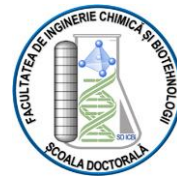




Ministerul Educației  
*Universitatea Națională de Știință și Tehnologie*  
**POLITEHNICA București**  
*Scoala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii*



## *Rezumatul tezei de doctorat*

*Decizie Nr..... din ..... 2024*

**Separarea recuperativă prin membrane compozite a  
compușilor care implică disconfort olfactiv/  
Recuperative separation by composite membranes of the  
compounds involving olfactory discomfort**

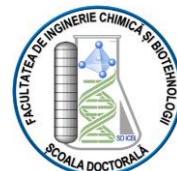
*Doctorand: Andreia PÎRȚAC*

*Conducător de doctorat:*  
**Prof. dr. ing. Gheorghe NECHIFOR**

**2024, București**



**Ministerul Educatiei**  
**Universitatea Nationala de Stiinta si Tehnologie**  
**POLITEHNICA Bucuresti**  
**Scoala Doctorala Inginerie Chimica si Biotehnologii**



## *Rezumatul tezei de doctorat*

Decizie Nr..... din ..... 2024

### **Recuperative separation by composite membranes of the compounds involving olfactory discomfort** Separarea recuperativa prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv

PhD Student: **Andreia PÎRȚAC**

#### **PhD THESIS COMMITTEE**

President	<b>Prof. Hab. Dr. Ing. Ștefan Ioan VOICU</b>	din	<b>Universitatea Nationala de Stiinta si Tehnologie POLITEHNICA Bucuresti</b>
Conducator de doctorat	<b>Prof. Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR</b>	din	<b>Universitatea Nationala de Stiinta si Tehnologie POLITEHNICA Bucuresti</b>
Membru	<b>Prof. Dr. Ing. Ioan MAMALIGA</b>	din	<b>Universitatea Tehnica Gheorghe Asachi din Iasi</b>
Membru	<b>Prof. Dr. Rodica Mariana ION</b>	din	<b>Universitate Valahia din Târgoviște</b>
Membru	<b>Prof. Dr. Ing. Gabriel Lucian RADU</b>	din	<b>Universitatea Nationala de Stiinta si Tehnologie POLITEHNICA Bucuresti</b>

2024, Bucuresti

## **CUPRINS**

*INTRODUCERE 5*

*PARTEA A 7*

*Capitolul 1 7*

*1.1. Introducere 7*

*1.2. Mecanismul de acțiune al catalizatorilor în reacția de reducere a p-nitrofenolului cu borohidruță de sodiu 10*

*1.3. Membrane pentru procese membranare 12*

*1.4. Concluzii 17*

*REFERINȚE 18*

*Partea B. Data experimentală inițială 29*

*Capitolul 2. Nanoparticule de osmiu-membrană cu fibre goale din polipropilenă aplicată în procesele redox 29*

*2.1. Introducere 30*

*2.2. Experimentele 33*

*2.2.1. Materiale 33*

*2.2.2. Proceduri 34*

*2.2.2.1. Prepararea nanoparticulelor de osmiu pe membrane din fibre goale din polipropilenă 34*

*2.2.2.2. Efectuarea procesului de oxidare sau reducere 35*

*2.2.3. Echipament 37*

*2.3. Rezultate 38.*

*2.3.1. Prepararea și caracterizarea membranei compozite osmiu-polipropilenă fibre goale (Os-PP) prin reducerea in situ a tetroxidului de osmiu 38*

*2.3.2. Reducerea p-nitrofenolului cu hidrogen molecular cu nanoparticule de osmiu-membrane compozite din fibre goale din polipropilenă 53*

*2.3.3. Oxidarea acidului 10-undecilenic pe nanoparticule de osmiu – membrane compozite din fibre goale din polipropilenă folosind oxigen molecular 57*

*2.4. Concluzii 60*

*REFERINȚE 61*

*Capitolul 3. Membrane lichide de emulsie bazate pe nanodispersiile Os-NP/n-decanol sau n-dodecanol pentru reducerea p-nitrofenolului 69*

*3.1. Introducere 71*

*3.2. Rezultate 74*

*3.2.1. Caracterizarea morfologică a nanodispersiunilor obținute 74*

*3.2.2. Caracterizarea compozițională a nanodispersiunilor obținute 79*

*3.3.3. Determinarea performanței procesului pentru reducerea p-nitrofenolului 83*

*3.3. Discuții 91*

*3.4. Materiale și metode 95*

*3.4.1. Reactiv și materiale 95*

*3.4.2. Metode și proceduri 95*

*3.4.2.1. Metode analitice 95*

*3.4.2.2. Prepararea nanodispersiei nanoparticulelor de osmiu în n-dodecanol și n-dodecanol 96*

*3.4.2.3. Prepararea emulsiei de soluție apoasă acidă (faza receptoare) în n-alcooli 97*

*3.4.2.4. Reducerea p-nitrofenolului la p-aminofenol 97*

*3.5. Concluzii 97*

*REFERINȚE 98*

*Capitolul 4. Reducerea disconfortului olfactiv în spațiile locuite din zonele cu mofete prin membrane compozite derivate de celuloză-polipropilenă din fibre lumen*

*4.1. Introducere 108*

*4.2. Materiale și metode 109*

*4.3. Rezultate și discuții 114*

*4.4. Concluzii 131*

*REFERINȚE 131*

*Partea C. Concluzii generale, originalitatea și perspectiva cercetării 105*

*C1. Concluzii generale 141*

*C2. Originalitatea cercetării doctorale 143*

*C3. Perspectiva cercetării 144*

*ANEXE 145*

*A.1. Autor ISI ARTICOLE 155*

## INTRODUCERE

Producția industrială generează poluanți solizi, lichizi și gazoși, toxici și/sau urât mirositori. Pentru rezolvarea acestei probleme de mediu au fost utilizate diverse metode de reținere a poluantului specific la sursă.

Dintre procedeele de separare neconvenționale pentru reținerea sau îndepărtarea poluanților din medii lichide sau gazoase se pot aminti membranele și tehnicile membranare.

Principalele tipuri de membrane sunt lichide sau solide, omogene sau compozite.

Teza de doctorat „Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv” se ocupă de separarea recuperativă a unor compuși care generează disconfort olfactiv folosind membrane compozite.

Practic, compușii nitroderivați fenolici, dintr-o fază sursă, se reduc catalitic cu hidrogen molecular, folosind membrane care conțin nanoparticule de osmiu, la amina aromatică a problemei, iar amina este separată prin membrană într-o fază receptoare.

Ca substanțe țintă s-au fost folosit p-nitrofenolul și hidrogenul sulfurat, care sunt toxici și generează disconfort olfactiv.

Nitrofenolul este utilizat pe scară largă în principal în industria coloranților, pesticidelor și compușilor farmaceutici, putând ajunge în aer. Diferitele deșeuri industriale care conțin p-nitrofenol sunt incinerate în centrale termice, dar și în coincinerarea fabricii de ciment. Incinerarea produce oxizi de azot nedorți în mediu. Din acest motiv, dar și pentru că p-nitrofenolul are un miros urât, se recomandă separarea recuperativă a acestuia.

Importanța și modalitatea separării hidrogenului sulfurat este prezentată în capitolul dedicat.

**Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv Andreia PÎRȚAC**

Teza de doctorat „Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv” cuprinde trei părți:

- Partea A - sinteza datelor din literatură
- Partea B – cercetarea originală privind separarea recuperativă a p-nitrofenolului
- Partea C- concluzii generale, originalitate și perspective de cercetare

Obiectivul general al tezei de doctorat „Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv” este proiectarea membranelor și a sistemelor membranare pentru îndepărtarea p-nitrofenolului și a hidrogenului sulfurat care generează disconfort olfactiv și recuperarea acestora.

Obiectivele specifice sunt:

- Obținerea membranelor lichide cu nanoparticule de osmiu
- Prepararea membranelor polimerice care contin nanoparticule de osmiu
- Obținerea membranelor compozite membrana de osmiu-nanoparticule
- Caracterizarea membranelor obtinute
  - o Microscopie electronică cu scanare (SEM)
  - o Analiză cu raze X cu dispersie energetică (EDAX)
  - o Analiza termica cu scanare termogravimetrica si diferentia (TG, DSC)
  - o Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)
  - o Spectrometrie în domeniul ultraviolet și vizibil (UV-Vis)
  - o Analiza Dynamic Light Scattering (DLS).
- Determinarea performanțelor procesului de separare recuperativa.

## PARTEA A. Sinteza datelor de literatura

### Capitol 1.

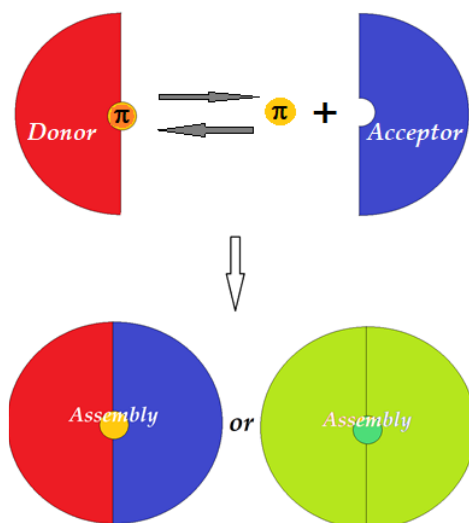
#### 1.1. Introducere

Reacțiile de interes pentru acest studiu pot fi considerate cazuri particulare de echilibru general cu transfer de particule de tipul [1-3], relația (1.1) și Figura 1.1:



Particula transferată ( $\pi$ ) poate fi:

- proton în cazul echilibrelor acido-bazice
- electron în cazul echilibrelor redox
- ion sau moleculă în cazul echilibrelor de complexare

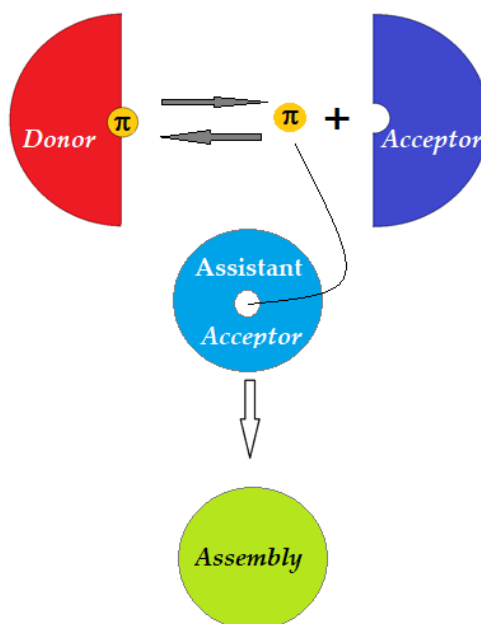


**Figura 1.1.** Prezentarea schematică a donor-acceptor de echilibru general în sistem omogen: specii chimice  $\pi$ -transferabile.

După cum este indicat în figura 1.1, speciile chimice care transferă particula ( $\pi$ ) pot duce la un ansamblu molecular în care părțile donor și acceptor își păstrează identitatea structurală și funcțională sau pot duce la un ansamblu molecular cu proprietăți complet noi [4] ,5].

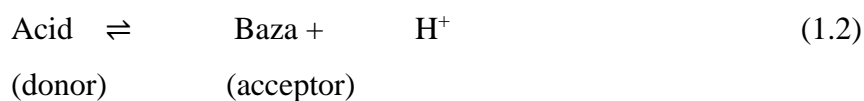
Ceea ce este esențial pentru acest studiu, în interpretarea transferului, este că particula ( $\pi$ ) nu poate exista liberă în soluția apoasă decât dacă este un ion sau o moleculă [6].

În cazul protonului și electronului, echilibrul considerat este mediat de solvent (apa) și accelerat de un catalizator, cel mai adesea un material insolubil în mediul de lucru, care în acest caz devine eterogen (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Prezentarea schematică a acceptorului donator de echilibru asistat.

Aceste considerații evidențiază corelația dintre acid și bază:



iar cel mai faimos și important echilibru de acest gen are loc în apă:



sau deoarece protonii nu pot exista în stare liberă, scriem balanța (4) cu constanta specifică (1.4 și 1.5):



$$K = \frac{[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOH}]^2} \quad (1.5)$$



unde  $K$  este constanta de echilibru.

Apa fiind în exces, ecuația 1.5 se scrie sub forma unui produs (1.6)

$$[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K[\text{HOH}]^2 = K_w = 10^{-14} \quad (1.6)$$

unde  $K_w$  se numește produsul ionic al apei.

Din punct de vedere practic, în locul concentrațiilor de  $\text{H}_3\text{O}^+$  și  $\text{HO}^-$  se folosesc cologaritmii ( $p$ ) ai acestor mărimi și anume:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = pH \quad \text{și} \quad -\log[\text{HO}^-] = pOH \quad (1.7)$$

În cazul reductorilor și oxidanților, pe baza unui raționament similar, dar de data aceasta electronul fiind deosebit de transferat, se obțin relațiile (1.8-1.11):

Luând în considerare reacția redox:



With equilibrium constant:

$$K = \frac{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]} = \frac{K_1}{K_2} \quad (1.9)$$

unde  $K_1$  și  $K_2$  sunt constantele celor două cupluri.

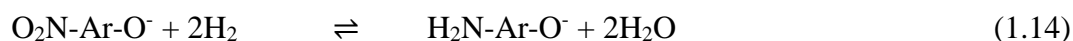
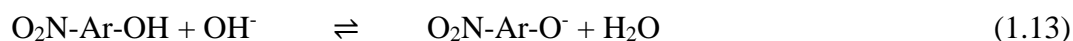
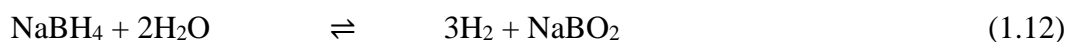
Pentru reacția care reprezintă echilibrul de transformare, potențialul poate fi scris în funcție de potențialul redox al celor două cupluri redox.

