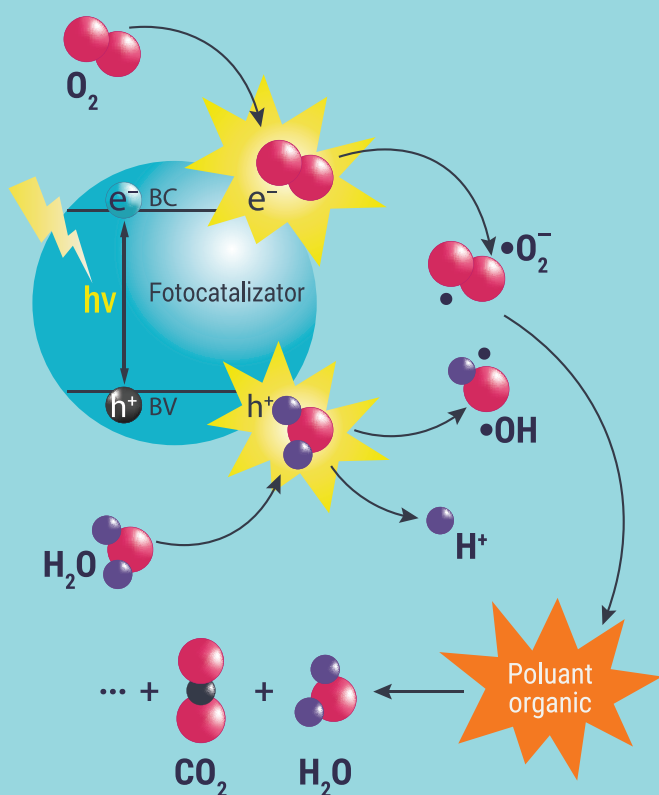


Creșterea capacității de transfer tehnologic și de cunoștințe a INCDTIM Cluj în domeniul bioeconomiei **TTC-ITIM**

Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională prin
Programul Operațional Competitivitate 2014-2020

<http://www.itim-cj.ro/poc/ttc>

Parteneriate pentru transfer de cunoștințe



2021
Raport final
Contract subsidiar
Nr. 258/14.02.2018
SC ICPE Bistrița SA

MEMBRANE FILTRANTE FOTOCATALITICE PENTRU O APĂ CURATĂ

Eliminarea contaminanților din apele reziduale a devenit o problemă importantă din cauza consecințelor negative pe care aceștia le au asupra sănătății umane, mulți dintre ei fiind toxici, cancerigeni, mutageni și teratogeni. Stațiile de epurare utilizează în prezent metode convenționale de tratare a apelor reziduale cum ar fi sedimentarea, filtrarea, oxidarea catalitică, adsorbția și procese de biodegradare. Aceste metode s-au dovedit a nu fi avantajoase din punct de vedere al costurilor și al duratei de operare. Mai mult, ele pot genera deșeuri secundare care la rândul lor au o toxicitate medie sau ridicată.

Pentru a depăși aceste obstacole, s-au dezvoltat soluții inovative de depoluare cum ar fi cele care integrează – într-un singur modul de decontaminare – mai multe metode de înlăturare a poluanților. Din această categorie fac parte membranele fotocatalitice filtrante care cuplează două procese de decontaminare: filtrarea și fotocataliza¹, iar rezultatele obținute le recomandă a fi soluții promițătoare pentru purificarea apei.

Filtrarea utilizând membranele² este o metodă avangardistă pentru tratarea apei datorită mai multor avantaje cum ar fi integrarea ușoară într-un modul de decontaminare și

¹ Fotocataliza este un proces de oxidare avansată care are loc sub efectul luminii ce acționează asupra unui material. Prin iradiere se vor genera perechi electron-gol care migrează spre suprafața materialului, unde interacționează cu moleculele de apă sau cu oxigenul absorbit generând specii reactive de oxigen ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}^2$) cu proprietăți oxidante puternice. Aceste specii reactive de oxigen determină scindarea legăturilor chimice din molecula de poluant și conversia completă a acesteia în CO_2 și apă.

