

RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC

Program 2: Cresterea competitivitatii economiei romanesti prin cercetare, dezvoltare si inovare

Subprogramul 2.1. Competitivitate prin cercetare, dezvoltare si inovare

Tip proiect: Proiect experimental – demonstrativ – PED

Denumirea proiectului: O noua tehnologie „verde” pentru tratarea avansata a apei bazata pe membrane de polisulfone functionalizate/lichide ionice

Contract nr: 310PED/2020

Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2019-3013

Acronim proiect: GreenTechMembr

Coordonator: Institutul de Chimie Macromoleculara „Petru Poni”, Iasi

Partener: Universitatea Politehnica Timisoara

Director de proiect: dr. Anca Filimon

Etapa 3 (2022) - Validarea si demonstrarea functionalitatii membranelor obtinute in unitatea de tratare prin proces tehnologic de microfiltrare

Perioada de raportare: ianuarie – iulie 2022

I. Rezumatul etapei

Obiectivul general al proiectului GreenTechMembr vizeaza dezvoltarea unei noi tehnologii pentru tratarea apei (TRL4), prin integrarea unui demonstrator experimental pentru utilizarea acestuia intr-un proces tehnologic de microfiltrare (TRL3), plecand de la un model conceptual de nivel TRL2. In acest sens, in conformitate cu planul de realizare stabilit, **in anul 2022** s-au continuat cercetarile privind evaluarea performantei membranelor obtinute integrate in instalatia tehnologica (MTU) propusa pentru tratarea apelor. Pentru realizarea acestui obiectiv, **Etapa 3** a avut la baza urmatoarele activitati:

Activitatea 3.1 - Demonstrarea functionalitatii membranelor in unitatea de tratare prin microfiltrare pentru tratarea apelor

Activitatea 3.2 - Caracterizarea morfologica si structurala a membranelor dupa utilizare in MTU

Activitatea 3.3 - Diseminarea rezultatelor

Activitatile 3.1 si 3.2 de tip dezvoltare experimentală (incepute in etapa precedenta (**Etapa 2/2021**, impreuna cu partenerul din consorțiu), prin studiile realizate au evidentiat impactul substantial pe care il au lichidele ionice asupra morfologiei suprafetei membranelor obtinute si au demonstrat functionalitatea si performanta acestora in unitatea de tratare a apelor prin microfiltrare.

Performanta membranelor in procesul de filtrare a fost evaluata prin stabilirea eficientei acestora in tratarea diverselor solutii apoase (ape de sinteza care contin poluanti anorganici - diversi ioni metalici: Cd^{2+} ; anioni: NO_3^- , etc. si poluanti organici sau produse farmaceutice (diclofenac) si/sau ape din diferite surse). De asemenea, s-a urmarit evaluarea probabilitatii de colmatare a membranei (depunere, adsorbție sau aderenta a diferitelor tipuri de molecule/microorganisme pe membrane si/sau captarea in porii acesteia) si implicit, durata de viata a membranei.

În acest scop, s-a evaluat eficiența membranelor polisulfonice cuaternizate (PSFQ) funcționalizate cu lichide ionice în procesul de tratare a apelor cu conținut de azotați prin procesul de microfiltrare. Astfel, membranele obținute (PIM - prin amestecarea soluțiilor polisulfonice (PSFQ) cu lichide ionice Cyphos IL-101 și Aliquat 336 în diferite rapoarte (3wt% și respectiv, 15wt%) și SLM - prin depunerea/imersia membranelor PSFQ deja obținute în lichidele ionice selectate - **Etapa 1/2020**) au fost utilizate în procesul de tratare a apelor cu conținut de 60 mg/L, respectiv 100 mg/L NO_3^- . Rezultatele obținute indică faptul că la îndepărtarea ionilor NO_3^- din ape contribuie atât gruparea funcțională a lichidelor ionice utilizate, cât și structura membranelor, prin porozitatea acestora. În plus, atât în cazul membranelor PIM cât și în cazul membranelor SLM lichidul ionic pe baza de amoniu (Aliquat 336) prezintă o influență mai mare asupra eficienței de microfiltrare dezvoltate de membrane decât lichidul ionic pe baza de fosfoniu (Cyphos IL-101). Din studiile realizate prin aceste activități s-a demonstrat că în cazul membranelor obținute prin incluziune (PIM) și utilizând ca lichid ionic clorura de metiltrialchilamoniu (Aliquat 336) este suficient un singur ciclu de tratare, nefiind necesară recircularea permeatului pentru a obține eficiența dorită. Din acest motiv, acest tip de membrană a fost utilizat cu succes în tratarea unor ape de adâncime. S-a constatat că ionii metalici prezenți în apa de adâncime nu influențează negativ procesul de microfiltrare, în plus, s-a observat o ușoară scădere și a concentrației acestora. Prin utilizarea unui modul de două membrane în procesul de microfiltrare, eficiența procesului a crescut cu aproximativ 20%. Prin cercetările realizate s-a evidențiat că membrana studiată prezintă afinitate pentru anioni.