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \varepsilon_2^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \quad (1.10)$$

De la ultima egalitate, făcând diferența  $\varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0$  se obține:

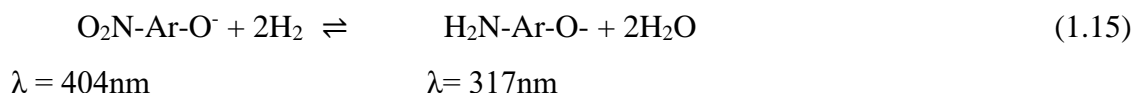
$$\varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 = \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]} = 0,059 \log K \quad (1.11)$$

Considerațiile menționate sunt importante pentru substratul de interes, p-nitrofenolul  $\text{O}_2\text{N-Ar-OH}$ , deoarece participă la reacția globală de reducere cu borohidruă de sodiu (1.12) atât într-o reacție de schimb de protoni (1.13), cât și într-un reactiv cu schimb de electroni. (1.14):



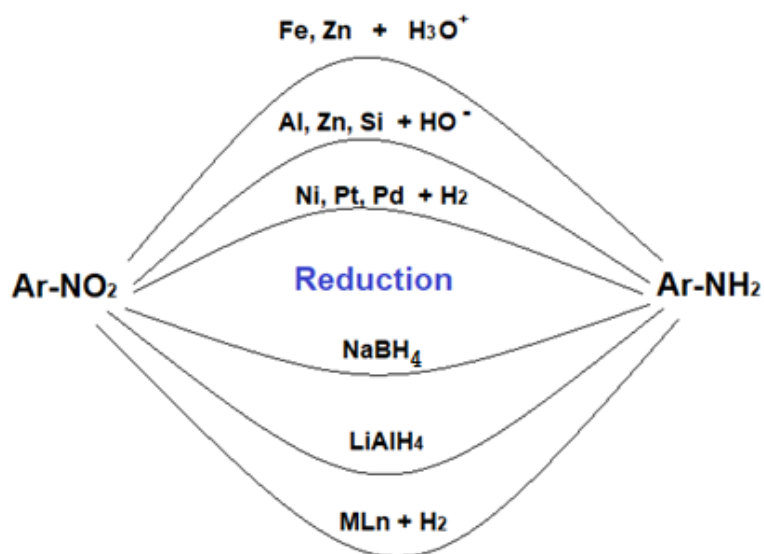
Reducerea p-nitrofenolului devine un marker al reacțiilor de reducere catalitică, deoarece transformarea p-nitrofenolatului în p-aminofenol poate fi urmărită excelent spectrofotometric, ecuația (1.15):

Reducerea p-nitrofenolului devine un marker al reacțiilor de reducere catalitică, deoarece transformarea p-nitrofenolatului în p-aminofenol poate fi urmărită excelent spectrofotometric ecuația (1.15):



Totodată, reducerea p-nitrofenolului, o substanță foarte toxică cu aplicații moderate ca intermediar aromatic, conduce la o substanță de mare valoare în prepararea substanțelor farmaceutice sau a coloranților.

Desigur, reducerea nitroderivaților poate fi realizată în mai multe moduri (Figura 1.3) [7]:



**Figura 1.3.** Prezentarea schematică a reducerii compușilor nitro aromatici [7]

Deoarece se poate desfășura într-un mediu prietenos cu mediul (apa), reacția cu borohidruă de sodiu este de mare importanță, iar pentru că are loc în prezența catalizatorilor, poate fi un mijloc de evaluare a activității și eficienței acestora.

#### 1.4. Concluzii

Printre poluanții cunoscuți, cei care provoacă un disconfort semnificativ sunt cei care au un miros urât.

Poluanții cu miros urât sunt în general și foarte toxici.

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andreia PÎRȚAC**

p-nitrofenolul aparține claselor de poluanți cu caracteristicile de mai sus.

Incinerarea în centrale electrice sau prin coincinerare în industria cimentului duce la oxizi de azot nedorți.

O procedură recomandată pentru p-nitrofenol este reducerea la p-aminofenol.

Hydrogenarea catalitică este studiată printre procesele de reducere din această teză.

Pentru valorificarea p-aminofenolului, separarea membranară duce la separarea recuperativă.

Reducerea catalitică cu hidrogen molecular ( $\text{NaBH}_4$  în mediu apos) este intens studiată, iar mecanismele de reacție sunt foarte diverse.

Catalizatorii utilizați în reducerea p-nitrofenolului sunt nanospecii metalice, oxidice sau compozite.

## **PARTEA B. Date experimentale originale**

### **Capitol 3.**

#### **Membrane lichide de emulsie bazate pe nanodispersiile $\text{Os}$ -NP/n-decanol sau n-dodecanol pentru reducerea p-nitrofenolului**

**Abstract:** Membrane materials with osmium nanoparticles have been recently reported for bulk membranes and supported composite membranes systems. In the present chapter, a catalytic material based on osmium dispersed in n-decanol (nD) or n-dodecanol (nDD) is presented, which also works as an emulsion membrane. The hydrogenation of p-nitrophenol (PNP) is carried out in a reaction and separation column in which the acid receiving phase emulsion is dispersed in the osmium nanodispersion, in n-alcohols. The variables of the PNP conversion process and p-aminophenol (PAP) transport are: the nature of the membrane alcohol, the flow regime, the pH difference between the source and receiving phases and the number of operating cycles. The conversion results are in all cases better for nD than nDD. The counter-current flow regime is superior to the co-current flow. Increasing the pH difference between the source and receiving phases amplifies the process. The number of operating cycles is limited to five, after which regeneration of the membrane dispersion is required. The apparent catalytic rate constant ( $k_{app}$ ) of the new catalytic material based on the emulsion membrane with nanodispersion of osmium nanoparticles ( $0.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  for n-dodecanol and  $0.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  for n-decanol) is lower by an order of magnitude compared to those based on adsorption on catalysts

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andreea PÎRȚAC**  
from platinum metal group. The advantage of the tested membrane catalytic material is that it extracts p-aminophenol in the acid receiving phase.

**Keywords:** osmium; osmium nanoparticle; osmium reduction; p-nitrophenol reduction; nanodispersion; liquid membranes; emulsion liquid membranes; undecylenic acid; n-dodecanol; n-decanol.

**Rezumat:** Materialele membranare cu nanoparticule de osmiu au fost raportate recent pentru membrane în vrac și sisteme de membrane compozite suportate. În capitolul de față este prezentat un material catalitic pe bază de osmiu dispersat în n-decanol (nD) sau n-dodecanol (nDD), care funcționează și ca membrană de emulsie. Hidrogenarea p-nitrofenolului (PNP) se realizează într-o coloană de reacție și separare în care emulsia de fază primitoare de acid este dispersată în nanodispersia de osmiu, în n-alcooli. Variabilele procesului de conversie a PNP și ale transportului p-aminofenolului (PAP) sunt: natura alcoolului membranar, regimul de curgere, diferența de pH dintre fazele sursă și receptoare și numărul de cicluri de operare. Rezultatele conversiei sunt în toate cazurile mai bune pentru nD decât pentru nDD. Regimul de curgere în contracurent este superior debitului în cocurent. Creșterea diferenței de pH între fazele sursă și recepție amplifică procesul. Numărul de cicluri de operare este limitat la cinci, după care este necesară regenerarea dispersiei membranei. Constanta aparentă a vitezei catalitice ( $k_{app}$ ) a noului material catalitic bazat pe membrana de emulsie cu nanodispersie de nanoparticule de osmiu ( $0,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pentru n-dodecanol și  $0,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pentru n-decanol) este mai mică cu un ordin de mărime în comparație cu cele bazate pe adsorbția pe catalizatori din grupa metalului platină. Avantajul materialului catalitic membranar testat este că extrage p-aminofenolul în faza de primire a acidului.

**Cuvinte cheie:** osmiu; nanoparticule de osmiu; reducerea osmiului; reducerea p-nitrofenolului; nanodispersie; membrane lichide; membrane lichide de emulsie; acid undecilenic; n-dodecanol; n-decanol.

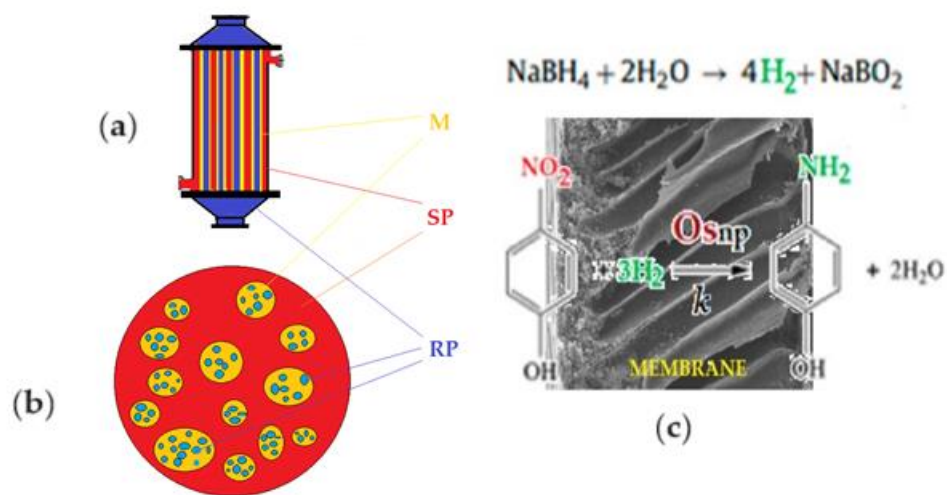
## 1. Introducere

Membranele lichide sunt sisteme constituite din trei faze nemiscibile: o faza sursa apoasa, care conține specia chimica de interes pentru valorificare sau indepartare din sistem, o faza membranara organica care asigura transportul selectiv al speciei chimice considerate si o faza receptoare apoasa, in care aceasta va fi immobilizata [1-3]. Diferențierea membranelor lichide se face in mod obisnuit pe baza cantității si formei in care faza membranara se găsește

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andreia PÎRȚAC** in sistem, in: membrane lichide de volum (bulk liquid membranes, BLM), membrane lichide pe suport (supported liquid membranes, SLM) si membrane lichide emulsie (emulsion liquid membranes, ELM) [4-6]. Membranele lichide au fost dezvoltate permanent pentru că asigură selectivitatea transportului, permit reacții chimice in fazele sursă, membrana și receptoare și pot fi realizate in design-uri variate pentru a răspunde cerințelor de proces (investiții reduse, productivitate, suprafețe mari de contact, operare facilă) [7-10]. Din punct de vedere al ridicării la scară membranele lichide pe suport și cele emulsie [Figures 1a and b) sunt într-o competiție directă in vederea optimizării: suprafeței de contact între faze, stabilității membranei, pierderile de material membranar in fazele apoase, recuperarea solventului membranar și a speciei chimice de interes [11-13]. Membranele lichide, de obicei pe bază de solvent organic, sunt constituite dintr-un solvent pur, o soluție sau o dispersie in care faza continuă este solventul membranar [14,15]. Speciile chimice care sunt adăugate in solventul membranar au in principal rol de transportor [16], dar din ce in ce mai des acestea asigură și catalizarea unui proces reacțional ce se desfășoară in membrană pentru a favoriza separarea in forma chimică dorită a speciei chimice țintă [17].

In acest capitol specia chimică țintă este *p*-nitrofenolul, atât pentru că poate fi ușor redus cu hidrogen molecular, cât și pentru că această reacție se poate observa prin mijloace accesibile (UV-Vis, de la galben la incolor) [18]

Sisteme membranare reacționale testate recent pentru reducerea și separarea *p*-nitrofenolului (*p*NP) din soluții apoase sursă, utilizează ca faze membranare polimeri (Figure 1c) sau *n*-alcooli cu catenă medie, in care sunt dispersate nanoparticule de osmiu [19,20].



**Figure 1.** Supported liquid membrane (SLM) (a), emulsion liquid membrane (b) and catalytic p-nitrophenol reduction with molecular hydrogen through osmium-nanoparticles - polymeric membrane (c) [19,20]: M-membrane; SO-source phase; RP-receiving phase

Sursa de osmiu metalic o reprezintă resturile (deșeurile) de osmium tetroxide (OsO<sub>4</sub>) recuperate într-un solvent polar sau nepolar, ceea ce îl face utilizabil în reacțiile în mediu omogen [21], care urmăresc obținerea nanoparticulelor de osmiu prin reducere [22-24].

The osmium recovery process involves fixing or removing oxygen from osmium tetroxide (Equation (1)):



**Tabel 1.** Date comparative ale „constantei de viteză catalitică aparentă ( $k_{app}$ )” în reacția de reducere catalitică a p-nitrofenolului la p-aminofenol.

Material catalitic	$k_{app}(s^{-1})$	An	Refs.
Os-nanoparticles on Polypropylene hollow fiber membranes	$2.04 \times 10^{-4} - 8.05 \times 10^{-4}$	2022	30
Osmium Nanoparticles/ <i>n</i> -Decanol Bulk Membrane	$0.8 \times 10^{-4} - 4.9 \times 10^{-4}$	2022	31
Plasma-enabled synthesis of Pd/GO rich in oxygen-containing groups and defects	$13.9 \times 10^{-3}$	2022	32
Immobilizing of palladium on melamine functionalized magnetic chitosan beads	$16.5 \times 10^{-3}$	2021	33
Ultra-small iridium nanoparticles as active catalysts	$5,3 \times 10^{-3}$	2020	34
Pd@MIL-100(Fe) composite nanoparticles as efficient catalyst	$6.5 \times 10^{-3}$	2018	35
Highly efficient Pd/Uio-66-NH <sub>2</sub> film capillary microreactor	$62.3 \times 10^{-3}$	2017	36
Magnetic nanoporous PtNi/SiO <sub>2</sub> nanofibers	$12.84 \times 10^{-3}$	2017	37
Iridium (0), Platinum (0) and Platinum (0)-Iridium (0) alloy nanoparticles	$0.41 \times 10^{-3}$ (Pt) $0.21 \times 10^{-4}$ (Ir)	2017	38
Iridium oxide nanoparticles and iridium/iridium oxide nanocomposites	$2.5 \times 10^{-3} - 5.5 \times 10^{-3}$	2015	39

Desigur, este de preferat ca reductorul sau produsii sai de reactie sa nu fie necesar sa fie indepartati din masa de reacție [25,26].

Nanoparticulele de osmiu obținute astfel au fost utilizate atât în procese de oxidare cât și de reducere cu sisteme membranare [19-21], dar sistemele membranare propuse nu au avut audiența așteptată în rândul cercetătorilor. Reținerea pe care cercetătorii o au față de utilizarea osmiului drept catalizator se referă în special la toxicitatea sa, legată de volatilitatea crescută a tetroxidului de osmiu, dar și de agresivitatea acestui oxid asupra organismului uman deoarece tetroxidul pare să reacționeze cu lanțurile laterale ale proteinelor [27-29]. Astfel, din cauza temerilor privind toxicitatea osmiului, dar în principal din cauza constantei aparente de viteză de reacție apropiate dar mai mici decât a majorității catalizatorilor nanometrici, bazați pe metale platinice, a fost mai rar utilizat [30-38] (Table 1).

