



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00341

(22) Data de depozit: 06/06/2019

(41) Data publicării cererii:
30/12/2020 BOPI nr. 12/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ȘTIINȚE BIOLOGICE,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 296,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PĂUN GABRIELA, STR. POSTĂVARUL
NR.17, BL. O-28, SC. 3, AP. 35, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• RADU GABRIEL LUCIAN,
ALEEA ROTUNDA, NR.4, BL.H6, SC.D,
AP.61, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• NEAGU ELENA, STR. PORȚILE DE FIER
NR. 40A, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• ALBU CAMELIA, ALEEA CISLĂU NR.12,
BL.9C, SC.1, ET.3, AP.15, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MOROEANU VERONICA IONELA,
STR.PLT.PETRE IONESCU, NR.51, BL.7,
SC.5, AP.285, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• UNGUREANU OANA RODICA,
STR.SERG.FLORESCU NICOLAE NR.110,
ET.1, AP.16, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;
• BUZOIANU RODICA,
STR. CAPORAL ANGHELACHE IVAN
BL.M26, SC.1, ET. 2, AP. 8, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) MEMBRANE DE ULTRAFILTRARE COMPOZITE PE BAZĂ
DE POLI (FENILEN - ETER - ETER) SULFONA
PENTRU CONCENTRAREA UNOR NUTRIENȚI
DIN EXTRACTE VEGETALE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la procedeu de obținere a unor membrane de ultrafiltrare compozite pentru concentrarea unor extracte vegetale. Procedeu, conform invenției, constă în dizolvarea poli(1,4-fenilen - eter - eter)sulfonei (PPEES) cu 15...20% concentrație masică a unui amestec PPEES și polisulfonă în raport 3:1 și 3:2 în solvent 1-metil-2-pirolidonă, sub agitare continuă timp de 4...5 h, se adaugă pe rând în soluție ca aditivi 1...2% masic polivinilpirolidonă și 0,5...2% masic silice mezo-poroasă, se continuă agitarea până la dizolvarea com-

ponentelor, rezultând o soluție polimerică care se peliculizează pe o suprafață plană de sticlă, urmată de imersare într-o baie de coagulare conținând apă distilată sau soluție apoasă de acid formic 1%, din care rezultă membrane cu o grosime totală de 200 μm având un grad de retenție al compușilor polifenolici din extracte vegetale de 65...75%.

Revendicări: 1
Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Membrane de ultrafiltrare compozite pe baza de poli(fenilen-eter-eter) sulfona pentru concentrarea unor nutrienți din extracte vegetale și procedeu de obtinere a acestora

Invenția se referă la membrane de ultrafiltrare compozite obținute din poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfona și combinație de poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfona cu polisulfona în diverse rapoarte și silice mezoporoasă nanostructurată funcționalizată cu grupări amino.

Sunt cunoscute membrane și filme și procedee de obținere a acestora din soluții polimerice de poli(aril)sulfone (ex. US Pat. 8829060; 4920193; 4990252; 5246647 și KR20160144505). Această clasă de compusi se utilizează deoarece prezintă o rezistență oxidativă superioară.

Membranele din polisulfona și poliariilsulfona se obțin în general prin inversia de fază, procedeul de imersie-precipitare, constând în dizolvarea polimerului într-un solvent polar, depunerea soluției polimerice sub formă de pelicule pe diverse suporturi și introducerea acestora într-o baie de coagulare reprezentată în general de apă pentru obținerea membranelor/filmelor [1-2].

Dezavantajele acestor tipuri de membrane constau în faptul că au valori ale fluxurilor de permeat și grade de retenție scăzute comparative cu altele membrane comerciale din poliamida sau celuloză regenerată.

Poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfona este un polimer care a fost foarte puțin studiat până în anul 2015 pentru obținerea membranelor, dar în ultimii ani a captat atenția cercetătorilor datorită proprietăților lui excelente de formare a filmelor/membranelor. Datorită prezentei în structură a grupărilor aromatice și sulfonice, polimerul prezintă o temperatură de tranziție sticloasă ridicată ($T_g = 192^\circ\text{C}$) ceea ce explică proprietățile termice, mecanice și chimice foarte bune [3].