Eficiența unei membrane este caracterizată de durata de viață a acesteia. Astfel, membranele obținute au fost de asemenea, utilizate în mai multe cicluri de tratare-spălare atât în cazul tratării apelor cu conținut de Cd^{2+} , cât și în cazul tratării apelor cu conținut de diclofenac (DCF). Eficiența și performanțele dezvoltate de membranele obținute integrate în unitatea de tratare MTU au fost urmarite (după adsorbția/extractia Cd^{2+} și/sau DCF din soluții apoase) prin metode de microscopie/spectroscopie (AFM, SEM, FTIR). După adsorbția/reținerea/impregnarea poluanților organici/anorganici morfologia suprafețelor membranelor nu este modificată, se observă din analizele de microscopie doar acumularea poluantului în porii membranei, iar prin analiza FTIR a fost evidențiată atât prezența lichidului ionic, cât și acumularea poluantului (**activitatea 3.2**). S-a evidențiat încă o dată impactul substanțial pe care îl au lichidele ionice asupra morfologiei suprafeței membranelor. Aceasta nu se modifică după utilizarea membranelor în procesele de tratare a apelor prin filtrare, iar eficiența lor se menține constantă chiar și după 4 cicluri de filtrare/spălare.

În consecință, în urma experimentelor realizate conform **activităților 3.1 și 3.2** s-a constatat că prezența lichidelor ionice îmbunătățește semnificativ eficiența membranelor studiate și crește cu creșterea conținutului de lichid ionic din structura membranei. Pe de altă parte, membranele PIM prezintă o eficiență mai mare comparativ cu membranele SLM. În plus, membranele polisulfonice funcționalizate cu lichide ionice pe baza de amoniu (PSFQ/Aliquat 336) au dezvoltat o performanță mai mare în filtrare decât membranele polisulfonice funcționalizate cu lichide ionice pe baza de fosfoniu (PSFQ/Cyphos IL-101), așa cum s-a demonstrat și din studiile realizate în **activitatea 3.1**.

Rezultatele obținute conform **activității 2.3 (Etapa 2/2021)**, privind potențialul materialelor dezvoltate de a acționa ca agenți antimicrobieni împotriva diferitelor tipuri de bacterii (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*) și fungi (*Candida albicans*), au permis, în **activitatea 3.2 de tip dezvoltare experimentală**, evaluarea eficienței membranelor utilizate pentru sterilizarea apei. Eficiența antibacteriană a membranelor polisulfonice funcționalizate cu lichide ionice (PIM-PSFQ/Aliquat 336) împotriva bacteriilor indicatoare de fecale din apă (coliforme totale și streptococi fecali), utilizând metoda de testare multitub descrisă în STAS 3001/1991-Apa/Analiza bacteriologică, a fost evaluată în urma evidențierii speciilor bacteriene de tip coci reținute pe suprafața membranei compozite. Alegerea membranei (PIM-PSFQ/Aliquat 336) a fost făcută pe seama rezultatelor anterioare (**activitatea**

2.3/Etapa 2/2021) potrivit carora *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* si *Candida albicans* manifesta cea mai mare sensibilitate fata de acest tip de membrana. Astfel, prin metodologia propusa au fost analizate, evaluate si selectate membranele care au prezentat caracteristici si performante imbunatatite pentru scopul propus.

Toti membrii consorțiului au participat la **activitatea 3.3 de tip suport**. Au fost elaborate **4 lucrari stiintifice ISI (2 publicate si 2 trimise spre publicare)**, **5 lucrari prezentate** in cadrul unor conferinte nationale/internationale, **2 capitole de carte** (acceptate spre publicare – Ed. Wiley) si **1 cerere brevet**. De asemenea, a fost elaborata/coordonata **o lucrare de licenta**. Pentru promovarea proiectului si diseminarea rezultatelor acestuia, una dintre lucrarile prezentate (de catre coordonatorul CO (ICMPP) si partenerul P1 (UPT)) in cadrul unui eveniment in domeniul temei proiectului **a fost premiata** (rezultate vizibile si pe pagina web a **proiectului GreenTechMembr** <https://icmpp.ro/greentechmembr/>).