² Membrana filtrantă este o structură poroasă ce permite transferul selectiv al anumitor particule sau molecule sub acțiunea unei forțe de transport.

Membranele se clasifică în funcție de:

(a) Dimensiunea porilor

- membrane cu macropori: $\varphi > 50 \text{ nm}$
- membrane cu mezopori: $2 \text{ nm} < \varphi < 50 \text{ nm}$
- membrane cu micropori: $\varphi < 2 \text{ nm}$

(b) Distribuția porilor:

- *membrane cu structură simetrică*: conțin pori cilindrici, drepecți sau înclinați, distribuiți uniform
- *membrane cu structură asimetrică*: sunt formate dintr-un strat poros care se continuă cu un strat alcătuit din pori cilindrici paraleli urmat de un strat dens

(c) Domeniul de aplicare:

- microfiltrare, ultrafiltrare, nanofiltrare, osmoză inversă, electrodializă, pervaporație și electroosmoză.

Un număr mare de polimeri organici sunt utilizați pentru prepararea membranelor filtrante, cum ar fi:

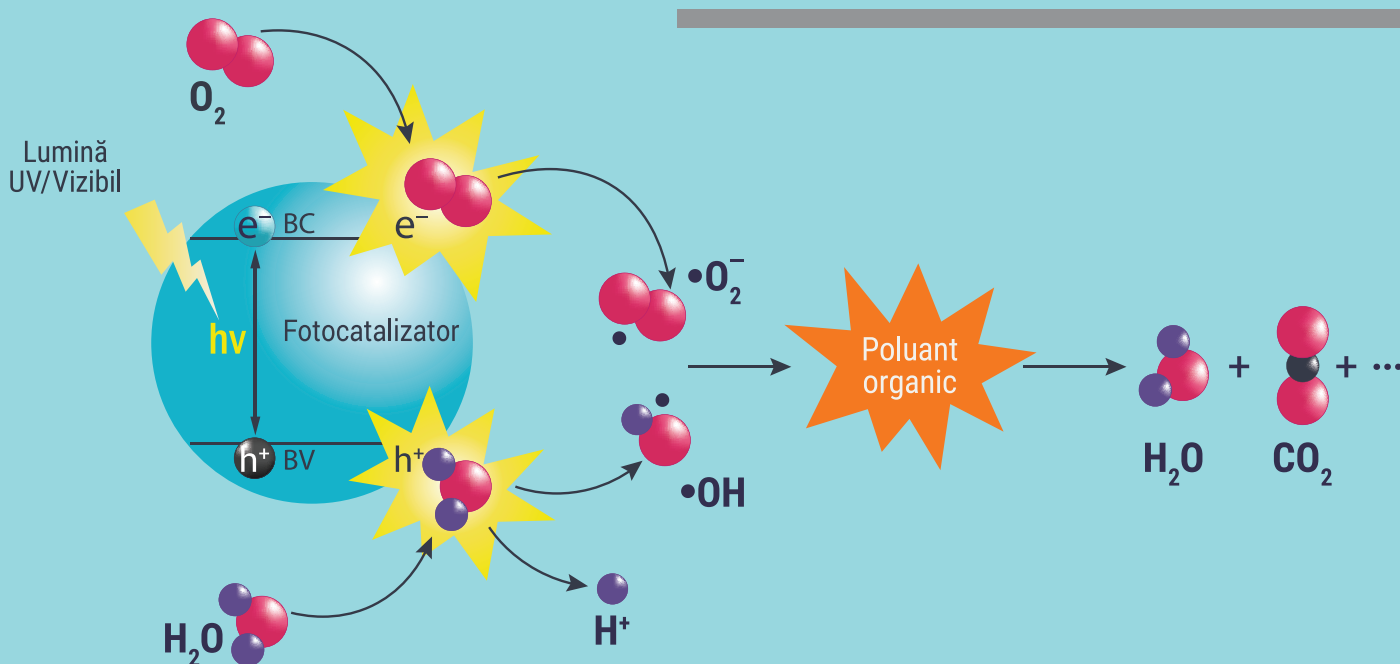
- polietersulfonă (PES)
- fluorura de poliviniliden (PVDF)
- alcoolul polivinilic (PVA)
- polisulfona (PSF)

eficiența ridicată de îndepărtare a contaminanților.