Datele din tabelul 1 au fost calculate în mod similar cu datele de comparație, ținând cont de cea mai probabilă ecuație cinetică (2) [38,39]:

$$\ln(C/C_0) = -k \cdot K \cdot t = -k_{app} \cdot t \quad (2)$$

cu  $C$  fiind concentrația reactantului (mg/L),  $t$  (s) fiind timpul de reacție,  $k$  fiind constanta vitezei de reacție (mg/(L×min)),  $K$  fiind coeficientul de adsorbție al reactantului (L/mg), iar  $k_{app}$  (s<sup>-1</sup>) fiind constanta aparentă a vitezei catalitice atunci când concentrația ( $C_0$ ) este foarte scăzută [34-37].

Cinetica reacției descrie reducerea pNP ca o reacție a unei pseudo reacții de ordinul întâi [30-39].

Pe de altă parte nanoparticulele de osmiu au fost sintetizate prin diverse procedee, în funcție de destinația lor [40-49].

În acest capitol se studiază nanodispersii cu nanoparticulele de osmiu obținute prin sinteza din tetroxid de osmiu redus cu acid undecenoic în mediu de *n*-dodecanol (nDD) sau *n*-decanol (nD). Activitatea catalitică s-a determinat prin reducerea *p*-nitrofenolului (pNP) la *p*-aminofenol (pAP) într-un sistem cu membrane emulsie. În acest caz membrana din sistemul cu membrane emulsie este nanodispersia de osmiu în solventul organic ales, faza sursă este o soluție apoasă de *p*-nitrofenol și tetraborat de sodiu, iar faza receptoare este o soluție apoasă acida.

## 2. Rezultate

Rezultatele obținute în lucrarea de față au fost sistematizate în:

- ✓ Caracterizarea morfologică a nanodispersiilor în *n*-dodecanol prin microscopie electronică de transmisie (TEM), microscopie electronică de baleiaj (SEM) și dynamic light scattering (DLS).

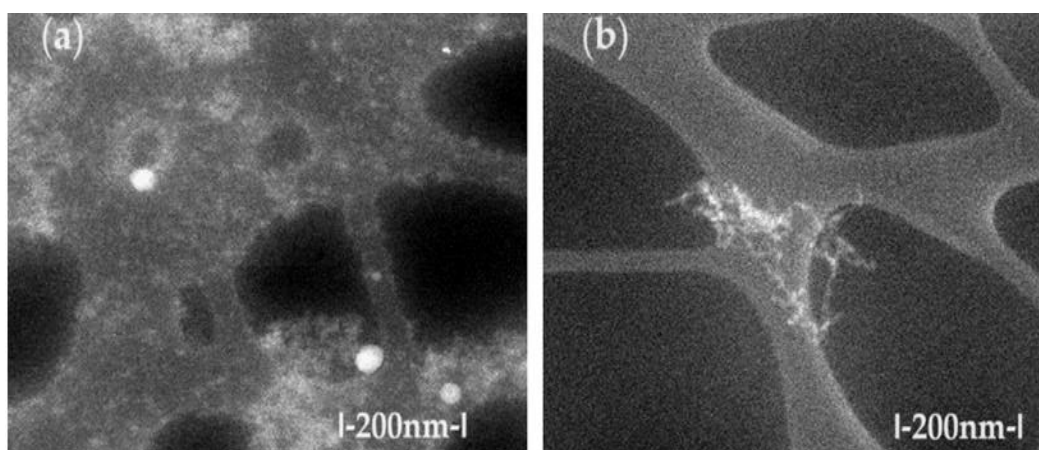
Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andreia PÎRȚAC**

- ✓ Caracterizarea compozițională a nanodispersiilor în n-dodecanol realizată prin energy-dispersive spectroscopy analysis (EDAX) și analiză termică cuplată cu cromatografia de gaze (GC) și spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (TA-GC-FTIR).
- ✓ Determinarea performanțelor de proces a nanodispersiilor de particule de osmiu în n-decanol sau dodecanol la reducerea p-nitrofenolului.

### 2.1. Caracterizarea morfologică a nanodispersiilor obținute

Caracterizarea TEM a nanodispersiilor de osmiu în n-dodecanol a fost realizată prin spălare cu etanol care ar fi presupus posibilitatea vizualizării nanoparticulelor de osmiu individuale. Neașteptat însă în imaginile obținute (Figure 2) proba are aspect alveolar cu pereți conținând nanoparticulele de osmiu. Putem afirma că în ciuda pregătirii probei (spălării) cu etanol nanoparticulele de osmiu rămân acoperite de solventul organic. Astfel agregatele observate se separă în pereții alveolari conținând n-dodecanol atât înainte procesului de reducere al p-nitrofenolului, (Figures 2 a) cât și după procesare (Figures 2 b). Din păcate acest înveliș organic a împiedicat creșterea rezoluției imaginilor deoarece proba prezintă o ardere internă a alcoolului cu nanoparticulele de osmiu, care este evidențiată practic prin dispariția materiei în zonele examinate. Zonele afectate se prezintă ca spoturi luminoase, confirmând o observație anterior descrisă în literatura [30].

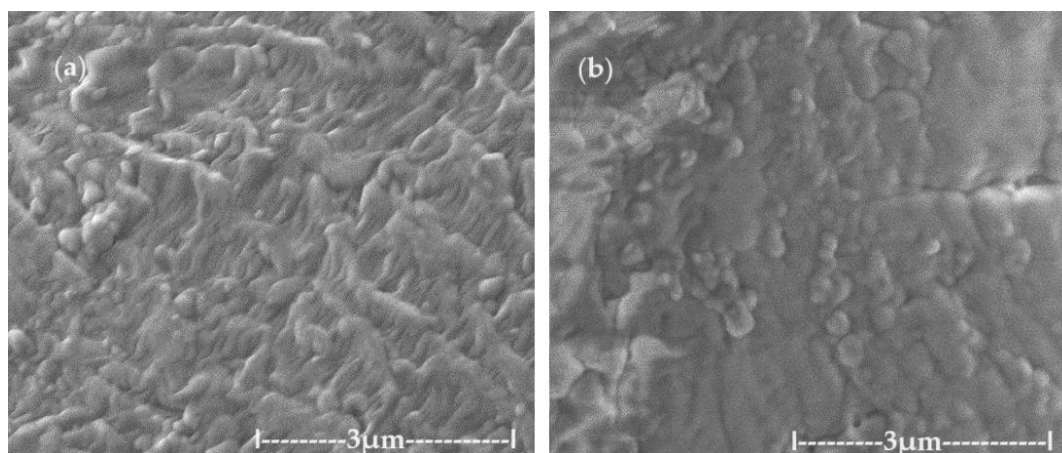
Deși au fost dificil de obținut, imaginile permit atât observarea unor agregate de nanoparticule de osmiu cât și particule individuale de circa 10-50nm.



**Figura 2.** Imaginile microscopiei electronice de baleiaj pentru nanodispersiile de Os-n-dodecanol dispersion înainte (a) și după utilizare în procesul de reducere al p-nitrofenolului (b).



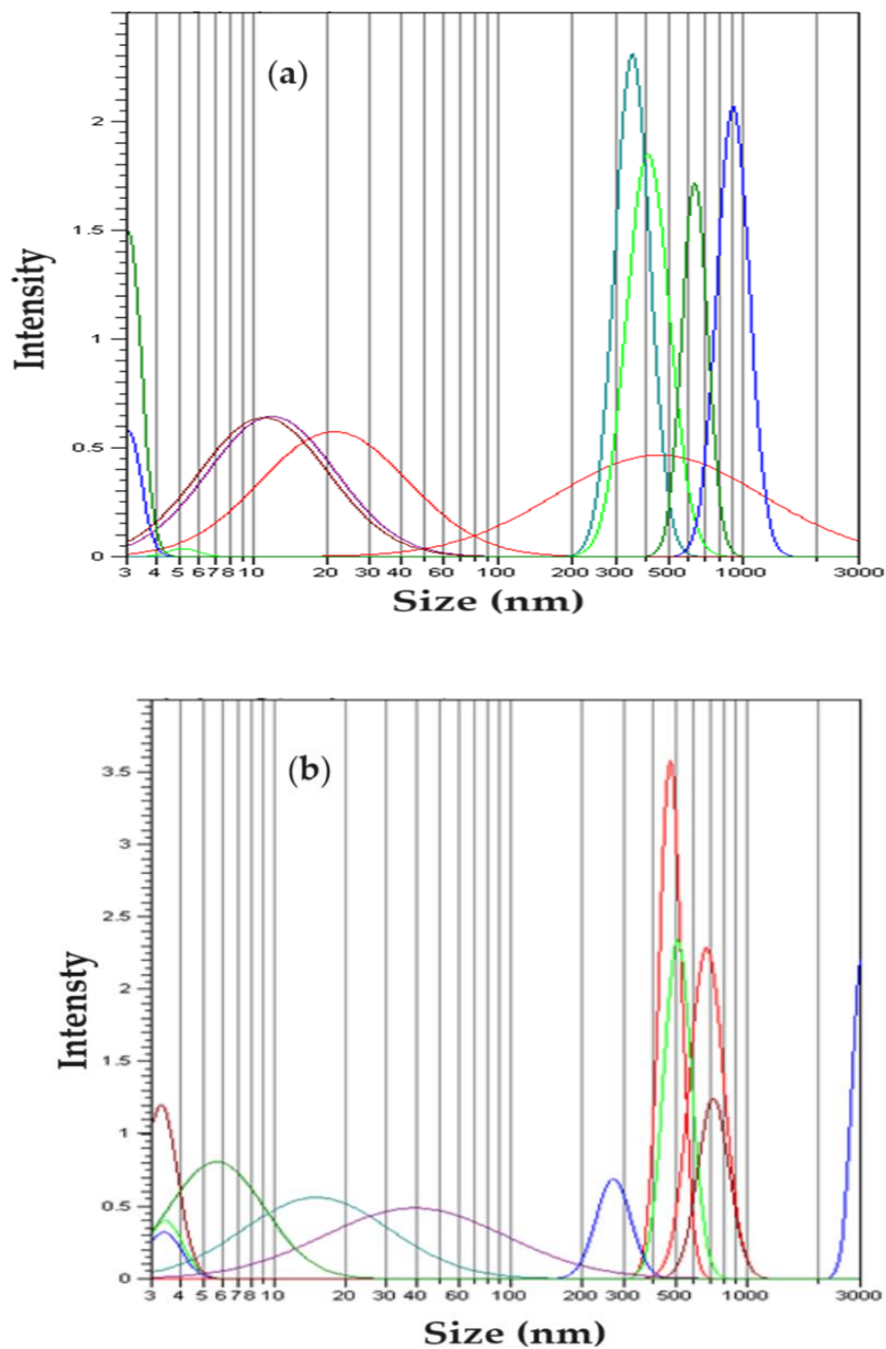
Pentru a evita oxidarea observată în analiza prin microscopie electronică de transmisie (TEM), s-a încercat examinarea prin microscopie electronică de baleaj (SEM). Astfel, dispersia depusă pe un suport de aluminiu a fost uscată în vid și acoperită cu o peliculă de aur de 50 nm. Prin acest procedeu s-a evitat supraîncălzirea probe obținând morfologia agregatelor din nanodispersia primară de osmiu n-dodecanol (Figure 2a) și a celor obținute după procesul de reducere al p-nitrofenolului (Figura 2b). După procesare în procesul de reducere al p-nitrofenolului morfologia dispersiilor nu se modifică drastic (Figures 2b), dar sunt mai ușor vizibile agregatele de nanoparticule de osmiu.



**Figura 3.** Imaginile obținute prin microscopie electronică de baleaj (SEM) pentru dispersia primară Os/n dodecanol (a) și pentru dispersia Os/n-dodecanol obținute după procesul de reducere al p nitrofenolului (b)

Pentru a obține dimensiunea nanoparticulelor de osmiu și a agregatelor acestora s-a efectuat analiza dynamic light scattering (DLS), după dispersarea probei în alcool izopropilic.

Analiza dynamic light scattering (DLS) prezintă curbe cu două maxime ale unor distribuții de tip Gaussian (Figure 4). Analiza distribuției dimensionale a nanodispersiei înainte de utilizare în procesul de reducere al p-nitrofenolului (Figure 4a), nu diferă în mod esențial de distribuția dimensională a nanodispersiei după procesul de reducere (Figure 4b). Se poate afirma că particulele din nanodispersie au cca 5-20 nm, iar agregatele de nanoparticule au dimensiuni cuprinse între 0.3 μm și 1.1 μm.



**Figura 4.** Distribuția dimensională a nanoparticulelor de osmiu în n-dodecanol: (a) înainte și (b) după utilizarea în procesul de reducere al paranitrofenolului

Analiza dimensională a nanodispersiilor de nanoparticule de osmiu în n-dodecanol furnizează următoarele informații:

- ✓ Microscopia electronică de transmisie (TEM) evidențiază aglomerări de nanoparticule de 10 nm până la 30 nm atât înainte

cat si dupa procesarea nanodispersiilor in procesul de reducere al p-nitrofenolului.

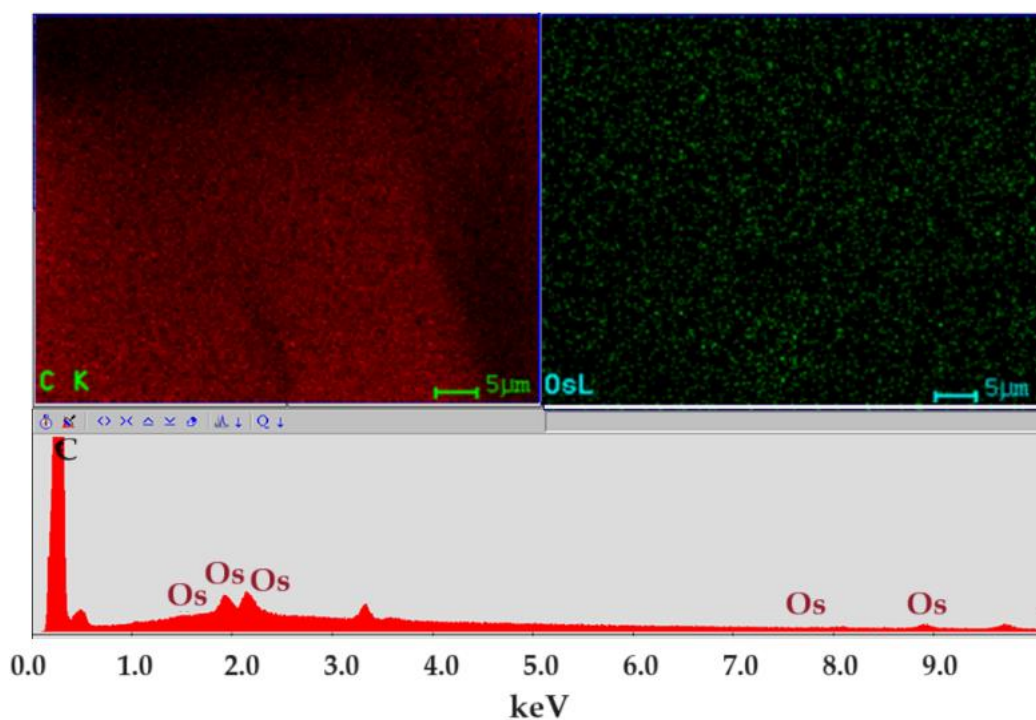
- ✓ Analiza imaginilor microscopiei electronice de baleaj (SEM) confirma dimensiunile de nanoparticule din nanodispersie.
- ✓ Analiza dynamic light scattering (DLS) indica cel mai relevant atât dimensiunea nanoparticulelor in intervalul 5 nm pana la 20 nm, cat si a agregatelor de nanoparticule cu dimensiuni de 0.3  $\mu\text{m}$  pana la 1.1  $\mu\text{m}$ .

