

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00466

(22) Data de depozit: 01.08.2022

(41) Data publicării cererii:
28.02.2024 BOPI nr. 2/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• FILIMON ANCA,
STR.AL.O.TEODOREANU, NR.16, BL.B4-2,
SC.B, AP.3, IAȘI, B, RO;
• DOBOS ADINA MARIA, STR.OLARI, NR.4,
BL.623, SC.B, ET.2, AP.10, IAȘI, IS, RO;
• BARGAN ALEXANDRA, STR.EGALITĂȚII
NR.6, BL.839, SC.A, ET.1, AP.5, IAȘI, IS,
RO;
• LUPA LAVINIA, STR.SORIN TITEL, NR.19,
ET.3, AP.12, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR MEMBRANE
POLISULFONICE FUNCȚIONALIZATE CU LICHIDE IONICE
APLICABILE ÎN PROCESE TEHNOLOGICE DE TRATARE
A APELOR PRIN MICROFILTRARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor membrane polisulfonice funcționalizate cu lichide ionice aplicabile în procesele tehnologice de tratare a apelor prin microfiltrare. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) obținerea unor soluții omogene de polisulfonă modificată chimic cu N,N - dimetilbutilamină PSFQ, pentru formarea membranei, de diferite concentrații cuprinse între 10...25 g/dL prin dizolvare în N,N - dimetilformamidă și menținute timp de 24 ore la temperatura camerei pentru dizolvarea completă, urmată de degazare,

b) amestecarea soluțiilor de PSFQ cu lichidele ionice pe bază de amoniu sau fosfoniu în diferite rapoarte cuprinse între 3...15% procente de masă raportate la masa PSFQ,

c) turnarea acestora cu diferite grosimi controlabile cuprinse între 30...60 μm pe un substrat de teflon, urmată de uscarea treptată la temperaturi cuprinse între 50...80°C și uscarea sub vid timp de 48 ore la 50°C,

d) și prin imersia membranelor, obținute prin turnarea soluțiilor PSFQ, în lichide ionice pe bază de amoniu sau fosfoniu, cantitatea de LI fiind cuprinsă între 3...15% procente masice raportate la masa PSFQ,

dizolvate în prealabil în acetonă într-un raport LI: acetonă = 1g: 25 mL, și ultrasonate timp de 10 min. la o amplitudine de 100%, urmate de uscarea timp de 24 ore la 50°C pentru evaporarea acetonei.

Revendicări: 2
Figuri: 3

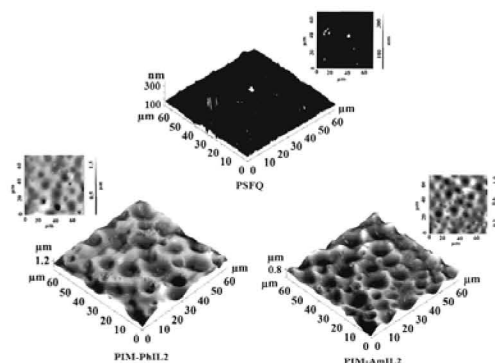


Fig. 1

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).



Procedeu de obținere a unor membrane polisulfonice funcționalizate cu lichide ionice aplicabile în procese tehnologice de tratare a apelor prin microfiltrare

14

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere de noi membrane înalt performante cu dublă funcționalizare realizate din polisulfone modificate chimic cu N,N-dimetilbutilamină și funcționalizate cu lichide ionice, adecvate pentru procese tehnologice de microfiltrare, aplicabile în tratarea apei.

Ca urmare a evoluțiilor aduse de revoluția industrială, echilibrul natural al planetei (starea aerului, a apei și a climei) a fost compromis, determinând contaminarea mediului înconjurător cu substanțe toxice. Ecosistemele au suferit grave transformări, iar omul, autorul acestui dezechilibru, prin activitățile întreprinse, se simte amenințat de efectele negative ale propriei creații. Sustenabilitatea mediului impune ca societatea să proiecteze activități care să răspundă nevoilor umane, păstrând în același timp sistemele de susținere a vieții de pe planetă într-un ritm care menține biomasa și biodiversitatea [1,2].

În timp, ca efect al creșterii populației și industrializării, cererea pentru noi resurse de apă a crescut, iar deficitul este acum un rezultat incontestabil - o situație nesustenabilă când totalul resurselor naturii este epuizat mai repede decât poate fi completat. Ca urmare, mai puțin de 1 % din totalul apei globale este direct accesibilă pentru utilizare, dar din păcate, o parte din aceasta este poluată de instalații industriale, minerit, explorarea petrolului sau gazelor, îngrășăminte și reziduuri de pesticide folosite în agricultură sau farmaceutice. Durabilitatea impune ca activitatea umană să folosească resursele naturii doar într-un ritm în care acestea pot fi reînnoite în mod natural.

Conceptul de dezvoltare durabilă este corelat cu conceptul capacității de transport. Elementele integrante pentru o dezvoltare durabilă sunt activitățile de cercetare și inovare [3-5]. Teoretic, rezultatul pe termen lung al degradării mediului este incapacitatea de a susține viața și în acest context, soluțiile privind remedierea/combateră poluării mediului constau în aplicarea de măsuri privind depoluarea mediilor contaminate. În acest sens, reutilizarea apelor uzate a devenit o realitate și a atras atenția ca o potențială contramăsură pentru atenuarea problemelor deficitului de apă. Îmbunătățirea tehnologiilor de tratare a apei este un scop la nivel mondial [6,7], contribuind la stoparea și prevenirea poluării apei și a solurilor și, în consecință, la protejarea biodiversității.