Dezavantajul major al membranelor este scăderea fluxului de apă poluată din cauza colmatării porilor membranei, ducând la scurtarea duratei de viață. Substanțele chimice utilizate pentru curățarea suprafeței membranei cresc costurile și reduc performanța membranei și durata ei de viață.

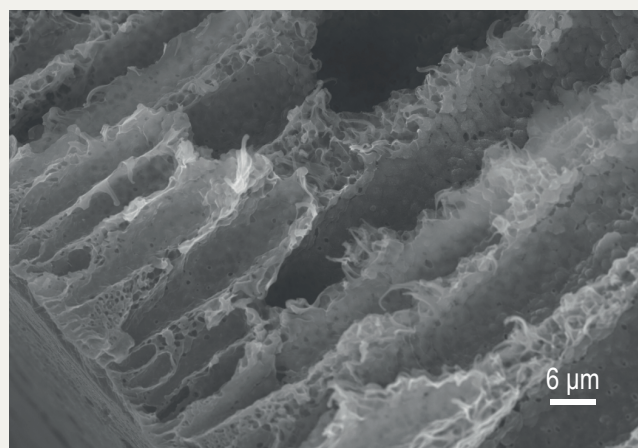
Prin combinarea membranei cu nanomateriale având proprietăți fotocatalitice aceste dezavantaje pot fi eliminate oferindu-i membranei proprietăți de autocurățare.

Procesul de decontaminare a apei ce utilizează **membranele filtrante fotocatalitice** este influențat atât de proprietățile membranei, cât și de cele ale nanomaterialului depus sau înglobat în membrană. Caracterul hidrofил al membranei și rezistența mecanică bună care să împiedice ruperea membranei atunci când este utilizată la presiuni mari ale apei reprezintă două dintre proprietățile importante pe care o membrană filtrantă trebuie să le dețină. Pentru îmbunătățirea acestor proprietăți, echipa noastră de cercetare a propus includerea nanomaterialelor în compoziția membranei sau depunerea pe suprafața acestora. În plus, aceste nanomateriale pot descompune nu numai poluanții organici de la suprafață atunci când sunt activați prin iradiere artificială sau solară, ci și contaminanții organici din pori, evitând colmatarea membranei.



Membrana de PVDF deține proprietăți excelente, precum rezistență mecanică bună, stabilitate termică și chimică. Cu toate acestea, natura hidrofobă și rezistența scăzută la colmatare cauzată de adsorbția poluanților la suprafață limitează utilizarea acestui tip de membrană în procesele de tratare a apei, fiind necesare îmbunătățiri suplimentare.

Imagine transversală a unei membrane filtrante fotocatalitice din PVDF cu o structură de pori cilindrici, paraleli de diametru mediu $150\ \mu m$



Soluția sugerată de noi a fost utilizarea nanoparticulelor de ZnO care, datorită activității fotocatalitice ridicate, stabilității chimice, disponibilității, costurilor de producție reduse și non-toxicității, s-au dovedit a avea potențialul de a oxida complet o mare varietate de compuși organici, inclusiv poluanți organici persistenți. Pentru a eficientiza și mai mult procesul de descompunere a poluanților, ne-am propus depunerea nanoparticulelor pe nanotuburile de carbon, ceea ce asigură o dispersie uniformă a nanoparticulelor, nanotuburile fiind un bun suport. În felul acesta se mărește contactul dintre fotocatalizator și apa ce conține moleculele de poluant și are loc o separare eficientă a sarcinilor fotogenerate.

După ce am identificat aceste soluții tehnice, eforturile s-au îndreptat spre optimizarea parametrilor importanți – raport nanoparticule/nanotuburi de carbon (CNTs), concentrație de material compozit înglobat sau depus pe suprafața membranei – pentru a obține un randament crescut al procesului de decontaminare.