## 2.2. Caracterizarea compozitionala a nanodispersiilor obtinute

Compoziția dispersiei de nanoparticulele de osmiu a avut ca obiective:

- ✓ Determinarea compoziției si a distribuției nanoparticulelor in nanodispersie prin energy-dispersive spectroscopy analysis (EDAX).
- ✓ Determinarea compoziției solvenților care rămân in nanodispersie după spălarea repetata cu apa prin analiza termica cuplata cu cromatografia de gaze si spectroscopia in infraroșu cu transformata Fourier (TA-GC-FTIR)

In figura 5 este prezentat spectrul nanodispersiei in care sunt prezenți atomii de carbon generați de solvenții organici si osmiul elemental. Harta distribuției celor doua elemente este uniforma in nanodispersie, ceea ce asigura stabilitatea acesteia.



fgh

**Figura 5.** Energy-dispersive spectroscopy analysis (EDAX) pentru nanodispersia de osmiu în n-dodecanol.

Pentru a determina compoziția solventilor care există în nanodispersie s-a efectuat analiza termică (TG și DSC). Analizele au fost realizate în atmosfera de  $N_2$ , deci nu sunt prevăzute oxidări ale substanței organice sau ale osmiului.

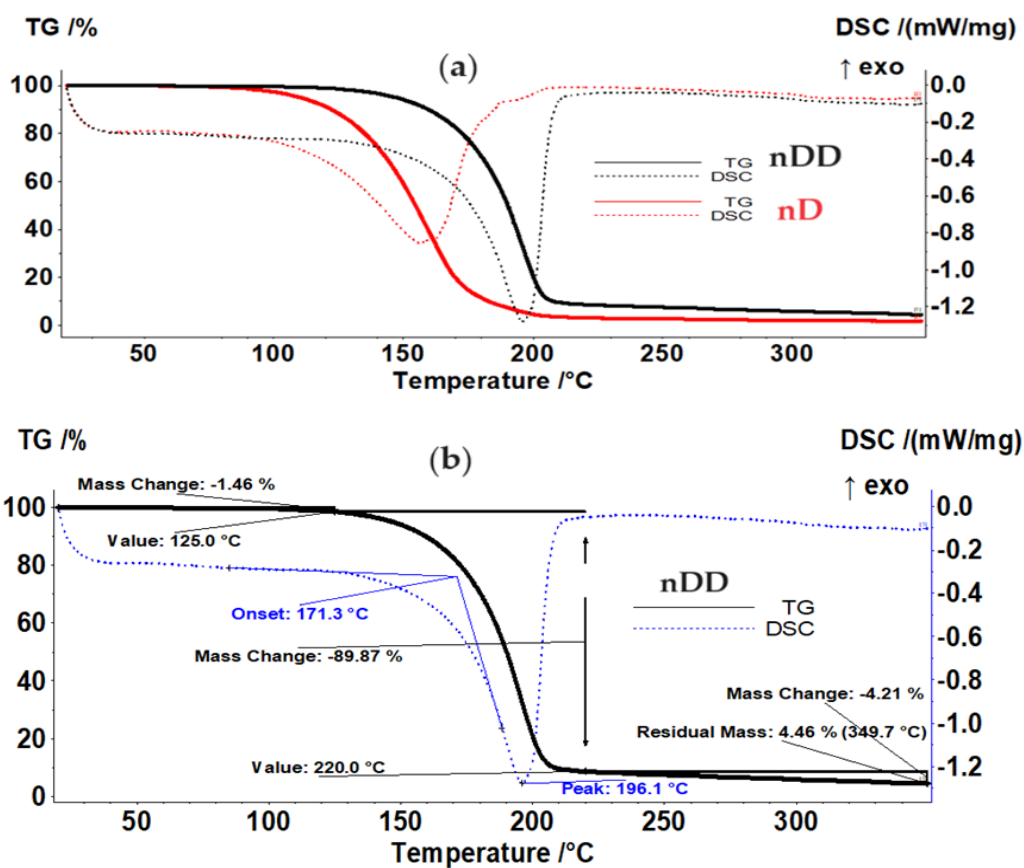
Dispersia Os/n-dodecanol (nDD) în comparație cu proba de dispersie n-decanol (nD) (Figura 5a, Tabelul 2) începe să piardă partea lichidă peste  $125^\circ C$ , evaporarea între  $125-220^\circ C$  reprezentând 89,87% din masa inițială. Procesul este însoțit pe curba DSC de un efect endotermic cu minim la  $196,1^\circ C$ , generat de evaporarea solventului, acid undecilenic, dar punctul de fierbere este mai mic decât valoarea raportată de literatură  $275^\circ C$ . Masa reziduală este de 4,46% și este constând din compuși de osmiu (Figura 5b).

În spectrele FTIR tridimensionale pentru Os-nDD până la  $200^\circ C$ , (Figura 6), prezența  $CO_2$  este observată mai ales la  $2355\text{ cm}^{-1}$ , urme de CO la  $2169\text{ cm}^{-1}$ , apă, dar și vibrația corespunzătoare a  $Csp^3-H$  la  $2964\text{ cm}^{-1}$ . Se observă un vârf mic la  $3072\text{ cm}^{-1}$  corespunzător fragmentelor  $Csp^2-H$  (Figurile 6 și 7) [31]

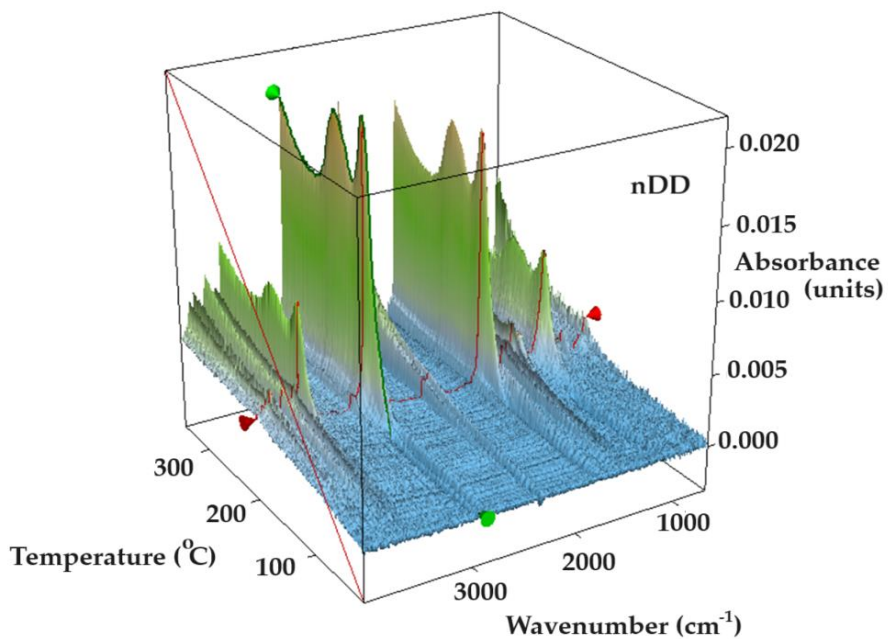
Pe măsură ce temperatura crește vârful de la  $1721\text{ cm}^{-1}$ , atribuit legăturii  $C=O$  din acidul undecilenic, care este eliminat la temperaturi mai ridicate (Figura 8), care nu se consumă total la pregătirea dispersiei prin reducere [20,30,31].

**Tabel 2.** Caracteristicile termice ale diagramelor dispersiilor nanoparticulelor de osmiu în n-decanol și n-dodecanol.

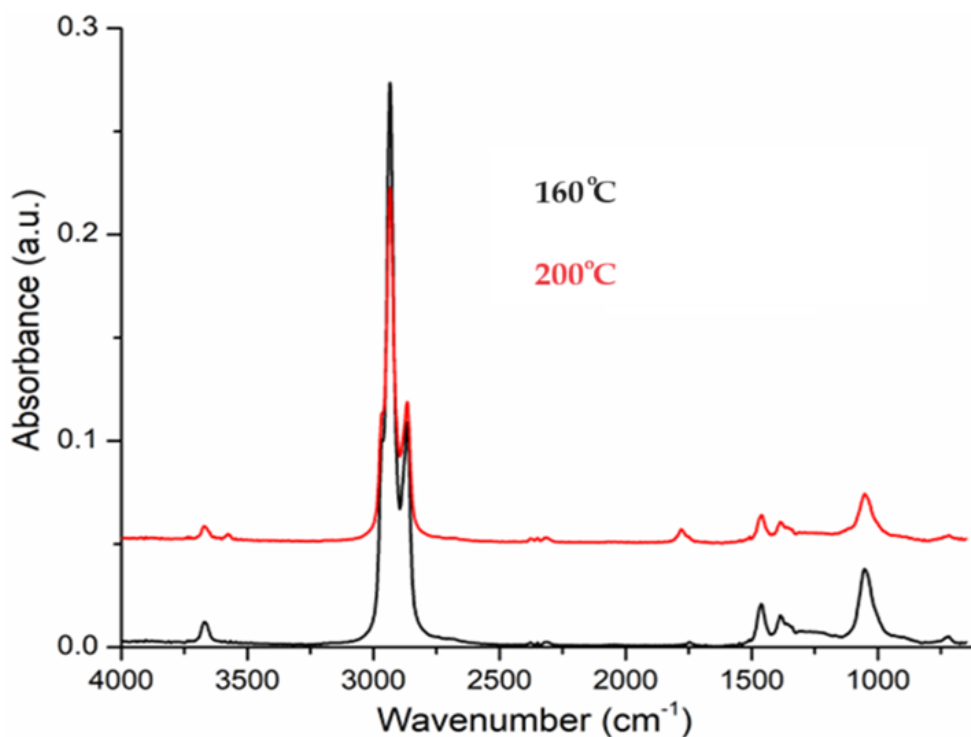
Sample	Mass loss up to	Solvent removal	Endo peak	Residual mass
n-decanol	1.96% at 95°C	94.94% between 95-220°C	156.8°C	1.70%
n-dodecanol	1.46% at 125°C	89.87% between 125-220°C	196.1°C	4.46%



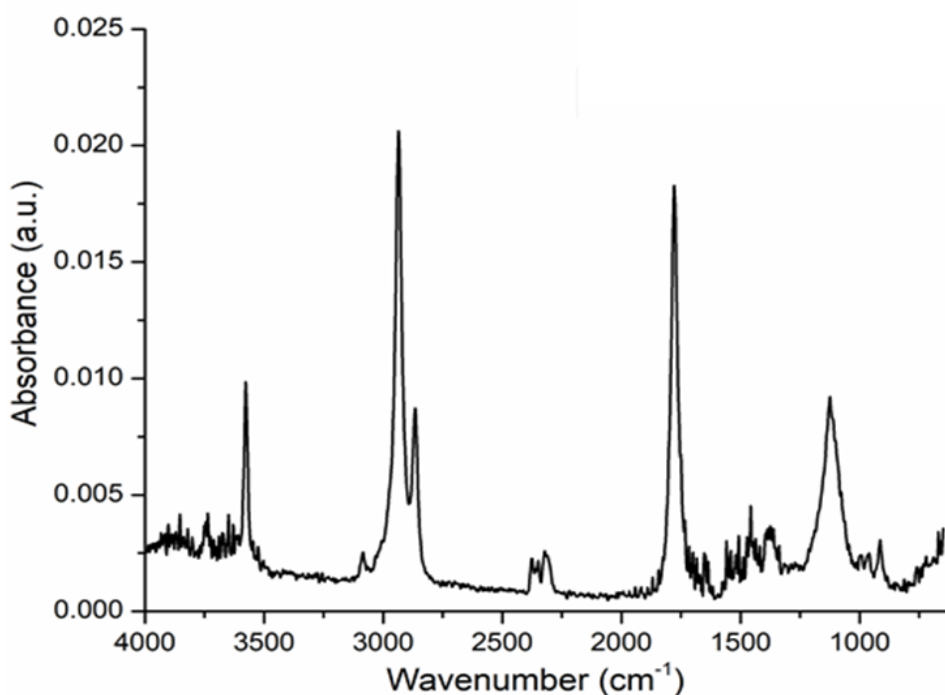
**Figura 6.** Analiza termică a eșantionului de dispersie Os/n-dodecanol (nDD) în comparație cu eșantionul de dispersie n-decanol (nD) (a), analiza detaliată a probei de dispersie nDD termică (b).



**Figura 7.** Diagrama FTIR 3D vs temperatura pentru gazele emanate



**Figura 8.** Spectrul FTIR al gazelor degajate la 160 și 200°C indică prezența n-dodecanolului.



**Figura 9.** Spectrul FTIR al gazelor degajate până la 200°C indică prezența acidului undecilenic.

Caracterizarea compozițională a nanodispersiilor de nanoparticule de osmiu în n-alcooli arată ca:

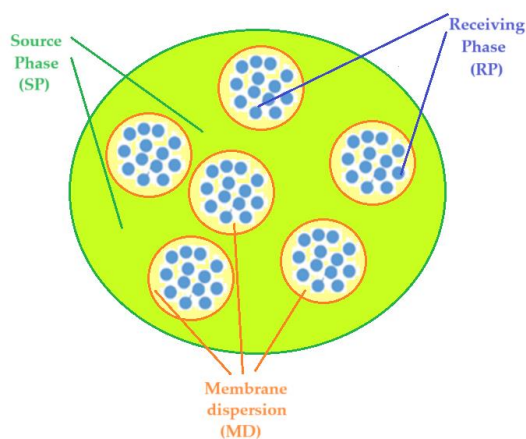
- ✓ Nanodispersiile de osmiu în n-dodecanol au compoziția elementală (EDAX) în care indică prezența carbonului și osmiului.
- ✓ Harta distribuției (EDAX) celor două elemente, osmiul și carbonul, prezintă o uniformitate pe suprafață.
- ✓ Analiza termică cuplată cu cromatografia de gaze și Fourier Transform InfraRed (TA-GC-FTIR) a nanodispersiei pe baza de n-dodecanol evidențiază prezența n-decanolului, dar și a acidului undecilenic nereacționat.