În conformitate cu acordul european "verde" (*European Green Deal's: "Clean environment and zero pollution"*) se caută soluții de succes pentru a proteja ecosistemele acvatice și a îmbunătăți în continuare calitatea apei și gestionarea acesteia pentru o utilizare

Handwritten signatures: Lupa, Solu H, Baigam A. and a circular official stamp.

sigură și ecologică pentru societate. În plus, tendințele globale de protejare a mediului impun reconsiderarea posibilității de a utiliza materiale polimerice, pentru a le folosi ca suporturi/membrane care ar putea juca un rol important în soluționarea cerințelor de mediu, decontaminarea sistemelor apoase și recuperarea metalelor.

13

Membranele acționează ca bariere selective, permițând trecerea preferențială a anumitor componente și împiedicând trecerea altor componente prin diferite mecanisme. Formarea structurii membranei este controlată atât de termodinamica turnării soluției, cât și de cinetica procesului de transport. Utilitatea unei membrane poate fi caracterizată prin următoarele proprietăți principale: grad de selectivitate și permeabilitate, stabilitate mecanică (fluaj și compactare), stabilitate chimică (stabilitate hidrolitică, interval admisibil de pH, rezistență microbiană, rezistență la oxidare, etc.), rezistență la murdărire/colmatare și stabilitatea temperaturii. Operativitatea membranelor în diferitele varietăți de procese membranare (osmoză inversă, nanofiltrare, ultrafiltrare și microfiltrare) se realizează pe baza dimensiunii și geometriei particulelor care trebuie reținute.

În Brevetul US 2008/024.1503 A1 se descrie o metodă de obținere a membranelor microporoase formate din foi de dopaj ce conțin un material polimeric și un solvent și o formulare coagulantă ce cuprinde un coagulant și un adjuvant. Performanța acestor membrane în procesele de filtrare depinde de grosimea straturilor formate și de interacțiunea dintre foaia de dopaj, coagulant și adjuvant. Prin urmare, este necesară dezvoltarea de noi proceduri de obținere a unor membrane mai bune pentru a crește fluxul de tratare, cu stabilitate chimică și mecanică ridicată care poate preveni murdărirea/colmatarea acestora și care să prezinte o durată de viață mai lungă.

De mulți ani, de la dezvoltarea lor în 1960, polisulfonele (PSF) au fost materialele polimerice tradiționale utilizate pentru prepararea membranelor aplicabile în diverse domenii ale vieții cotidiene [8,9], făcând obiectul multor cercetări ca urmare a proprietăților lor (de exemplu, stabilitate oxidativă, termică și hidrolitică excelentă, proprietăți optice, mecanice și chimice bune, precum și proprietăți peliculogene și rezistență la valori extreme de pH, oxidare și hidroliză catalizată de acid, permeabilități și selectivități satisfăcătoare pentru diferite gaze [10]). Aceste proprietăți combinate cu costul relativ scăzut (aproximativ 15 USD/kg PSF Udel P-1700) au stabilit polisulfonele ca unul dintre cele mai utilizate materiale pentru prepararea membranelor polimerice. Însă, în ciuda acestor beneficii, există totuși unele dezavantaje care limitează aplicabilitatea lor ca membrane. Natura lor destul de hidrofobă, generează o limitare considerabilă în unele aplicații membranare care cer caracter hidrofil. Acest neajuns determină o creștere a probabilității de murdărire/colmatare a membranei, generând creșterea rezistenței

Handwritten signatures and a circular stamp. The signatures include "Slyna" and "Baegan A. Haraboy". The stamp is partially legible and appears to be an official seal.

hidraulice la curgerea apei și astfel, scăderea permeabilității și o eficiență economică redusă, restrângându-i aplicarea practică în tratarea apei și în consecință, reducerea duratei de viață a membranei. În plus, datorită solubilității reduse în solvenți organici și rigidității moleculare avansate, prelucrabilitatea materialelor de tipul polisulfonelor a avut de suferit, determinând un alt neajuns major în extinderea aplicațiilor acestei clase de polimeri.

Brevetul EP 3 578 249 A1 prezintă o metodă de obținere a membranelor semipermeabile formate dintr-o peliculă suport și un strat cu rol de separare. Membrana de susținere include o țesătură care conține, ca și componentă principală, poliesteri sau poliamide aromatice. Polimerul celulozic care poate fi utilizat include acetat de celuloză, nitrat de celuloză, etc., iar polimerul vinilic care poate fi utilizat include polietilenă, polipropilenă, policlorură de vinil, poliacrilonitril, etc. Însă, se preferă utilizarea de polisulfonă, acetat de celuloză, clorură de polivinil și un amestec al acestora. Este preferabil să se utilizeze o polisulfonă care este stabilă din punct de vedere chimic, mecanic și termic. S-a constatat că performanța de permeabilitate a apei, performanța de eliminare a sării și durabilitatea membranei semipermeabile compozite sunt afectate de starea în care se află apa conținută în membrana semipermeabilă compozită. Aceasta este clasificată în apă liberă care interacționează slab cu un polimer și apă legată care interacționează puternic cu polimerul și are o permeabilitate scăzută. Starea în care se află apa liberă și apa legată afectează permeabilitatea membranei semipermeabile compozite și starea de umflare a polimerului. În cazul Brevetului EP 0 778 077 A2 s-a propus prepararea de membrane polimerice obținute din amestecuri de polisulfonă Udel P-1700 și poliimidă Matrimid 5218 aplicabile în tehnologii de separare, în particular de gaze (cum ar fi, dioxidul și monoxidul de carbon, hidrogenul, oxigenul, azotul, etc.). Avantajul acestei invenții constă în îmbunătățirea permeabilității membranei formată din polisulfonă-poliimidă, comparativ cu membranele de poliimidă pură, dar cu o modificare minoră a selectivității lor. Brevetul 110408 B1 prezintă obținerea de membrane realizate din amestecuri de polimeri (polisulfonă sau polietersulfonă și N-vinil-2-pirolidonă și acid acrilic sau metacrilic) dizolvați în solvenți aprotici dipolari, folosite în procesele de separare prin micro- și ultrafiltrare. Brevetul European EP 0 165 077 B2 prezintă procedeul de obținere a unei membrane compozite compusă dintr-un copolimer de polisulfonă sulfonată realizată pe o membrană de ultrafiltrare utilizată ca suport. La fel ca și în cazurile anterioare, dacă în privința stabilității și proprietăților mecanice și termice polisulfonele depășesc exigențele existente în tehnică, în privința proprietăților de permeabilitate, selectivitate prezintă totuși unele neajunsuri. Pentru a rezolva o parte a acestor probleme/pentru a obține polisulfone cu o solubilitate îmbunătățită și grad ridicat de funcționalitate s-a recurs la

