelor se observă că în momentul înglobării acestora indiferent de procentul masic ales, unghiul de contact scade, îmbunătățind caracterul hidrofil al membranei. Din punctul de vedere al structurii cristaline a nanoparticulelor, se observă că membranele cu adaos de  $\text{TiO}_2$  Anatas prezintă unghiuri mai mici.



**Figura 4.10.** Unghiul de contact al membranelor martor și cu adaos de nanoparticule de diferite concentrații și structuri cristaline. Linia punctată reprezintă unghiul de contact al membranei martor. Deviația standard membrana martor  $\pm 3,674$

#### 4.1.5. Analiza microscopiei de forță atomică (AFM)

Valorile rugozității medii ( $S_a$ ) a suprafețelor membranelor studiate sunt prezentate în **Figura 4.16**. Acestea confirmă natura hidrofilă superioară a membranelor datorată rugozității maxime mai mari produsă de nanoparticulele de Anatas. De asemenea, un motiv suplimentar pentru creșterea rugozității membranelor cu adaos de 1wt.%  $TiO_2$  Rutil sau Anatas poate fi creșterea porozității de suprafață observată în imaginile SEM de suprafață din **Figura 4.3**.



**Figura 4.16** Rugozitățile membranelor martor și cu adaos de nanoparticule de diferite concentrații și structuri cristaline. Linia întreruptă orizontală reprezintă rugozitatea de suprafață medie a membranei de referință cu deviația standard de  $\pm 0,599$

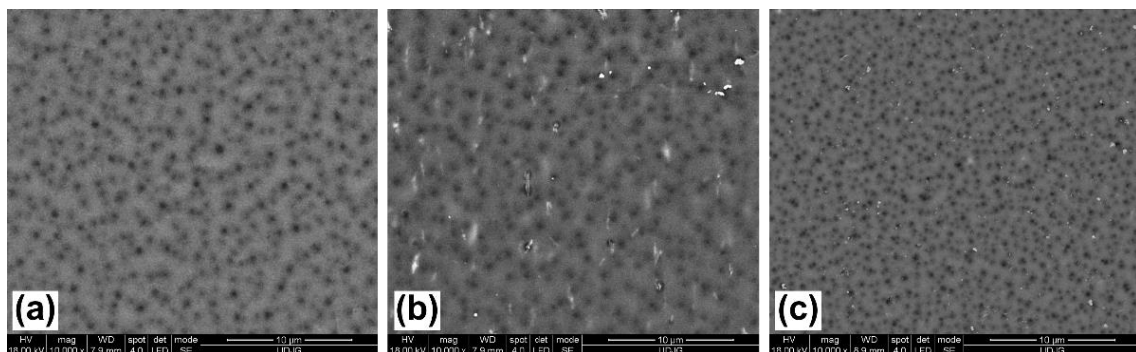
#### 4.2. Influența formei geometrice a nanoparticulelor de ZnO asupra proprietăților membranelor

Din totalitatea lucrărilor științifice studiate pentru pregătirea și realizarea prezentului studiu, nu s-a discutat, până în prezent, comparația dintre nanofire de oxid de zinc și nanoparticule de oxid de zinc privind influența acestora asupra proprietăților generale ale membranelor din polisulfonă, în special din punct de vedere mecanic.

##### 4.2.1. Analiza SEM și EDX al membranelor studiate

##### 4.2.2.1. Analiza suprafeței membranelor prin metoda SEM-EDX

Membranele nanocompozite prezintă un număr mai ridicat de pori de suprafață comparativ cu membrana martor (**Figura 4.17.a**).



**Figura 4.17.** Imagini SEM de suprafață ale membranelor martor (a) și ale membranelor cu înglobare de 0,5wt.% nanoparticule de ZnO de tip nanofire (b) și de tip nanoparticule (c)

Totuși, există diferențe evidente între membranele nanocompozite, și anume că membrana cu adaos de nanoparticule de ZnO (**Figura 4.17.c**) are o densitate a porilor superioară membranei cu nanofire. Acest fenomen este strâns conectat cu diferențele semnificative dintre suprafețele active ale celor două nanomateriale.

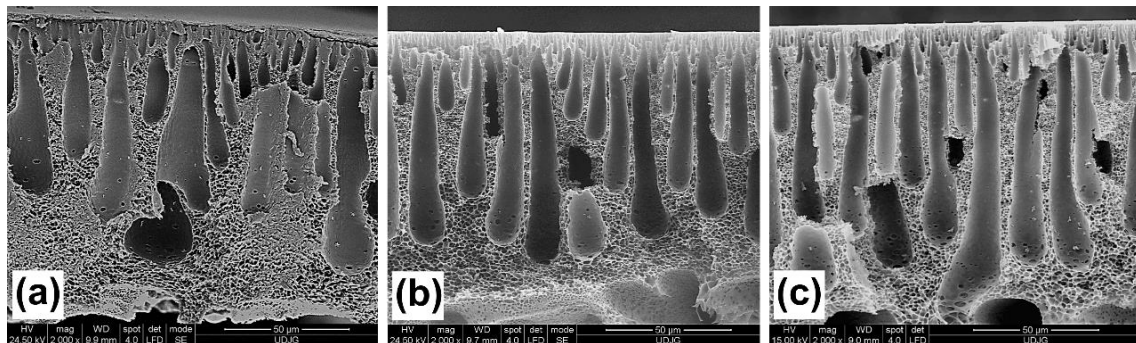
Conform rezultatelor oferite de EDX în **Tabelul 4.4**, prezența nanoparticulelor la suprafața membranei este mai mică comparativ cu membrana modificată cu nanofire ZnO, ceea ce poate însemna o posibilă pierdere a nanoparticulelor în baia de coagulare în timpul inversiei de fază.

**Tabel 4.4.** Compoziția elementală a elementelor caracteristice membranelor martor și cu adaos de nanomateriale de oxid de zinc, detectate la suprafață prin metoda EDX

Membrana	Carbon [%]	Oxigen [%]	Sulf [%]	Zinc [%]
Martor	89,67	6,71	3,62	-
0,5wt.% nanofire ZnO	88,68	7,17	3,38	0,77
0,5wt.% nanoparticule ZnO	89,60	6,76	3,06	0,58

#### 4.2.2.2. Analiza SEM și EDX în secțiune transversală

În cazul membranei cu înglobare de nanofire, cavitățile sunt verticale de tip deget (*finger-like*) toate acestea având structuri alungite similare, iar partea superioară nu prezintă o legătură vizibilă cu zona inferioară a membranei, fapt care poate condiționa un flux de apă ridicat. Totuși, organizarea bună a cavităților rezultate poate conduce la proprietăți mecanice crescute.



**Figura 4.19.** Analiza SEM în secțiune ale membranelor martor (a) și cu înglobare de 0,5wt.% nanofire de oxid de zinc (b) și de 0,5wt.% nanoparticule de oxid de zinc (c)

Structura secțiunii membranelor modificate prin adăugarea de 0,5wt.% nanoparticule de ZnO (**Figura 4.19.c**) prezintă cavități mai înguste și în număr mai mare, ce fac legătura directă dintre zona superioară și cea inferioară a membranei. Acest tip de structură facilitează deplasarea apei prin membrană, ceea ce creează un flux ridicat al apei.

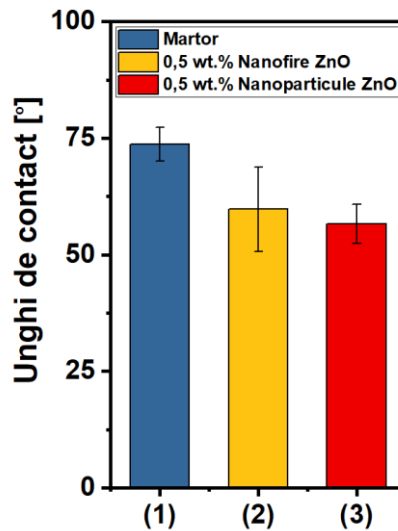
**Tabel 4.5.** Compoziția elementală a elementelor prezente în secțiunea membranei martor și secțiunile membranelor modificate cu nanoparticule și nanofire de oxid de zinc

Membrana	Carbon [%]	Oxigen [%]	Sulf [%]	Zinc [%]
Martor	90,34	7,06	2,60	-
0,5wt.% nanofire ZnO	89,40	7,60	2,51	0,49
0,5wt.% nanoparticule ZnO	88,34	8,77	2,59	0,31

În analiza elementelor din care sunt compuse membranele studiate (**Tabel 4.5**), se observă că procentul masic al oxigenului este mai ridicat în cazul membranelor nanocompozite, datorită faptului că oxigenul este prezent și în nanoparticulele de ZnO.

#### 4.2.3. Analiza caracterului hidrofiliu prin metoda unghiului de contact

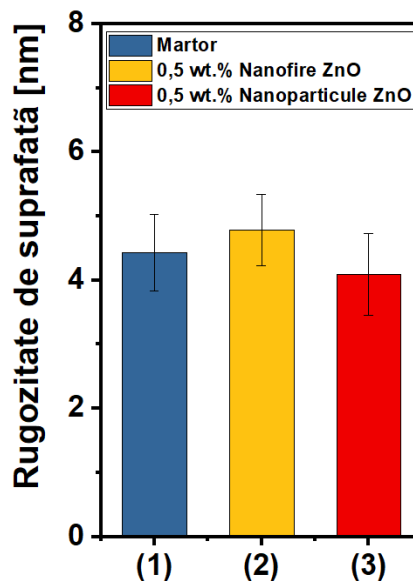
Datorită caracterului hidrofiliu al nanomaterialelor de ZnO, se observă în **Figura 4.22** că unghiul de contact al membranelor nanocompozite este mai mic decât cel al membranei fără nanoparticule adăugate.



**Figura 4.22.** Unghiurile de contact ale membranelor martor și cu adaos de nanoparticule și nanofire de oxid de zinc

#### 4.2.5. Caracterizarea topografică (AFM) a membranelor

În **Figura 4.26** sunt afișate valorile rugozităților de suprafață ale membranelor fără nanoparticule și a celor cu adaos de nanofire și nanoparticule de ZnO. În studiul profilurilor de rugozitate s-a observat prezența proeminențelor la suprafața membranelor cu adaos de nanoparticule de ZnO în schimb acest lucru nu a condus la creșterea rugozității finale peste valoarea rugozității membranei martor.



**Figura 4.26.** Valorile rugozităților de suprafață ( $S_a$ ) și deviația standard aferente membranelor martor și cu adaos de 0,5wt.% nanofire de ZnO și 0,5wt.% nanoparticule de ZnO

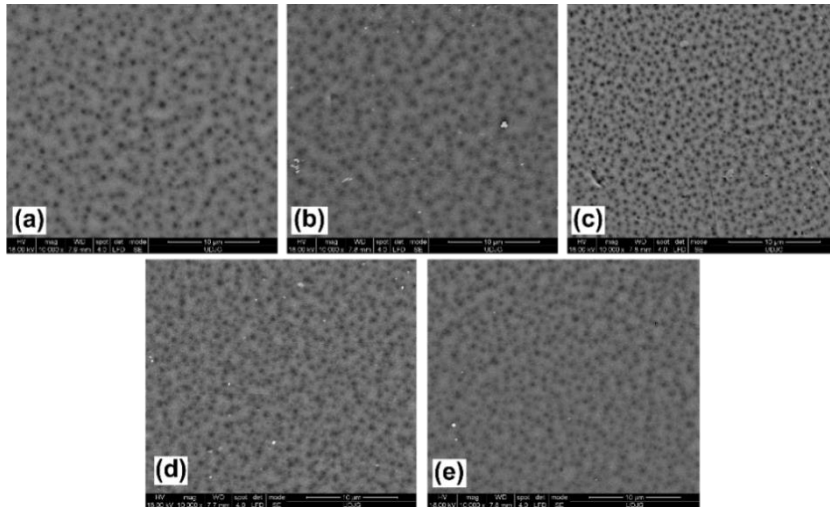
### 4.3. Influența dimensiunii nanoparticulelor de oxid de zinc asupra proprietăților membranelor

Efectul dimensiunii (100nm, 50nm, 25nm și 14nm) și a concentrației (0,1wt.%, 0,5wt.% și 1wt.%) de nanoparticule de ZnO asupra membranelor de polisulfonă obținute prin metoda inversiei de faze a fost de interes în acest studiu.

#### 4.3.1. Studiul microscopiei electronice de baleiaj și analiza EDX asupra membranelor studiate

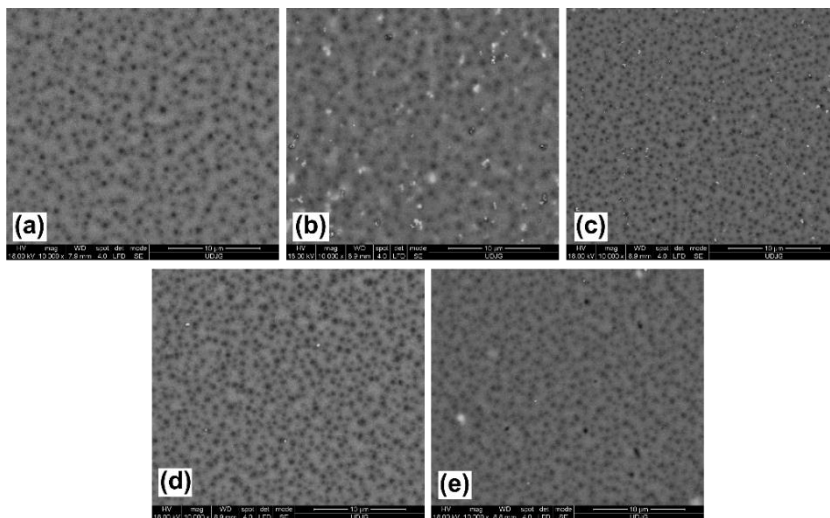
##### 4.3.1.1. Analiza suprafeței membranelor prin metoda SEM-EDX

În **Figura 4.27** sunt prezentate imaginile de suprafață SEM pentru membranele cu concentrație 0,1wt.% nanoparticule ZnO. Înglobările nanoparticulelor de ZnO cu dimensiunile de 50nm (**Figura 4.27.c**), 25nm (**Figura 4.27.d**) și 14nm (**Figura 4.27.e**) au produs o creștere a numărului de pori, dar și micșorarea lor, cele mai pronunțate schimbări în morfologie fiind pentru membranele cu nanoparticule de 25nm și 14nm.



**Figura 4.27.** Micrografiile SEM de suprafață ale membranei martor (a) și ale membranelor modificate prin adăugarea de 0,1wt.% nanoparticule de oxid de zinc cu dimensiunile de 100nm (b), 50nm (c), 25nm (d) și 14nm (e)

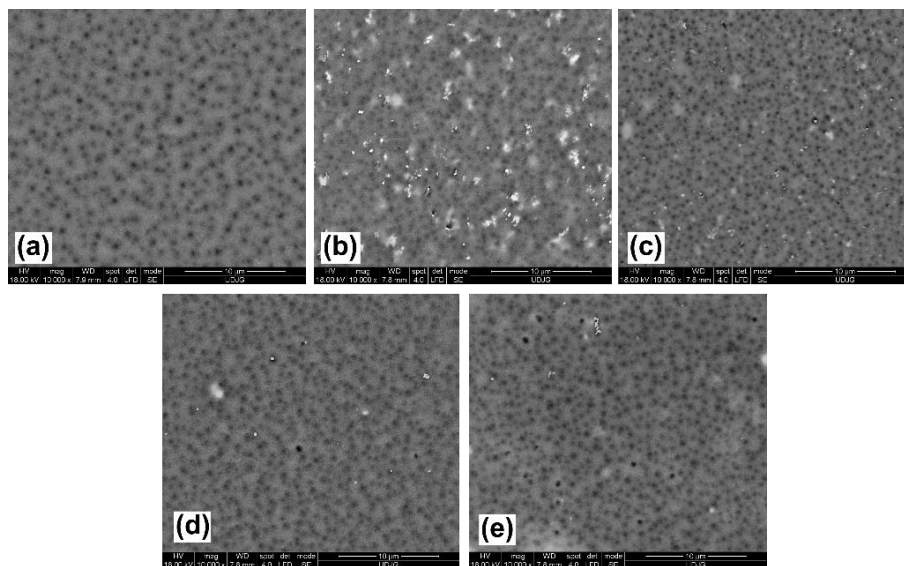
În ceea ce privește influența porozității de suprafață a nanoparticulelor cu dimensiunea de 100nm (**Figura 4.27.b**), nu se observă diferențe față de membrana martor (**Figura 4.27.a**).



**Figura 4.28.** Micrografiile SEM de suprafață ale membranei martor (a) și ale membranelor modificate prin adăugarea de 0,5wt.% nanoparticule de oxid de zinc cu dimensiunile de 100nm (b), 50nm (c), 25nm (d) și 14nm (e)

Pentru membranele cu procent masic de 0,5wt.% ZnO (**Figura 4.28**) se observă că, pentru toate dimensiunile, prezintă modificări substanțiale la nivelul suprafeței în comparație cu membrana martor (**Figura 4.28.a**).

Morfologia suprafeței membranelor nanocompozite poate fi analizată în **Figura 4.29**, în care un procent masic de 1wt.% de nanoparticule de ZnO de diferite dimensiuni au fost adăugate în soluțiile polimerice aferente membranelor studiate. La această concentrație de nanoparticule se poate observa tendința acestora de aglomerare indiferent de dimensiune.