### *2.3. Determinarea performanțelor de proces la reducerea p-nitrofenolului.*

Evaluarea performanțelor nanodispersiei de particule de osmiu într-un sistem membrană emulsie cu membrana de n-dodecanol s-a efectuat comparativ prin experimente paralele cu o nanodispersie similară în n-decanol [20, 30].

Specia chimica aleasa pentru desfășurarea experimentelor este p-nitrofenolul pentru care literatura de specialitate oferă date numeroase și concludente (Tabel 1). În același timp p-nitrofenolul este o substanță toxică și care este ușor de urmărit spectrofotometric, când trece, prin reducere, în p-aminofenol [20, 30-39]. În această lucrare precizia determinărilor este de  $\pm 1\%$ , impusă atât de modalitatea de prelevare și pregătire a probelor, cât și de interacția speciilor chimice dizolvate în faza apoasă cu nitrofenolul (mediu alcalin, ioni de sodiu, n-alcooli)

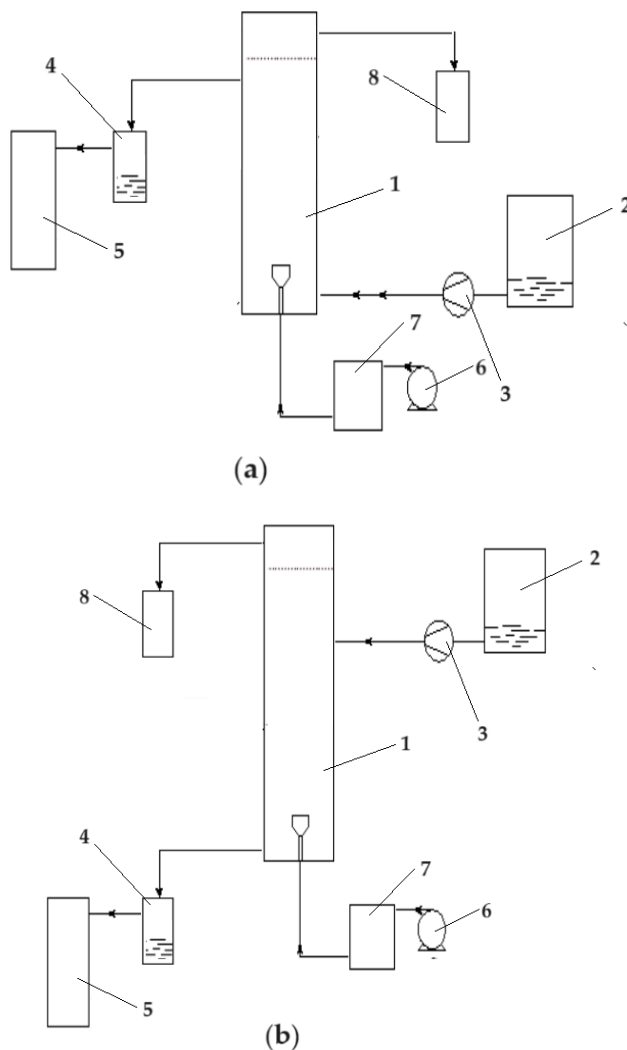
Experimentele prezintă rezultatele reducerii p-nitrofenolului la p-aminofenol utilizând o membrana emulsie, care conține faza receptoare apoasă acidă (albastră), care se găsește în interiorul emulsiei nanodisperse conținând nanoparticule de osmiu (galben) și o faza apoasă sursă bazică (verde), conținând p-nitrofenolul și borohidruza de sodiu, în exteriorul emulsiei (Figura 10).



**Figura 10.** Membrana emulsie pe baza de nanodispersii de osmiu în n-alcool (galben), conținând p-nitrofenolul și borohidruza de sodiu în faza apoasă sursă (verde) și soluția acidă în faza receptoare (albastru)

Reacția de reducere are loc într-un reactor tip coloană alimentat la baza cu emulsie conținând faza receptoare, iar faza sursă este introdusă fie pe la baza coloanei (echicurent) (Figura 11a) fie pe la partea superioară (contra curent) (Figura 11b).





**Figura 11.** Circulația fazelor în coloana de reducere a p-nitrofenolului la p-aminofenol: (a) echicurent and (b) contracurent. 1-coloana de reacție; 2-rezervor de fază sursă (SP); 3-pompa de dozare a fazei sursă; 4-vas de menținere a nivelului fazei sursă; 5-rezervor faza sursă; 6-pompa de dozare a emulsiei; 7-vas intermediar de emulsie; 8-vas colector de emulsie.

Conversia ( $\eta$  %) sau eficiența extracției (EE%) pentru speciile de interes folosind concentrația soluțiilor [19-21] a fost calculată după cum urmează:

$$\eta\% \text{ or } EE(\%) = \frac{(c_0 - c_f)}{c_0} \cdot 100 \quad (3)$$

unde:  $c_f$  este concentrația finală a substanței dizolvate (specie chimică considerată) și  $c_0$  este concentrația inițială a substanței dizolvate (specie chimică considerată).

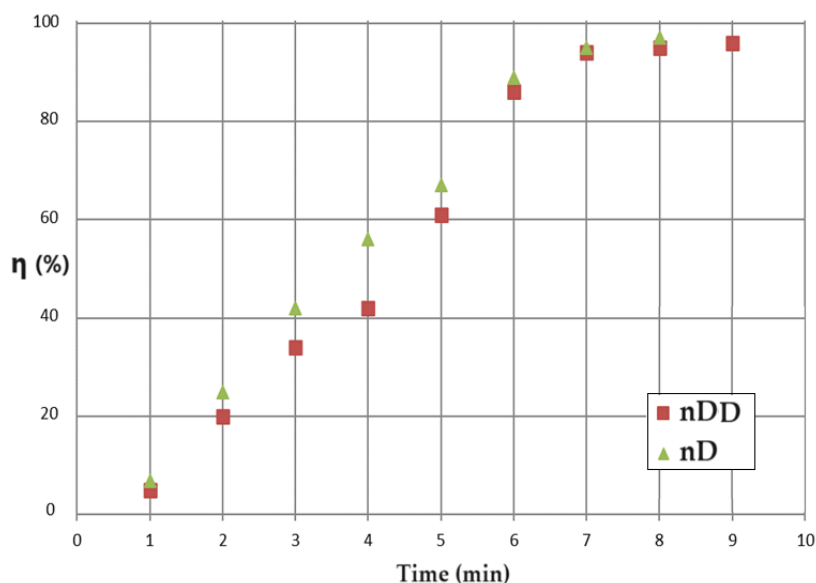
Aceeași eficiență de extracție poate fi calculată și pe baza absorbății soluțiilor [30,31], ca în:

$$\eta\% \text{ or } EE(\%) = \frac{(A_0 - A_s)}{A_0} \cdot 100 \quad (4)$$

unde:  $A_0$  este absorbanta inițială a soluției de probă și  $A_s$  este absorbanta curentă a probei.

La pH mai mare de 10 al fazei sursa și pH mai mic de 4 al fazei receptoare rezultatele conversiei ( $\eta$ ) p-nitrofenolului la p-aminofenol, cu emulsia bazată pe nanodispersia alcoolică conținând nanoparticule de osmiu, sunt superioare celor prezentate anterior [20, 30, 31], utilizând membrane lichide pe suport (SLM) sau bulk liquid membranes (BLM). Această observație a determinat efectuarea studiului conversiei p-nitrofenolului cu membrane emulsie pe baza de nanoparticule de osmiu și n-decanol sau n-dodecanol

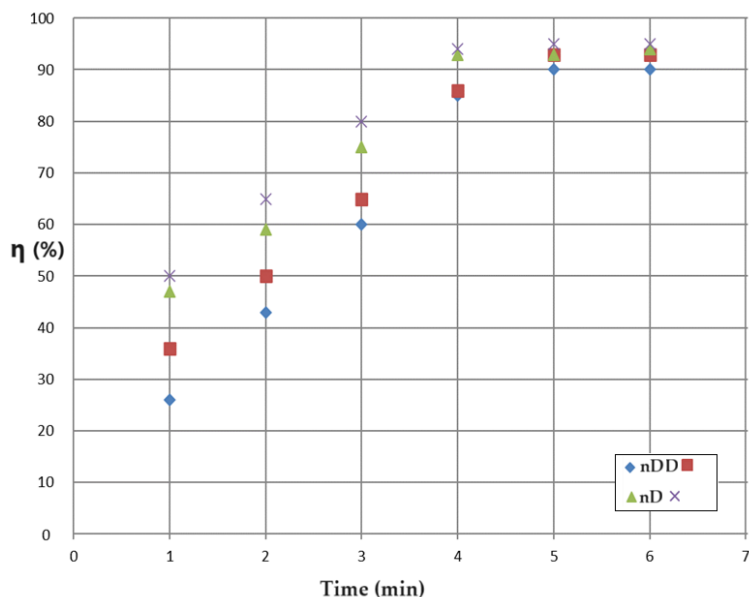
Datele actuale sunt prezentate prin comparația rezultatelor obținute cu nanodispersia de n-dodecanol (curba cu patrate maro), și respectiv, în n-decanol (curba cu triunghiuri verzi) (Figura 12), în sistem echicurent. Pe întregul parcurs al procesului, conversia obținută cu nanodispersia pe baza de n-decanol este superioară celei pe baza de n-dodecanol.



**Figura 12.** Comparația rezultatelor obținute la conversia p-nitrofenolului cu nanodispersia de n-dodecanol (patrate maro), și respectiv, n-decanol (verde), în funcție de timp

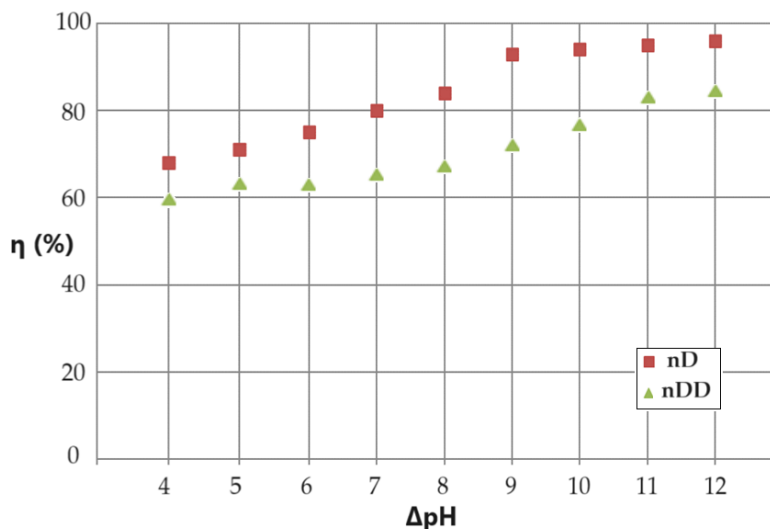
În colana de stripare cu membrane emulsie conținând picături de fază apoasă de pH 2 și soluție apoasă sursă de pH 12 s-a studiat conversia ( $\eta$ ) în funcție de tipul solventului membranar și modul de curgere al fazelor. Pe tot intervalul de lucru rezultatele conversiei obținute cu membrane pe baza de n-decanol (triunghiuri verzi și x negru) sunt superioare celor obținute cu

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andreea PÎRȚAC** dispersia în n-dodecanol (romburi albastre și pătrate maro). Totodată rezultatele conversiei obținute în varianta curgerii în contra-curent (pătrate maro și x negru) sunt superioare față de cele obținute prin circulația fazelor în echicurent (romburi albastre și triunghiuri verzi) (Figura 13).



**Figura 13.** Comparația rezultatelor obținute la conversia ( $\eta$ ) a p-nitrofenolului cu nanodispersia de n-dodecanol (romb albastru, pătrate maro), și respectiv, a n-decanol (triunghi verde și x negru) în funcție de timp și de modul de curgere al fazelor în coloana de stripare: în contracurent (pătrat maro și x negru) și echicurent (romb albastru și triunghi verde).

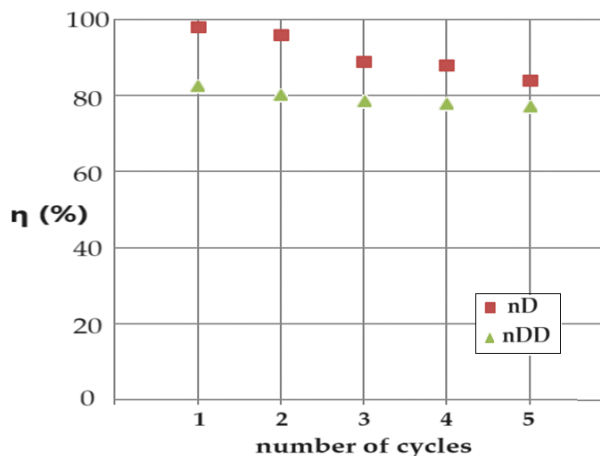
Alegând varianta experimentală cu circulația fazei apoase sursă bazică în contracurent cu nanodispersia pe baza de n-decanol sau n-dodecanol conținând picături de fază apoasă acidă s-a urmărit variația conversiei ( $\eta$ ) în funcție de diferența de pH între fazele apoase la un timp de operare constant de 5 minute (Figura 14).



**Figura 14.** Rezultatele conversiei ( $\eta$ ) în funcție de diferența de pH între fazele sursa și receptoare, care circula în contracurent pentru emulsia pe baza de n-decanol (patratele maro) sau n-dodecanol (triunghiuri verzi)

Conversia p-nitrofenolului la p-aminofenol crește odată cu creșterea diferenței de pH între fazele apoase ale sistemului membranar (Figure 14). Astfel, dacă la o diferență de pH, între fazele apoase sursa și receptoare este de 4 unități avem o conversie de 69%, iar la o diferență de 12 unități avem o conversie de 98%, pentru n-decanol, respectiv de la 60%, la 85%, pentru n-dodecanol. Practic dacă urmărim o conversie optimă diferența de pH între fazele apoase trebuie să fie de cel puțin 9 unități.