Acest polimer poate fi utilizat pentru obținerea membranelor de microfiltrare, ultrafiltrare sau nanofiltrare.

Un interes deosebit se acordă în ultimii ani găsirii unor soluții pentru îmbunătățirea caracteristicilor membranelor, de exemplu, hidrofilicitatea membranelor și reducerea fenomenului de colmatare. Suprafețele hidrofile favorizează îmbunătățirea rezistenței la colmatare datorită reducerii interacțiunilor electrostatice și a celor fizice dintre suprafața membrane și particulele din soluția de prelucrat.

Incorporarea unor particule anorganice de silice în membrane determină modificarea structurală a acestora conducând la creșterea hidrofilicității și la îmbunătățirea rezistenței la colmatare ceea ce conduce la fluxuri de permeat mai ridicate [4-5].

Problema pe care o rezolvă invenția este obținerea unor membrane compozite de ultrafiltrare pe baza de poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfona cu fluxuri ridicate, o bună rezistență la colmatare și

retentii ridicate pentru compusii polifenolici (acizi fenolici si flavonoide), scop in care in solutia polimerica se introduce silice mezoporoasa nanostructurata functionalizata cu grupari amino (SBA-15-NH₂).

Procedeeul de obtinere consta in dizolvarea poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfonei (PPEES) cu 15...20% concentratie masica sau a unui amestec de PPEES si polisulfona (PSF) in diverse rapoarte (3:1; 3:2) in solvent (1-metil-2-pirolidona) sub agitare continua pentru 4-5 ore, dupa care se adauga pe rand in solutie ca aditivi 1...2 % in greutate polivinilpirolidona K90 (PVP) si 0.5...2% in greutate silicea mezoporoasa (SBA-15-NH₂) si se continua agitarea pana la dizolvarea completa a tuturor componentelor, dupa care solutia se supune procesului de dezaerare deoarece bulele de aer din solutia polimerica care apar in procesul de dizolvare pot duce la defecte in structura membrane.

Etapa urmatoare consta in peliculizarea solutiei polimerice pe o suprafata plana, de preferat din sticla, cu ajutorul unui instrument care permite obtinerea de membrane cu grosime de cca. 200 μm, urmata de precipitarea solutiei polimerice prin imersare intr-o baie de coagulare care contine ca nesolvent apa distilata sau o solutie apoasa de acid formic, de concentratie 0.5...5% (v/v).

Se dau in continuare 3 exemple de membrane compozite realizate conform procedeeului descris.

Exemplul 1. Intr-un vas de sticla cu capacitate de 250 mL se introduc 50 g poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfona si 187 mL 1-metil-2-pirolidona si se agita cca 4-5 ore pana la dizolvarea polymerului, dupa care se adauga pe rand 2.5 g SBA-15-NH₂ si 5 g polivinilpirolidona K90, continuandu-se agitarea solutiei pentru inca 1-2 ore. Solutia obtinuta se lasa in repaus cca. 14-16 ore pentru dezaerare dupa care solutia este turnata pe o suprafata plana, apoi pelicula este imersata intr-o baie de coagulare continand apa distilata. Dupa uscare membrana este caracterizata din punct de vedere structural prin determinarea unghiului de contact static dintre picaturile de apa deionizata si membrana masurat la temperatura camerei, morfologic prin microscopie electronica de baleiaj (figururile 1 si 2), hidrodinamic prin flux de apa distilata si retentie de compusi polifenolici.

Pentru acest tip de membrana unghiul de contact a fost de 59.5°, ceea ce arata un caracter usor hidrofil (au unghi de contact mai mic de 90°).

Fluxul de apa distilata la presiunea de 8 bar este de cca. 60 L/m²h, iar gradul de retentie al compusilor polifenolici este de peste 75%.

Imagiile de microscopie electronica de baleiaj ESEM evidentiaza o structura asimetrica, cu un strat subtire dens (42.03 μm) si un strat poros, iar grosimea membranei este de 178.4 μm. Se observa de asemenea o repartitie uniforma a dimensiunilor porilor, precum si prezenta microparticulelor de silice mezoporoasa prinse in structura poroasa a membranelor.