Institutul de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii și Echipamente de Protecția Mediului SC ICPE Bistrița SA a fost înființată în anul 1983, ca filială a Institutului de Cercetare și Proiectare pentru Electrotehnică ICPE București, derulând atât activități de cercetare, proiectare și dezvoltare destinate protecției mediului, cât și activități de producție de echipamente și implementare a tehnologiilor. În anul 2006, ICPE Bistrița SA devine societate comercială cu capital integral privat. În prezent, ICPE Bistrița funcționează ca societate pe acțiuni independentă, proiectează, produce, montează și pune în funcțiune stații compacte automate pentru tratarea și epurarea apei. Atuul ICPE Bistrița SA este ofertarea de soluții personalizate, concepute și proiectate pentru a corespunde exact cerințelor clienților. În cadrul societății au fost proiectate, echipate și date în exploatare peste 35 de stații de epurare și tratare a apei, a fost lansată în producție o gamă de generatoare de ozon de mică și medie capacitate ($10\div 500\text{g O}_3/\text{h}$) pentru tratarea apei, s-a pus în funcțiune o linie de producție pentru tablouri de acționare și automatizare și s-au dezvoltat aplicații SCADA complexe pentru stații de tratare și epurare a apei.

Obiectivele contractului

Eficientizarea proceselor de decontaminare a apelor în vederea eliminării poluanților deversați din procesele industriale este o provocare continuă pentru echipele de cercetători din întreaga lume. În acest context s-a derulat contractul de cercetare dintre INCDTIM și SC ICPE Bistrița SA, finanțat parțial din Fonduri Structurale prin intermediul proiectului TTC-ITIM.

Obiectivul principal al contractului l-a constituit dezvoltarea unui model funcțional al unui modul de decontaminare a apei ce include membrane filtrante fotocatalitice pe bază de polimeri și materiale nanocompozite.

Implementarea contractului a fost realizată de către o echipă multidisciplinară formată din 9 chimiști, fizicieni și ingineri, din partea INCDTIM, și 9 ingineri și fizicieni din partea SC ICPE Bistrița SA.

În vederea atingerii obiectivului propus s-au preparat mai multe tipuri de membrane filtrante fotocatalitice. Membranele au fost obținute prin metoda de inversie a fazelor pornind de la fluorura de poliviniliden (PVDF) și având înglobate sau depuse pe suprafață diferite cantități de nanomateriale cu proprietăți fotocatalitice.

Au fost testate mai multe tipuri de nanomateriale: nanoparticule de ZnO, nanotuburi de carbon decorate cu nanoparticule de ZnO dopate cu ioni de Fe sau Cu.

Membranele obținute au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic și al proprietăților fotocatalitice de către echipa de cercetători din INCDTIM. Evaluarea activității fotocatalitice s-a realizat utilizându-se două tipuri de poluant: un colorant frecvent utilizat în industria textilă, rodamina B (RhB), și un antibiotic de spectru larg, oxitetraciclină (OTC). Pentru teste s-a ales o concentrație a soluției de poluant de 1.0 mg/L .

Membranele a căror suprafață a fost modificată cu nanoparticule de ZnO prezintă cea mai bună eficiență de îndepărtare a poluanților, și anume 80% în cazul RhB, respectiv 71% pentru OTC, după 4 ore de iradiere cu o lampă UV de putere 30 W având emisia maximă la 365 nm.

Testele și evaluarea proprietăților filtrante ale membranei au fost efectuate în cadrul SC

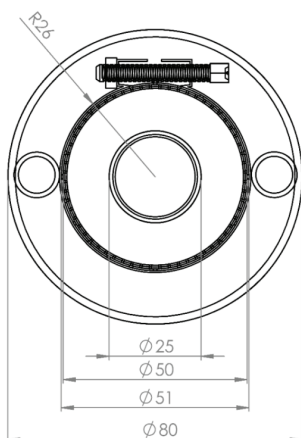
ICPE Bistrița SA. Aceste membrane au fost ulterior incluse în modulul de decontaminare realizat de către SC ICPE Bistrița SA.