**Figura 4.29.** Micrografiile SEM de suprafață ale membranei martor (a) și a membranelor modificate prin adăugarea de 1wt.% nanoparticule de oxid de zinc cu dimensiunile de 100nm (b), 50nm (c), 25nm (d) și 14nm (e)

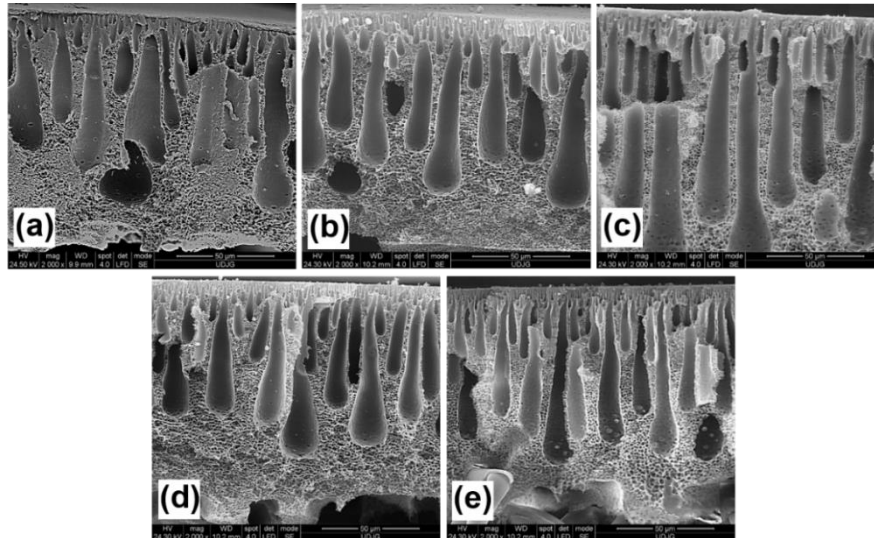
Cele mai ridicate valori procentuale ale elementului Zn sunt pentru membranele cu adaos de nanoparticule cu dimensiunea de 100nm. Prezența Zn pe suprafața membranelor scade direct proporțional cu scăderea dimensiunii de nanoparticule.

**Tabel 4.6.** Analiza elementală (EDX) la suprafața membranelor cu adaos de nanoparticule ZnO de diferite dimensiuni și concentrații

Membrana	Carbon [%]	Oxigen [%]	Sulf [%]	Zinc [%]
Martor	89,67	6,71	3,62	-
0,1wt.% ZnO 100nm	86,99	7,46	5,22	0,32
0,5wt.% ZnO 100nm	88,26	7,33	3,75	0,67
1wt.% ZnO 100nm	88,23	7,81	2,97	0,99
0,1wt.% ZnO 50nm	89,53	7,38	2,81	0,29
0,5wt.% ZnO 50nm	89,60	6,76	3,06	0,58
1wt.% ZnO 50nm	88,64	7,40	3,13	0,83
0,1wt.% ZnO 25nm	88,34	6,87	4,64	0,15
0,5wt.% ZnO 25nm	89,28	6,89	3,51	0,32
1wt.% ZnO 25nm	88,80	6,94	3,62	0,63
0,1wt.% ZnO 14nm	88,41	7,19	4,30	0,11
0,5wt.% ZnO 14nm	89,40	7,00	3,48	0,12
1wt.% ZnO 14nm	89,43	6,51	3,59	0,47

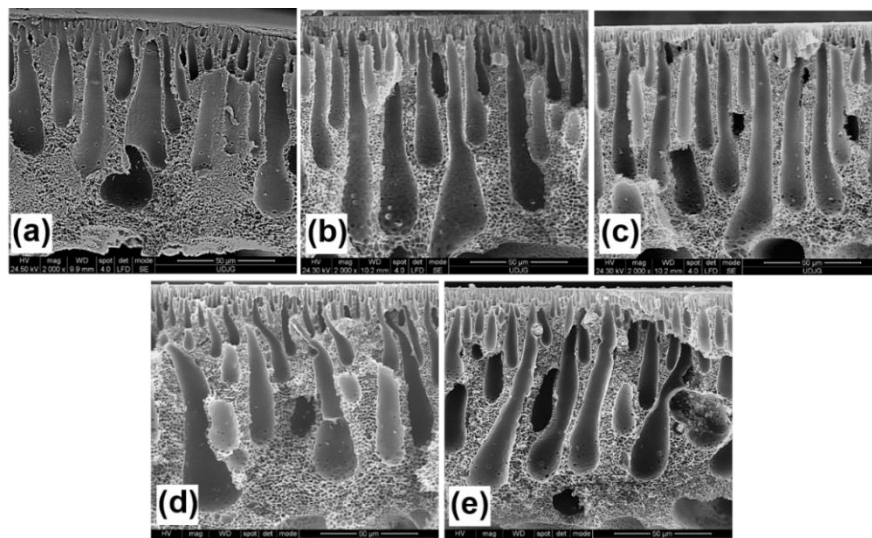
#### 4.3.1.2. Analiza SEM și EDX în secțiune transversală

În studiul influenței a 0,1wt.% nanoparticule asupra morfologiei secțiunii membranelor (**Figura 4.31**), diferențe mari nu există între membrana martor și membranele nanocompozite, structură afirmată și de valorile porozității totale.



**Figura 4.31.** Micrografii SEM în secțiune ale membranelor martor (a) și cu adaos de 0,1wt.% nanoparticule ZnO cu dimensiunile de 100nm (b), 50nm (c), 25nm (d) și 14nm (e)

La concentrația de 0,5wt.% ZnO adăugate în soluția polimerică, morfologia de secțiune produsă în urma inversiei de faze a creat cavități alungite cu un strat superior mai dens decât membrana martor. Membranele cu adaos de ZnO de 100nm (**Figura 4.32.b**) și 50nm (**Figura 4.32.c**) prezintă cavități ce fac legătura dintre extremitățile membranelor, iar în cazul membranelor cu adaos de ZnO 25nm (**Figura 4.32.d**) și ZnO 14nm nu prezintă asemenea morfologie.

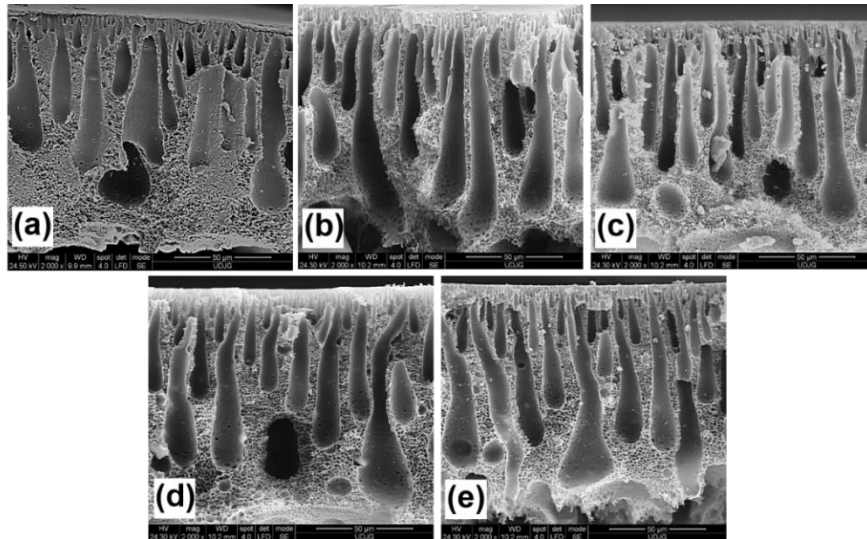


**Figura 4.32.** Micrografii SEM în secțiune ale membranelor martor (a) și cu adaos de 0,5wt.% nanoparticule ZnO cu dimensiunile de 100nm (b), 50nm (c), 25nm (d) și 14nm (e)

Membranele obținute prin adăugarea de 1wt.% nanoparticule de ZnO prezintă structură asimetrică asemănătoare celor obținute anterior, conform **Figurii 4.33**. Prin compararea structurilor transversale ale membranelor cu concentrații diferite de ZnO se observă că prin



creșterea de la 0,1 la 1wt.% de nanoparticule adăugate, porozitatea membranelor diferă, întrucât porii sunt mai mici dar mult mai denși la concentrații mari de nanoparticule.



**Figura 4.33.** Micrografiile SEM ale membranelor martor (a) și cu adaos de 1wt.% nanoparticule ZnO cu dimensiunile de 100nm (b), 50nm (c), 25nm (d) și 14nm (e)

În ceea ce privește procentul elementului Zn în secțiunea membranelor (**Tabelul 4.7**), valorile acestea diferă de cele de suprafață (**Tabel 4.6**). Aici, concentrația crește concomitent cu scăderea dimensiunii de nanoparticule până la 25nm, urmând scăderea procentului elementului zinc în cazul membranelor cu cea mai mică dimensiune, 14nm.

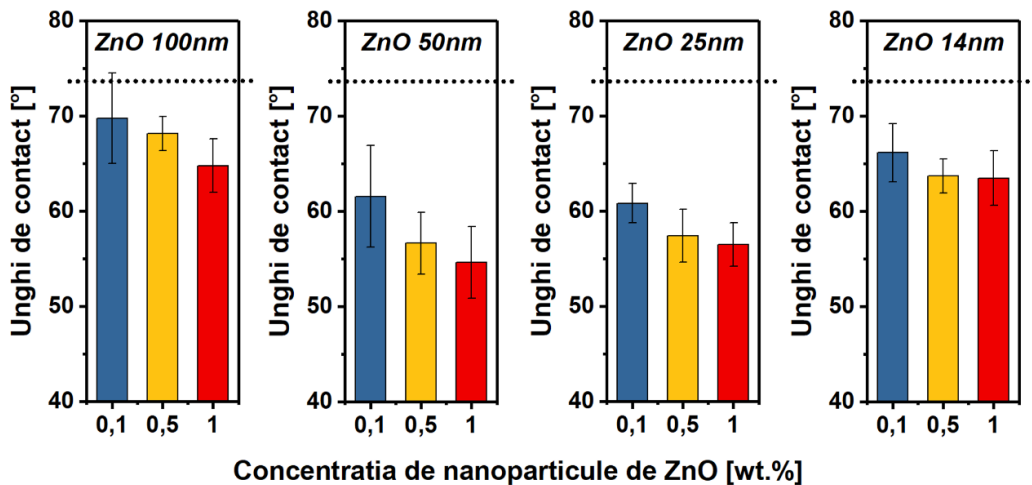
**Tabel 4.7.** Analiza elementală EDX în secțiunea transversală a membranelor martor și cu adaos de nanoparticule de ZnO de diferite dimensiuni și concentrații

Membrana	Carbon [%]	Oxigen [%]	Sulf [%]	Zinc [%]
Martor	90,34	7,06	2,60	-
0,1wt.% ZnO 100nm	88,85	8,40	2,50	0,25
0,5wt.% ZnO 100nm	88,68	8,68	2,34	0,30
1wt.% ZnO 100nm	88,62	8,79	2,21	0,38
0,1wt.% ZnO 50nm	88,81	8,63	2,46	0,10
0,5wt.% ZnO 50nm	88,34	8,77	2,58	0,31
1wt.% ZnO 50nm	87,05	9,74	2,41	0,80
0,1wt.% ZnO 25nm	88,49	9,01	2,41	0,09
0,5wt.% ZnO 25nm	88,59	8,53	2,37	0,51
1wt.% ZnO 25nm	88,01	9,02	2,19	0,78
0,1wt.% ZnO 14nm	88,66	8,66	2,57	0,11
0,5wt.% ZnO 14nm	88,12	9,05	2,56	0,27
1wt.% ZnO 14nm	87,46	9,09	2,88	0,57

#### 4.3.3. Analiza caracterului hidrofiliu prin metoda unghiului de contact

Valoarea cea mai ridicată a unghiului de contact este caracteristică membranei martor (73°). Din punctul de vedere al concentrației de nanoparticule prezente în matricea polimerică, se observă că unghiul de contact este invers proporțional cu procentul masic. Din punctul de vedere al dimensiunii nanoparticulelor, tendința de scădere a unghiului de contact nu este liniară.



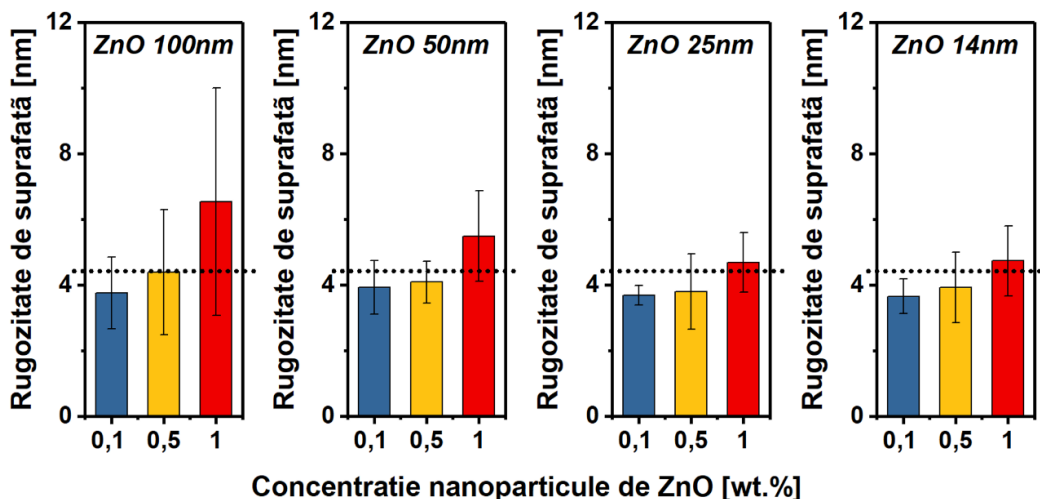


**Figura 4.36.** Caracterul hidrofîl al membranelor în funcție de concentrația și dimensiunea nanoparticulelor de ZnO. Linia întreruptă reprezintă unghiul de contact al membranei martor. Deviația standard membrana martor  $\pm 3,674$

#### 4.3.5. Analiza microscopiei de forță atomică (AFM)

Se poate observa că membrana martor prezintă o rugozitate mai mare decât membranele nanocompozite modificate cu 0,1wt.% și 0,5wt.% nanoparticule de ZnO. Aceste rezultate dezvăluie faptul că prezența nanoparticulelor conduce, până la o anumită încărcare, la o suprafață mai netedă a membranelor.

Adăugarea unei concentrații de nanoparticule de oxid de zinc mai mare decât 0,5wt.% produce o creștere mai mare a rugozității comparativ cu membrana fără nanoparticule dar și cu cele de concentrație mai joasă.



**Figura 4.44.** Valorile rugozităților de suprafață medii ale membranelor martor și cu adaos de nanoparticule de oxid de zinc de diferite dimensiuni. Linia întreruptă orizontală reprezintă rugozitatea de suprafață medie a membranei de referință cu deviația standard de  $\pm 0,599$

#### 4.4. Concluzii parțiale

I. În investigarea influenței structurii cristaline asupra proprietăților membranelor studiate prin adăugarea de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> Rutil și TiO<sub>2</sub> Anatas în matricea membrana, pot fi evidențiate următoarele concluzii:

În analizele SEM de suprafață s-a observat o creștere a numărului de pori dar și o scădere a dimensiunii acestora încă de la înglobarea unei cantități mici de nanoparticule

(0,1wt.%), aceste modificări fiind direct proporționale cu concentrația de nanoparticule adăugate. Aceste modificări conduc la o creștere a fluxului precum și o creștere a retenției contaminanților;

Creșterea cantității de nanoparticule conduce la apariția aglomerărilor pe suprafața membranelor. Imaginile SEM, analizele elementale dar și rugozitățile membranelor studiate au confirmat o tendință mai ridicată a nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  Anatas de a produce aglomerări în special pe suprafața membranelor, comparativ cu membranele modificate cu adaos de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  Rutil;

Comparativ cu membrana martor, membranele nanocompozite prezintă proprietăți îmbunătățite sau similare, în cazul membranelor modificate cu 0,1wt.% nanoparticule de dioxid de titan.

II. În studiul influenței tipului de nanomaterial în funcție de formă, următoarele concluzii parțiale au fost extrase:

Membranele rezultate în urma înglobării nanoparticulelor și nanofirelor prezintă structuri de secțiune asimetrice cu cavități alungite, unde cea mai notabilă diferență este aceea că membranele cu adaos de 0,5wt.% nanoparticule prezintă cavități în număr mai ridicat ce conectează partea superioară cu cea inferioară a membranei;

Porii de suprafață produși de nanofirele din membrană sunt mai mari cu o densitate mai mică decât membranele cu adaos de nanoparticule, ceea ce înseamnă un flux mai scăzut.

Hidrofilicitatea membranelor cu adaos de nanoparticule este cea mai ridicată, pe când membrana martor prezintă o tendință mai hidrofobă;

Din urma analizei AFM, se poate observa o creștere a rugozității membranelor cu adaos de nanofire, în timp ce membrana cu adaos de nanoparticule a atins cea mai joasă rugozitate.

III. În urma înglobării a nanoparticulelor de oxid de zinc de diferite dimensiuni, s-a observat:

Dimensiunea porilor membranei polisulfonice a scăzut în momentul înglobării de nanoparticule de dimensiuni scăzute;

Toate membranele prezintă o structură asimetrică, cele mai notabile schimbări fiind observate în cazul membranelor cu adaos de nanoparticule de 50nm și concentrații de 0,5wt.% și 1wt.%;

Spectroscopia Raman confirmă prezența peak-urilor caracteristice nanoparticulelor de oxid de zinc în linia spectrală a matricei membranare;

Unghiul de contact minim a fost obținut de membrana cu 1wt.% ZnO 50nm, iar micșorarea dimensiunii de nanoparticule conduce la creșterea unghiului de contact. Membrana cea mai hidrofobă a fost cea fără adaos de nanoparticule;

Scăderea dimensiunii de nanoparticule din membrană conduce la o scădere a rugozității de suprafață;

În ansamblu, atât studiile morfologice SEM, cât și cele AFM deduc că membranele cu matrice mixtă integrate cu nanomateriale reprezintă o alegere bună pentru filtrare.

Toate analizele acestui capitol sunt strâns conectate cu performanțele membranelor din punctul de vedere al testelor de permeație, retenție, grad de ancrasare precum și al proprietăților mecanice.