12

AB Lupa
Solu H

Bogdan A.
M. Kerebey

derivatizarea structurală prin încorporarea de grupe reactive, de exemplu grupe clorometilenice pendants așa cum s-a descris în Brevetul 116091 B1.

Combinarea inteligentă cu structuri performante în catena polisulfonei aromatice poate conduce la obținerea de polisufone care să însumeze performanțe notabile, ghidând într-o manieră direcționată proiectarea unui nou material polisulfonic membranar aplicabil în depoluarea mediului. În acest sens, există foarte puține date în literatura de specialitate referitoare la materialele membranare de tipul polisulfonelor cuaternizate. Din acest motiv, nevoia de preparare a diferitelor tipuri de polisulfone funcționalizate care să rezolve aceste neajunsuri, justifică utilizarea polisulfonelor cuaternizate în realizarea de membrane care să prezinte proprietăți îmbunătățite de permeabilitate și permselectivitate, flexibilitate, proprietăți mecanice excelente și rezistență semnificativă la temperatură ridicată și atac chimic. În același timp, utilizarea membranelor de polisulfone cuaternizate în diferite sisteme de filtrare ajută la reducerea costurilor, fiind materiale fiabile și accesibile pentru decontaminarea apei, cunoscându-se că majoritatea societăților care suferă de surse de apă inadecvate nu își pot permite utilizarea acestora în tehnologiile membranare.

Pe lângă eforturile continue de identificare de noi materiale polimerice mai eficiente care să permită îmbunătățirea membranele, cheia principală pentru reducerea costurilor în procesele tehnologice de membrană o reprezintă realizarea “tranzicție albastru-verde”, constituind utilizarea responsabilă a substanțelor chimice pentru a capta și a accepta mai bine inovațiile verzi-albastre și durabile. În orice caz, utilizarea de solvent organic într-o cantitate mare nu numai că risipește energie și contaminează mediu, dar crește și costurile industriale. De exemplu, Brevetul US 2016/0038887 A1 prezintă un dispozitiv de filare utilizat la fabricarea unei membrane din fibre polimerice pentru separarea gazelor necriogenice. Compoziția cuprinde polisulfonă, ca și componentă polimerică, doi solvenți în care polimerul este solubil și un nesolvent. Solvenții preferați sunt N-metilpirolidona (NMP) și N,N-dimetilacetamida (DMAC), iar nesolventul este trietilenglicolul (TEG). Un prim dezavantaj constă în dificultatea obținerii unor soluții omogene de preparare a membranelor, în momentul introducerii nesolventului, ceea ce induce o slabă reproductibilitate a caracteristicilor membranelor. Astfel că, se caută soluții la rezolvarea problemelor pe care le au membranele obținute în solvenți organici prin realizarea de noi materiale pentru a înlătura dezavantajele de mai sus și în plus, de a evita toxicitatea și procesele de transport ale ionilor și/sau moleculelor prin membrană.

Pentru a înlocui parțial sau total solvenții organici tradiționali, lichidele ionice (LI) numite solvenți „verzi” au multe proprietăți atractive, cum ar fi: presiune scăzută a vaporilor,

stabilitate chimică și termică, neinflamabilitate, conductivitate ionică ridicată și o fereastră largă de potențial electrochimic și ușor de reciclat; în plus, influențează proprietățile operaționale ale unei membrane [11,12]. Lichidele ionice au fost folosite ca purtători pentru a obține membrane eficiente și selective pentru procesele de tratare a apei fiind utilizate intensiv în procesele de extracție lichid-lichid pentru tratarea apei. Cu toate acestea, în extracția lichid-lichid se utilizează o cantitate mare de lichide ionice, iar eventuala pierdere de LI în faza apoasă prezintă un dezavantaj al acestei metode.

Nevoia de o mai bună performanță în procesele de filtrare/separare și rezistență la colmatare a condus la pregătirea unor membrane eficiente pe bază de polisulfone funcționalizate cu lichide ionice prin diferite tehnici de obținere; membrane de separare cu proprietăți fizico-chimice îmbunătățite și costuri de producție reduse semnificativ. Membranele obținute combină proprietățile polisulfonelor funcționalizate cu cele ale lichidelor ionice conducând la membrane cu dublă funcționalizare care vor acționa ca bariere selective/medii de separare în procese tehnologice de filtrare.

Problema tehnica pe care o rezolvă invenția de față constă pe de o parte, în mărirea stabilității soluției de preparare a membranei și a ușurintei de prelucrabilitate a acestora, ca urmare a îmbunătățirii flexibilității, datorită funcționalizării cu grupe reactive și utilizării lichidelor ionice. Pe de altă parte, mărirea reproductibilității caracteristicilor membranei prin modificarea procesului de fabricație, combinând proprietățile polisulfonelor funcționalizate cu cele ale lichidelor ionice pentru a produce membrane cu o gamă largă de structuri și caracteristici de performanță pentru procesul de microfiltrare. Procedul este sigur în exploatare și se poate aplica pe instalații existente, așa cum a fost descris în Cererea de brevet A_00742_2021.

