



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 01087**

(22) Data de depozit: **11/12/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2022** BOPI nr. **8/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2019 BOPI nr. **9/2019**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "VASILE ALECSANDRI"
DIN BACĂU, CALEA MĂRĂȘEȘTI NR.157,
BACĂU, BC, RO**

(72) Inventatori:
• **NEDEFF VALENTIN, CALEA MĂRĂȘEȘTI
NR.80, BL.80, SC.A, AP.12, BACĂU, BC,
RO;**
• **SANDU ANDREI VICTOR, STR.PINULUI
NR.10, IAȘI, IS, RO;**

• **NEDEFF FLORIN MARIAN,
CALEA MĂRĂȘEȘTI, NR.80, BL.80, AP.12,
BACĂU, BC, RO;**
• **SANDU IOAN GABRIEL, STR.PINULUI,
NR.10, IAȘI, IS, RO;**
• **BARSAN NARCIS, STR.ALECU RUSSO,
NR.39, BL.39, SC.C, AP.21, BACĂU, BC,
RO;**
• **TĂTARU LAURENȚIU, SAT MARVILA,
COM. CORBASCA, BC, RO;**
• **SANDU ION, STR.SF.PETRU MOVILĂ
NR.3, BL.L 11, SC.A, ET.3, AP.3, IAȘI, IS,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 02/05937 A2

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MEMBRANELOR POLIMERICE
ASIMETRICE CU HIDROFILIE PERMANENTĂ FOLOSITE
LA ULTRAFILTRAREA APELOR PENTRU INDUSTRIA
FARMACEUTICĂ ȘI ALIMENTARĂ**



RO 133608 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a membranelor polimerice asimetrice
cu hidrofilie permanentă folosite la ultrafiltrarea apelor pentru industria farmaceutică și
3 alimentară.

După treapta finală, de filtrare cu carbon, pentru eliminarea sistemelor coloidale și
5 subcoloidale este indicată ultrafiltrarea prin membrane polimerice, ceramice sau mixte. Dintre
tehnologiile de potabilizare a apelor cu ajutorul celor trei tipuri de membrane, ultrafiltrarea
7 (UF) este procesul cel mai atractiv. Acesta este un proces intermediar între microfiltrare (MF)
și nanofiltrare (NF), care se bazează pe reținerea particulelor dispersate în apă sub acțiunea
9 presiunii.

Dintre cele trei membrane, adesea folosite, tehnologia de filtrare prin sisteme
11 polimerice este considerată o soluție fiabilă pentru tratarea apelor folosite în industria
farmaceutică și alimentară [H. Jalaei Salmani, *Micellar-enhanced ultrafiltration of dairy
13 wastewater with anionic and nonionic surfactants*, *Desalination and Water Treatment*,
57(28), 2016, pp. 12956-12962; S. Kertesz, A. Szep, J. Csanádi, G. Szabo, C. Hodur,
15 *Comparison between stirred and vibrated UF modules*, *Desalination and Water
Treatment*, 14(1-3), 2010, pp. 239-245; I. Moideen, K. Anin, M. Isloor, A.F. Ismail, A.
17 Obaid, H.-K. Fun, *Fabrication and characterization of new PSF/PPSU UF blend
membrane for heavy metal rejection*, *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 2016,
19 pp. 19810-19819; K. Mielczarek, J. Bohdziewicz, M. Włodarczyk-Makula, M. Smol,
*Comparison of post-process coke wastewater treatment effectiveness in integrated
21 and hybrid systems that combine coagulation, ultrafiltration, and reverse osmosis*,
Desalination and Water Treatment, 52(19-21), 2014, pp. 3879-3888].