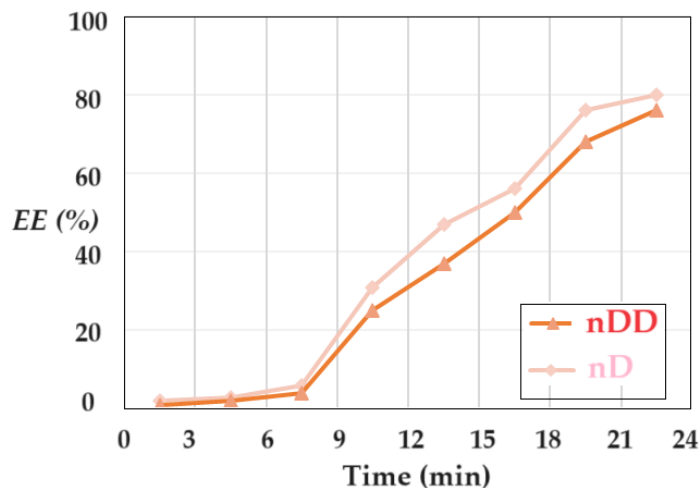
Un aspect important al studiului materialelor catalitice îl constituie problema regenerării. Cu atât mai mult în cataliza eterogena de tip membranar acest aspect trebuie tratat cu atenție. În figura 15 sunt prezentate valorile conversiei ( $\eta$ ), pentru un număr de 5 cicluri de reutilizare a membranei emulsie pe baza de nanodispersii de osmiu în n-decanol. S-a realizat procesul de cataliza ciclică cu emulsia pe baza de nanoparticule de osmiu în n-decanol, în contracurent cu faza sursa de pH 12. Faza apoasă receptoare, de pH 2 se recircula ca atare, prin intermediul nanodispersiei. Faza sursa de pH 12 este împrăștiată la fiecare ciclu de reacție cu o concentrație egală de p-nitrofenol și hidrogenul de sodiu.



**Figura 15.** Rezultatele conversiei ( $\eta$ ) în funcție de numărul de cicluri de conversie cu aceeași emulsie pe baza de nanoparticule de osmiu în n-decanol (patrate maro) sau n-dodecanol (triunghiuri verzi), conținând faza receptoare de pH 2, și faza sursă de pH 12 conținând p-nitrofenol și borohidrua de sodiu reîmprospătă, care circulă în contracurent

Scăderea conversiei cu aproape douăzeci de procente în funcție de numărul de cicluri de contactare a fazelor este cauzată de creșterea pH-ului în faza receptoare, ceea ce determină o scădere a diferenței de pH între faze, deși pH-ul fazei sursă rămâne relativ constant, la valoarea 12. În cazul dodecanolului conversia inițială este mai mică (cca. 83%), dar scăderea în funcție de număr de cicluri este mai redusă, la cca 78%. Practic dacă emulsia catalitică se dorește a fi reutilizată este mai avantajată cea pe baza de n-dodecanol, iar dacă se dorește o conversie mai ridicată, se folosește cea pe baza de n-decanol, dar se va restrânge numărul de cicluri de reutilizare.

Eficiența extracției (*EE*) p-aminofenolului s-a determinat prin separarea membranei emulsie în nanodispersia conținând nanoparticule de osmiu în n-dodecanol și de faza apoasă receptoare de pH 2. Pentru separarea fazelor din emulsie (colapsare sau spargerea emulsiei) s-a utilizat o membrană pe baza de acetat de celuloză într-un modul de ultrafiltrare Sartorius de tip dead-end filtration. Rezultatele eficienței separării p-aminofenolului sunt prezentate în figura 16. Se remarcă că eficiența separării debutează cu valori scăzute în primul interval de timp, apoi se desfășoară rapid până la atingerea valorii de 75-80%. Eficiența separării cu membranele în n-decanol este superioară pe întregul interval de timp celei cu membrane pe baza de n-dodecanol.



**Figure 16.** Eficienta separării (*EE*) p-aminofenolului din emulsia formate din nanodispersie de osmiu in n-dodecanol sau n-decanol si faza apoasa receptoare de pH 2, in functie de timpul de operare.

Întârzierea separării p-aminofenolului fata de conversia p-nitrofenolului la p-aminofenol se poate justifica atât prin procesul de difuzie prin membrana lichida, cat si prin transferul lent din membrana lichida in mediul acid al fazei receptoare. Valoarea eficienței extracției este inferiara valorii conversiei la același timp de operare.

Determinarea performantelor procesului de reducere a p-nitrofenolului la p-aminofenol, cu nanodidpersii de osmiu in n-decanol si n-dodecanol, in sistem membrana lichida emulsie arata ca:

- Sistemul membrana lichida emulsie consta in :
  - faza sursa soluție apoasa de pH alcalin continand p-nitrofenol si borohidrua de sodiu.
  - faza membranara – dispersie de nanoparticule de osmiu in n-decanol sau n-dodecanol.
  - faza receptoare soluție de pH acid.
- Instalația de lucru permite circulația fazelor, sursa bazica si a emulsiei, care conține picături de soluție apoasa acida in nanodispersia de osmiu in n-decanol sau n-dodecanol, in echicurent sau contracurent.
- Sistemul care operează cu nanodispersia in n-decanol asigura o conversie a p-nitrofenolului la p-aminofenol, mai mare decât nanodispersia in n-dodecanol.

- Operarea în contracurent a fazelor conduce la conversii superioare operării în echicurent.

- La același timp de operare, creșterea diferenței de pH între fazele apoase, sursa și receptoare duce la creșterea conversiei p-nitrofenolului la p-aminofenol.

- Repetarea utilizării emulsiei catalitice, conținând nanodispersii de osmiu în n-dodecanol, în regim de curgere contracurent scade valoarea conversiei de la cca 98% în primul ciclu, la cca. 83% în al cincilea ciclu pentru n-decanol și de la 60% la 85% pentru n-dodecanol.

- Eficiența separării p-aminofenolului este sub valoarea conversiei p-nitrofenolului pe tot intervalul de timp de operare.

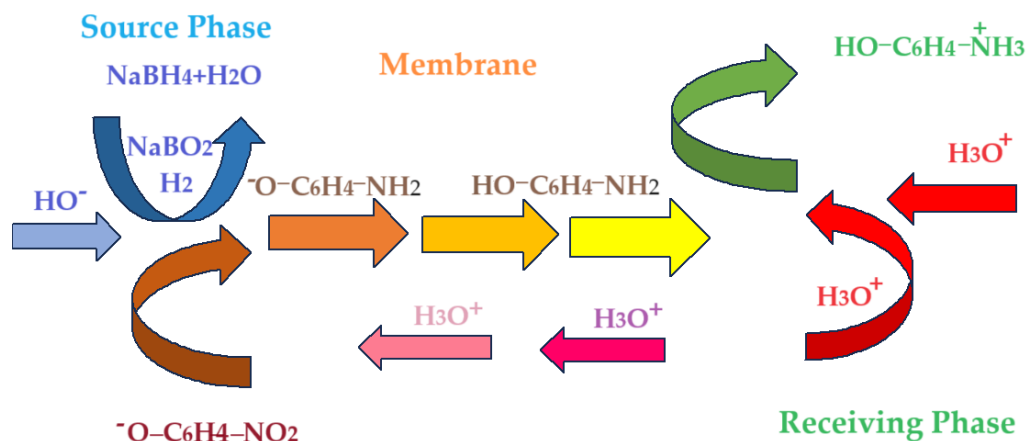
### 3. Discuții

Diverse materiale catalitice pentru reducerea p-nitrofenolului la p-aminofenol au fost raportate recent și au rezultate foarte bune atât în privința conversiei cât și a regenerării catalizatorului [50-61].

Sistemele catalitice pe baza de nanoparticule de osmiu, cuplate cu procese cu membrane polimerice sau lichide au fost mai rar raportate [19-21, 30,31]. În aceste procese hibride, membranar-catalitice, p-nitrofenolul este redus la p-aminofenol cu nanoparticule de osmiu. Procesul hibrid presupune atât conversia p-nitrofenolului în faza sursă, cât și separarea p-aminofenolului, în faza receptoare, printr-un proces membranar. Anterior au fost testate membrane lichide bulk pe baza de nanoparticule de osmiu [20,21,30] dar și membrane lichide pe suport [19,31].

Membrana emulsie bazată pe nanodispersia osmiului în n-decanol sau n-dodecanol are performanțe superioare atât la conversia p-nitrofenolului cât și la separarea p-aminofenolului din sistem. Ținând seama de relația (2) s-a obținut o constantă aparentă ( $k_{app}$ ) cu valorile maxime cuprinse între  $0.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pentru dodecanol și  $0.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pentru decanol. Aceste valori sunt cu circa un ordin de mărime superioare celorlalte sisteme cu membrane pe baza de nanoparticule de osmiu raportate anterior [19,20, 30,31], dar sub valorile raportate în literatura de specialitate, pentru catalizatori pe baza de nanoparticule obținute din elementele grupei platinice [32-39].

În figura 17 este prezentat schematic procesul hibrid, de reducere catalitică a p-nitrofenolului și recuperare cu membrane a p-aminofenolului prin noua membrană de tip emulsie.



**Figura 17.** Reprezentarea schematică a procesului hibrid, de reducere catalitică a p-nitrofenolului și recuperare cu membrane a p-aminofenolului.

Pentru conversia p-nitrofenolului și eficiența separării p-aminofenolului conform schemei din figura 16 pot fi luate în considerare masa molară diferită a n-alcoolorilor, solubilitatea reciprocă a n-alcoolorilor în apă și a apei în n-alcooli, viscozitatea, polaritatea relativă și valoarea pKa (Table 3).

**Table 3.** Principalele proprietăți ale n-alcoolorilor membranari

Compus organic	Masa molară (g/Mol)	Solubilitatea în apă (g/L)	Solubilitatea apei (g/L)	Viscozitate (cP)	Polaritatea relativă	pKa
<i>n</i> -decanol (nD)	158.28	0.037	0.0211	12.05	-0.540	15.21
<i>n</i> -dodecanol (nDD)	186.34	0.004	0.0019	18.80	-0.511	16.84

Prin mecanismul propus sunt considerate ca responsabile conversia p-nitrofenolului și de transportul p-aminofenolului în apă două interfețe:



- Interfața faza sursa/faza organica conținând nanoparticule de osmiu si
- Interfața faza organica/faza receptoare apoasa.

si trei faze:

- Faza apoasa sursa
- Faza organica conținând nanoparticule de osmiu
- Faza apoasa receptoare

Un model simplificat de conversie al p-nitrofenolului si transport al p-aminofenolului presupune cinci etape:

- Difuzia p-nitrofenolatului si a hidrogenului molecular din faza apoasa sursa către interfața cu faza organica catalitica datorita conținutului de nanoparticule de osmiu
- Penetrarea interfeței faza apoasa sursa/faza organica, concomitent cu conversia p-nitrofenolului in p-aminofenol
- Difuzia p-aminofenolului prin membrana către interfața faza organica/faza apoasa receptoare
- Penetrarea interfeței faza organica/faza apoasa receptoare concomitent cu reacția p-aminofenolului cu protonul
- Difuzia aminofenolului protonat in faza apoasa receptoare

In modelul propus toți parametri sistemului de lucru avantajeaza membrana pe baza de n-decanol (Table 3), astfel:

- Solubilitatea reciproca a apei in n-alcoolii este mai mare pentru n-decanol fata de n-dodecanol cu aproape un ordin de mărime.
- Viscositatea n-decanolului este mai mica cu cca 30% fata de n-dodecanol.

Cele doua aspecte prezentate conduc la interfete mai prietenoase intre faza organica (n-alcool) si respectiv cele doua faze apoase (sursa si receptoare). Aceasta înseamnă ca interfețele cu n-decanol conțin mai multa apa in n-decanol si mai mult n-decanol in apa favorizând difuzia

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andreia PÎRȚAC** și penetrarea interfeței de către p-nitrofenol și sursa de hidrogen molecular. Bineînțeles, parametri n-decanolului (solubilitate și viscozitate) fiind cu un ordin de mărime mai mari decât n-dodecanolul vor defavoriza atât conversia p-nitrofenolului cât și transportul p-aminofenolului.

Modelul propus răspunde rezultatelor prezentate anterior (Figures 11, 12 și 15), în care rezultatele sunt mai bune pentru membrana conținând n-decanol decât cea pe baza de n-dodecanol.

Din punct de vedere practic singura deficiență a n-decanolului este că rămâne în fazele apoase la concentrația maximă de 0.037g/L față de n-dodecanol de 0.004g/L.

Această observație conduce în exploatarea tehnologică la conceperea unei metode de eliminare a n-decanolului din efluenții apoși. Cei doi n-alcooli având număr par de atomi de carbon sunt biodegradabili, ceea ce ar rezolva, prin bio-degradare, problema apărută.

Comparativ cu sistemele catalitice eterogene cu catalizatori solizi, sistemul cu dispersia nanoparticulelor de osmiu în n-alcooli diferă prin tipul de interfață, de adsorbție în primul caz și de absorbție în cel de al doilea caz. În funcție de natura nitroderivatului poate fi favorizată fie cataliza eterogenă de adsorbție fie cataliza eterogenă de absorbție.

Un aspect favorabil al modalității de lucru alese ar fi receptarea p-aminofenolului rezultat din reducerea p-nitrofenolului în faza receptoare la o concentrație de 10 ori mai mare. Acest factor de concentrare ar crea posibilitatea utilizării ca atare a soluției de p-aminofenol în industriile farmaceutice sau a coloranților.

Dacă în termeni de reducere, sistemele membranare pe baza de osmiu sunt inferioare altor sisteme catalizatori, ar fi interesant ca sistemul să fie utilizat în procese de oxidare selectivă.

### **3.5. Concluzii**

Sistemele de reacție cu nanoparticule de osmiu plasate pe membrane (polimerice sau compozite) sau în membrane în vrac au fost studiate recent pentru a evidenția caracteristicile catalitice în reacția de reducere a p-nitrofenolului la p-aminofenol.

Acest capitol prezintă rezultatele unui sistem de reacție cu nanoparticule de osmiu dispersate în n-decanol sau n-dodecanol care este constituit într-o membrană de tip emulsie.