## CAPITOLUL V

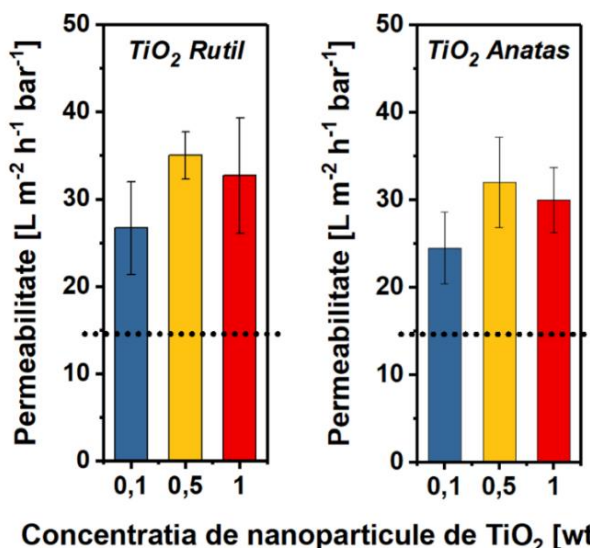
## REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA NANOPARTICULELOR ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MEMBRANELOR

## 5.1. Influența structurii cristaline a nanoparticulelor asupra proprietăților membranelor

## 5.1.1. Determinarea proprietăților de permeație

## 5.1.1.2. Permeabilitatea membranelor studiate

După stabilizarea fluxului membranelor la presiunea de 10bar, membranele au fost supuse gradual la presiuni de filtrare mai ridicate, până la 20bar, pentru a studia permeabilitatea. Cea mai importantă diferență privind aceste membrane nanocompozite, ținând cont atât de structura cristalină dar și de concentrația de nanoparticule, este produsă între membranele cu 0,5wt.%  $\text{TiO}_2$ , membrana cu Rutil efectuând o permeabilitate mai mare cu 9,36% decât membranele modificate cu Anatas. Totuși, comparativ cu membrana martor, înglobarea a 0,5wt.% nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  Rutil, respectiv Anatas în soluția polimerică a condus la o creștere a permeabilității cu 139,73% și 119,18%.

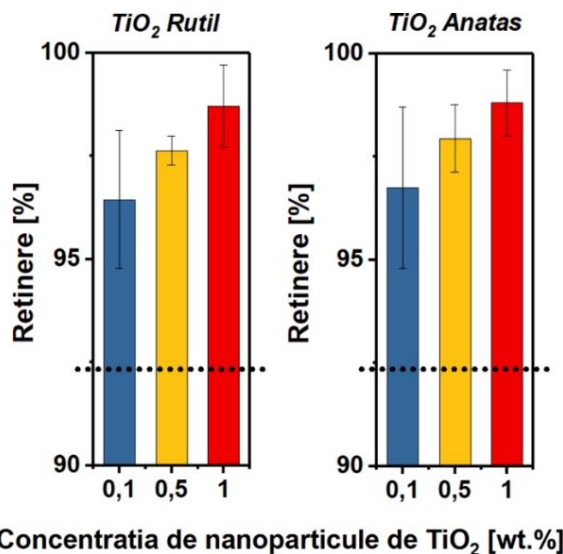


**Figura 5.2.** Permeabilitatea membranelor martor și cu adaos de nanoparticule de Rutil și Anatas de concentrații 0,1wt.%, 0,5wt.% și 1wt.%. Linia întreruptă reprezintă permeabilitatea membranei martor. Deviația standard pentru membrana martor este  $\pm 3.387$

## 5.1.2. Capacitatea de reținere a membranelor studiate

În testele de filtrare ale membranelor, s-a folosit o soluție de Roșu de Congo de concentrație 10ppm. Retenția Roșului de Congo crește concomitent cu procentul de nanoparticule prezent în membrană. Cele mai ridicate retenții au fost obținute la 1wt.%  $\text{TiO}_2$ , cu valorile de 98,71% și 98,80% pentru nanoparticulele de Rutil și cele din Anatas, respectiv.

Cu toate că adăția de 1wt.% nanoparticule a condus la scăderea fluxului de apă datorită tendinței nanoparticulelor de a bloca porii, în testele de reținere a contaminantului Roșu de Congo nu s-a produs o scădere a performanței de separare. O retenție bună înseamnă asigurarea calității crescute a apei produse într-un proces membranar.



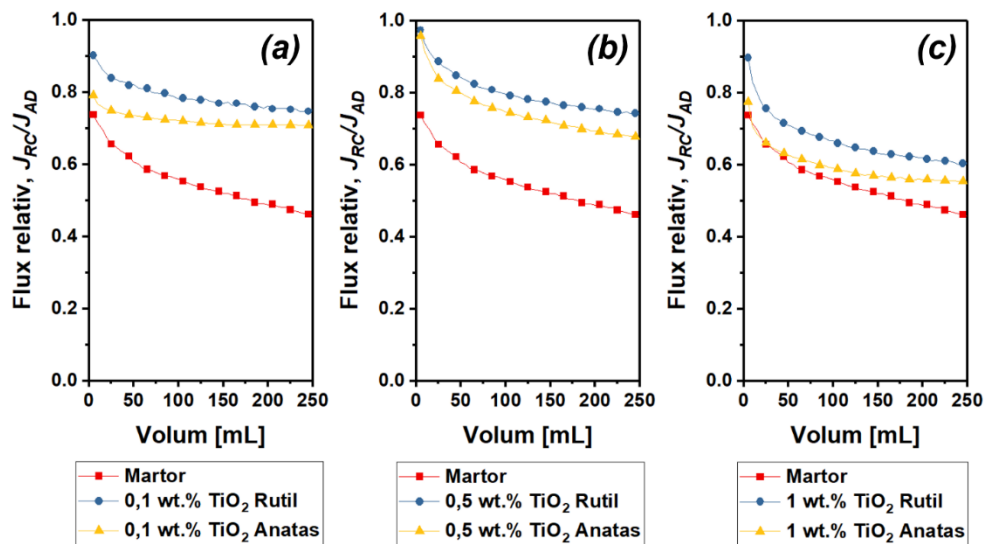
**Figura 5.3.** Gradul de reținere al soluției Roșu de Congo (10 ppm) pentru membranele martor și a celor modificate cu nanoparticule de TiO<sub>2</sub> Rutil și Anatas de concentrații diferite. Linia întreruptă reprezintă valoarea de reținere a membranei martor. Deviația standard a membranei martor este  $\pm 2,877$

### 5.1.3. Gradul de colmatare al membranelor studiate

Abilitatea membranelor de a rezista ancrasării este dependentă de chimia suprafeței, rugozitatea și caracterul hidrofil [185].

#### 5.1.3.1. Fluxul relativ

În urma filtrării soluției de colorant a reieșit că membrana de referință prezintă cea mai mică valoare a fluxului relativ dintre membranele studiate.



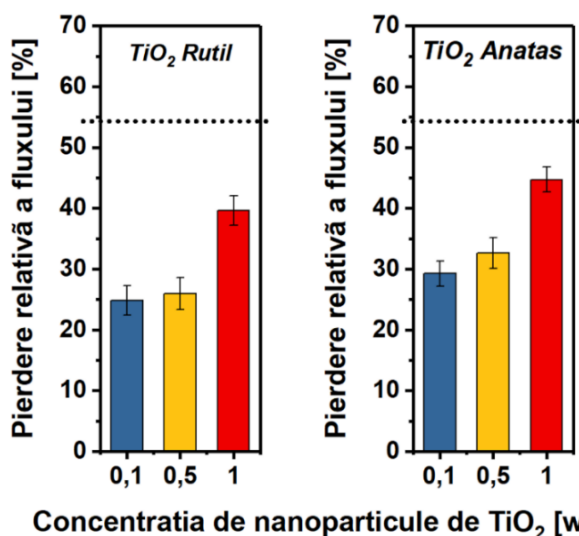
**Figura 5.4.** Studiul ancrasării membranelor prin metoda fluxului relativ al membranei martor și ale membranelor cu adaos de TiO<sub>2</sub> Rutil și Anatas de concentrații 0,1wt.% (a), 0,5wt.% (b) și 1wt.% (c)

Fluxul relativ al membranelor nanocompozite a crescut pentru concentrațiile de nanoparticule de 0,1wt.% și de 0,5wt.% (**Figura 5.4.a** și **b**), apoi a scăzut considerabil la concentrații de 1wt.% TiO<sub>2</sub> atât Rutil cât și Anatas (**Figura 5.4.c**). Acest trend a fost observat și de alți autori [382, 411].

Membranele cu adaos de 0,5wt.%  $\text{TiO}_2$  au oferit valori similare concentrației mai mici de nanoparticule ale fluxului relativ, însă stabilitatea fluxului relativ al celor două tipuri de membrane este mai scăzută decât cele de 0,1wt.% concentrație de nanoparticule. Acest aspect poate fi cauzat de valorile rugozităților relativ mai ridicate decât membranele cu 0,1wt.%  $\text{TiO}_2$ . În cazul membranelor cu adaos de 1wt.%  $\text{TiO}_2$ , declinul fluxului relativ este cel mai pronunțat, în principal datorită creșterii rugozității produsă de aglomerările de nanoparticule de pe suprafața membranelor.

### 5.1.3.2. Pierdere relativă a fluxului

Cea mai mică pierdere relativă a fluxului a fost obținută de membrana cu adaos de 0,1wt.%  $\text{TiO}_2$  Rutil cu o valoare de 24,91%. Se poate observa că membranele cu concentrațiile de nanoparticule de 0,1wt.% și 0,5wt.% prezintă valori similare, ceea înseamnă că acestea au proprietăți anti-ancrasare favorabile.



**Figura 5.5.** Studiul gradului de ancrasare al membranelor cu adaos de  $\text{TiO}_2$  Rutil și Anatas.

Linia întreruptă reprezintă pierderea relativă a fluxului pentru membrana martor.

Deviația standard a membranei martor este  $\pm 1,968$

Creșterea accentuată a pierderii relative a fluxului înregistrată de membranele cu adaos de 1wt.% înseamnă că acestea au suferit un grad mai ridicat de ancrasare.

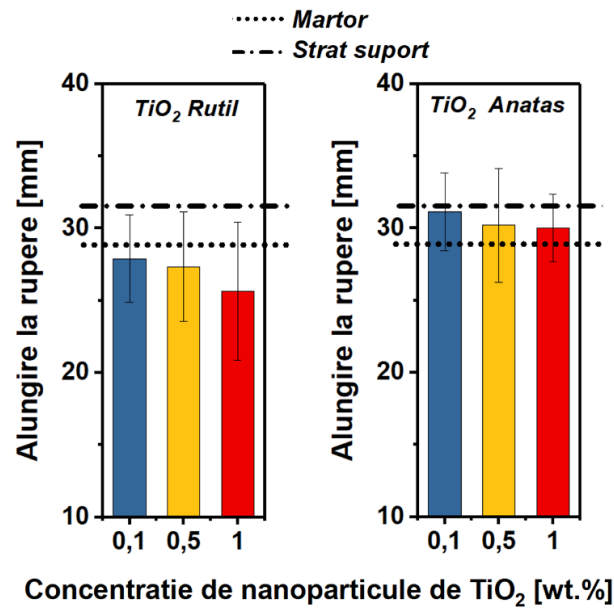
### 5.1.4. Proprietățile mecanice ale membranelor studiate

O concentrație corespunzătoare de nanoparticule de dioxid de titan poate optimiza proprietățile mecanice, cum ar fi rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și modulul de elasticitate. Aceste eficientizări sunt necesare în prevenirea defectelor posibile provocate de presiunile ridicate din timpul filtrării apei în aplicații ingineresti.

#### 5.1.4.2. Alungirea la rupere

**Figura 5.7** prezintă detaliile privind alungirile la rupere ale membranelor. Se poate observa scăderea valorilor alungirii la rupere este direct proporțională cu creșterea concentrației de nanoparticule – dacă raportarea se face la alungirea la rupere a membranei martor. Alungirea mai mică a membranelor cu adaos de  $\text{TiO}_2$  Rutil poate fi explicată prin valoarea mai mare a densității defectelor din structura polimerului (adică prezența nanoparticulelor) fapt care limitează deplasarea liberă a lanțurilor polimerice fără ruperea acestora.

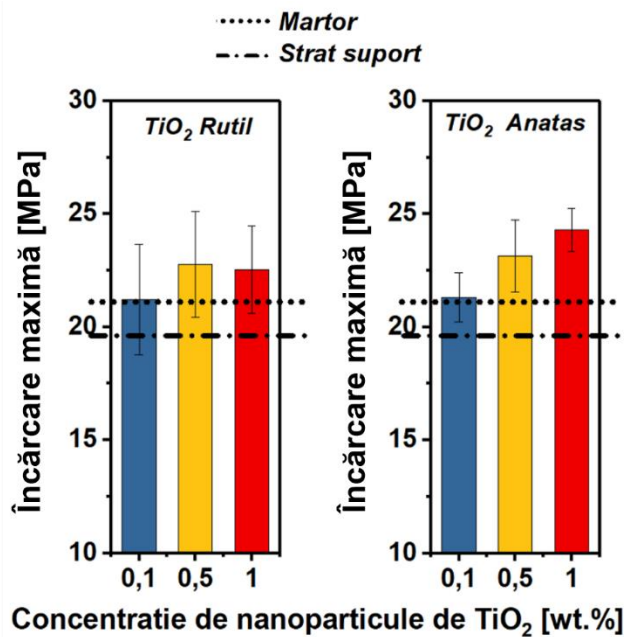
Este de remarcat și faptul că, în cazul alotropului Rutil, alungirile la rupere ale tuturor membranelor modificate sunt mai mici decât cea corespunzătoare membranei martor.



**Figura 5.7.** Alungirile la rupere ale membranelor cu adaos de TiO<sub>2</sub> Rutil și Anatas. Linia întreruptă reprezintă alungirea la rupere a membranei martor, cu deviația standard de ±3,961. Linia-punct reprezintă alungirea la rupere a stratului suport, cu o deviație standard de ±1,258

#### 5.1.4.3. Rezistența la rupere

Încorporarea nanoparticulelor de TiO<sub>2</sub> de concentrație mică 0,1wt.% nu influențează membranele nanocompozite, din punctul de vedere al rezistenței la rupere, după cum se poate observa în **Figura 5.8**. Totuși, creșterea concentrației de nanoparticule în matricea polimerică PSf are ca rezultat o îmbunătățire relativă a rezistenței la rupere a membranelor nanocompozite, comparativ cu membrana martor.



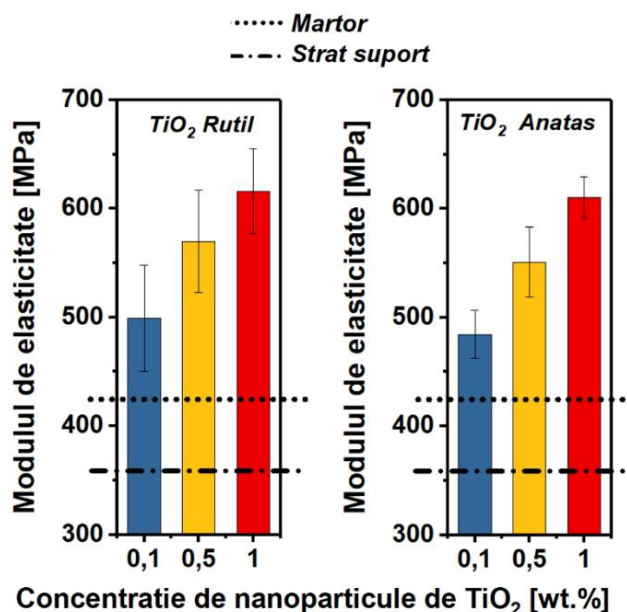
**Figura 5.8.** Rezistențele la rupere ale membranelor cu adaos de TiO<sub>2</sub> Rutil și Anatas. Linia întreruptă reprezintă rezistența la rupere a membranei martor, cu deviația standard de ±1,601. Linia-punct reprezintă rezistența la rupere a stratului suport, cu o deviație standard de ±1,789



Prin creșterea conținutului de  $\text{TiO}_2$  de la 0,1wt.% la 0,5wt.%, rezistența la tracțiune crește de la 21,207MPa la 22,766MPa pentru membranele modificate cu  $\text{TiO}_2$  Rutil, iar în cazul celor cu Anatas s-a observat o creștere de la 21,313MPa la 23,153MPa. Zhu și colaboratorii săi (2016) au enunțat că această creștere a rezistenței la tracțiune a membranelor nanocompozite este atribuită formării unei structuri intercalate care limitează mobilitatea lanțurilor polimerice din membrană. Creșterea concentrației de nanoparticule până la 1wt.% a produs comportamente diferite dintre Rutil și Anatas. Membrana 1wt.%  $\text{TiO}_2$  Anatas a obținut o creștere a rezistenței la tracțiune până la 24,298MPa, o creștere mai mare cu 23,88% comparativ cu membrana fără nanoparticule, această membrană nanocompozită având cea mai ridicată valoare a rezistenței. În cazul membranei 1wt.%  $\text{TiO}_2$  Rutil, valoarea rezistenței la tracțiune a scăzut la 22,534MPa.

#### 5.1.4.4. Modulul de elasticitate

Modulul de elasticitate este specific zonei comportării elastice, prima de pe curba efort-deformare. Așa cum se poate observa în **Figura 5.9**, modulul de elasticitate al membranei martor a înregistrat o valoare de 424,565MPa. Cele mai notabile creșteri ale modulului de elasticitate, comparativ cu membrana martor au fost obținute de membranele 1wt.%  $\text{TiO}_2$  Rutil și 1wt.%  $\text{TiO}_2$  Anatas cu creșteri mai mari cu 45,053% și 43,726%, respectiv. Valorile modulelor de elasticitate rezultate în urma încercărilor mecanice uniaxiale ale membranelor sunt direct proporționale cu procentul masic al nanoparticulelor adăugat în soluția polimerică.