Dintre polimerii utilizați în membranele UF, amintim: polietersulfon (PES), poli-
23 vinilidenfluorura (PVDF), acetatul de celuloză (CA) și polisulfon (PSf) [P. Moradihamedani,
25 K. Kalantari, A. Halim Abdullah, N. Azian Morad, *High efficient removal of lead (II) and
nickel(II) from aqueous solution by novel polysulfone/Fe₃O₄-talc nanocomposite mixed
27 matrix membrane*, *Desalination and Water Treatment*, 57(59), 2016, pp. 28900-28909;
D. da Silva Biron, V. dos Santos, M. Zeni, *Ceramic Membranes Applied in Separation
29 Processes*, Springer International Publishing AG, 2018, Switzerland, ISBN 978-3-319-
58603-8; B.K. Chaturvedi, A.K. Ghosh, V. Ramachandhran, M.K. Trivedi, M.S. Hanța,
31 B.M. Misra, *Preparation, characterization and performance of polyethersulfone
ultrafiltration membranes*, *Desalination*, 133, 2001, pp. 31-40; Q.Z. Zheng, P. Wang, Y.N.
33 Yang, *Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by PEG
introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion
35 process*, *Journal of Membrane Science*, 279, 2006, pp. 230-237; American Water Works
Association, *Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water - Manual
37 of Water Supply Practices-M53*, Publisher American Water Works Association, United
States, 2005, ISBN 1-58321-360-0].

Obținerea unei membrane UF este guvernată de diferiți parametri de lucru [A.
39 Conesa, T. Gumi, C. Paiet, *Membrane thickness and preparation temperature as key
parameters for controlling the macrovoid structure of chiral activated membranes
41 (CAM)*, *Journal of Membrane Science*, 287(1), 2007, pp. 29-40], cum ar fi: concentrația
43 polimerului în soluția de turnare [Y. Mansourpanah, A. Gheshlaghi, F. Rekabdar,
*Structural analysis of PES nanoporous membranes under different conditions of
45 preparation*, *Desalination and Water Treatment* 50(1-3), 2012, pp. 302-309; H.J. Kim,
R.K. Tyagi, A.E. Fonda, K. Jonasson, *The kinetic study for asymmetric membrane
47 formation via phase-inversion process*, *Journal of Applied Science*, 62, 1996, p. 621],

grosimea soluției de turnare [N. Vogrin, C. Stropnik, V. Musil, M. Brumen, *The wet phase separation: effect of cast solution thickness on the appearance of macrovoids in the membrane forming ternary cellulose acetate/acetone/water system*, Journal of Membrane Science, 207, 2002, p. 139; L. Dongfei, C. Tai-Shung, R. Jizhong, W. Rong, *Thickness dependence of macrovoid evolution in wet phase-inversion asymmetric membranes*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(6), 2004, pp. 1553-1556], natura chimică a solventului [N. Vogrin, C. Stropnik, V. Musil, M. Brumen, *The wet phase separation: effect of cast solution thickness on the appearance of macrovoids in the membrane forming ternary cellulose acetate/acetone/water system*, Journal of Membrane Science, 207, 2002, p. 139; L. Dongfei, C. Tai-Shung, R. Jizhong, W. Rong, *Thickness dependence of macrovoid evolution in wet phase-inversion asymmetric membranes*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(6), 2004, pp. 1553-1556], prezența altor aditivi [S. Kertesz, A. Szep, J. Csanádi, G. Szabo, C. Hodur, *Comparison between stirred and vibrated UF modules*, Desalination and Water Treatment, 14(1-3), 2010, pp. 239-245; K. In-Chul, L. Kew-Ho, *Effect of various additives on pore size of polysulfone membrane by phase-inversion process*, Journal of Applied Polymer Science, 89(9), 2003, pp. 2562-2566], inclusiv nanoparticule [A.K. Ghosh, B. Ghosh, V.S. Mamtani, R.C. Bindal, P.K. Tewari, *Polysulfone-mesoporous metal oxide based tubular nanocomposite ultrafiltration membranes for turbidity removal of seawater*, Desalination and Water Treatment, 72, 2017, pp. 216-221; K. Sindhu Sri, A.K. Nair, P.E. Jagadeesh Babu, *Synthesis and characterization of silver decorated polysulfone/cellulose acetate hybrid ultrafiltration membranes using functionalized TiO₂ nanoparticles*, Desalination and Water Treatment, 76, 2017, pp. 112-120; A. Marques Ferreira, E. Barbosa Roque, F.V. da Fonseca, C. Piacsek Borges, *High flux microfiltration membranes with silver nanoparticles for water disinfection*, Desalination and Water Treatment, 56(13), 2015, pp. 3590-3598; Y.-H. He, L. Zhou, B. Gao, F. Feng, X.-J. Fan, C.-P. Pan, Q.-J. Liu, X.-G. Chu, *The characterization of polysulfone-Fe₃O₄ composite ultrafiltration membrane and its application*, Desalination and Water Treatment, 51(28-30), 2013, pp. 5494-5500], temperatura băii de coagulare, natura chimică a ne-solventului de coagulare, alături de temperatura și umiditatea higroscopica a aerului la procesare [T. Hui-An, R. Ruoh-Chyu, W. Da-Ming, L. Juin-Yih, *Effect of temperature and span series surfactant on the structure of polysulfone membranes*, Journal of Applied Polymer Science, 86(1), 2002, pp. 166-173; D.X. Huang, L. Wang, X.-R. Meng, X.-D. Wang, L. Zhao, *Preparation of PVDF hollow fiber ultrafiltration membrane via phase inversion/chemical treatment method*, Desalination and Water Treatment, 52(25-27), 2014, pp. 5076-5083; A. Urkiaga, D. Iturbe, J. Etxebarria, *Effect of different additives on the fabrication of hydrophilic polysulfone ultrafiltration membranes*, Desalination and Water Treatment 56(13), 2015, pp. 3415-3426]. Totuși, dintre parametri importanți implicați în fabricarea unei membrane UF, primii doi sunt cei mai importanți: concentrația polimerului și grosimea de turnare a membranei [A. Nora'aini, H. Sofiah, A. Asmadi, A. Endut, *Preparation and characterization of a polysulfone ultrafiltration membrane for bovine serum albumin separation: Effect of polymer concentration*, Desalination and Water Treatment, 32(1-3), 2011, pp. 248-255].