Nanoparticulele de osmiu din dispersia membranei au fost caracterizate prin SEM, TEM, EDAX, AT (TG și DSC) și analiză complexă a gazelor în timpul descompunerii termice a dispersiei (TA-GC-FTIR). Specia chimică luată ca substanță țintă este p-nitrofenolul. Faza sursă a sistemului membranar constă din p-nitrofenol dizolvat într-o soluție apoasă de

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andreia PÎRȚAC** borohidruță de sodiu. După reducerea fazei membranare, p-aminofenolul format este imobilizat ca ion de amoniu într-o soluție de receptor acid.

În sistemul propus, regimul de curgere (cocurent sau contracurent) al membranei dispersate prin faza sursă, diferența de pH dintre fazele sursă și receptoare și numărul de cicluri de funcționare și natura membranei n-alcool. au fost variate.

Rezultatele obținute relevă faptul că funcționarea în contracurent este mai avantajoasă decât funcționarea în cocurent până la atingerea unui nivel, care este dat și de debitul în cocurent. La mijlocul intervalului de timp de lucru se preferă operarea în contracurent.

Numărul de cicluri de reutilizare a membranei de emulsie este limitat de scăderea conversiei. Practic, după cinci cicluri de utilizare, dispersia membranei trebuie regenerată. În toate cazurile experimentale, rezultatele conversiei sunt mai mari pentru n-decanol decât pentru n-dodecanol.

Creșterea diferenței de pH între fazele apoase sursă și receptoare duce la creșterea conversiei. În cele mai favorabile condiții de lucru, constanta aparentă ( $k_{app}$  (s<sup>-1</sup>)) este  $0,1 \times 10^{-3}$  pentru dodecanol și  $0,9 \times 10^{-3}$  pentru decanol.

## 4. Materiale si metode

### 4.1. Reactivi si materiale

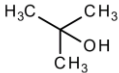
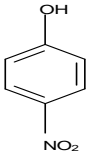
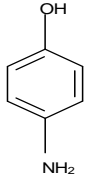
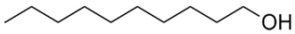
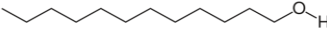
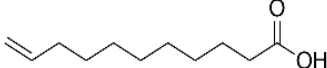
Toți reactivii utilizați în lucrarea prezentată au fost de grad analitic. Au fost achiziționate de la Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Germania): tetroxid de osmiu, hidroxid de sodiu, acid clorhidric, NaBH<sub>4</sub>, p-aminofenol și p-nitrofenol.

Componentele membranei au fost achiziționate de la Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germania): alcoolul t-butilic, n-octanol, n-dodecanol și acidul 10-undecilenic (acid undecenoic) au caracteristicile prezentate în tabelul 4.

**Tabel 4.** Caracteristicile substanțelor utilizate pentru prepararea membranei lichide în emulsie.

Component	Formula chimica	Masa molară (g/mol)	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	pKa	Solubilitate in apa (g/L)	λ (nm)
Osmium tetroxide	OsO <sub>4</sub>	254.23	4.91	-	solubil	-

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andrei PÎRȚAC**

Sodium borohydride	<chem>NaBH4</chem>	37.83	1.07	Solutia alcalina	solubil	-
<i>t</i> -butyl alcohol		74.12	0.775	16.54	miscibil	-
<i>p</i> -Nitrophenol (p-NP)		139.17	1.48	7.1	16.0	317 (fenol) 404(fenolate)
<i>p</i> -aminophenol (pAP)		109.13	1.13	5.5 10.3	15.0	317
<i>n</i> -decanol (nD)		158.28	0.830	15.21	0.037	197
<i>n</i> -dodecanol (nDD)		186.34	0.8831	16.84	0.004	201
10-undecylenic acid		184.28	0.912	5.02	0.074	-

Apa purificată caracterizată prin conductivitate de 18,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a fost obținută cu un sistem RO Millipore (MilliQ® Direct 8 RO Water Purification System, Merck, Darmstadt, Germania).

#### 4.2. Metode si proceduri

##### 4.2.1. Metode analitice

Analiza dynamic light scattering (DLS) [30] – Granulometru

Echipament: Coulter N4 Plus (laser He-Ne, 632.8 nm)

Domeniu de analiza: 3-3000 nm Unghi de detectie: 10,7°

Temperatura de analiza RT: 23°C +/-1

Timp de stabilizare la RT: 5 min; Timp de analiza: auto; Timp de colectare date: 5 min x10 (repetari)

Timp de ultrasonare (US): 5 min (20 kHz, RT); Timp de repaus dupa US: ~24 h Mediu de dispersie (solvent): *i*-propanol

Dilutie probe: ~ 1:500

Metoda de analiza: SDP Analysis Intensity (Size Distribution Processor)

Timp de ultrasonare (US): 5 min (20 kHz, RT); Timp de repaus  
dupa US: ~24 h [30]

Pentru microscopia electronică cu transmisie (TEM), proba a fost preparată prin luarea a 100  $\mu$ L de soluție care conține nanoparticule Os și diluată în 1 ml de etanol pur. După aceea, 10  $\mu$ l de suspensie au fost puse pe o rețea de cupru acoperită cu carbon, cu ochiuri de 400 de mesh, la temperatura camerei. Probele au fost analizate folosind un microscop cu transmisie Titan THEMIS de înaltă rezoluție 80–200Kv (Thermo Fisher Scientific (fostul FEI), Hillsboro, OR, SUA) echipat cu un corector de imagine și un detector EDXS în coloană. Microscopul funcționează la o tensiune de 200 kV în modul de transmisie [30,31].

Studiile de microscopie electronică cu scanare, SEM și HFSEM, au fost efectuate pe un sistem Hitachi S4500 (Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Germania). [21,22]. Probele sunt depuse pe un disc suport de aluminiu și metalizat în vid cu un strat de aur de cca. 50 nm

Analiza termică, TG-DSC (termogravimetrie și calorimetrie cu scanare diferențială), a fost efectuată cu un aparat STA 449C F3, de la Netzsch (Selb, Germania), între 20-350°C, în atmosferă dinamică (50mL/min) N<sub>2</sub>. Gazele degajate au fost analizate cu un FTIR Tensor 27 de la Bruker (Bruker Co., Ettlingen, Germania), echipat cu o celulă de gaz termostată. Analizele termice au fost realizate în atmosfera de N<sub>2</sub>, deci nu au loc oxidări, ale substanței organice sau ale osmiului [19, 20, 31].

Studiile UV-Vis asupra probelor componente ale nanoparticulelor (argint și/sau fier) au fost efectuate pe echipamente UV cu fascicul dublu – Varian Cary 50 (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, SUA) la o rezoluție de 1 nm, spectrală lățime de bandă de 1,5 nm și o rată de scanare de 300 nm/s. Spectrele UV-Vis ale probelor au fost înregistrate pentru o lungime de undă cuprinsă între 200 și 800 nm, la temperatura camerei, folosind celule de cuarț de 10 mm [19].

De asemenea, analiza de validare UV-Vis a ionilor de argint și fier sau a soluțiilor de p-nitrofenol a fost efectuată pe un spectrometru CamSpec M550 (Spectronic CamSpec Ltd., Leeds, Marea Britanie). Spectrele UV-Vis ale probelor au fost înregistrate pentru o lungime de undă cuprinsă între 200 și 800 nm, la temperatura camerei, folosind celule de cuarț de 10 mm [21,23].

Analiza electrochimică a fost urmată de un potențiostat PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research, AMETEK Inc., Oak Ridge, TN, SUA). A fost utilizată o configurație cu o celulă de sticlă cu trei electrozi.

pH-ul, conductanța și concentrația de anioni (în fază sursă sau receptoare) au fost determinate folosind o celulă de conductanță sau un electrod selectiv combinat (HI 4107, Hanna

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andrei PÎRȚAC** Instruments Ltd., Leighton Buzzard, Marea Britanie) și un sistem multi-parametri (HI 5522, Hanna Instruments). Ltd., Leighton Buzzard, Marea Britanie) [19,23].

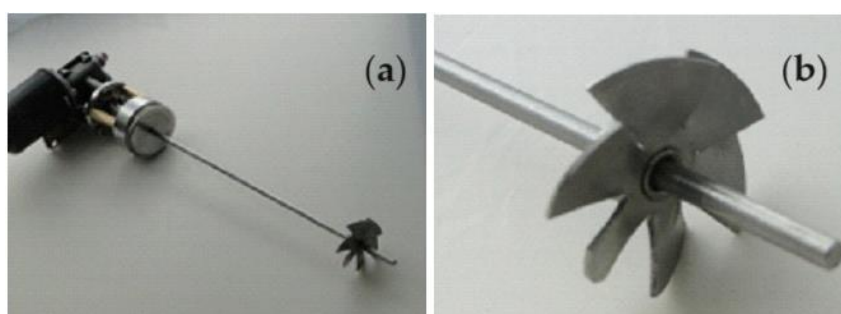
#### 4.2.2. Metode si proceduri

Prepararea nanodispersiei de nanoparticule de osmiu in n-dodecanol si n-dodecanol

Prepararea nanodispersiei de nanoparticule de osmiu in n-decanol a fost anterior prezentata [30]. Pe scurt, pentru obtinerea dispersiei de nanoparticule de osmiu se dizolva 1g (0.0039 mol) de tetroxid de osmiu in 50mL t-butanol la temperatura camerei intr-un vas conic de 100ml.

Separat, intr-un vas cu fund semisferic de 2,000mL se introduc 1,250mL (1,000g) n-dodecanol sau n-decanol in care se adauga sub agitare energica (agitator elice) (Figure 17) si 7.249g (0.039mol) de 10-undecylenic acid. Dupa cca 10 minute de omogenizare se adaugă in picături soluția de tetroxid de osmiu, cand se va observa formandu-se, instantaneu, o dispersie negru intens. Dispersia obținută (Os-np/nDD) sau Os-np/nD) se spala de cinci ori cu cate 200mL apa pura care se analizează spectrofotometric pentru urmărirea îndepărtării t-butanolului sau a altor componente organice.

Stabilitatea nanodispersiei preparate se urmareste prin contactarea cu 200mL apa pura, timp de doua săptămâni, analizandu-se zilnic spectrofotometric stratul apos si cu un microscop Motic dispersia de osmiu la interfata cu apa.



**Figura 18.** Agitator tip elice pentru dispersarea nanoparticule de osmiu in n-alcooli: (a) vederea de ansamblu; (b) detaliul componentei de agitare

Prepararea emulsiei de solutie apoasa acida (faza receptoare) in n-alcooli

### Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andrei PÎRȚAC**

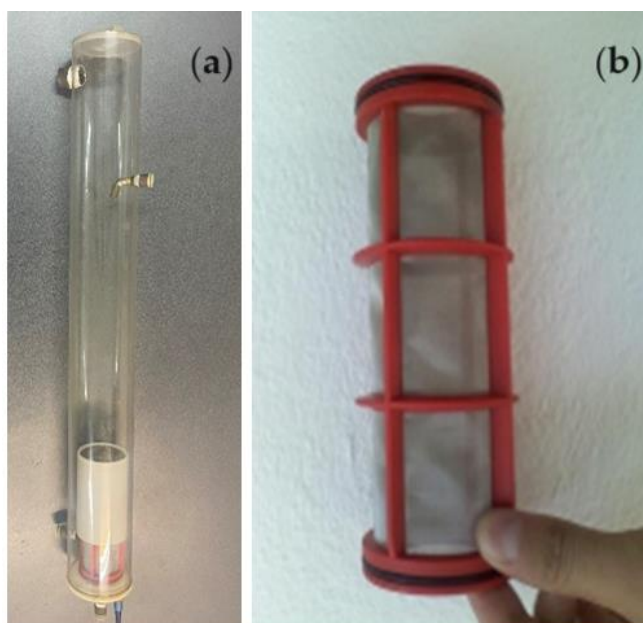
Se prepara o emulsie stoc prin amestecarea intensă a 500mL dispersie de osmiu în n-alcool și 500 mL de soluție apoasă acidă. Agitarea intensă a fazelor imiscibile se realizează cu un agitator tip elice (Figura 18) cu 150 rotații pe minut. Se obține o dispersie neagră a cărei conductanță este mai mică decât a celei de apă ultrapură.

### Reducerea p-nitrofenolului la p-aminofenol

Faza sursă constituită din soluție de p-nitrofenol 0.278g/L ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L) în apă ultrapură se amestecă cu o soluție proaspăt preparată de borohidru de sodiu 7.566g/L (0.2 mol/L).

1.000mL dintr-o astfel de soluție se introduc în coloana de reacție de 1.500mL (Figura 19a), și se recirculă, prin intermediul unei pompe peristaltice, cu un debit de 50.0mL/s. Soluția sursă se recirculă fie în echicurent, fie în contracurent (Figura 10) cu 200mL de emulsie conținând faza receptoare (100mL) înglobată în nanodispersia de osmiu în n-alcooli (100mL). Dispersarea emulsiei conținând faza receptoare se realizează cu un dispozitiv specific (Figura 19b) cu ajutorul pompei peristaltice cu un debit de 10mL/s.

Urmărirea desfășurării reacției se face prelevând câte 1.0mL de soluție sursă la fiecare minut de operare și se face determinarea spectrofotometrică la  $\lambda=404$  nm. Calculul conversiei sau a eficienței separării se face prin relațiile (3) și (4).



**Figure 19.** Coloana de reacție de reducere a p-nitrofenolului (**a**) și detaliul dispozitivului de distribuire al emulsiei conținând emulsie de fază receptoare în n-alcooli (**b**).