Exemplul 2. Intr-un vas de sticla cu capacitate de 500 mL se dizolva prin agitare 75 g poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfona si 25 g polisulfona in 374.5 mL 1-metil-2-pirolidona, dupa care adauga pe rand 5 g SBA-15-NH₂ si 10 g polivinilpirolidona K90, continuandu-se agitarea solutiei pana la dizolvarea si omogenizarea tuturor componentelor. Dupa dezaerare solutia se peliculizeaza pe o suprafata plana si se imerseaza in baia de coaglare continand solutie apoasa de acid formic 1%. Caracterizarile acestui tip de membrane au evidentiat faptul ca prezinta un unghi de contact de 59.8°, flux de apa distilata la presiunea de 8 bar de cca. 69 L/m²h, iar gradul de retentie al compusilor polifenolici de peste 70%.

Ca si in exemplul 1, imaginile de microscopie electronica de baleiaj ESEM (figura 3) evidentiaza sectiunea transversala a membrane, prezentand structura asimetrica, cu un strat activ dens (43.5 µm) si un strat poros, iar grosimea membranei este de 159 µm.

Exemplul 3. Intr-un vas de sticla cu capacitate de 500 mL se dizolva prin agitare 60 g poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfona si 40 g polisulfona in 374.5 mL 1-metil-2-pirolidona, dupa care adauga pe rand 5 g SBA-15-NH₂ si 10 g polivinilpirolidona K90, continuandu-se agitarea solutiei pana la dizolvarea si omogenizarea tuturor componentelor. Solutia deaerata se peliculizeaza pe o suprafata plana si se imerseaza in baia de coaglare continand apa distilata.

Aceste membrane prezinta un grad de hidrofilicitate mai mare decat cele din exemplele 1 si 2 (unghiul de contact = 58.2°), un flux de apa distilata la presiunea de 8 bar de cca. 56 L/m²h, iar gradul de retentie al compusilor polifenolici de 65%.

Micrograma ESEM pentru acest tip de membrane (figura 4) pune in evidenta structura asimetrica cu un strat subtire dens cu grosimea de 43 µm si o grosime totala a membranei de 143 µm.

Toate membranele prezentate in cele 3 exemple au fost testate pentru concentrarea extractelor de *Sorbus acuparia* (scoruse de munte), membranele obtinute conform exemplelor 1 si 2 au prezentat pe langa grade de retentie mai mari de 70% pentru polifenoli si de peste 60% pentru flavone.

Bibliografie

1. Kusworo, T. D., Qudratun, Utomo, D. P. (2017). Performance evaluation of double stage process using nano hybrid PES/SiO₂-PES membrane and PES/ZnO-PES membranes for oily waste water treatment to clean water. *J. Environ. Chem. Eng.*, 5(6), 6077-6086
2. Fahrina, A., Maimun, T., Humaira, S., Rosnelly, C. M., Lubis, M. R., Bahrina, I., . . . Arahman, N. (2018). The morphology and filtration performances of poly(ether sulfone) membrane fabricated from different polymer solution. Paper presented at the *MATEC Web of Conferences*, 197
3. Mishra S, Sachan S, Upadhyay M (2014) Preparation and application of SPPEES-TiO₂ composite micro-porous UF membrane form refinery effluent treatment. *Int. J. Environ. Res. Dev.*, 4, 147–152
4. Huang, J., Zhang, K., Wang, K., Xie, Z., Ladewig, B., Wang, H. (2012). Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties. *J. Membr. Sci.*, 423-424, 362-370.
5. Zhu, L. J., Zhu, L. P., Jiang, J. H., Yi, Z., Zhao, Y.F., Zhu, B. K., Xu, Y. Y. (2014). Hydrophilic and anti-fouling polyethersulfone ultrafiltration membranes with poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted silica nanoparticles as additive. *J. Membr. Sci.*, 451, 157-168

Revendicare

Membrane de ultrafiltrare compozite obtinute din poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfona in 15...20% concentratie masica sau a unui amestec de poli(1,4-fenilen-eter-eter) sulfona si polisulfona in diverse rapoarte (3:1; 3:2) si silice mezoporoasa nanostructurata functionalizata cu grupari amino (SBA-15-NH₂) in concentratie masica de 0.5...2%.