Modulul de decontaminare realizat poate fi integrat într-un proces tehnologic de depoluare, aspecte particulare urmând a fi evidențiate în urma testării acestuia în mediu relevant. Modulul de depoluare integrează procesele adiționale de generare a agenților oxidanți *in situ* (ozon).

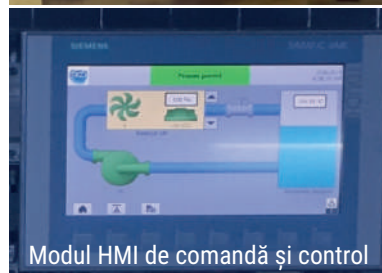
Modulul de decontaminare dezvoltat de SC ICPE Bistrița SA



Reactoare fotocatalitice cu configurație axială și sistem de iluminare UV



DIMENSINE	ELEMENT
80mm	Corp exterior- inox
R26mm	Colier fixare membr
51mm	Membrana
50mm	Sita filtrare
25mm	Tub quartz



Modul HMI de comandă și control



Fabricarea membranelor filtrante fotocatalitice la INCDTIM Cluj-Napoca



Placa de comandă

Contractul subsidiar Nr. 258/14.02.2018 încheiat între INCDTIM Cluj-Napoca și SC ICPE Bistrița SA a fost derulat pe parcursul a 36 de luni. Valoarea totală eligibilă a contractului a fost de 1.209.200 de lei, din care 135.800 de lei reprezintă contribuția privată a companiei, iar 1.064.180 de lei reprezintă ajutor de stat, acordat prin intermediul proiectului "Creșterea capacității de transfer tehnologic și de cunoștințe a INCDTIM Cluj în domeniul bioeconomiei TTC-ITIM" (Cod SMIS 105533), derulat în cadrul Programului Operațional Competitivitate 2014-2020.

Proiectul TTC-ITIM se implementează la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare INCDTIM Cluj-Napoca, pe o durată de 60 de luni, începând cu data de 1 septembrie 2016.

Valoarea totală a proiectului este de 15.530.000 lei, din care 13.500.000 lei reprezintă asistența financiară nerambursabilă: 11.302.200 lei contribuția Uniunii Europene prin Fondul European de Dezvoltare Regională și 2.197.800 lei contribuția Guvernului României prin bugetul național.

Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională prin Programul Operațional Competitivitate 2014-2020

Titlul proiectului: Creșterea Capacității de Transfer Tehnologic și de
Cunoștințe a INCDTIM Cluj în Domeniul Bioeconomiei
TTC-ITIM

Cod SMIS2014+: 105533 **ID:** P_40_404

Contract: 18/01.09.2016

Beneficiar: Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii
Izotopice și Moleculare
INCDTIM Cluj-Napoca

Axa Prioritară: Cercetare, dezvoltare tehnologică și inovare în sprijinul
competitivității economice și dezvoltării afacerilor

Tip proiect: Parteneriate pentru transfer de cunoștințe

Cod competiție: POC-A1-A1.2.3-G-2015

**Perioada de
implementare:** 01.09.2016 - 31.08.2021

Editor: Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii
Izotopice și Moleculare INCDTIM Cluj-Napoca

Data publicării: Aprilie 2021

Contact: Dr. Claudiu Filip, Director proiect TTC-ITIM
Tel.: +40 264 58 40 37, int 186
E-mail: claudiu.filip@itim-cj.ro
<http://www.itim-cj.ro/poc/ttc>



INCDTIM
67-103 Donat, 400293 Cluj-Napoca, România
Tel.: +40 264 58 40 37, Fax: +40 264 42 00 42
E-mail: itim@itim-cj.ro, <http://www.itim-cj.ro>

Conținutul acestui material nu reprezintă în mod obligatoriu poziția oficială a Uniunii Europene sau a Guvernului României

*Pentru informații detaliate despre celelalte programe cofinanțate de Uniunea Europeană vă invităm să vizitați
www.fonduri-ue.ro*