Avantajele membranelor poroase obținute sunt reprezentate de faptul că se combină adsorbția, extracția și striparea într-o singură etapă și se folosesc cantități foarte mici de LI care duc la scăderea costurilor de exploatare și facilitează extinderea aplicațiilor. Utilizarea LI permite proiectarea de proprietăți peliculogene și de suprafață specifice, iar utilizarea ca extractant în această tehnică crește eficiența și selectivitatea membranelor obținute. În plus, presiunea de vapori foarte scăzută și vâscozitatea foarte mare a lichidelor ionice conferă cea mai bună stabilitate a membranei, care afectează în mod absolut fluxul și selectivitatea și este mai prietenoasă cu mediul.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției, cu referire la obținerea de membrane pe bază de polisulfone cuaternizate funcționalizate cu lichide ionice, în legătură și cu figurile care reprezintă:

Alif, Lupa, Barganet.
 Adus la
 N. Kautsky

Figura 1 - Imaginea topografică bi- și tridimensională înregistrată pentru membrana obținută din polisulfonă modificată chimic cu N,N-dimetilbutilamină (PSFQ) și membranele polisulfonice funcționalizate cu lichide ionice.

Figura 2 – Coeficientul aparent de respingere dezvoltat de membranele PIM, respectiv SLM, în procesul de microfiltrare a apelor cu conținut de 60 mg NO₃⁻ /L și 100 mg NO₃⁻ /L.

Figura 3 – Influența naturii membranelor obținute asupra cantității de NO₃⁻ acumulată de acestea în procesul de tratare a apelor cu conținut de 60 mg/L, respectiv 100 mg/L.

Exemplul 1 se referă la obținerea membranelor dublu funcționalizate pe bază de polisulfone modificate chimic cu N,N-dimetilbutilamină (PSFQ) și lichide ionice pe bază de amoniu, respectiv fosfoniu (ca de exemplu - clorura de trihexil tetradecil fosfoniu (Chyphos 101 IL) și clorura de metil trialchil amoniu (Aliquat 336)), prin încorporarea/amestecarea soluțiilor, obținându-se membrane polimerice de incluzine (PIM-PhIL și PIM-AmIL), când lichidele ionice acționează nu numai ca purtători, ci și ca plastifianți. Polisulfona modificată chimic cu N,N-dimetilbutilamină (PSFQ) se utilizează în obținerea unor soluții omogene de formare a membranei de diferite concentrații (10-25 g/dL) prin dizolvare în N,N-dimetilformamidă (DMF) și menținute timp de 24 ore la temperatura camerei pentru dizolvarea completă. Ulterior, se recurge la degazarea tuturor soluțiilor obținute. În etapa următoare, soluțiile de PSFQ anterior preparate au fost amestecate cu lichidele ionice selectate - (Cyphos 101 IL și Aliquat 336) în diferite rapoarte (între 3-15 % procente de masă din masa PSFQ), având în vedere modelarea și controlul morfologiei membranelor ce vor fi obținute, pentru a induce un model de suprafață cu caracteristici îmbunătățite în funcție de proprietățile lichidelor ionice, de exemplu hidrofobicitate, polaritate, lungimea lanțului alchilic, etc., pentru aplicare în procesul tehnologic de microfiltrare. Amestecurile obținute au fost turnate pe un substrat neted de teflon (metoda turnării soluției) folosind un echipament de obținere a filmelor/membranelor (Automatic Film Applicator Standard, Perforated Heated Vacuum Bed – 230VAC) prevăzut cu micrometru digital care permite reglarea/controlul grosimii membranei, parametru important în eficiența acesteia pentru aplicare practică. Membranele cu grosimea controlată (între 30-60 μm) au fost uscate treptat la diferite temperaturi (50-80 °C) pentru a controla viteza de evaporare a solventului. În cele din urmă, membranele au fost plasate într-o etuvă de vid, timp de 48 ore la 50 °C. Obținerea membranei poroase a fost considerată definitivă atunci când s-au desprind de pe suport.

Exemplul 2 se referă la depunerea/imersia membranelor obținute din soluții de polisulfonă cuaternizată în lichide ionice pe bază de amoniu sau fosfoniu. În acest fel se obțin membrane cu lichide imobilizate (susținute) (SLM-PhIL și SLM-AmIL), unde lichidele ionice

Handwritten signature and stamp. The signature appears to be "Lupa" and "Balgamit". Below it, there is a circular stamp with text around the perimeter, including "ROMANIA" and "INSTITUTUL NAȚIONAL DE RECHIZIȚII ȘI ÎNCHETĂRI ȘTIINȚIFICE".

sunt prinse în structura membranei. Membranele obținute prin turnarea soluțiilor de polisulfonă cuaternizată (cu gosime controlată între 60-40 μm) au fost tratate cu lichidele ionice (Cyphos IL 101 și Aliquat 336). În prima etapă, lichidele ionice au fost dizolvate în acetonă (raport LI:acetonă = 1 g:25 mL). Membranele de polisulfone cuaternizate (PSFQ) au fost tratate cu soluțiile obținute prin ultrasonare (timpul de ultrasonare a fost de 10 minute, amplitudine de 100%, cantitatea de LI cuprinsă între 3-15% procente de masă din masa PSFQ). După ultrasonare membranele au fost uscate timp de 24 ore la 50 °C pentru evaporarea acetonei.

Membranele obținute sunt omogene, flexibile la îndoiri repetate, păstrându-și integritatea după flexionări repetate. Efectul lichidelor ionice și în special posibilitatea plasticizării polimerului este de mare importanță pentru evitarea deteriorării structurii membranei. Următoarele exemple sunt destinate să illustreze/să indice performanța prezentei invenții (Figura 1 – Figura 3).