Pe baza literaturii de brevete s-a concluzionat că în fabricarea membranelor multistrat de filtrare a sistemelor apoase, cu profil stratigrafic asimetric, au fost utilizați diferiți polimeri, din grupele celor enumerați anterior [US 4933081; US 4840733; US 4964990; US 4900449; US 6045899; US 8045899; US 2013213875 (A1); RU 2492916 (C1); WO 2015076539 (A1); KR 20140141551 (A); US 2011253629 (A1); WO 0205937 (A2)].

RO 133608 B1

1 De exemplu, brevetele **US 4933081** și **US 4840733**, descriu procedee de obținere
a membranelor de filtrare pe bază de polietersulfonă, care în procesele de încălzire și răcire
3 este mai rezistentă decât polisulfonul. Totuși, membranele pe bază de polietersulfonă au
diametre maxime ale porilor pe ambele suprafețe (față și dos) și diametre minime ale porilor
5 la interiorul membranei. Acest tip de structură membranară nu este avantajoasă datorită
localizării interne a zonei active de filtrare, cea cu pori mici. Mai mult, aceasta conduce la o
7 serie de dificultăți în fabricarea unei membrane cu un diametru exterior al porilor de suprafață
mai mici. În plus, pentru a asigura o asimetrie de 1000:1 între diametrele maxime și minime
9 ale porilor, porii mici interni se restrâng de la exteriorul membranei spre mijloc, coferind
debite mici prin colmatare. Apoi, datorită hidrofobiei ridicate a polimerilor componenți, debitul
11 apei la filtrare este foarte mic la presiune scăzută. Prin urmare, în astfel de aplicații care
necesită funcționarea membranelor în medii apoase, înainte de fabricarea lor, la formularea
13 polimerilor în structura membranei, aceștia sunt activați prin grefarea de grupări hidrofile.

În acest scop, se cunosc brevetele **US 4964990** și **US 4900449**, care descriu
15 formarea membranelor de microfiltrare hidrofile din polietersulfone prin includerea în soluția
de turnare a unui polimer hidrofil, cum ar fi: polietilenglicol sau polivinilpiridonă. Astfel de
17 membrane, sunt izotrope și, prin urmare, nu sunt adecvate aplicațiilor care necesită
membrane asimetrice (cu pori mici pe suprafața de filtrare și pori mari pe suprafața opusă).
19 De asemenea, se cunosc brevetele **US 6045899** și **US 8045899**, care pentru hidrofilizarea
polimerului de tip polisulfon la formularea structurilor multistrat acesta se polarizează cu un
21 polimer hidrofil, cum ar fi polivinilpirolidona. Membranele de acest tip au o dimensiune
minimă a porilor mai mare de 0,1 μm în partea activă de filtrare și de aproximativ 100 μm pe
23 partea opusă, care permit debite apreciabile ale apei filtrate.