Lucrari ISI:

1. Green blends based on ionic liquids with improved performance for membrane technology: Perspectives for environmental applications, A. Filimon, A.M. Dobos, O. Dumbrava, F. Doroftei, L. Lupa, Int. J. Mol. Sci. 2022, 23(14), 7961; <https://doi.org/10.3390/ijms23147961>.
2. Materials based on quaternized polysulfones with potential applications in biomedical field: Structure–properties relationship, A. Bargan, M.D. Onofrei, I. Stoica, F. Doroftei, S. Dunca, A. Filimon, Int. J. Mol. Sci. 2022, 23(9), 4721; <https://doi.org/10.3390/ijms23094721>.
3. New efficient quaternized polysulfonic/ionic liquids based membranes for cadmium containing water treatment through microfiltration, A. Filimon, L. Lupa, L. Coheci, I. Stoica, M.D. Onofrei, P. Negrea, J. Membr. Sci. (trimisa spre publicare/in evaluare).
4. Treatment of water with nitrates content through microfiltration using new efficient quaternized polysulfonic/ionic liquids-based membranes, L. Lupa, A. Filimon, L. Coheci, O. Dumbrava, Water Research (trimisa spre publicare/in evaluare).

Capitol carte:

1. Ionic Liquid-Based Composites Materials for Membranes Applications, L. Lupa, A.M. Dobos, A. Bargan, A. Filimon, in: Handbook of Water Pollution, Wiley-Scrivener Publisher (acceptat 2022).
2. Nitrates and Nitrites: Sources, Method of Analysis and Treatment, L. Lupa, , L. Coheci, A. Filimon, in: Handbook of Water Pollution, Wiley-Scrivener Publisher (acceptat 2022).

Manifestari stiintifice nationale/internationale:

1. Development of new composite membranes based on functionalized polysulfone and ionic liquids for cadmium separation from aqueous solution, L. Lupa, I. Stoica, L. Coheci, P. Negrea, A. Filimon, 12th International Conference on Materials Science and Engineering – BraMat 2022, Brasov, Romania, 9-12 martie 2022 (**comunicare orala**).

2. Impact of polysulfone functionalization with N,N-dimethylbutylamine on conformational characteristics, O. Dumbrava, A. Filimon, L. Marin, 12th International Conference on Materials Science and Engineering – BraMat 2022, Brasov, Romania, 9-12 martie 2022 (**comunicare orală**).
3. Sol-gel transition in polysulfonic systems containing triethylphosphonium groups, A.M. Dobos, A. Popa, A. Filimon, 12th International Conference on Materials Science and Engineering – BraMat 2022, Brasov, Romania, 9-12 martie 2022 (**comunicare orală**).
4. Dynamic properties of the (hydroxypropyl)methyl cellulose/poly(vinylpyrrolidone) water systems. Influence on the formation of fibrous materials, M.D. Onofrei, D. Serbezeanu, A. Anisie, A. Filimon, International Conference on Rheology, Understanding the Viscoelastic Behavior of Materials – Progress and Challenges, 26 mai 2022, Iasi, Romania (**poster**).
5. System for functionalized membranes testing for water treatment, L. Lupa, P. Negrea, L. Cocheci, A. Filimon, The 26th International Exhibition of Inventions “INVENTICA 2022”, Iași, Romania, 22-24 iunie 2022, Iasi, Romania (**poster**).

Cerere brevet:

Procedeu de obținere a unor membrane polisulfonice funcționalizate cu lichide ionice aplicabile în procese tehnologice de tratare a apelor prin microfiltrare
A. Filimon, A.M. Dobos, A. Bargan, L. Lupa
Cerere brevet de invenție, nr. 3958/25.07.2022

Premii:

L. Lupa, P. Negrea, L. Cocheci, A. Filimon A. Filimon, System for functionalized membranes testing for water treatment; The 26th International Exhibition of Inventions “INVENTICA 2022”, Iași, Romania, 22-24 iunie 2022 (**Diploma de onoare, Medalie de Aur**).

Alte rezultate:

Lucrare de licență: *Tratarea apelor cu conținut de azotați prin microfiltrare*, Tîrean Teodora, Coordonator: L. Lupa, A. Filimon.

In cadrul proiectului echipa de implementare si-a indeplinit sarcinile, toate activitatile stabilite au fost efectuate si toti indicatorii propusi au fost realizati pentru aceasta etapa.

Director proiect,
dr. Anca Filimon