Proprietățile de suprafață ale membranelor obținute au fost analizate cu ajutorul metodei de determinare a unghiului de contact folosind un instrument CAM 101 Optical Contact Angle Instruments (KSV Instruments Ltd., Helsinki, Finland). În acest caz, pentru măsurarea unghiului de contact au fost utilizate trei lichide test, și anume apă distilată (W), etilenglicol (EG) și diiodmetanul (CH_2I_2). În funcție de tensiunile superficiale ale fiecărui lichid test, precum și de energiile dezvoltate prin forțe specifice, forma picăturilor de lichid se modifică. Datele listate în Tabelul 1 prezintă valorile obținute pentru unghiul de contact în funcție de modul în care variază forma lichidelor test când intră în contact cu suprafața membranei.

Tabel 1. Unghiul de contact ($^\circ$) măsurat la interfața lichide test -suprafața membranelor

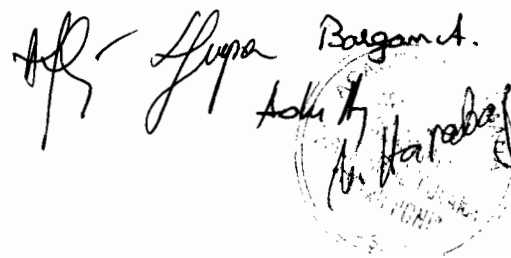
| Membrana | Cantitatea de LI (wt. %) | Lichid test | | |
|---------------------|--------------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| | | W | EG | CH_2I_2 |
| PSFQ | - | 94,84 \pm 0,02 | 56,29 \pm 0,17 | 34,15 \pm 0,09 |
| Membrane PIM | | | | |
| PIM-PhIL1 | 3 | 40,34 \pm 0,14 | 33,12 \pm 0,34 | 27,63 \pm 0,26 |
| PIM-PhIL2 | 15 | 37,73 \pm 0,11 | 29,22 \pm 0,19 | 24,07 \pm 0,19 |
| PIM-AmIL1 | 3 | 27,99 \pm 0,30 | 29,02 \pm 0,33 | 19,04 \pm 0,25 |
| PIM-AmIL2 | 15 | 27,61 \pm 0,33 | 28,73 \pm 0,30 | 18,52 \pm 0,12 |
| Membrane SLM | | | | |
| SLM-PhIL1 | 3 | 42,72 \pm 0,18 | 35,49 \pm 0,12 | 28,18 \pm 0,20 |
| SLM-PhIL2 | 15 | 38,26 \pm 0,11 | 30,45 \pm 0,07 | 25,26 \pm 0,10 |
| SLM-AmIL1 | 3 | 29,52 \pm 0,55 | 30,00 \pm 0,25 | 21,38 \pm 0,14 |
| SLM-AmIL2 | 15 | 25,98 \pm 0,11 | 29,83 \pm 0,07 | 20,12 \pm 0,06 |

The image shows a handwritten signature in black ink, which appears to be 'Alexandra Bărgan'. Below the signature is a circular official stamp of the Romanian Patent Office (Oficiul Național de Brevete). The stamp contains the text 'ROMANIA' at the top, 'OFICIUL NAȚIONAL DE BREVETE' around the perimeter, and 'ACTE DE BREVET' in the center. There is also a date '15.08.2018' visible within the stamp.

Se poate observa că valorile unghiurilor de contact sunt influențate de particularitățile structurale ale polisulfonei cuaternizate și natura grupelor de amoniu sau fosfoniu aparținând lichidelor ionice utilizate. Aceste grupări, prin interacțiunile pe care le generează între polimer și LI din sistem influențează orientarea catenelor macromoleculare în soluția de turnare/realizare a membranelor, modificând structura chimică la suprafața acestora.

Adăugarea lichidelor ionice la sistemul polisulfonic îmbunătățește proprietățile materialului pentru a corespunde scopului propus, prin consolidarea interacțiunilor intermoleculare și în consecință, modifică structura sistemului atât la nivel molecular, cât și morfologic. Astfel, morfologia dictată de rugozitatea, proprietățile locale de suprafață și existența formațiunilor poroase (investigată prin tehnica microscopiei de forță atomică, utilizând Scanning Probe Microscope Solver PRO-M (NTMDT, Zelenograd, Russia), cu referire la Figura 1) indică efectele cumulative ale proprietăților structurale ale PSFQ și ale lichidelor ionice utilizate (hidrofobicitate, polaritate, lungimea lanțului alchilic, etc.). Rugozitatea medie pătratică, S_q , care măsoară rădăcina medie pătrată a ridicăturilor și adânciturilor sau depărtarea de la linia de centru de-a lungul probei a fost cuprinsă în intervalul 25,9 – 227,6 nm și este mai mare pentru membranele PIM-PhIL comparativ cu PIM-AmIL, datorită apariției porilor de dimensiuni mai mari. Volumul de aer din regiunile centrale ale reliefului (V_{vc} , nm^3/nm^2), precum și volumul de aer din regiunile joase ale reliefului (V_{vv} , nm^3/nm^2) respectă aceeași variație tot datorită dimensiunilor mari ale porilor. Indicele de retenție a fluidului în regiunea joasă a reliefului (S_{vi}) este foarte mic în cazul membranei PSFQ ($S_{vi} = 0,0765$) și crește pe măsură ce este adăugat lichid ionic (0,129 pentru membranele cu clorură de metiltrialchilamoniu și 0,159 pentru membranele cu clorură de trihexil tetradecil fosfoniu). Funcție de compoziția lichidului ionic, cu cât cantitatea acestuia crește cu atât valorile parametrilor ce caracterizează textura de suprafață cresc semnificativ. Se constată apariția a două categorii de pori. Pori de dimensiuni mai mici cu diametru de $2,39 \pm 0,53$ nm și adâncimea de 684 ± 70 nm pentru membranele polisulfonice cu clorură de metiltrialchilamoniu (PIM-AmIL) și $4,46 \pm 0,18$ nm în diametru și adâncimea 619 ± 19 nm pentru membranele cu clorură de trihexil tetradecil fosfoniu (PIM-PhIL). Pori de dimensiuni mai mari având diametru de $5,77 \pm 1,29$ nm și adâncimea de 670 ± 117 nm pentru membranele PIM-AmIL, iar pentru membranele PIM-PhIL diametru fiind de $6,88 \pm 2,18$ nm și adâncimea de 602 ± 85 nm (Figura 1).