Procedeeul de obtinere consta in dizolvarea polimerilor in solvent (1-metil-2-pirolidona) sub agitare continua pentru 4-5 ore, dupa care se adauga pe rand in solutie ca aditivi polivinilpirolidona K90 1...2 % concentratie masica si silicea mezoporoasa (SBA-15-NH₂) 0.5...2% concentratie masica si se continua agitarea pana la dizolvarea completa a tuturor componentelor. Solutia dezaerata se peliculizeaza pe o suprafata plana cu ajutorul unui instrument care permite obtinerea de membrane cu grosime de cca. 200 μm, urmata de precipitarea solutiei polimerice prin imersare intr-o baie de coagulare care contine ca nesolvent apa distilata sau o solutie apoasa de acid formic, de preferat 0.5...5% (v/v). Membranele preparate conform inventiei sunt asimetrice avand un strat subtire dens cu o grosime de 42 - 43 μm si grosimea membranei de 143 - 178.4 μm.

Membranele prezinta grade de retentie de polifenoli totali de peste 65% la concentrarea extractelor de *Sorbus acuparia*.

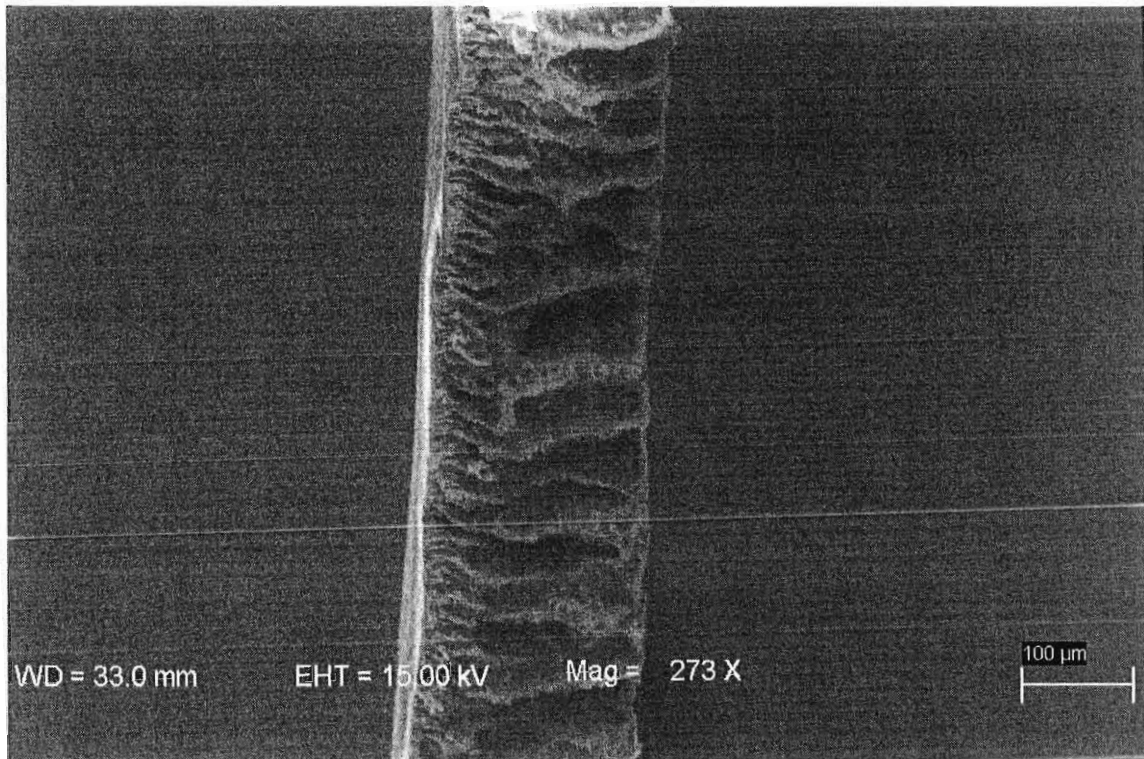


Figura 1

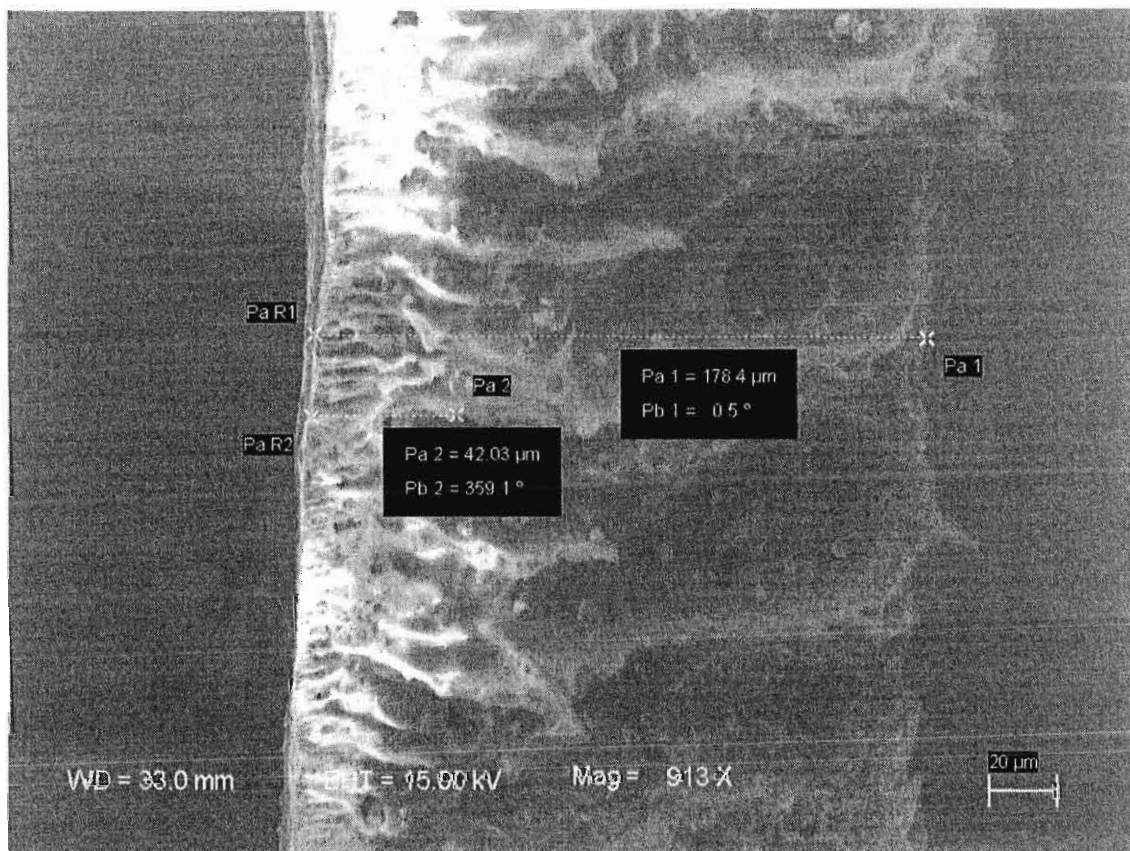


Figura 2

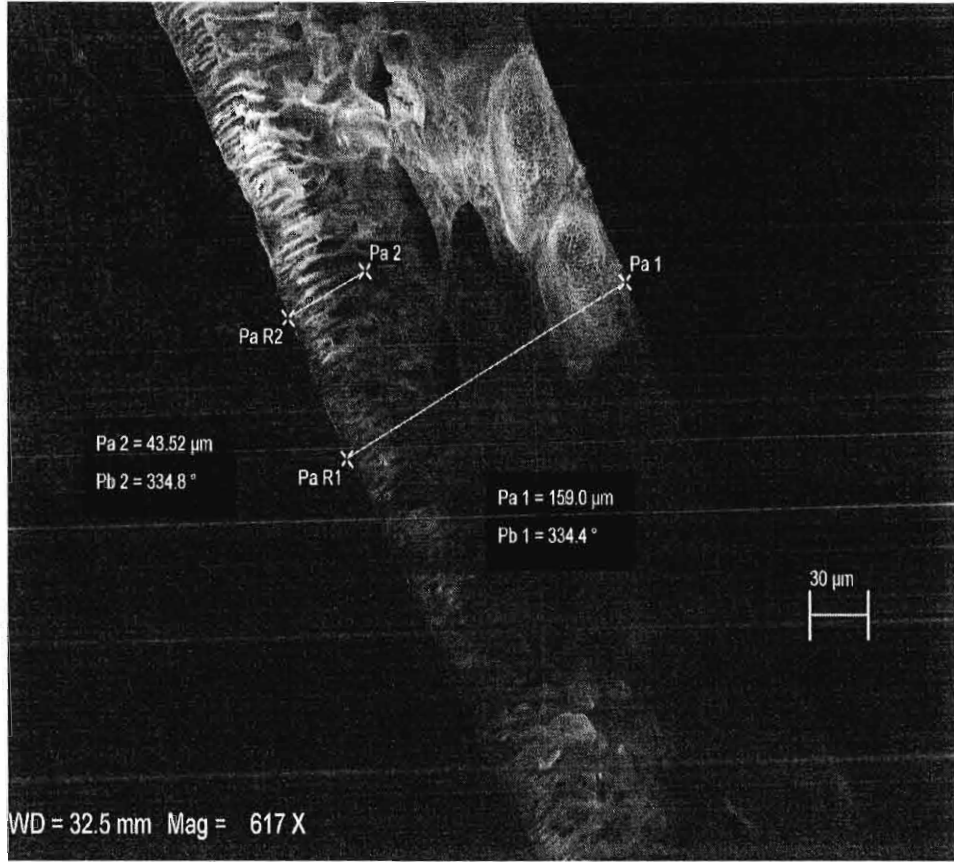


Figura 3

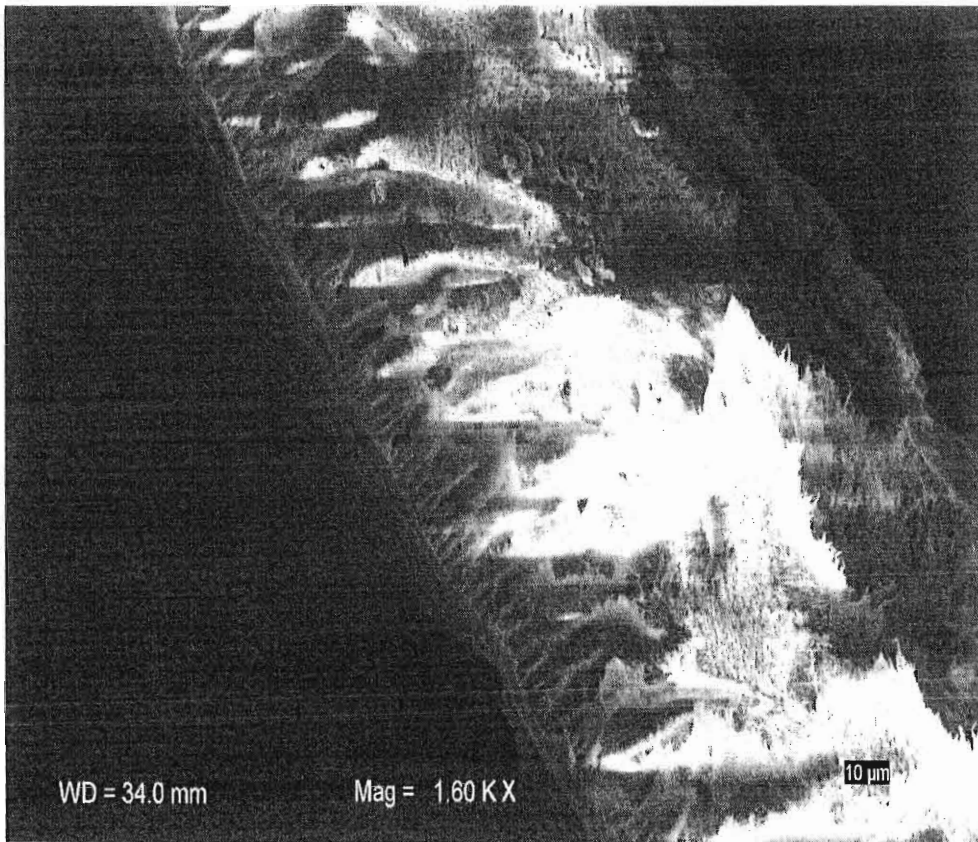


Figura 4