Aceaste invenții au, pe lângă dezavantajele utilizării de sisteme complexe de copoli-
25 merizare secvețială, graduală, în care dispunerea și mărimea porilor sunt greu de controlat
în cazul sistemelor multistrat, un cost ridicat de fabricare, rezistența chimică, fotochimică și
27 termică slabă, o fiabilitate mică și un randament scăzut de filtrare.

Un alt tip de membrane asimetrice, cu configurație diferită a porilor este cea descrisă
29 de invenția **US 2013213875 (A1)**, care constă în obținerea unei membrane de ultrafiltrare
cu fibre goale cu flux redus, preparată din copolimerul acid acrilonitril-metacrilic, polisulfonă
31 și o rășină schimbătoare de ioni (polistiren-divinilbenzen), care permite o filtrare înaltă, cu
grad ridicat de purificarea și dezinfectare a apei. Membrana, astfel obținută, are un strat activ
33 cu mărimea controlată a porilor care permite reținerea agenților patogeni și a altor bacterii
din apa contaminată, oferind posibilitatea obținerii prin ultrafiltrare a apei biologic pură pentru
35 băut. Prin urmare, prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a membranei de
ultrafiltrare cu fibre goale, care furnizează apă biologic pură la un debit cuprins între 25 și
37 200 L/m²·h. Membrana cu fibre goale cu structură interpenetrantă, preparată dintr-un
amestec de polisulfonă și un copolimer de acrilonitril și acid metacrilic, este avantajoasă față
39 de membranele realizate din polisulfon sau din alt copolimer în ceea ce privește durabilitatea,
elasticitatea, rezistența la îngheț etc. Suprafețele membranelor modificate cu grupe acide au
41 o dimensiune mai mică a porilor și o încărcare optimă de suprafață, care conduce la o
îmbunătățire suplimentară a eficienței de separare. Folosirea acestor membrane cu fibre
43 goale, permite realizarea unor unități mobile de filtrare a apei, care pot fi integrate ușor unui
dispozitiv simplu, compact, ieftin, care nu necesită energie electrică. Acestea prin atașare
45 la un rezervor situat la o înălțime de minimum 3 metri, au o capacitate de a produce apă de
150-300 mL/min.

47 Această invenție are dezavantajul implicării sistemelor de copolimerizare și a rășinilor
schimbătoare de ioni, cu capacitate redusă de reținere a bacteriilor și metalelor grele.

RO 133608 B1

Se cunoaște, de asemenea, invenția **RU 2492916 (C1)**, care se referă la o tehnologie de obținere a membranelor polimerice pentru ultrafiltrare, utilizată pe scară largă pentru purificarea și separarea apei și soluțiilor apoase în industria alimentară, farmaceutică și în alte industrii, în desalinizarea apei de mare, biotehnologie și realizarea de soluții super-purificate. În acest scop, polimerul compozit cuprinde un substrat din material nețesut, un strat de ultrafiltrare polisulfonic și un strat selectiv ultrafin de amidă de polipiperazină, în rapoartele de grosime prestabilit de circa 65,0/34,0/1,0. Procedeele constă în aplicarea stratului de ultrafiltrare a polisulfonului pe suprafața substratului nețesut prin policondensare interfazică, apoi aplicarea stratului ultrafin de polipiperazin-amidă pe suprafața stratului de ultrafiltrare, la 18...25°C, mai întâi prin soluție apoasă de piperazină pentru 6...10 min, apoi cu soluție de agent de acilclorură 0,15...0,6% în solvent organic timp de 6...10 min și uscare la 25...40°C. Agentul acilclorură reprezintă amestecul de clorură tri-mesoil și clorură de izoftaloil în raport de 1:1 greutate și la o concentrație a soluției de 0,15...0,6%. Soluția apoasă de piperazină poate conține suplimentar un agent tensioactiv (săruri de sodiu ale acizilor alchilsulfonici cu o lungime a lanțului alchil C-Cin de 3,75...6,0% în greutate per 100% în greutate), cu efect de eficientizare a debitului și a unui grad ridicat de separare.