**Figura 5.9.** Modulul de elasticitate al membranelor cu adaos de  $\text{TiO}_2$  Rutil și Anatas. Linia întreruptă reprezintă modulul de elasticitate al membranei martor, cu deviația standard de  $\pm 32,201$ . Linia-punct reprezintă modulul de elasticitate al stratului suport, cu o deviație standard de  $\pm 46,169$

#### 5.1.5. Determinarea performanței totale ale membranelor

Pentru o comparare a rezultatelor obținute privind performanțele membranelor studiate, au fost selectate șase proprietăți de interes: permeabilitatea [ $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ], pierderea relativă a fluxului [%], reținerea [%], modulul de elasticitate [MPa], rezistența la rupere [MPa] și alungirea la rupere [mm].

Datorită faptului că diferențele dintre cele două tipuri de nanoparticule nu este foarte mare, este destul de dificil găsirea membranei optime. Considerăm că există o membrană ideală cu toți parametrii de nota 10. Astfel, aria ideală de performanță a acestei membrane simulate ar fi aria totală a hexagonului. Prin stabilirea raportului dintre aria reală produsă de performanțele membranelor cu aria ideală, le putem cuantifica în indici de performanță, valori expuse în **Tabelul 5.2**.

Se poate observa că cea mai bună membrană este cea modificată cu 0,5wt.% TiO<sub>2</sub> Rutil, următoarea fiind obținută de membrana 0,5wt.% TiO<sub>2</sub> Anatas. Diferența dintre cele două membrane este relativ mică, membrana cu Rutil înregistrând o creștere de doar 6,682 %. Totuși, putem concluda că o concentrație de 0,5wt.% nanoparticule de dioxid de titan, indiferent de structura cristalină, oferă cele mai bune performanțe ale membranelor nanocompozite.

**Tabel 5.2.** Analiza performanței totale a membranelor rezultate în urma înglobării nanoparticulelor de dioxid de titan

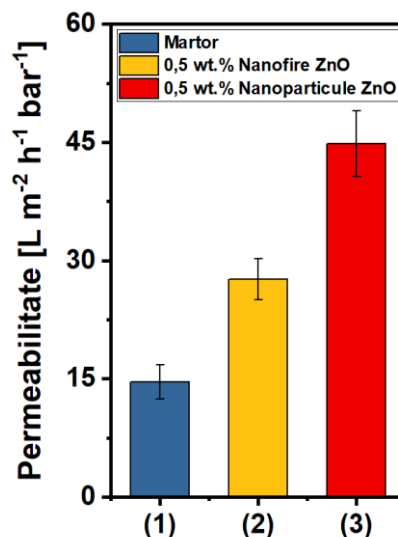
Membrana	Indice de Performanță
Martor	0,528
0,1wt.% TiO <sub>2</sub> Rutil	0,765
<b>0,5wt.% TiO<sub>2</sub> Rutil</b>	<b>0,926</b>
1wt.% TiO <sub>2</sub> Rutil	0,850
0,1wt.% TiO <sub>2</sub> Anatas	0,725
<b>0,5wt.% TiO<sub>2</sub> Anatas</b>	<b>0,868</b>
1wt.% TiO <sub>2</sub> Anatas	0,833

## 5.2. Determinare proprietăților membranelor rezultate în urma înglobării nanomaterialelor de oxid de zinc de forme diferite

### 5.2.1. Teste de permeație

#### 5.2.1.2. Permeabilitatea membranelor

După cum se poate observa, permeabilitatea cea mai scăzută este atinsă de membrana martor, cu o valoare de 14,6Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup>. Înglobarea de nanofire de oxid de zinc produce o creștere a permeabilității cu 89,16%, în timp ce membranele nanocompozite modificate prin adaos de nanoparticule exercită o creștere a permeabilității cu 207,19% mai mare decât membrana neaditivată.

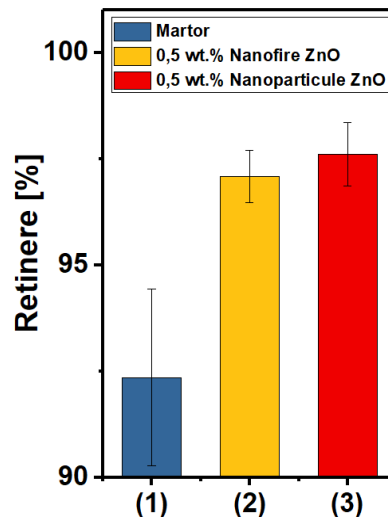


**Figura 5.12.** Permeabilitățile membranelor martor și nanocompozite cu adaos de nanofire și nanoparticule de oxid de zinc

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

Modificarea membranelor prin adaos de nanofire a produs o creștere a gradului de reținere cu 5,11% iar în cazul membranelor cu nanoparticule de ZnO s-a observat o creștere a reținerii cu 5,68%, față de membrana martor.





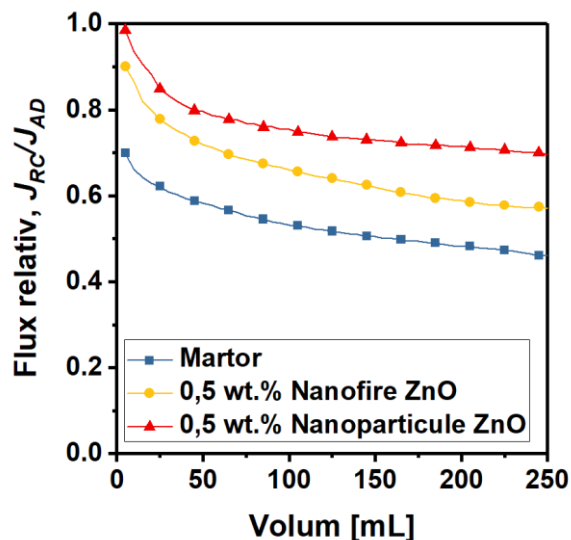
**Figura 5.13.** Gradul de reținere al colorantului Roșu de Congo pentru membranele martor și nanocompozite cu adaos de nanofire și nanoparticule de oxid de zinc

### 5.2.3. Studiul gradului de colmatare al membranelor

#### 5.2.3.1. Fluxul relativ al membranelor

În **Figura 5.14** se poate observa că membrana martor este mai predispusă la ancrasare comparativ cu membranele nanocompozite. Datorită caracterului hidrofob al membranei martor, este ușor de înțeles că în timpul filtrării colorantului Roșu de Congo, contaminantul creează o legătură hidrofobă colorant-polimer.

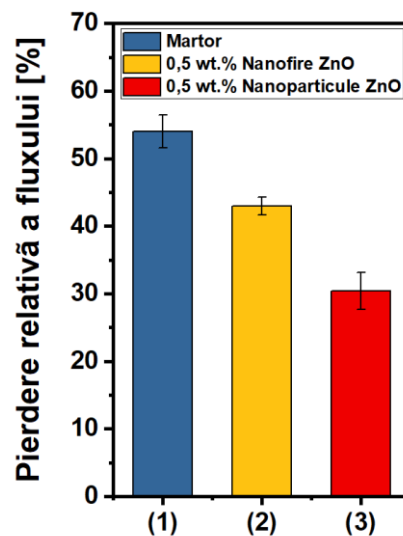
Creșterea hidrofilicității membranelor nanocompozite, precum și schimbările în rugozitate au condus la îmbunătățirea rezistenței la ancrasare a acestora.



**Figura 5.14.** Studiul ancrasării prin calculul fluxurilor relative ale membranelor martor și nanocompozite modificate cu 0,5wt.% nanofire și nanoparticule de oxid de zinc

#### 5.2.3.2. Pierdere relativă a fluxului membranelor

Pierdere relativă a fluxului reprezintă o metodă simplă de a observa scăderea procentuală a fluxului de reținere comparativ cu fluxul stabil de apă distilată. **Figura 5.15** prezintă pierderile relative ale fluxurilor produse de membranele martor și de cele modificate cu nanomateriale. Se poate observa că, datorită naturii mai puțin hidrofile, membrana fără nanoparticule prezintă cea mai ridicată ancrasare, în timp ce tendința de ancrasare scade datorită prezenței nanomaterialelor pe suprafața membranelor.

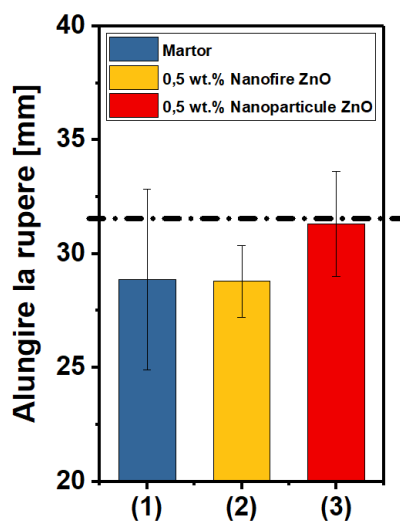


**Figura 5.15.** Pierderile relative ale fluxului membranelor martor și nanocompozite cu adaos de nanofire și nanoparticule de oxid de zinc în urma efectuării testului de reținere al colorantului Roșu de Congo, concentrație 10 ppm

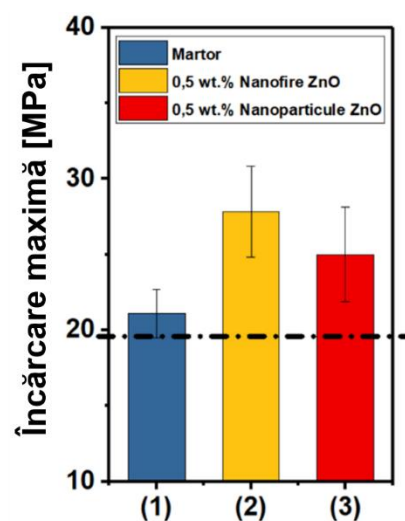
## 5.2.4. Proprietățile mecanice ale membranelor studiate

### 5.2.4.2. Alungirea la rupere și rezistența la rupere

Așa cum se poate observa în **Figura 5.17**, alungirea la rupere a membranelor cu nanoparticule adăugate produce o creștere de la 28,879 mm (membrana martor) la 31,318 mm.



**Figura 5.17.** Alungirile la rupere ale membranelor martor și nanocompozite cu adaos de nanofire și nanoparticule de oxid de zinc. Linia-punct reprezintă alungirea la rupere a stratului suport. Deviația standard strat suport:  $\pm 1,258$



**Figura 5.18.** Rezistențele la rupere ale membranelor martor și nanocompozite cu adaos de nanofire și nanoparticule de oxid de zinc. Linia-punct reprezintă rezistența la rupere a stratului suport. Deviația standard strat suport:  $\pm 1,789$

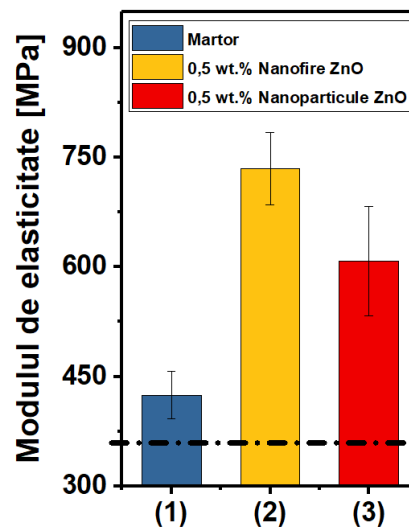
Diferențele de dimensiune (în special lungime) dintre nanoparticule și nanofire sunt responsabile pentru rezultatele distincte ale membranelor formate. Lungimea mai mare a nanofirelor asigură legături mai numeroase dintre nanostructuri și lanțurile polimerice, ceea ce înseamnă că transferul de energie de la polimer la nanofir este mai ridicat, iar alungirea este neschimbată. În cazul nanoparticulelor, membranele aferente prezintă o alungire mai ridicată,

cea ce înseamnă că acestea absorb energia produsă în urma tracțiunii mecanice dar produc, în același timp, și o deformare plastică mai mare fără ruperea probei.

Creșterea rezistenței la rupere (**Figura 5.18**) a membranelor cu adaos de 0,5wt.% nanofire ZnO poate fi explicată prin crearea unui transfer bun al încărcării de la matrice la nanofire, iar datorită lungimii ridicate ale nanofirelor (300nm) acestea pot conduce la o distribuție a stresului mult mai uniformă, ceea ce poate minimiza apariția de zone cu stres ridicat [279]. Echilibrul dintre rezistența la rupere și alungirea la rupere este realizat de membrana cu adaos de nanoparticule de oxid de zinc.

### 5.2.4.3. Modulul de elasticitate

Compatibilitatea dintre nanofire și matricea polimerică foarte bună a rezultat în formarea unei membrane cu cele mai bune proprietăți mecanice.



**Figura 5.19.** Modulul de elasticitate al membranelor martor și cu adaos de nanofire și nanoparticule de oxid de zinc. Linia-punct reprezintă modulul de elasticitate al stratului suport. Deviația standard strat suport  $\pm 46,169$

Așa cum se poate observa în **Figura 5.19**, valoarea cea mai ridicată a modulului de elasticitate a fost determinată pentru membrana cu adaos de 0,5wt.% nanofire ZnO, cu o creștere mai mare cu 68,85 % decât membrana martor și o creștere mai mare cu 22,02 % comparativ cu membrana cu adaos de nanoparticule de oxid de zinc.

### 5.2.5. Determinarea performanțelor totale ale membranelor

**Tabelul 5.4** prezintă rapoartele dintre ariile reale produse de performanțele membranelor și aria ideală a performanțelor. Datorită dimensiunii mai mici și a suprafeței active mai mari, nanoparticulele de oxid de zinc au influențat pozitiv cel mai mult proprietățile generale ale membranelor.

**Tabel 5.4.** Indicele de performanță al membranelor al membranelor martor și al membranelor modificate prin adaos de nanomateriale de oxid de zinc

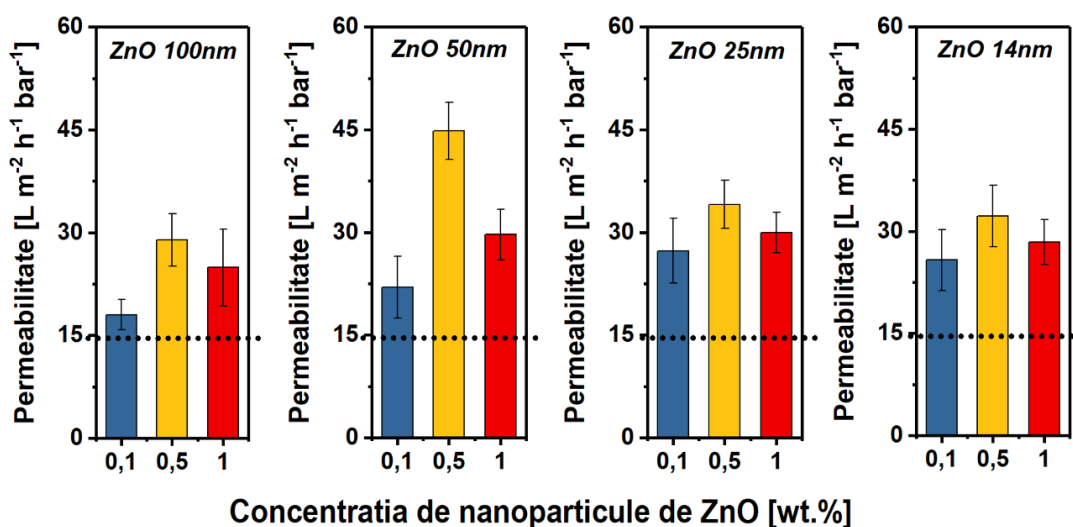
Membrana	Indice de performanță
Martor	0,516
0,5wt.% Nanofire ZnO	0,738
0,5wt.% Nanoparticule ZnO	0,953

### 5.3. Analiza influenței dimensiunii nanoparticulelor de oxid de zinc asupra proprietăților membranelor

#### 5.3.1. Teste de permeație al membranelor studiate

##### 5.3.1.2. Permeabilitatea membranelor

În **Figura 5.22** sunt expuse valorile permeabilităților aferente membranelor studiate. Cea mai mică valoare a fost obținută de membrana fără nanoparticule,  $14,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ , fiind influențată în special de numărul redus de pori de pe suprafață. Cea mai slabă influență asupra membranelor nanocompozite a fost indusă de nanoparticulele de oxid de zinc cu dimensiunea de 100nm, înregistrând o creștere maximă cu 97,95% corespunzător membranelor cu adaos de 0,5wt.% ZnO 100nm.

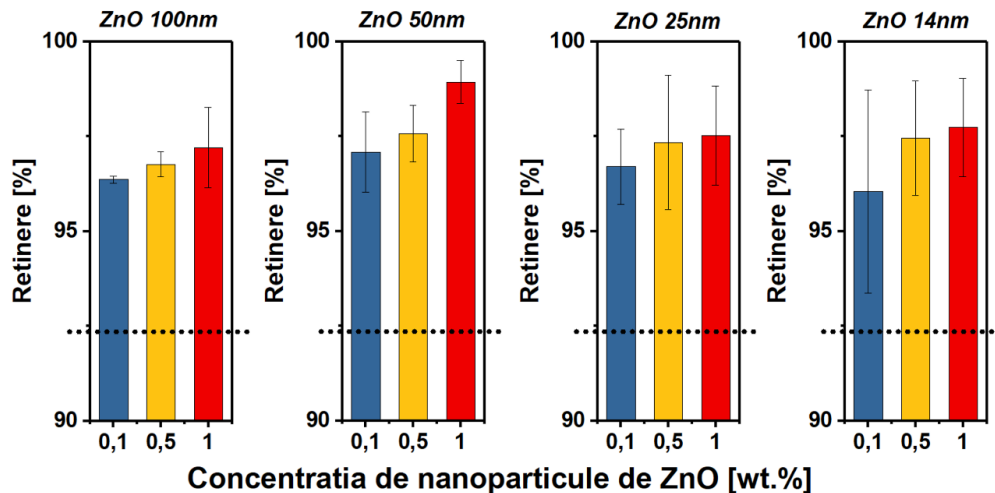


**Figura 5.22.** Permeabilitățile membranei martor și ale membranelor cu adaos de nanoparticule de diferite dimensiuni și concentrații. Linia întreruptă reprezintă permeabilitatea membranei martor. Deviația standard pentru membrana martor este  $\pm 3.387$

În cazul membranelor modificate prin adăugarea de nanoparticule de dimensiune 50nm, se poate observa cea mai notabilă modificare a permeabilității. Astfel, membrana cu adaos de 0,5wt.% ZnO 50nm a obținut o creștere de aproximativ 207% comparativ cu membrana martor. Scăderea dimensiunii nanoparticulelor de la 50nm la 14nm a rezultat în producerea unei permeabilități mai mici, membranele cu adaos de 25nm și 14nm înregistrând o creștere a permeabilității doar cu 133,56% și 120,55%, respectiv. Aceste rezultate sunt în conformitate cu dimensiunile porilor rezultate în urma modificărilor prin înglobarea nanoparticulelor de oxid de zinc în matricea polimerică, observate în micrografiile SEM de suprafață ale acestora (Capitolul IV, Figurile 4.27-4.29), dar și de rezultatele porozităților (Capitolul IV, Figura 4.37).