Membranele dublu funcționalizate pe bază de polisulfone modificate chimic cu N,N-dimetilbutilamină (PSFQ) și lichidele ionice - clorura de trihexil tetradecil fosfoniu (Cyphos 101 IL) și clorura de metiltrialchilamoniu (Aliquat 336) prezintă o suprafață cu o morfologie


 The page concludes with a handwritten signature in black ink, which appears to be 'Lupă Bogdan'. Below the signature is a circular official stamp, partially obscured, containing some illegible text and a central emblem.

compactă fără crăpături, cu hidrofilicitate și porozitate îmbunătățită prin controlul compoziție lichidelor ionice și prin urmare, pot fi utilizate ca membrane flexibile de înaltă performanță aplicabile în tratarea apelor.

Eficiența membranelor selectate a fost evidențiată în procesul de tratare prin microfiltrarea apelor cu conținut de nitrați de până la 100 mg/L (Figura 2). Volume bine determinate de ape ($V=100$ mL) cu conținut de NO_3^- ($C_i \leq 100$ mg/L) au fost trecute peste membranele selectate. Permeatul a fost recirculat de 7 ori. S-a constatat că coeficientul aparent de respingere crește cu creșterea ciclului de tratare și cu creșterea conținutului de lichid ionic din structura membranei. Cantitatea de NO_3^- acumulată în timpul procesului de microfiltrare pe membranele studiate la sfârșitul ciclurilor de tratare atât a apelor cu conținut de 60 mg/L, cât și în cazul apelor cu conținut de 100 mg/L este cu atât mai mare cu cât cantitatea de lichid ionic din structura membranei crește (Figura 3). Membranele obținute prin incluziunea lichidului ionic prezintă o eficiență mai ridicată decât membranele obținute prin imersie/ultrasonare. De asemenea, putem observa că lichidul ionic pe bază de amoniu este mai eficient decât cel pe bază de fosfoniu. După un ciclu de tratare membranele au fost spălate în contracurent și reutilizate în noi cicluri de tratare. Eficiența acestora se păstrează pentru 4 cicluri de tratare.

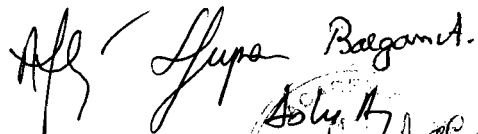
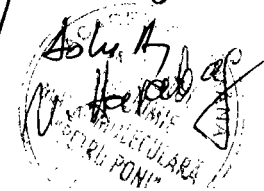
Procedeele conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- PSFQ s-a sintetizat ca alternativă la polisulfona Udel P-1700 având ca strategie controlul flexibilității lanțului și mobilității segmentelor în vederea îmbunătățirii prelucrabilității, reactivității, stabilității, solubilității, funcționalității și selectivității membranei.
- Ca solvent organic pentru prepararea soluției de formare a membranei este preferat DMF, solvent polar aprotic. Acest lucru se datorează faptului că solventul prezintă volatilitate, solvabilitate excelentă pentru polisulfona cuaternizată și compatibilitate cu o gamă largă de lichide ionice care pot fi utilizate în obținerea de membrane.
- Natura lichidelor ionice, cantitatea acestora și modul de introducere (incluziune sau imersie) în structura membranei influențează formarea membranei, afectează dimensiunea porilor și de asemenea, modifică suprafața membranei pentru procesele de microfiltrare. Astfel, prin selectarea adecvată a tipului și cantității de LI, performanța membranei și în special, respingerea substanței dizolvate și a fluxului poate fi controlată în intervale largi în această invenție.

BIBLIOGRAFIE

5

1. A. Scerri, P. James, Accounting for sustainability: Combining qualitative and quantitative research in developing 'indicators' of sustainability. *International Journal of Social Research Methodology* 13(1):41-53 (2010).
2. W.C. Clark, A.G. Harley, Sustainability Science: Toward a Synthesis, *Annual Review of Environment and Resources*. 45(1):331–386 (2020).
3. Horizon 2020 – the EU's new research and innovation programme http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-13-1085_en.htm.
4. W. Fawcett, M. Hughes, H. Krieg, S. Albrecht, A. Vennström, Flexible strategies for long-term sustainability under uncertainty, *Building Research*. 40(5):545–557 (2012).
5. S.X. Zhang, V. Babovic, A real options approach to the design and architecture of water supply systems using innovative water technologies under uncertainty. *Journal of Hydroinformatics*. 14:13–29 (2012).
6. C. Santhosh, V. Velmurugan, G. Jacob, S.K. Jeong, A.N. Grace, A. Bhatnagar, Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306:1116-1137 (2016).
7. E.E. Obotey, S. Rathilal, Membrane technologies in wastewater treatment: A review. *Membranes* 10:89 (2020).
8. M. Zambianchi, M. Durso, A. Liscio, E. Treossi, C. Bettini, et.al., Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water. *Chemical Engineering Journal*, 326, 130–140 (2017).
9. M. Miculescu, V.K. Thakur, F. Miculescu, S.I. Voicu, Graphene-based polymer nanocomposite membranes: A review. *Polymers for Advanced Technologies* 27:844–859 (2016).
10. X.M. Tan, D. Rodrigue, A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride). *Polymers*, 11:1160 (2019).
11. M. Razali, J.F. Kim, Attfield, M.; Budd, P.M.; Drioli, E.; et al., Sustainable wastewater treatment and recycling in membrane manufacturing. *Green Chemistry*, 17:5196–5205. (2015).
12. X. Yan, S. Anguille, M. Bendahan, P. Moulin, Ionic liquids combined with membrane separation processes: A review. *Separation and Purification Technology*, 222, 230–253 (2019).