Această invenție are o serie de dezavantaje legate de implicarea proceselor de policondensare, de toxicitatea unor componenți cu solubilitate parțială în sistemele apoase (polipiperazin amida, agentul acilclorură, săruri de sodiu ale acizilor alchilsulfonici etc.) și altele.

De asemenea, se cunosc o serie de invenții [**WO 2015076539 (A1)**, **KR 20140141551 (A)**], care se referă la procedee asemănătoare de fabricare a membranelor pentru ultrafiltrare a apei în vederea potabilizării, prin aditivarea proceselor de polimerizare sau nu, a unor rășinilor cu o structură chimică specifică de tipul polisulfonului. Pentru formarea stratului activ cu porozitate controlată dintr-o membrană de nanofiltrare sau de osmoză inversă se recurge la aranjamente multistrat. Rășinile polimerice care formează stratul activ al membranei de nanofiltrare sau pentru osmoză inversă sunt insolubilă în apă pentru perioade lungi de utilizare, stabile față de acțiunea dezinfectanților (Cl_2 sau $NaOCl$) folosiți pentru prevenirea contaminării, are o permeabilitate bună pentru apă și un grad de purificare ridicat prin adsorbția la suprafață a contaminanților.

Aceste invenții au aceleași dezavantaje cu invențiile de mai sus, legate de implicarea proceselor complexe de formularea structurilor multistrat, cu porozitate neuniformă și capacitate mică de reținere a metalelor grele.

Se cunoaște, de asemenea, invenția **US 2011253629 (A1)**, în care sunt descrise dispozitive portabile pentru purificare, separare și sinteză a fluidelor lichide. În general, astfel de dispozitive cuprind o membrană care separă două sau mai multe fluide care curg prin microcanale asociate în mod operativ cu membrana. Adesea, aceste membrane sunt semi-permeabilă, cum este cazul celor utilizate într-un dispozitiv de filtrare, tip dializator. Dispozitivele prezentei invenții pot fi miniaturizate pentru a le face aplicabile în sisteme medicale. De exemplu, dispozitivele pot fi cuplate cu una sau mai multe microsisteme de ultrafiltrare, micromixeri, microsenzori sau micro-încălzitoare etc. Există astfel de microdispozitive fabricate, în conformitate cu prezenta invenție, care au incluse un oxigenator, un dializator, schimbătoare de micro-căldură etc. În acest scop, s-a realizat un material compozit cuprinzând umplutură de celuloză nanocristalină și un material polimer polisulfonic. Aceeași invenție descrie și un alt exemplu, cel al unui dializator ce cuprinde un tip de membrană compozită pe bază de celuloză nanocristalină dispersată omogen în matricea polimerului, prin utilizarea unei dispersii apoase de celuloză nanocristalină, care s-a redispersat în polimerul care are un punct de fierbere mai mare decât apa. Apa a fost îndepărtată selectiv pentru a forma un al doilea amestec cuprinzând celuloza nanocristalină și matricea polimerică.

RO 133608 B1

1 Această invenție are aceleași dezavantaje cu invențiile de mai sus, legate de impli-
carea proceselor complexe de formularea structurilor asimetrice sau a celor multistrat, cu
3 porozitate neuniformă și capacitate mică de reținere a bacteriilor și metalelor grele.

5 Foarte apropiată de invenția noastră, este un procedeu de obținere a membranelor
cu profil stratigrafic asimetric pentru microfiltrare a sistemelor apoase, descris de documentul
7 **WO 0205937 (A2)**, care folosește membrane multistrat cu grupări hidrofile interne fixate
permanent în matricea polimerică. Membranele sunt preparate dintr-o soluție de turnare
9 conținând polisulfon și o componentă suplimentară de polimer hidrofil, cum ar fi: polivinil-
pirolidona, care conferă membranei un grup hidrofilic permanent interpenetrant. Membranele
11 permit combinarea secvențială între debitele mari ale apei filtrate, cu testabilitatea integrității
prin metode convenționale de difuzie.