#### 5.3.2. Gradul de reținere al colorantului Roșu de Congo

Membrana martor a înregistrat o reținere de 92,34 %, fiind cea mai mică valoare dintre membranele studiate. Gradul de reținere crește concomitent cu concentrația de nanoparticule de oxid de zinc. Cu toate că înglobarea unei concentrații de 1wt.% nanoparticule ZnO a condus la scăderea permeabilității și a fluxului de apă distilată comparativ cu membranele modificate cu 0,5wt.% ZnO, în testele de reținere a colorantului Roșu de Congo, membranele de concentrație ridicată de nanoparticule prezintă cele mai ridicate valori. Membrana cu adaos 1wt.% ZnO 50nm a produs o reținere de 98,93 %, ceea ce este clasificată ca membrana cu cel mai mare grad de retenție. Membranele cu adaos de ZnO 25nm și 14nm au înregistrat un grad de reținere mai scăzut decât membranele modificate cu nanoparticule de dimensiunea de 50nm. În același timp, prin analiza deviației standard a acestor membrane, se poate observa un interval foarte ridicat, ceea ce denotă prezența de pori neregulați.



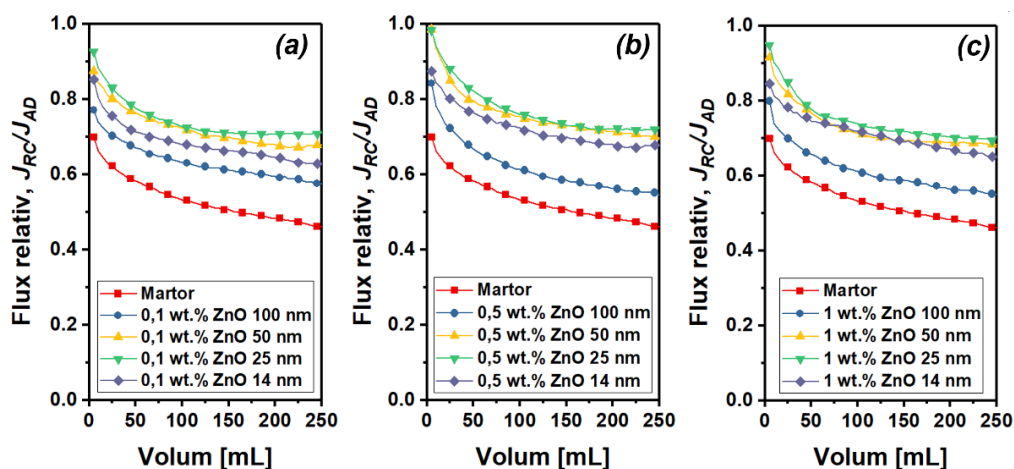
**Figura 5.23.** Gradele de reținere a colorantului Roșu de Congo al membranei martor și ale membranelor cu adaos de nanoparticule de diferite dimensiuni și concentrații. Linia întreruptă reprezintă gradul de reținere obținut de membrana martor. Deviația standard pentru membrana martor este  $\pm 2,877$

### 5.3.3. Studiul privind gradul de colmatare al membranelor

Gradul de ancrasare al membranelor poate fi studiat prin metoda fluxului relativ și a pierderii relative a fluxului. Prima metodă oferă informații despre comportamentul ancrasării în timpul filtrării soluției de Roșu de Congo, în timp ce a doua metodă analizează procentual ancrasarea produsă la sfârșitul filtrării colorantului.

#### 5.3.3.1. Fluxul relativ

Un flux relativ ridicat poate fi înțeles ca abilitatea membranei de a rezista mai bine la ancrasare. Scăderea fluxului relativ reprezintă o creștere a ancrasării membranelor. Membrana fără nanoparticule a prezentat cea mai slabă rezistență la ancrasare datorită absorbției ridicate dintre polimer și contaminant. Prezența nanoparticulelor a condus la un control mai bun al ancrasării. Luându-se în considerare investigarea influenței concentrațiilor de nanoparticule de oxid de zinc, se poate observa o creștere a fluxului relativ până la 0,5wt.% ZnO (**Figura 5.24.b**). Accentuarea ancrasării la concentrația de 1wt.% a nanoparticulelor adăugate în membrane (**Figura 5.24.c**) este guvernată de creșterea rugozității de suprafață, chiar dacă au fost înregistrate unghiuri de contact mai mici față de concentrațiile de 0,1wt.% și 0,5wt.%.

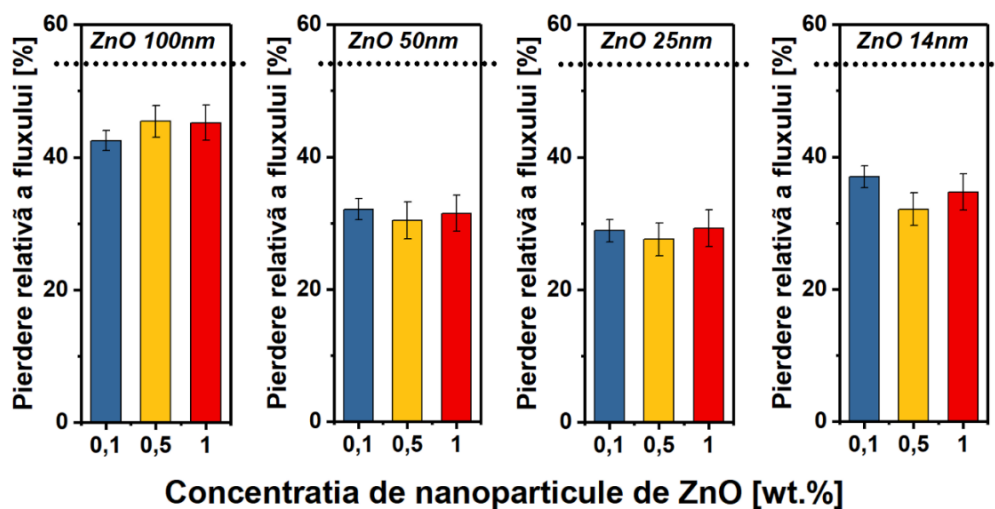


**Figura 5.24.** Studiul ancrasării membranelor prin metoda fluxului relativ al membranei martor și ale membranelor cu adaos de nanoparticule de diferite dimensiuni și concentrații de 0,1wt.% (a), 0,5wt.% (b) și 1wt.% (c)

În analiza tendinței de ancrasare în funcție de dimensiunea nanoparticulelor, se poate observa că rezistența la ancrasare cea mai mică este aferentă membranelor cu ZnO 100nm, indiferent de concentrație. Membranele cu adaos de nanoparticule cu dimensiunile de 50nm și 25nm au obținut cele mai bune rezultate ale fluxului relativ. Ierarhizarea nanoparticulelor în funcție de influența pozitivă a dimensiunii acestora oferită membranelor este ordinea 0nm (fără nanoparticule) < 100nm < 14nm < 50nm < 25nm.

### 5.3.3.2. Pierdere relativă a fluxului

Membranele cu adaos de nanoparticule de 100nm au suferit cel mai mare grad de ancrasare, cu o pierdere relativă a fluxului de 45,445%, aceste valori sunt prezentate în **Figura 5.25**. Scăderea dimensiunii nanoparticulelor a condus la scăderea tendinței de ancrasare, cea mai mică valoare fiind înregistrată de membrana cu adaos de 0,5wt.% ZnO 25nm, și anume 27,631%. Pierdere relativă a fluxului este mai mare în cazul membranelor cu adaos de 1wt.% și poate fi corelată cu creșterea rugozității de suprafață.



**Figura 5.25.** Studiul gradului de ancrasare al membranelor cu adaos de nanoparticule de ZnO de dimensiuni și concentrații diferite. Linia întreruptă reprezintă pierdere relativă a fluxului pentru membrana martor. Deviația standard membrana martor:  $\pm 1,968$

### 5.3.4. Proprietățile mecanice ale membranelor studiate

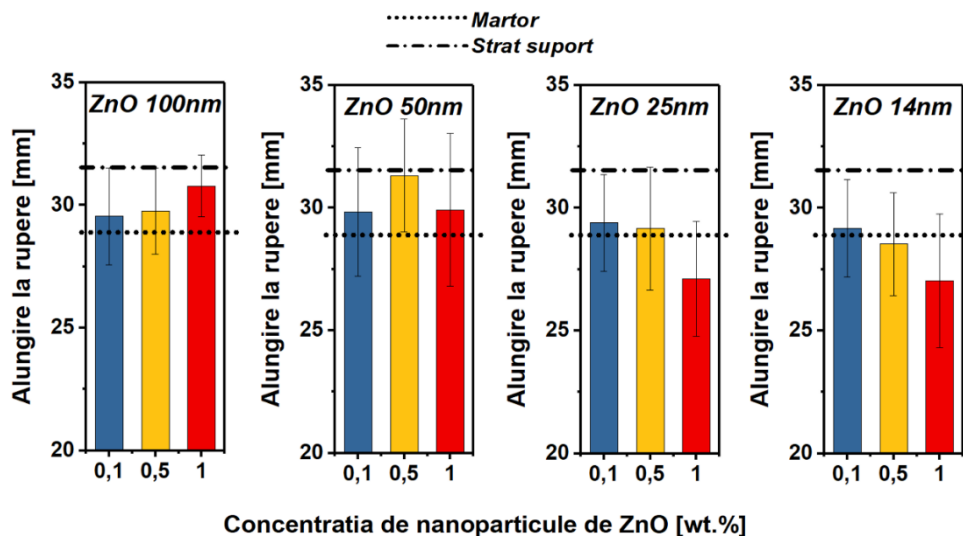
Investigațiile privind parametrii mecanici precum rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și modulul de elasticitate oferă predicții folositoare privind capabilitățile membranelor de a rezista la solicitări de întindere, deformări plastice și de rezistență la modificările dimensionale ce vor interveni în cazul aplicațiilor industriale sub condiții de funcționare dure [138].

Cu toate că acești parametri nu sunt corelați în mod direct cu fluxul de permeat sau gradul de reținere, au dovedit a fi de valoare pe durate lungi de solicitare a membranelor [422].

#### 5.3.4.2. Alungirea la rupere

**Figura 5.27** prezintă alungirile la rupere specifice membranelor martor și nanocompozite. Se poate observa că alungirea cea mai mare este atribuită membranei cu 0,5wt.% ZnO 50nm. Important de precizat este faptul că alungirea la rupere a membranelor cu adaos de ZnO 100nm crește concomitent cu concentrația de nanoparticule, în timp ce în cazul membranelor ce conțin nanoparticule de dimensiuni mai mici se observă o tendință inversă. Alungirile la rupere produse de membranele modificate cu 0,1wt.% și 0,5wt.% oxid de zinc și dimensiunile de 25nm și 14nm nu diferă de membrana fără nanoparticule, aceste comportamente fiind interdependente cu legătura relativ slabă dintre matricea polimerică și nanoparticule.

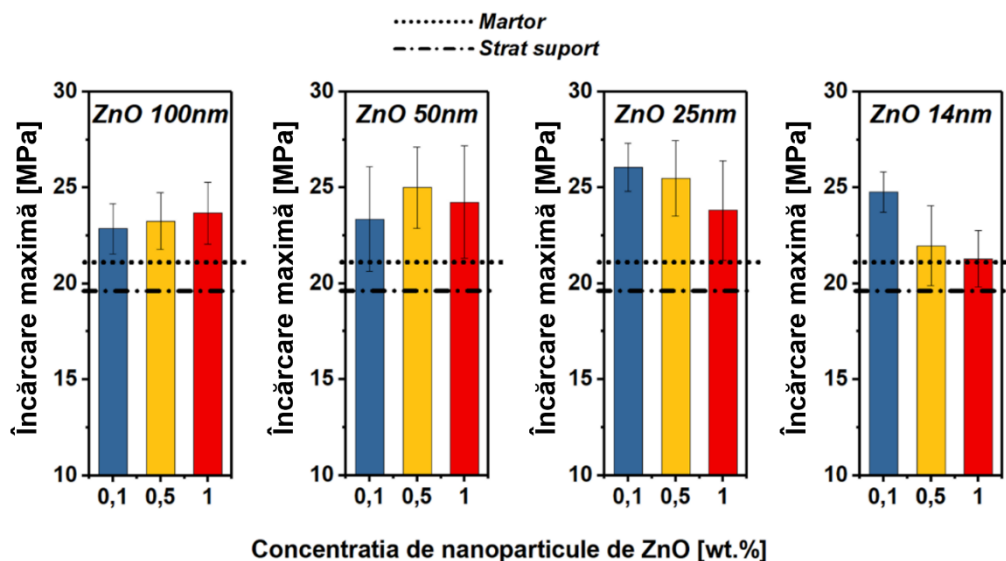




**Figura 5.27.** Alungirile la rupere ale membranelor cu adaos de nanoparticule de ZnO de diferite dimensiuni și concentrații. Linia întreruptă reprezintă alungirea la rupere a membranei martor, cu deviația standard de  $\pm 3,961$ . Linia-punct reprezintă alungirea la rupere a stratului suport, cu o deviație standard de  $\pm 1,258$

### 5.3.4.3. Rezistența la rupere

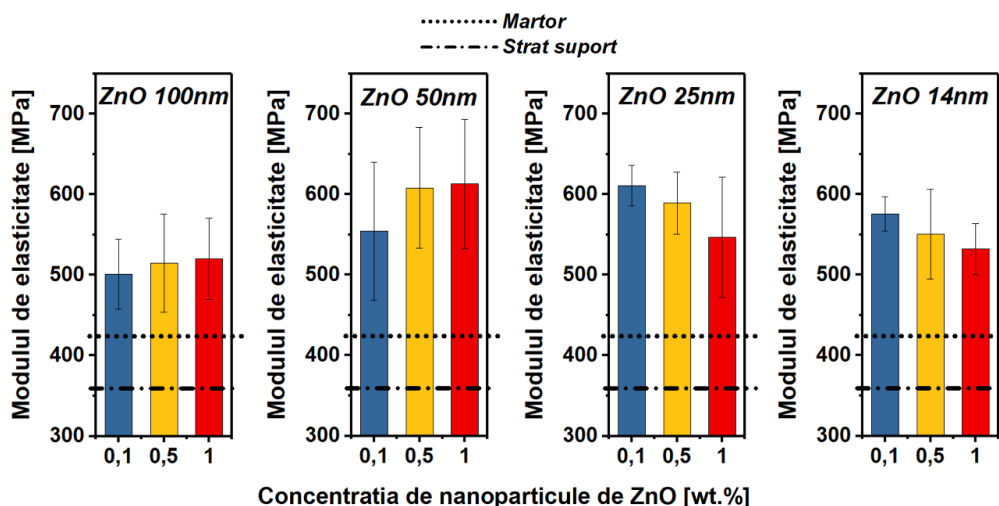
Analizând **Figura 5.28**, compatibilitatea mai ridicată dintre nanoparticulele de dimensiuni de 50nm și 25nm cu matricea polimerică a condus la crearea unei legături puternice, ceea ce rezultă în nevoia de mai multă energie pentru ruperea legăturilor dintre ZnO și PSf, conducând la îmbunătățirea proprietăților mecanice. În cazul membranelor cu adaos de ZnO de 50nm, rezistența la rupere crește în cazul membranelor cu înglobare de nanoparticule până la concentrația de 0,5wt.%, urmat apoi de scăderea rezistenței la rupere a membranelor cu 1wt.% ZnO. În cazul studiului de față, micrografiile SEM nu permit identificarea certă a unor aglomerări masive de nanoparticule (poate cu excepția concentrațiilor celor mai mari) iar dacă acestea ar exista ar trebui ca toate membranele modificate cu 1wt.% nanoparticule (indiferent de dimensiunea acestor nanoparticule) să prezinte alungiri la rupere mai mici decât cele prezentate de membranele martor.



**Figura 5.28.** Rezistențele la rupere ale membranelor cu adaos de nanoparticule de oxid de zinc de diferite dimensiuni și concentrații. Linia întreruptă reprezintă rezistența la rupere a membranei martor, cu deviația standard de  $\pm 1,601$ . Linia-punct reprezintă rezistența la rupere a stratului suport, cu o deviație standard de  $\pm 1,789$

#### 5.3.4.4. Modulul de elasticitate

În **Figura 5.29** se poate observa că în cazul membranelor modificate cu nanoparticule cu dimensiuni mari (100nm și 50nm) modulul de elasticitate crește concomitent cu concentrația prezentă în matricea membranelor. Pentru membranele cu adaos de nanoparticule de dimensiuni mici (25nm și 14nm), creșterea concentrației conduce la colapsul membranelor, manifestată prin scăderea modulului de elasticitate. Acest declin poate fi cauzat de tendința ridicată de a forma aglomerări severe, ceea ce afectează dispersia uniformă a stresului mecanic și conduce la crearea de zone sensibile și care nu este suficient de clar evidențiată în micrografiile SEM. În schimb, pare mai aproape de realitate ipoteza încapsulării nanoparticulelor de dimensiuni mari (asigurarea unui minim al potențialului). Cel mai mare modul de elasticitate a fost înregistrat de membrana cu adaos de 1wt.% ZnO 50nm.