REVENDICĂRI

4

1. Procedeu de obținere a unor membrane polisulfonice modificate chimic cu N,N-dimetilbutilamină și lichide ionice pe bază de amoniu sau fosfoniu realizat prin:
 - obținerea unor soluții omogene de polisulfonă modificată chimic cu N,N-dimetilbutilamină (PSFQ) pentru formarea membranei de diferite concentrații (10-25 g/dL) prin dizolvare în N,N-dimetilformamidă și menținute timp de 24 ore la temperatura camerei pentru dizolvarea completă, urmate de degazare completă;
 - amestecarea soluțiilor de PSFQ anterior preparate cu lichidele ionice pe bază de amoniu sau fosfoniu în diferite rapoarte (3-15 % procente de masă din masa PSFQ);
 - turnarea acestora (cu diferite grosimi controlabile cuprinse între 30-60 μm) pe un substrat de teflon, urmată de uscarea treptată la diferite temperaturi (50-80 $^{\circ}\text{C}$) și uscare sub vid timp de 48 ore la 50 $^{\circ}\text{C}$;
 - sau prin imersia membranelor obținute prin turnarea soluțiilor PSFQ cu lichide ionice pe bază de amoniu sau fosfoniu (cantitatea de LI cuprinsă între 3-15 % procente de masă din masa PSFQ) dizolvate în prealabil în acetonă (raport LI:acetonă = 1g : 25 mL), ultrasonate timp de 10 minute, amplitudine de 100%, urmate de uscare timp de 24 ore la 50 $^{\circ}\text{C}$ pentru evaporarea acetonei.
2. Procedeu de obținere a unor membrane polisulfonice funcționalizate cu lichide ionice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prin utilizarea lichidelor ionice se obțin membrane omogene, flexibile cu proprietăți îmbunătățite, cu o morfologie compactă fără crăpături datorită interacțiunilor intermoleculare consolidate, cu hidrofilicitate și porozitate controlate și îmbunătățită ce pot fi utilizate ca membrane flexibile de înaltă performanță aplicabile în tratarea apelor prin microfiltrare.

Lupa Bergam A.
Asist. H.
V. Harebas



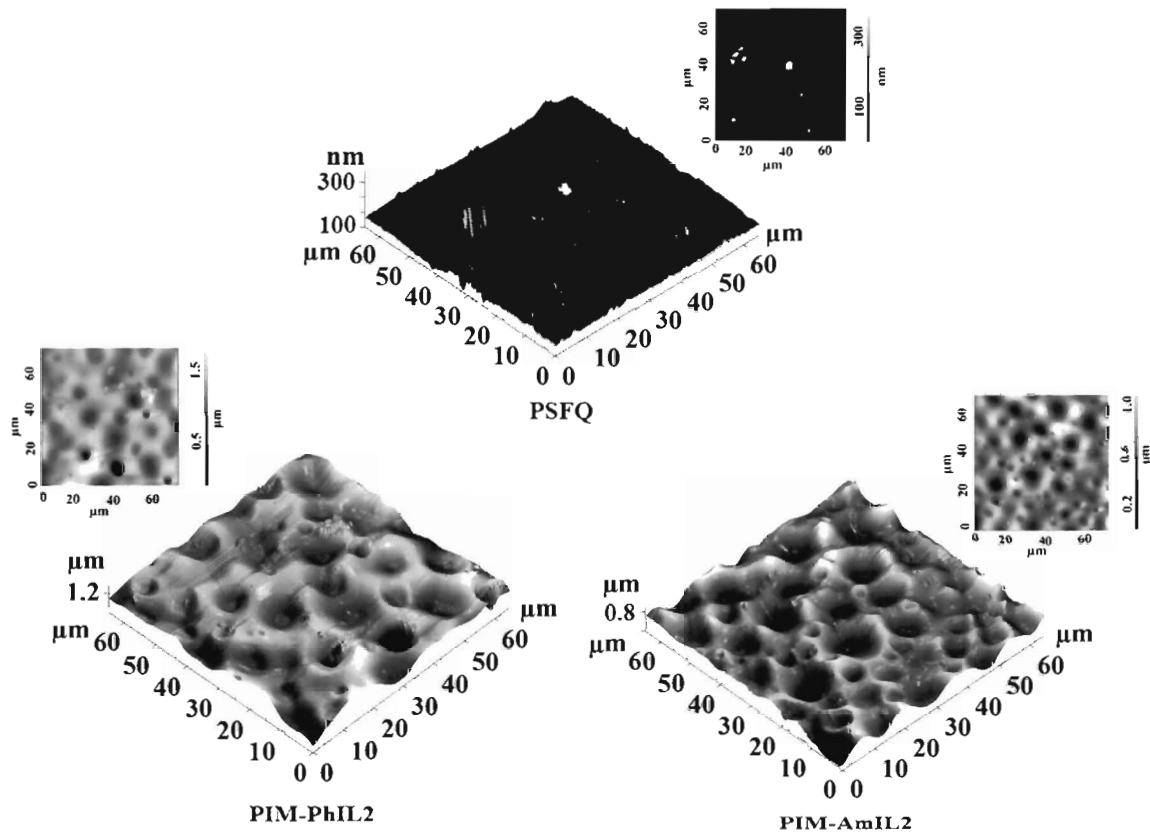


Figura 1 - Imaginea topografică bi- și tridimensională înregistrată pentru membrana obținută din polisulfonă modificată chimic cu N,N-dimetilbutilamină (PSFQ) și membranele polisulfonice funcționalizate cu lichide ionice (exemplificare PIM-PhIL2 și PIM-AmIL2).