13 Această invenție are, pe lângă dezavantajele utilizării de sisteme complexe de
copolimerizare secvențială, graduală, în care dispunerea și mărimea porilor sunt greu de
15 controlat într-un sistem multistrat, un cost ridicat de fabricare, rezistența chimică, fotochimică
și termică slabă, o fiabilitate mică și un randament scăzut de filtrare. De asemenea, asimetria
17 extremă a membranei înseamnă că fluidul menținut în membrana poate să se disperseze
cu ușurință în interiorul sau să iasă din membrană, lăsând un strat de lichid relativ subțire
19 prin care se produce difuzia de aer, care poate conduce la o ambiguitate în testele de
integritate bazate pe prezenta punctelor cu bule de aer și o difuzie cu valori mici. Testele de
21 integritate convenționale nu pot indica întotdeauna dacă o membrană este perfect asimetrică
sau prezintă defecte de distribuție a porilor.

23 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea condițiilor optime
pentru obținerea unei membrane cu structură reticulată hidrofilă cu profil stratigrafic
asimetric.

25 Procedeu de obținere a membranelor polimerice asimetrice cu hidrofilie permanentă
folosite la ultrafiltrarea apelor pentru industria farmaceutică și alimentară, conform invenției,
27 constă în faptul că se obține o membrană polisulfonică preparată prin inversiune de fază
indusă prin difuzie în 1-metil-2-pirolidonă ca solvent și amestecul apă deionizată sau dublu
29 distilată/glicerol drept coagulant, turnată în grosime de circa 200 μm, pe un suport din
material textil nețesut din fir subțire de borangic, cu diametrul maxim de 200 μm, umectat în
31 prealabil cu 1-metil-2-pirolidonă, pentru a preveni blocarea porilor stratului suport cu soluție
de polimer.

33 În procedeul conform invenției, inițial se dispersează în solventul 1-metil-2-pirolidonă
0,3% amestec format din nanoparticule de silice și argint coloidal, în raport gravimetric de
35 98:2, după care sub agitare mecanică continuă se adaugă 30% greutate polisulfonă și
continuă agitarea mecanică cu 240 rpm, timp de 24 h, la temperatura camerei și în absența
37 aerului.

39 În procedeul conform invenției, în continuare, peliculele sunt turnate în strat subțire
de 200 μm, în prezența aerului, timp de 60 s, folosind un aplicator de peliculă subțire și un
41 cuțit special de turnare în sine cunoscute, pe un strat suport din material textil nețesut din fir
subțire de borangic cu diametrul de până 100 μm, în prealabil umectat cu 1-metil-2-
pirolidonă.

43 În variante preferate de realizare a procedurii conform invenției, în final, filmele sunt
scufundate timp de 20 min într-o baie de coagulare cu temperatura de 20°C, ce conține
45 amestecul apă deionizată sau dublu distilată/glicerol de 10/1, la un raport volumetric soluție
de turnare: amestec apă/glicerol de 1:2; iar după maturarea precipitării, filmele se extrag din
47 baie și apoi sunt spălate împreună cu suportul din material nețesut cu apă deionizată sau
dublu distilată și depozitate sub aceeași apă timp de minimum 24 h, după care sunt uscate