**Figura 5.29.** Modulul de elasticitate al membranelor cu adaos de nanoparticule de oxid de zinc de diferite dimensiuni și concentrații. Linia întreruptă reprezintă modulul de elasticitate al membranei martor, cu deviația standard de  $\pm 32,201$ . Linia-punct reprezintă modulul de elasticitate al stratului suport, cu o deviație standard de  $\pm 46,169$

#### 5.3.5. Performanța totală a membranelor studiate

Analizând coeficientul de performanță al membranelor studiate, membranele cu adaos de 0,5wt.% ZnO 50nm prezintă cel mai mare indice de performanță, ceea ce înseamnă că nanoparticulele de dimensiune de 50nm au un impact pozitiv asupra proprietăților membranare.

**Tabel 5.6.** Indicele de performanță al membranelor în funcție de concentrația și dimensiunea nanoparticulelor de oxid de zinc

Membrana	Indice de performanță
Martor	0,491
0,1wt.% ZnO 100nm	0,623
0,5wt.% ZnO 100nm	0,702
1wt.% ZnO 100nm	0,689
0,1wt.% ZnO 50nm	0,730
<b>0,5wt.% ZnO 50nm</b>	<b>0,966</b>
1wt.% ZnO 50nm	0,834
0,1wt.% ZnO 25nm	0,831
0,5wt.% ZnO 25nm	0,875
1wt.% ZnO 25nm	0,779
0,1wt.% ZnO 14nm	0,771
0,5wt.% ZnO 14nm	0,775
1wt.% ZnO 14nm	0,709



#### 5.4. Concluzii parțiale

Înglobarea nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  și  $\text{ZnO}$  și a nanofirelor de  $\text{ZnO}$  în soluția polimerică a rezultat în producerea membranelor nanocompozite cu proprietăți superioare membranei pure.

Toate nanomaterialele studiate (Nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  Rutil și Anatas, Nanofire și Nanoparticule de Oxid de zinc, nanoparticule de Oxid de zinc cu dimensiunile 100nm, 50nm, 25nm și 14nm) au dovedit potențial maxim la o concentrație de 0,5wt.% adăugat în soluția polimerică destinată formării membranelor. Creșterea concentrației până la 1wt.% în matricea membranaară a condus la scăderea performanțelor, acordul unitar în domeniul membranaară al acestui fenomen fiind atribuit blocării porilor cu nanomateriale sau aglomerări de nanomateriale.

Din analizele performanțelor generale realizate în cadrul acestui studiu privind influența înglobărilor de 0,1wt.%, 0,5wt.% și 1wt.%  $\text{TiO}_2$  Rutil și Anatas, s-a determinat că membrana cu adaos de 0,5wt.%  $\text{TiO}_2$  Rutil prezintă o îmbunătățire superioară comparativ cu restul de membrane. Cu toate că membranele cu adaos de nanoparticulele cu structura cristalină Rutil au prezentat performanțe ridicate, diferența este totuși foarte mică, și anume cu aproximativ 6 % mai mare decât membranele modificate prin adăugarea de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  Anatas.

II. Membrana cu cele mai bune performanțe generale a fost cea cu adaos de nanoparticule, prezentând o optimizare mai mare cu 84,689 % decât membrana pură și 29,133 % mai mare comparativ cu membrana cu 0,5wt.% nanofire  $\text{ZnO}$ .

III. Cel mai important parametru în studiul influenței nanoparticulelor asupra proprietății membranelor este alegerea dimensiunii optime de  $\text{ZnO}$ . În urma înglobării nanoparticulelor de dimensiuni diferite (100nm, 50nm, 25nm și 14nm) s-au format membrane cu proprietățile structurale și de performanță diferite în comparație cu membrana de referință.

În urma determinării celei mai bune membrane din punctul de vedere al concentrației și al dimensiunii de nanoparticule înglobate, prin calculul indicelui de performanță, a reieșit că o concentrație de 0,5wt.% și o dimensiune de 50nm a nanoparticulelor a rezultat în formarea unei membrane nanocompozite cu cea mai bună performanță comparativ cu cele studiate.

## CAPITOLUL VI

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

#### 6.1. Concluzii generale

În cadrul tezei de cercetare s-a urmărit influența unor parametri de fabricare a membranelor nanocompozite destinate tratării apelor uzate, caracterizarea membranelor din punctul de vedere morfologic și structural, precum și determinarea proprietăților de permeație, controlul ancrării și studiul proprietăților mecanice privind membranele obținute.

Membranele acestui studiu au fost obținute prin tehnica inversiei de faze, metoda imersării filmelor subțiri din soluții polimerice în baia de coagulare compusă din apă distilată. Soluțiile polimerice au constat într-un raport invariabil PSf:NMP (1:3). Parametrii de interes ai acestui studiu folosiți pentru modificarea membranelor au fost adaosul de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  cu structuri cristaline diferite (Rutil, Anatas) cu concentrații diferite (0,1wt.%, 0,5wt.% și 1wt.%), forma nanomaterialului de ZnO (nanofire, nanoparticule) și variația dimensiunii nanoparticulelor de oxid de zinc (100, 50, 25 și 14nm) cu concentrații diferite (0,1wt.%, 0,5wt.% și 1wt.%).

Ca o concluzie generală, în cazul tuturor nanoparticulelor studiate, performanțele membranelor nanocompozite au fost dependente de concentrația acestora înglobată în matricele polimerice. În cazul permeabilității, a fluxului de apă distilată și a gradului de ancrare, s-a determinat experimental că acestea au crescut până la concentrația de 0,5wt.% nanoparticule, iar la concentrații de până la 1wt.%, tendința acestora a fost de scădere.

I. În urma modificării membranelor prin adaosul de nanoparticule de dioxid de titan cu structurile cristale Rutil și Anatas, pot fi evidențiate următoarele concluzii:

1. S-au observat modificări substanțiale din punctul de vedere al structurii, cele mai notabile fiind creșterea numărului de pori, scăderea în dimensiune al acestora și creșterea porozității în secțiunea membranelor modificate. Aceste caracteristici au fost corelate cu creșterea permeabilității și a fluxului de apă ale membranelor nanocompozite, comparativ cu membrana martor.

2. Gradul de reținere al colorantului Roșu de Congo atins de membranele nanocompozite a fost peste 95 %, valoarea acesteia fiind direct proporțională cu procentul masic înglobat de nanoparticule, rezultate sunt confirmate de analizele micrografiilor SEM de suprafață. Diferențele produse de structurile cristaline ale nanoparticulelor în performanța membranelor nu au fost semnificative.

3. Testele mecanice au arătat un impact pozitiv al nanoparticulelor asupra integrității membranelor. Toate membranele nanocompozite au prezentat proprietăți mecanice superioare membranei pure. Din punctul de vedere al structurii cristaline ale nanoparticulelor a reieșit că membranele cu adaos de  $\text{TiO}_2$  Anatas au obținut rezistențele și alungirile la rupere cele mai ridicate. Modulul de elasticitate și gradul de compactare nu au prezentat diferențe pronunțate între membranele nanocompozite.

4. Din performanța totală calculată pentru fiecare membrană în parte a reieșit că diferența dintre formele cristaline ale nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$  nu a fost pronunțată, îmbunătățirea membranelor în urma înglobării a 0,5wt.%  $\text{TiO}_2$  Rutil fiind mai mare cu 6 % decât membrana cu 0,5wt.%  $\text{TiO}_2$  Anatas.

5. Putem concluda că rolul structurii cristaline în obținerea unei membrane cu proprietăți optime nu poate fi luat în considerare, cel puțin când se discută despre structurile cristaline ale dioxidului de titan.

II. În studiul influenței tipului de nanomaterial în funcție de formă, sunt evidențiate următoarele concluzii:

1. Adăugarea nanoparticulelor și a nanofirelor de oxid de zinc în soluția polimerică a condus la creșterea porozității de suprafață, cea mai accentuată fiind produsă de nanoparticule. Dovada acestor caracteristici este confirmată de valorile ridicate ale fluxului de apă și a permeabilității, în care membrana cu nanoparticule a înregistrat o creștere a fluxului de 207 %

comparativ cu membrana martor, și aproximativ 55 % mai mare decât membrana modificată cu nanofire de ZnO. Aceste rezultate sunt confirmate și de porozitățile calculate, unde porozitatea este direct proporțională cu fluxul și permeabilitatea de apă distilată.

2. Gradul de reținere al membranelor crește datorită prezenței nanomaterialelor în structura membranelor, cea mai evidentă reținere fiind a membranei cu adaos de nanoparticule.

3. Din analizele comportamentului la tracțiunea mecanică au reieșit că nanofirele de oxid de zinc, utilizate ca agent de modificare a membranelor, a oferit acestora proprietățile cele mai bune la tracțiune, cu valori superioare comparativ cu membranele martor și cu adaos de nanoparticule.

4. Membrana cu cele mai bune performanțe generale a fost cea cu adaos de nanoparticule, prezentând o optimizare mai mare cu 84,689 % decât membrana pură și 29,133 % comparativ cu membrana cu 0,5wt.% nanofire ZnO.

5. Datorită interacțiunii mari mari dintre nanoparticule și matricea polimerică a membranei, din punctul de vedere al formei nanomaterialului putem concluda că alegerea ideală pentru optimizarea proceselor membranare este prin introducerea formei de nanoparticulă în structura membranelor.

III. Din studiul influenței dimensiunii de nanoparticule asupra membranelor nanocompozite au rezultat următoarele concluzii:

1. Valorile cele mai mari ale permeabilității și fluxului de apă distilată au fost obținute de membrana cu adaos de nanoparticulele cu dimensiunea de 50nm și concentrația de 0,5wt.%.

2. Gradul de reținere a depășit pragul de 95 %, indiferent de concentrația sau dimensiunea nanoparticulelor adăugată în fabricarea membranelor.

3. Din determinarea proprietății mecanice a membranelor, rezultatele au arătat că valorile alungiri la rupere, a rezistenței la rupere și a modulului de elasticitate au crescut în cazul membranelor cu adaos de 100nm și 50nm iar scăderea suplimentară a dimensiunii nanoparticulelor a condus la declinul acestor parametri. Gradul de compactare este direct proporțional cu performanțele rezultate în urma testelor mecanice de tracțiune.

4. În urma determinării celei mai bune membrane din punctul de vedere al concentrației și al dimensiunii de nanoparticule înglobate, prin calculul indicelui de performanță, a reieșit că o concentrație de 0,5wt.% și o dimensiune de 50nm a nanoparticulelor a rezultat în formarea unei membrane nanocompozite cu cea mai bună performanță comparativ cu cele studiate.

## 6.2. Contribuții originale

Analiza tendințelor actuale privind evoluția cercetărilor în tehnologia de fabricare a membranelor nanocompozite de tratare a apei, prin elaborarea unui studiu bibliografic detaliat.

Abordarea temei de cercetare de față a fost realizată în cadrul unei direcții de cercetare încă în dezvoltare în România privind obținerea și caracterizarea membranelor polimerice cu matrice mixtă utilizate în purificarea apelor uzate.

Scopul principal al lucrării de cercetare este reprezentat de studiul influenței tipului și a dimensiunii nanoparticulelor asupra membranelor de concentrație mare de polisulfonă (25wt.%).

Infirmarea rolului structurii cristaline ale nanoparticulelor de dioxid de titan în optimizarea proceselor membranare. Similaritatea performanțelor rezultate, în urma înglobării în matricea membranelor a nanoparticulelor de dioxid de titan cu structuri cristaline diferite, este îndeajuns de mare pentru a nu fi luată în considerare în fabricarea membranelor.

Identificarea formei optime a nanomaterialelor destinată modificării membranelor și analiza proprietăților mecanice ale acestora.

Determinarea dimensiunii și a concentrației optime de nanoparticule de oxid de zinc necesară eficientizării membranelor polimerice de concentrație 25wt.% Polisulfonă.

Alegerea intervalului de concentrații de nanoparticule pentru studiul influenței acestora asupra proprietăților generale a membranelor a rezultat în examinarea atât a creșterii cât și a declinului performanței membranelor, lucru de dorit în identificarea rapidă a amprentei pozitive și negative a nanoparticulelor în matricea polimerică.

Proprietățile rezultate în urma experimentelor desfășurate, precum permeația, reținerea, gradul de ancrasare și cele mecanice, au fost corelate cu caracterizările morfologice, structurale și compoziționale a membranelor.

Folosirea conceptului de indice de performanță oferă valoare membranelor studiate. Acest instrument de clasificare a membranelor în funcție de performanțele urmărite este o metodă precisă în găsirea membranei optime, precum și de observație al progresului comparativ cu membrana de referință.

### **6.3. Direcții noi de cercetare**

Studiul prezentat în teza actuală va fi direcționat spre următoarele planuri de cercetare:

1. Determinarea performanței membranelor în tratarea apelor uzate și în purificarea apelor naturale;
2. Analiza proprietăților de permeație ale membranelor obținute și în regim cross-flow;
3. Studiul influenței altor tipuri de nanomateriale, în special nanoparticulele ce au în componența gruparea –OH, pentru a crește caracterul hidrofil al membranei;
4. Studiul influenței biopolimerilor de ordin nanometric (ex. nanoceluloza) asupra proprietăților membranelor;
5. Stabilirea influenței nanomaterialelor, studiate în această teză, asupra proprietăților altor polimeri utilizați pentru producerea membranelor (ex. PVDF, CA etc.) în aceleași condiții de fabricație;
6. Studiarea influenței diferitelor soluții de curățare chimică speciale (NaOH, HCl, NaOCl, Acetonă etc.) dar și de curățare fizică asupra performanței pe termen lung a membranelor utilizate în filtrarea apelor uzate;
7. Modificarea nanomaterialelor pentru a le oferi o stabilitate mai ridicată în soluția de polimer;
8. Crearea membranelor utilizate în tratarea apelor uzate prin intermediul tehnologiei de imprimare 3D.

**BIBLIOGRAFIE**

- [9] Singh R., *Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations*, Elsevier B.V., 2006, Netherland, ISBN: 978-1-85617-442-8, DOI: 10.1016/B978-1-85617-442-8.X5000-3.
- [11] Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K., Tchobanoglous G., *MWH's Water Treatment*, John Wiley & Sons, 2012, United States of America, ISBN: 978-1-118-10375-3.
- [12] Koros W.J., Ma Y.H., Shimidzu T., *Terminology for membranes and membrane processes*, IUPAC, *Pure and Applied Chemistr*, Volume 68, 1996, Issue 7, Pages 1479-1489, DOI: 10.1351/pac199668071479.
- [13] Balta S., *Materiale nanostructurate cu aplicații în obținerea membranelor pentru purificarea apelor*, Galati University Press, 2015, Romania, ISBN 978-606-696-036-6.
- [14] Grumezescu A., *Water Purification*, Academic Press, 2017, United States of America, ISBN: 9780128043714.
- [15] Biron D.S., Santos V., Zeni M., *Ceramic Membranes Applied in Separation Processes*, Springer, 2018, Germany, ISBN-13: 978-3319586038.
- [17] Loeb S., Sourirajan S., *Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane*, *Advances in Chemistry*, Volume 38, 1963, Chapter 9, Pages 117-132, ISBN13: 9780841200395, DOI: 10.1021/ba-1963-0038.ch009.
- [20] Saleh T.A., Gupta V.K., *Nanomaterial and Polymer Membranes, Synthesis, Characterization, and Applications*, Elsevier, 2016, Netherland, ISBN: 978-0-12-804703-3.
- [22] Horie K., Barón M., Fox R. B., He J., Hess M., Kahovec J., Kitayama T., Kubisa P., Maréchal E., Mormann W., Stepto R. F. T., Tabak D., Vohlídal J., Wilks E. S., Work W. J., *Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials*, *Pure and Applied Chemistry*, Volume 76, 2004, No.4, pages 889-906, doi:10.1351/pac200476040889.
- [23] Somasundaran P., *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, CRC Press, Volume 7, 2006, United States of America, ISBN 978-0-8493-9603-8.
- [28] Wibisono Y., *Two-phase flow for fouling control in membranes*, Enschede: Universiteit Twente, 2014, Netherland, DOI: 10.3990/1.9789036537179.
- [29] Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, 2004, United States of America, ISBN:9780470854457.
- [42] Nunes S.P., Peinemann K.V., *Membrane Technology: in the Chemical Industry*, Wiley-VCH, 2006, Germany, ISBN: 978-3-527-31316-7.
- [44] Mulder J., *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Netherlands, 1996, Netherland, ISBN 978-0-7923-4247-2.
- [45] <http://www.lenntech.com/microfiltration.htm>, Water Treatment Solutions. 1998, Lenntech.
- [58] Ladewig B., Al-Shaeli M.N.Z., *Fundamentals of Membrane Bioreactors*, Springer Singapore, 2017, Singapore, ISBN 978-981-10-2013-1.
- [63] Nasrollahi N., Vatanpour V., Aber S., Mahmoodi N.M., *Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties*, *Separation and Purification Technology*, Volume 192, 2018, Pages 369-382, DOI: 10.1016/j.seppur.2017.10.034.
- [65] Enache D.F., Popa G.A., Vasile E., Razvan A., Oprea O., Voicila E., Dumitru F., *Preparation and Characterization of Ultrafiltration TiO<sub>2</sub> Nanoparticles-Polysulfone Membranes*, *Revista de Chimie*, Volume 68, 2017, Issue 11, Pages 2635-2640, ISSN: 0034-7752.
- [75] Jye L.W., Ismail A.F., *Nanofiltration Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*, CRC Press, 2016, United States of America, ISBN 9781498751377.
- [91] Liu S.X., *Food and Agricultural Wastewater Utilization and Treatment*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014, United States of America, ISBN:9781118353974.
- [104] Vogel H.C., Todaro C.M., *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook: Principles, Process Design and Equipment*, William Andrew Publishing, 2007, United States of America, ISBN-13: 978-0815514077.