2

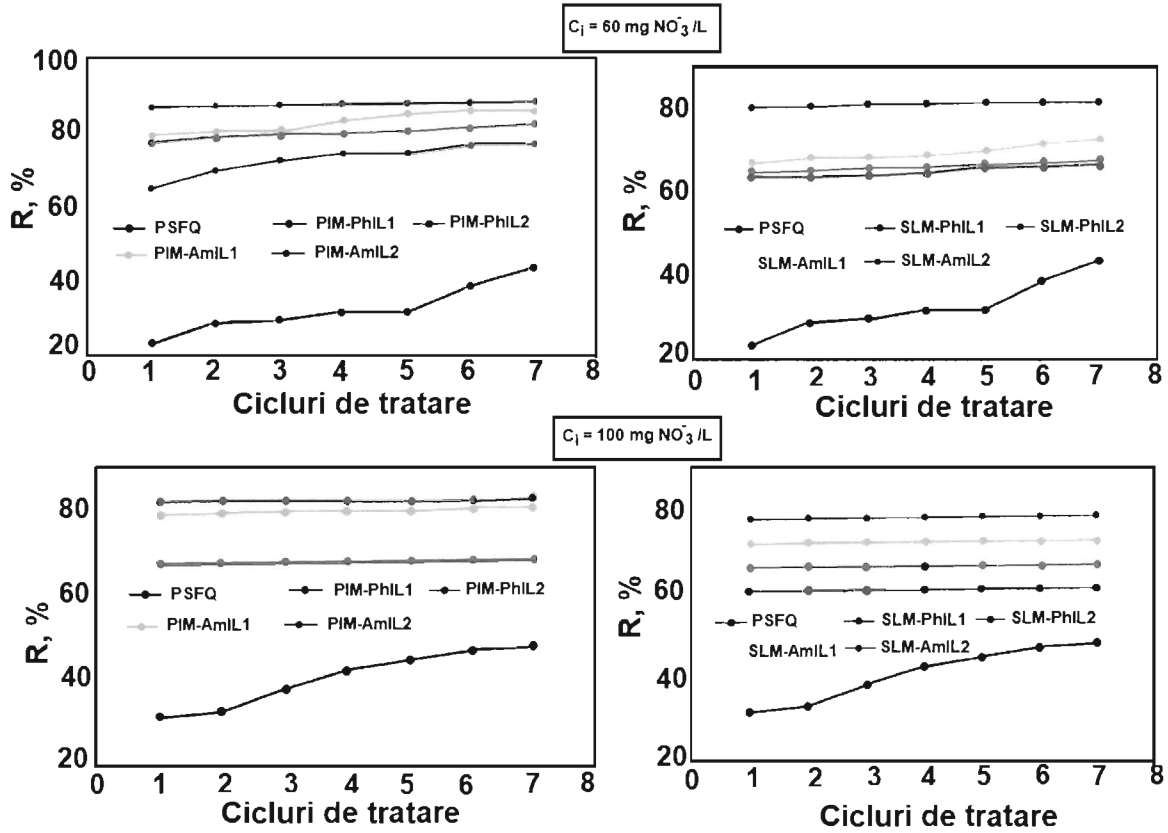


Figura 2 - Coeficientul aparent de respingere dezvoltat de membranele PIM, respectiv SLM, în procesul de microfiltrare a apelor cu conținut de 60 mg NO₃⁻/L (și 100 mg NO₃⁻/L).

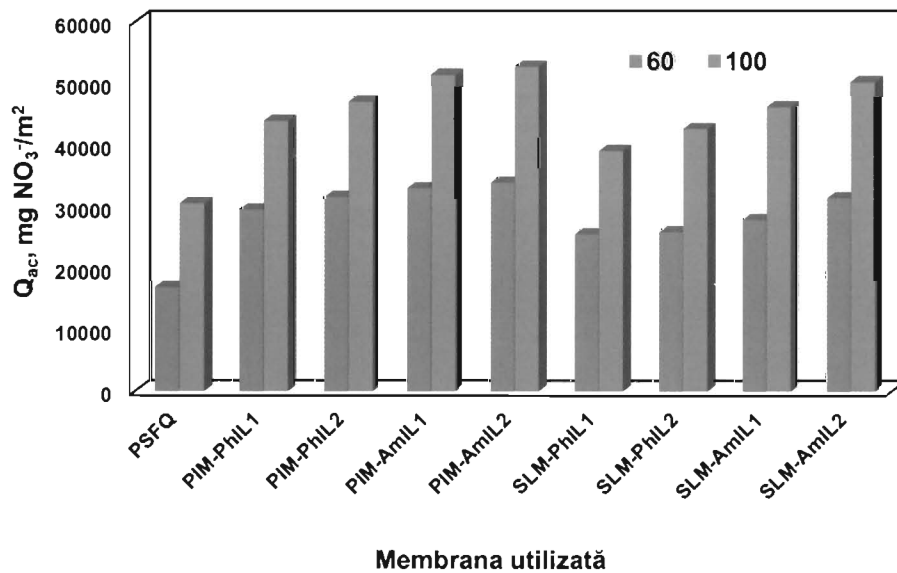


Figura 3 - Influența naturii membranelor asupra cantității de NO₃⁻ acumulată de acestea în procesul de tratare a apelor cu conținut de 60 mg/L, respectiv 100 mg/L.

Handwritten signatures and a circular official stamp of the Romanian Academy (Academia Română) are present in the bottom right corner of the page.