RO 133608 B1

și apoi integrate în dispozitive de filtrare; iar parametrii aerului atmosferic în timpul turnării se vor păstra constant în limitele: temperatura de 25...27°C, umiditatea higroscopică de 45...50% și iluminarea de 70...80 lx.	1
Procedeul de obținere a membranelor polimerice asimetrice cu hidrofilie permanentă folosite în potabilizarea apelor pentru industriile farmaceutice și alimentare, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	3
- permite obținerea unei membrane subțiri monostrat, cu grosimi variind între 100 și 500 μm și cu profil stratigrafic asimetric, privind dispunerea graduală a porilor de la diametre mici pe suprafața activă de filtrare (fața membranei) la diametre mari pe suprafața opusă (dosul membranei);	5
- oferă un domeniu larg de aplicație și o bună stabilitate foto-chimică, termică și mecanică;	7
- prezintă un debit mare de apă și o integritate ridicată;	9
- permit realizarea de caracteristici impuse pentru dispozitive portabile de micro și ultrafiltrare în care testarea integrității este foarte importantă;	11
- sunt superioare membranelor izotrope în ceea ce privește debitul;	13
- se disting, de asemenea, de alte membrane asimetrice prin parametrii structurii interne (multe membrane sunt clasificate ca fiind asimetrice doar bazându-se pe diferență dintre mărimea porilor de pe față și cei de pe dosul membranei, fără a ține seama de forma și mărimea porilor).	15
În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției.	17
Exemplu	19
Prezenta invenție se referă la o membrană polimerică cu hidrofilie permanentă, având profilul stratigrafic al dispunerii porilor cu asimetrie medie și care oferă, conform rezultatelor obținute prin testele de integritate, o rată de curgere a apei mult mai ridicată decât membranele înalt asimetrice sau izotrope.	21
Membrana este de tip polisulfon (PSf) preparată din soluții de turnare omogene și stabile, folosind un singur solvent polimeric hidrofil, 1-metil-2-pirolidona (1M2P, 99,0%). Concentrația optimă a polimerului polisulfon în solventul 1M2P este de 30 wt% și în așa fel aleasă pentru a forma o structură reticulată hidrofilă, cu un profil stratigrafic asimetric. Ca ne-solvent se utilizează amestecul apă deionizată/glicerol = 10/1, care se adaugă în soluția de turnare, în raport volumetric amestec ne-solvent/soluția de turnare de 2/1, pentru a realiza o coagulare gradulă controlată.	23
Inițial, într-un reactor din sticlă, cu posibilitatea de închidere ermetică cu capac, în solventul 1M2P sunt dispersate 0,3% amestec format din nanoparticule de silice și argint coloidal, în raport gravimetric de 98:2, după care sub agitare mecanică continuă se adaugă 30 wt% PSf în dispersia nou obținută de 1M2P. După terminarea adăugării PSf se închide capacul reactorului și continuă agitarea mecanică cu 240 rpm, timp de 24 h, la temperatura camerei și în absența aerului (pentru a nu se permite evaporarea solventului).	25
Dispersia omogenă și stabilă, astfel obținută, este turnată sub formă unei pelicule subțiri de pe un strat suport din material textil nețesut din fir subțire de borangic (sub 100 μm) în prealabil umectat cu 1M2P, pentru a preveni blocarea porilor stratului suport cu dispersia de polimer.	27
Peliculele sunt turnate în grosime de 200 μm, în prezența aerului, timp de 60 s, folosind un aplicator de peliculă subțire (aplicator automat de film K4340, Elcometer) și un cuțit special de turnare și (PA-2101, BYC-Gardner GmbH). În final, filmele astfel preparate, sunt scufundate timp de 20 min într-o baie de coagulare, ce conține amestecul apă deionizată sau dublu distilată/glicerol = 10/1, la un raportul volumetric soluție de	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 133608 B1

1 turnare:amestec apă/glicerol de 1:2 și la temperatura de 20°C. După maturarea precipitării,
filmele se extrag din baie și apoi sunt spălate împreună cu suportul din material nețesut cu
3 apă deionizată sau dublu distilată și depozitate sub aceeași apă timp de minimum 24 h, după
care sunt uscate și apoi integrate în dispozitive de filtrare, în perioada reformulării membranei
5 în baia de turnare parametrii factorilor atmosferici se vor păstra în limite constante de
temperatură = 25...27°C, umiditate higroscopică = 45...50% și iluminare = 70...80 lx.

7 Polimerul sulfonic (PSf) este furnizată de Solvay (Belgia), solventul polimeric 1-metil-
2-pirolidona (1M2P, 99,0%) provine de la firma Sigma-Aldrich, iar glicerolul, nanoparticulele
9 de silice coloidală și cele de argint coloidal au fost achiziționate tot de la Sigma-Aldrich (St.
Louis, MO).

11 Membranele se micșorează de obicei la gelifiere, pierzând de la aproximativ 30% la
aproximativ 50% din grosimea lor. Apa și glicerolul sunt sistemele de coagulare și de răcire
13 de preferat din motive economice și de mediu. De asemenea, a fost preferat solventul
polimeric 1M2P, care are o viscozitate scăzută. Solventul 1M2P și amestecul miscibil
15 apă/glicerol au solubilitate parțială unul în celălalt și care permite o difuzie optimă a lichidului
de coagulare și răcire în soluția de turnare. Solubilitate limitată este eficientă în creșterea
17 asimetriei membranei. Se știe că, temperatura băii de răcire poate afecta porozitatea
membranei. Astfel, băile mai calde au ca rezultat membranele mai poroase. Teoretic, limita
19 inferioară a temperaturii este determinată de punctul de îngheț al sistemului apă/glicerol, dar
pe baza experimentărilor de optimizare s-a preferat temperaturile cuprinse între 30 și 40°C.
21 Temperatura băii de răcire determină schimbări semnificative în diametrele porilor de pe
suprafața activă de filtrare, dar și a celor dinspre zona de evacuare a apei filtrate (dosul
23 membranei), ameliorând asimetria profilului stratigrafic al porilor. Temperaturile scăzute
favorizează obținerea de pori mai mici și o asimetrie mai accentuată.