- [107] Nagel B., Dellweg H., Gierasch L.M., Glossary for Chemists of Terms Used in Biotechnology (IUPAC Recommendations 1992), Pure and Applied Chemistry, Volume 64, 1992, Issue 1, Pages 143-168, DOI: 10.1351/pac199264010143.
- [108] Judd S., The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment, Elsevier Science, 2006, United States of America, ISBN: 9781856174817.
- [112] Manawi Y., Kochkodan V., Mahmoudi E., Johnson D.J., Mohammad A.W., Atieh M., Characterization and Separation Performance of a Novel Polyethersulfone Membrane Blended with Acacia Gum, Scientific Reports, Volume 7, 2017, Pages 1-12, DOI:10.1038/s41598-017-14735-9.
- [116] Lalia B.S., Kochkodan V., Hashaikh R., Hilal N., A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship, Desalination, Volume 326, 2013, Pages 77-95, DOI: 10.1016/j.desal.2013.06.016.
- [117] Warsinger D.M., Chakraborty S., Tow E.W., Plumlee M.H., Bellona C., Loutatidou S., Karimi L., Mikelonis A.M., Achilli A., Ghasssemi A., Padhye L.P., Snyder S.A., Curcio S., Vecitis C.D., Arafat H.A., Lienhard J.H.V., A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, Progress in Polymer Science, Volume 81, 2018, Pages 209-237, DOI:10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004.
- [122] Abadi S.R.H., Sebzari M.R., Hemati M., Rekabdar F., Mohammadi T., Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater, Desalination, Volume 265, 2011, Issues 1–3, Pages 222-228, DOI: 10.1016/j.desal.2010.07.055.
- [123] Liu G., Wei W., Jin W., Xu N., Polymer/Ceramic Composite Membranes and Their Application in Pervaporation Process, Chinese Journal of Chemical Engineering, Volume 20, 2012, Issue 1, Pages 62-70, DOI: 10.1016/S1004-9541(12)60364-4.
- [124] Faibish R.S., Cohen Y., Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions, Journal of Membrane Science, Volume 185, 2001, Issue 2, Pages 129-143, DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00595-0.
- [127] Wedel-Grzenda A., Fraczek-Szczypta A., Terrones M., Ellas A.L., Lekka M., Menaszek E., Blazewicz S., Polysulphone composite membranes modified with two types of carbon additives as a potential material for bone tissue regeneration, Bulletin of Materials Science, Volume 40, 2017, Issue 1, Pages 201-212, DOI:10.1007/s12034-017-1360-x.
- [128] Bottino A., Capannelli G., Comite A., Preparation and characterization of novel porous PVDF-ZrO<sub>2</sub> composite membranes, Desalination, Volume 146, 2002, Issues 1–3, Pages 35-40, DOI:10.1016/S0011-9164(02)00469-1.
- [132] Richards H.L., Baker P.G.L., Iwuoha E., Metal Nanoparticle Modified Polysulfone Membranes for Use in Wastewater Treatment: A Critical Review, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, Volume 2, 2012, pages 183-193, DOI:10.4236/jsemat.2012.223029.
- [133] Ursino C., Castro-Muñoz R., Drioli E., Gzara L., Albeirutty M.H., Figoli A., Progress of Nanocomposite Membranes for Water Treatment, Membranes, Volume 8, 2018, Issue 2, DOI:10.3390/membranes8020018.
- [138] Goh P.S., Ng B.C., Lau W.J., Ismail A.F., Inorganic Nanomaterials in Polymeric Ultrafiltration Membranes for Water Treatment, Separation & Purification Reviews, Volume 44, 2015, Issue 3, Pages 216-249, DOI:10.1080/15422119.2014.926274.
- [148] Drioli E., Giorno L., Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations, Wiley-VCH, 2009, Germany, ISBN: 978-3-527-32038-7.
- [152] Guillen G.R., Pan Y., Li M., Hoek E.M.V., Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review, Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 50, 2011, Issue 7, Pages 3798-3817, DOI:10.1021/ie101928r.
- [163] Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q., Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, Water Research, Volume 47, 2013, Pages 3931-3946, DOI:10.1016/j.watres.2012.09.058.
- [165] Liu J., Wu Y., Shen J., Gao Y., Zhang L., Cao D., Polymer-nanoparticle interfacial behavior revisited: a molecular dynamics study, Physical Chemistry Chemical Physics, Volume 13, 2011, Pages 13058-13069, DOI:10.1039/C0CP02952A.
- [169] Kim J., Van der Bruggen B., The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water

- treatment, *Environ Pollut.*, Volume 158, 2010, Issue 7, Pages 2335-2349, doi:10.1016/j.envpol.2010.03.024.
- [171] Wang K., Abdalla A.A., Khaleel M.A., Hilal N., Khraisheh M.K., Mechanical properties of water desalination and wastewater treatment membranes, *Desalination*, Volume 401, 2017, Pages 190-205, DOI:10.1016/j.desal.2016.06.032.
- [180] Wu G., Gan S., Cui L., Xu Y., Preparation and characterization of PES/TiO<sub>2</sub> composite membranes, *Applied Surface Science*, Volume 254, 2008, Issue 21, Pages 7080-7086, DOI:10.1016/j.apsusc.2008.05.221.
- [181] Khan S.B., Asri A.M., Akhtar K., *Nanomaterials for Environmental Applications and their Fascinating Attributes*, Bentham science, 2018, United Arab Emirates, DOI: 10.2174/97816810864531180201, ISBN: 978-1-68108-646-0.
- [183] Yin J., Deng B., Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment, *Journal of Membrane Science*, Volume 479, 2015, Pages 256-275, DOI:10.1016/j.memsci.2014.11.019.
- [184] Yanan Y., Peng W., Preparation and characterizations of a new PS/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes by sol-gel process, *Polymer*, Volume 47, 2006, Pages 2683-2688, DOI:10.1016/j.polymer.2006.01.019.
- [185] Razmjou A., Mansouri J., Chen V., The effects of mechanical and chemical modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 378, 2011, Issues 1–2, Pages 73-84, DOI:10.1016/j.memsci.2010.10.019.
- [186] Shukla A.K., Alam J., Alhoshan M., Dass L.A., Muthumareeswaran M.R., Development of a nanocomposite ultrafiltration membrane based on polyphenylsulfone blended with graphene oxide, *Scientific Reports*, Volume 7, 2017, Pages 12, DOI:10.1038/srep41976.
- [187] Amin M.T., Alazba A.A., Manzoor U., A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials, *Advances in Materials Science and Engineering*, Volume 2014, 2014, Pages 24, DOI:10.1155/2014/825910.
- [188] Kim S.H., Kwak S.Y., Sohn B.H., Park T.H., Design of TiO<sub>2</sub> nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem, *Journal of Membrane Science*, Volume 211, 2003, Issue 1, Pages 157-165, DOI:10.1016/S0376-7388(02)00418-0.
- [189] Bae T.H., Tak T.M., Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration, *Journal of Membrane Science*, Volume 249, 2005, Pages 1-8, DOI:10.1016/j.memsci.2004.09.008.
- [197] Yang Y., Wang P., Zheng Q., Preparation and properties of polysulfone/TiO<sub>2</sub> composite ultrafiltration membranes, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Volume 44, 2006, Pages 879-887.
- [200] Livari A.E., Aroujalian A., Raisi A., Fathizadeh M., The effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on PES UF membrane fouling in water-oil emulsion, *Procedia Engineering*, Volume 44, 2012, Pages 1783-1785, doi:10.1016/j.proeng.2012.08.949.
- [204] Dzinun H., Othman M.H.D., Ismail A.F., Puteh M.H., Rahman M.A., Jaafar J., Adrus N., Hashim N.A., Antifouling Behavior and Separation Performance of Immobilized TiO<sub>2</sub> in Dual Layer Hollow Fiber Membranes, *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, 2017, DOI:10.1002/pen.24753.
- [206] Li J.B., Zhu J.W., Zheng M.S., Morphologies and Properties of Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) Matrix Ultrafiltration Membranes with Entrapped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 103, 2007, Pages 3623–3629, DOI:10.1002/app.25428.
- [214] Leo C.P., Lee W.P.C., Ahmad A.L., Mohammad A.W., Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid, *Separation and Purification Technologies*, Volume 89, 2012, Pages 51-56, DOI:.
- [222] Zinadini S., Rostami S., Vatanpour V., Jalilian E., Preparation of antibiofouling polyethersulfone mixed matrix NF membrane using photocatalytic activity of ZnO/MWCNTs nanocomposite, *Journal of Membrane Science*, Volume 529, 2017, Pages 133-141, DOI:10.1016/j.memsci.2017.01.047.

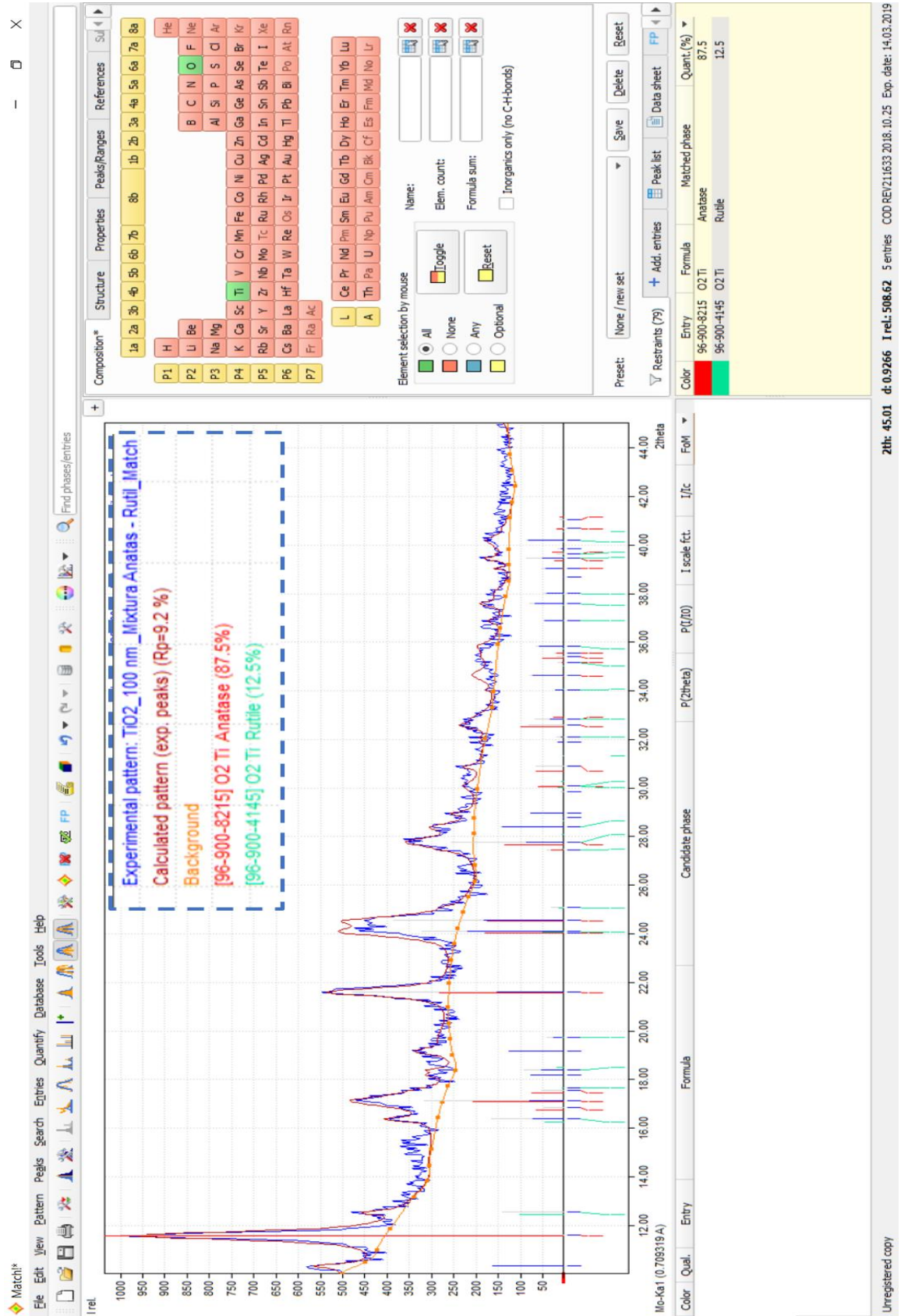
- [223] Hong J., He Y., Polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane blended with nano-ZnO particle for photo-catalysis self-cleaning, *Desalination*, Volume 332, 2014, Issue 1, Pages 67-75, DOI:10.1016/j.desal.2013.10.026.
- [226] Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S.S., Daraei P., Astinchap B., Zinadini S., Razavizadeh S.H., Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: Influence of nanofiller shape on characterization and fouling resistance, *Applied Surface Science*, Volume 349, 2015, Pages 66-77, DOI:10.1016/j.apsusc.2015.04.214.
- [237] Cao X., Ma J., Shi X., Ren Z., Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticle size on the performance of PVDF membrane, *Applied Surface Science*, Volume 253, Issue 4, 2006, Pages 2003-2010, DOI:10.1016/j.apsusc.2006.03.090.
- [245] Song H.J., Kim C.K., Fabrication and properties of ultrafiltration membranes composed of polysulfone and poly(1-vinylpyrrolidone) grafted silica nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, Volume 444, 2013, Pages 318-326, DOI:10.1016/j.memsci.2013.05.024.
- [246] Zeng G., Ye Z., He Y., Yang X., Ma J., Shi H., Feng Z., Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater, *Chemical Engineering Journal*, Volume 323, 2017, Pages 572-583, DOI:10.1016/j.cej.2017.04.131.
- [249] Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., Astinchap B., Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, Volume 90, 2012, Pages 69-82, DOI:10.1016/j.seppur.2012.02.014.
- [251] Zhao X., Chen Y., Xuan H., He C., Investigation of one-dimensional multi-functional zwitterionic Ag nanowires as a novel modifier for PVDF ultrafiltration membranes, *New Journal of Chemistry*, Volume 40, 2016, Issue 1, Pages 441-446, DOI:10.1039/C5NJ02030A.
- [252] Xu Z., Ye S., Zhang G., Li W., Gao C., Shen C., Meng Q., Antimicrobial polysulfone blended ultrafiltration membranes prepared with Ag/Cu<sub>2</sub>O hybrid nanowires, *Journal of Membrane Science*, Volume 509, 2016, Pages 83-93, DOI:10.1016/j.memsci.2016.02.035.
- [256] Mahmoudi E., Ng L.Y., Ba-Abbad M., Mohammad A.W., Novel nanohybrid polysulfone membrane embedded with silver nanoparticles on graphene oxide nanoplates, *Chemical Engineering Journal*, Volume 277, 2015, Pages 1-10, DOI:10.1016/j.cej.2015.04.107.
- [259] Rahimpour A., Jahanshahi M., Khalili S., Mollahosseini A., Zirepour A., Rajaeian B., Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane, *Desalination*, Volume 286, 2012, Pages 99-107, DOI:10.1016/j.desal.2011.10.039.
- [260] Wang Z., Yu H., Xia J., Zhang F., Li F., Xia Y., Li Y., Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes, *Desalination*, Volume 299, 2012, Pages 50-54, DOI:10.1016/j.desal.2012.05.015.
- [262] Zhang M., Zhang K., De Gussem B., Verstraete W., Biogenic silver nanoparticles (bio-Ag<sub>0</sub>) decrease biofouling of bio-Ag<sub>0</sub>/PES nanocomposite membranes, *Water Research*, Volume 46, 2012, Issue 7, Pages 2077-2087, DOI:10.1016/j.watres.2012.01.015.
- [263] Akar N., Asar B., Dizge N., Koyuncu I., Investigation of characterization and biofouling properties of PES membrane containing selenium and copper nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, Volume 437, 2013, Pages 216-226, DOI:10.1016/j.memsci.2013.02.012.
- [267] Buruga K., Kalathi J.T., Kim K.H., Ok Y.S., Danil B., Polystyrene-halloysite nano tube membranes for water purification, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 61, 2018, Pages 169-180, DOI:10.1016/j.jiec.2017.12.014.
- [268] Saranya R., Arthanaresswaran G., Sakthivelu S., Manohar P., Preparation and Performance Evaluation of Nanokaolinite-Particle-Based Polyacrylonitrile Mixed-Matrix Membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 51, 2012, Issue 13, Pages 4942-4951, DOI:10.1021/ie300026s.
- [270] Wei W., Gupta K.M., Liu J., Jiang J., Zeolitic Imidazolate Framework Membranes for Organic Solvent Nanofiltration: A Molecular Simulation Exploration, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, DOI:10.1021/acsami.8b08364.
- [273] Fan Z., Wang Z., Sun N., Wang J., Wang S., Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers, *Journal of Membrane Science*, Volume 320, 2008, Issues 1-2, Pages 363-371, DOI:10.1016/j.memsci.2008.04.019.