25 Membranele sunt preluate din baia de răcire prin spălare continuă cu sistemul apă
deionizată/glicerol și maturate prin păstrare sub acest sistem timp de minimum 24 h, după
27 care sunt uscate în etuvă la temperaturi de 40...50°C sau în aer. Membranele obținute prin
acest procedeu pot avea o grosime de aproximativ 50 până la 1000 de micrometri sau mai mult.
29 Este de dorit ca grosimea membranei să fie cuprinsă între 100 și 200 micrometri.

Acest procedeu de obținere a membranelor cu asimetrie medie și hidrofilie internă
31 ridicată permite formarea unui profil stratigrafic al diametrului porilor, cu creștere graduală
de la pori mici pentru suprafața activă de filtrare (fața membranei), la pori mari spre suprafața
33 de evacuare a apei filtrate (dosul membranei), cu o diferență de porozitate între față și dos
de aproximativ 2:1 până la 5:1. Acest profil stratigrafic face ca în timpul filtrării, particulele
35 mai mari să nu poată intra prin porii mici de pe suprafața activă ai membranei, iar particulele
mai mici trecute aici să iasă ușor din porii mari ai feței opuse, fără ca membrana să fie
37 colmatată.

1. Procedeu de obținere a membranelor polimerice asimetrice cu hidrofilie permanentă, folosite la ultrafiltrarea apelor pentru industria farmaceutică și alimentară, **caracterizat prin aceea că**, se obține o membrană polisulfonică preparată prin inversiune de fază indusă prin difuzie în 1-metil-2-pirolidonă ca solvent și amestecul apă deionizată sau dublu distilată/glicerol drept coagulant, turnată în grosime de circa 200 μm, pe un suport din material textil nețesut din fir subțire de borangic, cu diametrul de maximum 200 μm, umectat în prealabil cu 1-metil-2-pirolidonă, pentru a preveni blocarea porilor stratului suport cu soluție de polimer. 1
2. Procedeu de obținere a membranelor polimerice asimetrice cu hidrofilie permanentă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se dispersează în solventul 1-metil-2-pirolidonă 0,3% amestec format din nanoparticule de silice și argint coloidal, în raport gravimetric de 98:2, după care sub agitare mecanică continuă se adaugă 30% greutate polisulfonă și continuă agitarea mecanică cu 240 rpm, timp de 24 h, la temperatura camerei și în absența aerului. 3
3. Procedeu de obținere a membranelor polimerice asimetrice cu hidrofilie permanentă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, peliculele sunt turnate în strat subțire de 200 μm, în prezența aerului, timp de 60 s, folosind un aplicator de peliculă subțire și un cuțit special de turnare în sine cunoscute, pe un strat suport din material textil nețesut din fir subțire de borangic cu diametrul de până 100 μm, în prealabil umectat cu 1-metil-2-pirolidonă. 5
4. Procedeu, conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, în final, filmele sunt scufundate timp de 20 min într-o baie de coagulare cu temperatura de 20°C, ce conține amestecul apă deionizată sau dublu distilată/glicerol de 10/1, la un raport volumetric soluție de turnare:amestec apă/glicerol de 1:2. 7
5. Procedeu, conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că**, după maturarea precipitării, filmele se extrag din baie și apoi sunt spălate împreună cu suportul din material nețesut cu apă deionizată sau dublu distilată și depozitate sub aceeași apă timp de minimum 24 h, după care sunt uscate și apoi integrate în dispozitive de filtrare. 9
6. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, parametrii aerului atmosferic în timpul turnării se vor păstra constant în limitele: temperatura de 25...27°C, umiditatea higroscopică de 45...50% și iluminarea de 70...80 lx. 11