- [279] Alam J., Shukla A.K., Alhousan M., Dass L.A., Muthumareeswaran M.R., Khan A., Ahmed Ali F.A., Graphene oxide, an effective nanoadditive for a development of hollow fiber nanocomposite membrane with antifouling properties, *Advances in Polymer Technology*, 2017, DOI:10.1002/adv.21935.
- [281] Fan X., Zhao H., Liu Y., Quan X., Yu H., Chen S., Enhanced Permeability, Selectivity, and Antifouling Ability of CNTs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Membrane under Electrochemical Assistance, *Environmental Science and Technology*, Volume 49, 2015, Issue 4, Pages 2293-2300, DOI:10.1021/es5039479.
- [282] Demirel E., Zhang B., Papakyriakou M., Xia S., Chen Y., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite PVC membrane with enhanced properties and separation performance, *Journal of Membrane Science*, Volume 529, 2017, Pages 170-184, DOI:10.1016/j.memsci.2017.01.051.
- [283] Kritikaki A., Tsetsekou A., Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol-gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 29, 2009, Issue 9, Pages 1603-1611, DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.011.
- [284] Qi H., Fan Y., Xing W., Winnubst L., Effect of TiO<sub>2</sub> doping on the characteristics of macroporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> membrane supports, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 30, 2010, Issue 6, Pages 1317-1325, DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.011.
- [285] Singh A.K., Thakur A.K., Shahi V.K., Self-assembled nanofiltration membrane containing antimicrobial organosilica prepared by sol-gel process, *Desalination*, Volume 309, 2013, Pages 275-283, DOI:10.1016/j.desal.2012.10.011.
- [290] Ammar A., Al-Enizi A.M., AlMaadeed M.A., Karim A., Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 9, 2016, Issue 2, Pages 274-286, DOI:10.1016/j.arabjc.2015.07.006.
- [291] ISO, ISO 527-3:1995, Plastics — Determination of tensile properties — Part 3: Test conditions for films and sheets.
- [318] Garcia-Ivars J., Ilborra-Clar M.I., Alcaina-Miranda M.I., Van der Bruggen B., Comparison between hydrophilic and hydrophobic metal nanoparticles on the phase separation phenomena during formation of asymmetric polyethersulphone membranes, *Journal of Membrane Science*, Volume 493, 2015, Pages 709-722, DOI:10.1016/j.memsci.2015.07.009.
- [352] Pintilie S.C., Tiron L.G., Birsan I.G., Ganea D., Balta S., Influence of ZnO Nanoparticle Size and Concentration on the Polysulfone Membrane Performance, *Materiale Plastice*, Volume 54, 2017, Issue 2, Pages 257-261, [http://www.revmaterialeplastice.ro/article\\_eng.asp?ID=4828](http://www.revmaterialeplastice.ro/article_eng.asp?ID=4828).
- [356] Pintilie S.C., Tiron L.G., Lazar A.L., Vlad M., Birsan I.G., Balta S., The influence of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanohybrid blending on the ultrafiltration polysulfone membranes, *Revista de Materiale Plastice*, Volume 55, 2018, Issue 1, Pages 54-62, WOS:000444129500013.
- [359] LeClech P., Development of predictive tools for membrane ageing, IWA Publishing, United Kingdom, 2013, ISBN:978-1-921732-12-6.
- [360] \*\*\*[http://www.sim.utcluj.ro/stm/download/Mat\\_compozite/Inc\\_tractiune.pdf](http://www.sim.utcluj.ro/stm/download/Mat_compozite/Inc_tractiune.pdf), Încercarea la tracțiune a materialelor compozite.
- [382] Ahmad A.L., Abdulkarim A.A., Mohd Shafie Z.M.H., Ooi B.S., Fouling evaluation of PES/ZnO mixed matrix hollow fiber membrane, *Desalination*, Volume 403, 2017, Pages 53-63, DOI:10.1016/j.desal.2016.10.008.
- [411] Celik E., Choi H., Carbon Nanotube/Polyethersulfone Composite Membranes for Water Filtration, Chapter In: *Modern Applications in Membrane Science and Technology*, ACS Symposium Series, Volume 1078, 2011, United States of America, DOI: 10.1021/bk-2011-1078.ch015, ISBN: 9780841226180.
- [422] Zhao S., Wang P., Wang C., Sun X., Zhang L., Thermostable PPESK/TiO<sub>2</sub> nanocomposite ultrafiltration membrane for high temperature condensed water treatment, *Desalination*, Volume 299, 2012, Pages 35-43, DOI:10.1016/j.desal.2012.05.013.

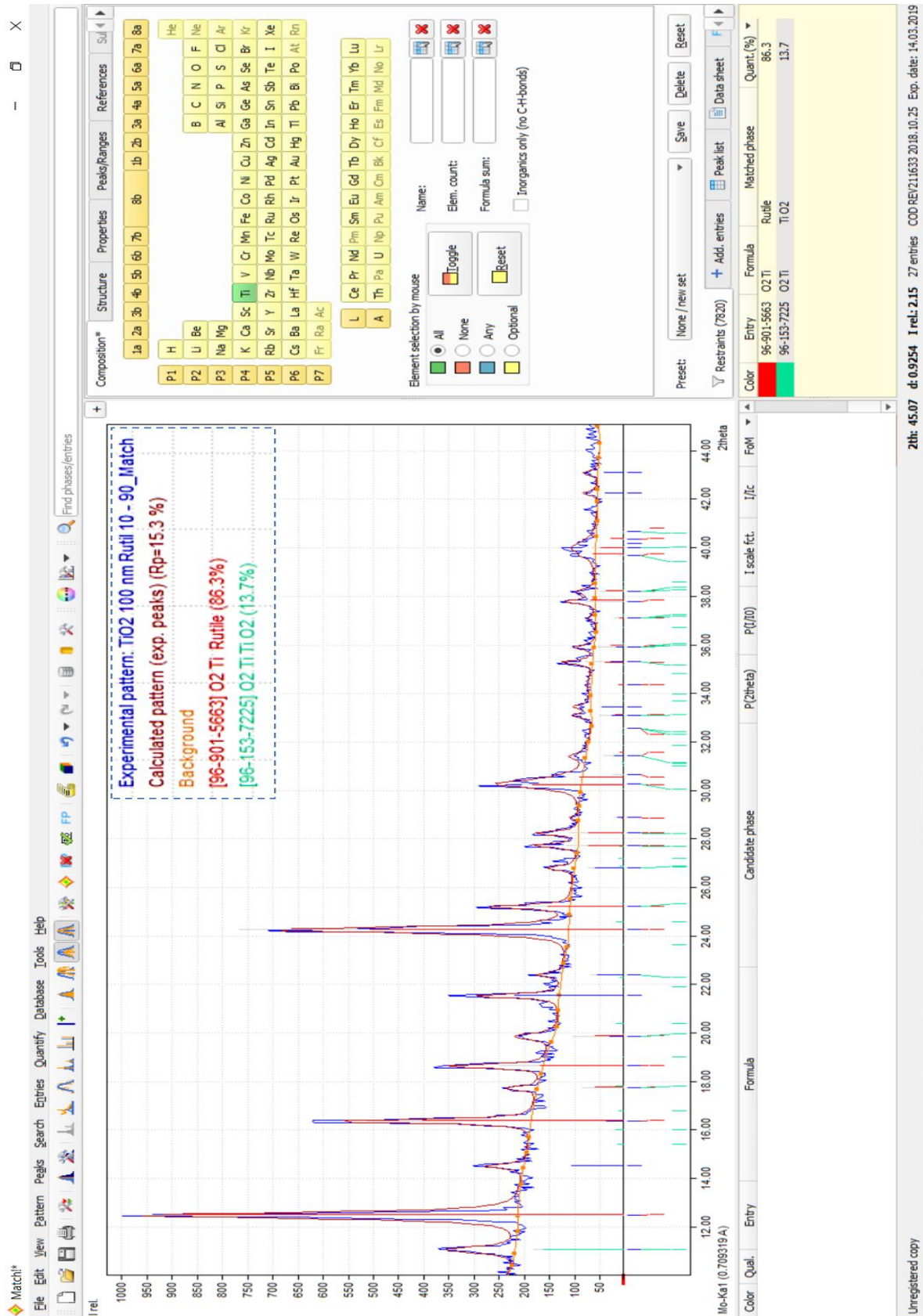
**ANEXA 1**

*Determinarea compoziției nanoparticulelor de dioxid de titan Anatase din spectrul XRD*



**ANEXA 2**

*Determinarea compoziției nanoparticulelor de dioxid de titan Rutil din spectrul XRD*



Unregistered copy  
 2th: 45.07 d: 0.9254 I rel: 2.15 27 entries COD:REV11633.2018.10.25 Exp. date: 14.03.2019

**REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE****Publicații în reviste cotate WoS cu factor de impact**

1. Ștefan Catalin PINTILIE, Laurentia Geanina TIRON, Iulian Gabriel BIRSAN, Daniel GANEA, Ștefan BALTA, **INFLUENCE OF ZnO NANOPARTICLE SIZE AND CONCENTRATION ON THE POLYSULFONE MEMBRANE PERFORMANCE**, Jurnalul de Materiale Plastice Vol.54, No.2 (2017) 257-261, ISSN: 0025-5289, WOS:000408702100013, Factor de impact: 1.248;
2. Ștefan Cătălin PINTILIE, Laurenția Geanina TIRON, Andreea Liliana LAZĂR, Maria VLAD, Iulian Gabriel BIRSAN, Ștefan BALTA, **THE INFLUENCE OF ZnO/TiO<sub>2</sub> NANOHYBRID BLENDING ON THE ULTRAFILTRATION POLYSULFONE MEMBRANES**, Materiale Plastice 55 Issue: 1 (2018) 54-62, ISSN: 0025-5289, WOS:000444129500013, Factor de impact:1,248;
3. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Andreea Liliana LAZĂR, Maria VLAD, Ștefan BALTA, Marius BODOR, **INFLUENCE OF POLYMER CONCENTRATION ON MEMBRANE PERFORMANCE IN WASTEWATER TREATMENT**, Materiale Plastice 55 Issue: 1 (2018) 95-98, ISSN: 0025-5289, WOS:000444129500021, Factor de impact: 1,248.

**Publicații în reviste indexate WoS ( ISI Proceedings)**

1. Laurenția Geanina TIRON, Marius BODOR, Maria VLAD, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTA, **THE INFLUENCE OF MANUFACTURING FACTORS ON THE POLYSULFONE MEMBRANE PROPERTIES**, Energy And Clean Technologies Conference Proceedings, SGEM 2016, International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, VOL II (2016) 157-164, ISSN:1314-2704, WOS:000391348700021, doi: 10.5593/SGEM2016/B42/S18.021;
2. Ștefan Catalin PINTILIE, Laurentia Geanina TIRON, Andreea Liliana LAZAR, Iulian Gabriel BIRSAN, Ștefan BALTA, **THE INFLUENCE OF NANOPARTICLE TYPE ON THE COMPOSITE POLYMERIC MEMBRANES**, Ecology, Economics, Education And Legislation Conference Proceedings, SGEM 2016, International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, Vol 2 (2016) 849-855, ISSN: 1314-2704, WOS:000391519600110, doi: 10.5593/SGEM2016/B52/S20.110;
3. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Maria VLAD, Iulian - Gabriel BIRSAN, Ștefan BALTA, **CHARACTERIZATION OF POLYSULFONE MEMBRANES PREPARED WITH THERMALLY INDUCED PHASE SEPARATION TECHNIQUE**, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 209 (2017) Art. No.012013, ISSN: 1757-898, WOS:000423732100013, doi:10.1088/1757-899X/209/1/012013;
4. Laurenția Geanina TIRON, Ștefan Cătălin PINTILIE, Maria VLAD, Ștefan BALTA, Andreea Liliana LAZĂR, **THE INFLUENCE OF THE POLYSULFONE CONCENTRATION ON MEMBRANE RETENTION PROPERTIES**, Nano, Bio, Green and Space - Technologies for a Sustainable Future, SGEM 2017, International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, Vol. 17 Issue 61 (2017) 391-398, ISSN 1314-2704, doi: 10.5593/sgem2017/61/S24.051;
5. Ștefan Cătălin PINTILIE, Laurenția Geanina TIRON, Andreea Liliana LAZĂR, Iulian Gabriel BIRSAN, Ștefan BALTA, **NANOPARTICLE EMBEDDED MIXED MATRIX PSF MEMBRANES CHARACTERIZATION AND MEMBRANE PERFORMANCE**, Ecology, Economics, Education And Legislation Conference Proceedings, SGEM 2017, International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM, Vol 2 (2017) 249-256, ISSN: 13142704, doi: 10.5593/sgem2017/61/S24.033;
6. Ionuț MIHALACHE, Ștefan Cătălin PINTILIE, Iulian Gabriel BIRSAN, Eliza DĂNĂILĂ, Ștefan BALTA, **RESEARCH REGARDING MEMBRANE FILTRATION CAPACITY OF WATER COLLECTED FROM SIRET RIVER**, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 374 (2018) Art. No. 012042, ISSN: 1757-8981, WOS:000446775900042, doi: 10.1088/1757-899X/374/1/012042;
7. Ștefan Cătălin PINTILIE, Marius BODOR, Andreea Liliana LAZĂR, Iulian Gabriel BIRSAN, Ștefan BALTA, **STUDIES ON DANUBE WATER FILTRATION PERFORMANCE OF NANOCOMPOSITE ULTRAFILTRATION MEMBRANES**, 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2018, Micro and Nano Technologies, Vol. 18 (2018) 457-464, ISSN 1314-2704, doi: 10.5593/sgem2018/6.1/S24.061.

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

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

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

**Participare Workshop:**

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

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

3. Ștefan Cătălin PINTILIE, Laurenția Geanina TIRON (PINTILIE), Ștefan BALTĂ, Iulian Gabriel BÎRSAN, **CERCETĂRI PRIVIND FILTRAREA APEI DE DUNĂRE UTILIZÂND PROCESSE MEMBRANARE**, "Cele mai bune tehnologii pentru protecția mediului și siguranța muncii în ingineria materialelor" (poster), Noiembrie 2017;

**Participare la Conferințe Naționale:**

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

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

3. Ștefan Cătălin PINTILIE, Laurenția Geanina TIRON, Andreea Liliana LAZĂR, Ștefan BALTĂ, Iulian Gabriel BÎRSAN, Maria VLAD, Vasile BAȘLIU, **INFLUENCE OF ACTIVATED CARBON BLENDED IN POLYSULFONE MATRIX MEMBRANE USED IN WASTEWATER TREATMENT**, Scientific Conference of Doctoral Schools CDS – UDJG 2017, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați (prezentare orală), Iunie 2017;

4. Ștefan Catalin PINTILIE, Laurentia Geanina TIRON, Maria VLAD, Iulian Gabriel BIRSAN, Ștefan BALTA, **LIGHT TRANSMISSION ANALYSIS ON PHASE INVERSION MEMBRANES USING SMARTPHONE LIGHT SENSOR**, Scientific Conference of Doctoral Schools CDS – UDJG 2018, Universitatea „Dunărea de Jos”, Galați (prezentare orală), Iunie 2018.

**Participare la Conferințe Internaționale:**

1. Laurenția Geanina TIRON, Maria VLAD, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTĂ, **INFLUNCE OF FACTORS FROM THE MANUFACTURING PROCESS ON THE PROPERTIES OF POLYMERIC MEMBRANES USED IN WASTEWATER TREATMENT**, 3rd International Conference New Trends In Environmental And Materials Engineering TEME, Galați (prezentare orală), 21 -23 Octombrie 2015;

2. Ștefan Cătălin PINTILIE, Ionuț MIHALACHE, Iulian Gabriel BÎRSAN, Ștefan BALTĂ, **THE INFLUENCE OF NANOPARTICLE TYPE AND SIZE ON THE COMPOSITE POLYMERIC MEMBRANES**, International Conference New Trends In Environmental And Materials Engineering TEME, Galați (prezentare orală), 21 -23 Octombrie 2015;

3. Laurenția Geanina TIRON, Marius BODOR, Maria VLAD, Ștefan Cătălin PINTILIE, Ștefan BALTĂ, **THE INFLUENCE OF MANUFACTURING FACTORS ON THE POLYSULFONE**



**MEMBRANE PROPERTIES**, 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Bulgaria (poster), Iulie 2016;

4. Andreea Liliana LAZAR, Ștefan Catalin PINTILIE, Laurentia Geanina TIRON; Eliza DANAILA, Ștefan BALTA, **DETERMINING THE DEGREE OF CONTAMINATION OF AGRICULTURAL SOILS IN THE COUNTY OF GALATI**, 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Bulgaria (poster), Iulie 2016;

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

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

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

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

9. Ștefan Cătălin PINTILIE, Laurenția Geanina TIRON, Andreea Liliana LAZĂR, Iulian Gabriel BÎRSAN, Ștefan BALTĂ, **NANOPARTICLE EMBEDDED MIXED MATRIX PSF MEMBRANES CHARACTERIZATION AND MEMBRANE PERFORMANCE**, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, Bulgaria (poster), Iunie 2017;

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

11. Ștefan Cătălin PINTILIE, Laurenția Geanina TIRON, Andreea Liliana LAZĂR, Ștefan BALTĂ, Iulian Gabriel BÎRSAN, **PERFORMANCE OF [PAC/Psf]-MIXED MATRIX MEMBRANE USED IN DYE WASTEWATER TREATMENT**, 4rd International Conference New Trends In Environmental And Materials Engineering - TEME 2017, Galați (prezentare orală), Octombrie 2017;

12. Ionuț MIHALACHE, Ștefan Cătălin PINTILIE, Eliza DĂNĂILĂ, Iulian Gabriel BÎRSAN, Ștefan BALTĂ, **RESEARCH REGARDING MEMBRANE FILTRATION CAPACITY OF WATER COLLECTED FROM SIRET RIVER**, International Conference on Innovative Research – Euroinvent ICIR 2018 Iași (prezentare orală), Mai 2018;

13. Ștefan Cătălin PINTILIE, Marius BODOR, Andreea Liliana LAZAR, Iulian Gabriel BÎRSAN, Ștefan BALTĂ, **STUDIES ON DANUBE WATER FILTRATION PERFORMANCE OF NANOCOMPOSITE ULTRAFILTRATION MEMBRANES**, 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference-SGEM 2018, Bulgaria (prezentare orală), Iulie 2018.

14. Ștefan Cătălin Pintilie, Eliza Dănăilă, Andreea Liliana Lazăr, Iulian-Gabriel Bîrsan, Ștefan Baltă, **SHAPE EFFECT OF ZnO NANOMATERIALS ON PSF MEMBRANE PERFORMANCE IN WASTEWATER TREATMENT**, 7th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2018 București (prezentare orală), Noiembrie 2018