## REFERENCES

1. Kostanyan, A.E.; Belova, V.V.; Voshkin, A.A. Three- and Multi-Phase Extraction as a Tool for the Implementation of Liquid Membrane Separation Methods in Practice. *Membranes* **2022**, *12*, 926. <https://doi.org/10.3390/membranes12100926>.
2. Shyam Sunder, G.S.; Adhikari, S.; Rohanifar, A.; Poudel, A.; Kirchhoff, J.R. Evolution of Environmentally Friendly Strategies for Metal Extraction. *Separations* **2020**, *7*, 4. <https://doi.org/10.3390/separations7010004>.
3. Bóna, Á.; Bakonyi, P.; Galambos, I.; Bélafi-Bakó, K.; Nemestóthy, N. Separation of Volatile Fatty Acids from Model Anaerobic Effluents Using Various Membrane Technologies. *Membranes* **2020**, *10*, 252. <https://doi.org/10.3390/membranes10100252>.
4. Kostanyan, A.E.; Belova, V.V.; Zakhodyaeva, Y.A.; Voshkin, A.A. Extraction of Copper from Sulfuric Acid Solutions Based on Pseudo-Liquid Membrane Technology. *Membranes* **2023**, *13*, 418. <https://doi.org/10.3390/membranes13040418>.
5. Aldwaish, M.; Kouki, N.; Algreiby, A.; Tar, H.; Tayeb, R.; Hafiane, A. An Ionic supported liquid membrane for the recovery of bisphenol A from aqueous solution. *Membranes* **2022**, *12*, 869. <https://doi.org/10.3390/membranes12090869>.
6. Khalaf, Z.A.; Hassan, A.A. Studying of the effect of many parameters on a bulk liquid membrane and its opposition in Cd(II) removal from wastewater. *J. Phys. Conf. Ser.* **2021**, *1973*, 012097. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012097>.
7. Kárászová, M.; Bourassi, M.; Gaálóvá, J. Membrane Removal of Emerging Contaminants from Water: Which Kind of Membranes Should We Use? *Membranes* **2020**, *10*, 305. <https://doi.org/10.3390/membranes10110305>.
8. Li, L.; Ma, G.; Pan, Z.; Zhang, N.; Zhang, Z. Research Progress in Gas Separation Using Hollow Fiber Membrane Contactors. *Membranes* **2020**, *10*, 380. <https://doi.org/10.3390/membranes10120380>.
9. León, G.; Hidalgo, A.M.; Miguel, B.; Guzmán, M.A. Pertraction of Co(II) through Novel Ultrasound Prepared Supported Liquid Membranes Containing D2EHPA. Optimization and Transport Parameters. *Membranes* **2020**, *10*, 436. <https://doi.org/10.3390/membranes10120436>.



10. Kim, D.; Nunes, S.P. Green solvents for membrane manufacture: Recent trends and perspectives. *Curr. Opin. Gr. Sustain. Chem.* **2021**, *28*, 100427. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100427>.
11. Kostanyan, A.E.; Voshkin, A.A.; Belova, V.V.; Zakhodyaeva, Y.A. Modelling and Comparative Analysis of Different Methods of Liquid Membrane Separations. *Membranes* **2023**, *13*, 554. <https://doi.org/10.3390/membranes13060554>.
12. Atlaskin, A. A.; Kryuchkov, S.S.; Yanbikov, N.R.; Smorodin, K.A.; Petukhov, A.N.; Trubyanov, M.M.; Vorotyntsev, V.M.; Vorotyntsev, I.V. Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent, *Sep. Pur. Technol.* **2020**, *239*, 116578. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116578>.
13. Bazhenov, S.D.; Bildyukevich, A.V.; Volkov, A.V. Gas-liquid hollow fiber membrane contactors for different applications, *Fibers* **2018**, *6*(4), 76; <https://doi.org/10.3390/fib6040076>.
14. Lee, W.J.; Goh, P.S.; Lau, W.J.; Ismail, A.F.; Hilal, N. Green Approaches for Sustainable Development of Liquid Separation Membrane. *Membranes* **2021**, *11*, 235. <https://doi.org/10.3390/membranes11040235>.
15. Mulder, M. Basic principles of membrane technology; Kluwer Academic Publishers: A.H. Dordrecht, Netherlands, **1996**; ISBN 0792309782, pp. 340–347.
16. Baker, W. Membrane Technology and Applications, 3rd ed.; John Wiley & Sons Ltd., Chichester (UK), ISBN 9780470743720, **2012**, pp. 148–149.
17. León, G.; Hidalgo, A.M.; Gómez, M.; Gómez, E.; Miguel, B. Efficiency, Kinetics and Mechanism of 4-Nitroaniline Removal from Aqueous Solutions by Emulsion Liquid Membranes Using Type 1 Facilitated Transport. *Membranes* **2024**, *14*, 13. <https://doi.org/10.3390/membranes14010013>.
18. Đurasović, I.; Štefanić, G.; Dražić, G.; Peter, R.; Klencsár, Z.; Marciuš, M.; Jurkin, T.; Ivanda, M.; Stichleutner, S.; Gotić, M. Microwave-Assisted Synthesis of Pt/SnO<sub>2</sub> for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 2481. <https://doi.org/10.3390/nano13172481>.
19. Nechifor, A.C.; Goran, A.; Grosu, V.-A.; Pîrțac, A.; Albu, P.C.; Oprea, O.; Grosu, A.R.; Pașcu, D.; Păncescu, F.M.; Nechifor, G.; Tanczos, S.-K.; Bungau, G.S. Reactional Processes on Osmium–Polymeric Membranes for 5–Nitrobenzimidazole Reduction. *Membranes* **2021**, *11*, 633. <https://doi.org/10.3390/membranes11080633>.

20. Albu, P.C.; Ferencz, A.; Al-Ani, H.N.A.; Tanczos, S.-K.; Oprea, O.; Grosu, V.-A.; Nechifor, G.; Bungău, S.G.; Grosu, A.R.; Goran, A.; Nechifor, A.C. Osmium Recovery as Membrane Nanomaterials through 10–Undecenoic Acid Reduction Method. *Membranes* **2022**, *12*, 51. <https://doi.org/10.3390/membranes12010051>.
21. Albu, P.C.; Tanczos, S.-K.; Ferencz, A.; Pîrțac, A.; Grosu, A.R.; Pașcu, D.; Grosu, V.-A.; Bungău, C.; Nechifor, A.C. pH and Design on *n*-Alkyl Alcohol Bulk Liquid Membranes for Improving Phenol Derivative Transport and Separation. *Membranes* **2022**, *12*, 365. <https://doi.org/10.3390/membranes12040365>.
22. Nechifor, G.; Grosu, A.R.; Ferencz, A.; Tanczos, S.-K.; Goran, A.; Grosu, V.-A.; Bungău, S.G.; Păncescu, F.M.; Albu, P.C.; Nechifor, A.C. Simultaneous Release of Silver Ions and 10–Undecenoic Acid from Silver Iron–Oxide Nanoparticles Impregnated Membranes. *Membranes* **2022**, *12*, 557. <https://doi.org/10.3390/membranes12060557>
23. Ferencz, A.; Grosu, A.R.; Al-Ani, H.N.A.; Nechifor, A.C.; Tanczos, S.-K.; Albu, P.C.; Crăciun, M.E.; Ioan, M.-R.; Grosu, V.-A.; Nechifor, G. Operational Limits of the Bulk Hybrid Liquid Membranes Based on Dispersion Systems. *Membranes* **2022**, *12*, 190. <https://doi.org/10.3390/membranes12020190>.
24. Bolitho, E.M.; Coverdale, J.P.C.; Bridgewater, H.E.; Clarkson, G.J.; Quinn, P.D.; Sanchez-Cano, C.; Sadler, P.J. Tracking Reactions of Asymmetric Organo-Osmium Transfer Hydrogenation Catalysts in Cancer Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6462–6472 International Edition: <https://doi.org/10.1002/anie.202016456>.
25. Sharpless, K.B.; Amberg, W.; Bennani, Y.L.; Crispino, G.A.; Hartung, J.; Jeong, K.S.; Kwong, H.L.; Morikawa, K.; Wang, Z.M. The osmium-catalyzed asymmetric dihydroxylation: A new ligand class and a process improvement. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 10, pp. 2768–2771, <https://doi.org/10.1021/jo00036a003>.
26. Uribe-Godínez, J.; Castellanos, E.; Borja-Arco, R.H.; Altamirano-Gutiérrez, A.; Jiménez-Sandoval, O. Novel osmium-based electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen oxidation in acid conditions. *J. Power Sources* **2008**, *177*, pp. 286–295, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.063>.
27. Heller, A. Electron-conducting redox hydrogels: Design, characteristics and synthesis. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, pp. 664–672. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2006.09.018>.
28. Adams, C.W.M.; Abdulla, Y.H.; Bayliss, O.B. Osmium tetroxide as a histochemical and histological reagent. *Histochemie* **1967**, *9*, 68–77, <https://doi.org/10.1007/BF00281808>.

29. Verma, R.; Jaggi, N. A DFT investigation of Osmium decorated single walled carbon nanotubes for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 2024, 54, pp. 1507–1520. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.110>.
30. Nechifor, A.C.; Goran, A.; Tanczos, S.-K.; Păncescu, F.M.; Oprea, O.-C.; Grosu, A.R.; Matei, C.; Grosu, V.-A.; Vasile, B.Ș.; Albu, P.C. Obtaining and Characterizing the Osmium Nanoparticles/*n*-Decanol Bulk Membrane Used for the *p*-Nitrophenol Reduction and Separation System. *Membranes* **2022**, 12, 1024. <https://doi.org/10.3390/membranes12101024>.
31. Nechifor, G.; Păncescu, F.M.; Grosu, A.R.; Albu, P.C.; Oprea, O.; Tanczos, S.-K.; Bungău, C.; Grosu, V.-A.; Pîrțac, A.; Nechifor, A.C. Osmium Nanoparticles-Polypropylene Hollow Fiber Membranes Applied in Redox Processes. *Nanomaterials* **2021**, 11, 2526. <https://doi.org/10.3390/nano11102526>.
32. Mashentseva, A.A. Effect of the Oxidative Modification and Activation of Templates Based on Poly(ethylene terephthalate) Track-Etched Membranes on the Electroless Deposition of Copper and the Catalytic Properties of Composite Membranes. *Pet. Chem.* **2019**, 59, pp. 1337–1344. <https://doi.org/10.1134/S0965544119120089>
33. Mashentseva, A.A.; Borgekov, D.B.; Niyazova D.T.; Zdorovets, M.V. Evaluation of the catalytic activity of the composite track-etched membranes for *p*-nitrophenol reduction reaction. *Pet. Chem.* **2015**, 55, pp. 810–815. <https://doi.org/10.1134/S0965544115100151>.
34. Felix, E.M.; Antoni, M.; Pause, I.; Schaefer, S.; Kunz, U.; Weidler, N.; Muench, F.; Ensinger, W. Template-based synthesis of metallic Pd nanotubes by electroless deposition and their use as catalysts in the 4-nitrophenol model reaction. *Green chemistry*, **2016**, 18(2), pp. 558–564. DOI: 10.1039/C5GC01356A.
35. Muench, F.; Rauber, M.; Stegmann, C.; Lauterbach, S.; Kunz, U.; Kleebe, H.J.; and Ensinger, W. Ligand-optimized electroless synthesis of silver nanotubes and their activity in the reduction of 4-nitrophenol. *Nanotechnology*, **2011**, 22(41), p.415602. DOI: 10.1088/0957-4484/22/41/415602.
36. Din, M.I.; Khalid, R.; Hussain, Z.; Hussain, T.; Mujahid, A.; Najeeb, J.; Izhar, F. Nanocatalytic assemblies for catalytic reduction of nitrophenols: a critical review. *Critical reviews in analytical chemistry*, **2020**, 50(4), pp. 322–338. <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1637241>.
37. Mejía, Y.R.; Bogireddy, N.K.R. Reduction of 4-nitrophenol using green-fabricated metal nanoparticles. *RSC advances*, **2022**, 12(29), pp. 18661–18675. DOI: 10.1039/D2RA02663E.

38. Elhenawy, S.; Khraisheh, M.; AlMomani, F.; Hassan, M. Key Applications and Potential Limitations of Ionic Liquid Membranes in the Gas Separation Process of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> or Mixtures of These Gases from Various Gas Streams. *Molecules* **2020**, *25*, 4274. <https://doi.org/10.3390/molecules25184274>.
39. Von Willingh, G. Recent Advancements in the Development of Osmium Catalysts for Various Oxidation Reactions: A New Era? *Comment Inorg Chem.* **2021**, *41*(5), pp. 249–266. <https://doi.org/10.1080/02603594.2021.1888724>.
40. Pitto-Barry, A.; Geraki, K.; Horbury, M.D.; Stavros, V.G.; Mosselmans, J.F.W.; Walton, R.I.; Sadler, P.J.; Barry, N.P. Controlled fabrication of osmium nanocrystals by electron, laser and microwave irradiation and characterisation by microfocus X-ray absorption spectroscopy. *Chem Commun (Camb).* **2017**, *53*(96), pp. 12898–12901. DOI: 10.1039/C7CC07133G.
41. Santacruz, L.; Donnici, S.; Granados, A.; Shafir, A. Vallribera, A. Fluoro-tagged osmium and iridium nanoparticles in oxidation reactions. *Tetrahedron.* **2018**; *74*(48), pp. 6890–6895. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.10.040>.
42. Hartman, R.L., Flow chemistry remains an opportunity for chemists and chemical engineers. *Current Opinion in Chemical Engineering*, **2020**, *29*, pp. 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.05.002>.
43. Shimoga, G.; Palem, R.R.; Lee, S.-H.; Kim, S.-Y. Catalytic Degradability of *p*-Nitrophenol Using Ecofriendly Silver Nanoparticles. *Metals* **2020**, *10*, 1661. <https://doi.org/10.3390/met10121661>.
44. Brown, H.K.; El Haskouri, J.; Marcos, M.D.; Ros-Lis, J.V.; Amorós, P.; Úbeda Picot, M.Á.; Pérez-Pla, F. Synthesis and Catalytic Activity for 2, 3, and 4-Nitrophenol Reduction of Green Catalysts Based on Cu, Ag and Au Nanoparticles Deposited on Polydopamine-Magnetite Porous Supports. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 2162. <https://doi.org/10.3390/nano13152162>.
45. Chen, H.; Yang, M.; Liu, Y.; Yue, J.; Chen, G. Influence of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructure Morphology on the Catalytic Degradation of *p*-Nitrophenol. *Molecules* **2023**, *28*, 7396. <https://doi.org/10.3390/molecules28217396>.
46. Minisy, I.M.; Taboubi, O.; Hromádková, J. One-Step Accelerated Synthesis of Conducting Polymer/Silver Composites and Their Catalytic Reduction of Cr(VI) Ions and *p*-Nitrophenol. *Polymers* **2023**, *15*, 2366. <https://doi.org/10.3390/polym15102366>.

47. Da'na, E.; Taha, A.; El-Aassar, M.R. Catalytic Reduction of p-Nitrophenol on MnO<sub>2</sub>/Zeolite -13X Prepared with *Lawsonia inermis* Extract as a Stabilizing and Capping Agent. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 785. <https://doi.org/10.3390/nano13040785>.
48. Wang, C.; Zhu, D.; Bi, H.; Zhang, Z.; Zhu, J. Synthesis of Nitrogen and Phosphorus/Sulfur Co-Doped Carbon Xerogels for the Efficient Electrocatalytic Reduction of p-Nitrophenol. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 2432. <https://doi.org/10.3390/ijms24032432>.
49. Zhao, Y.; Yuan, P.; Xu, X.; Yang, J. Removal of p-Nitrophenol by Adsorption with 2-Phenylimidazole-Modified ZIF-8. *Molecules* **2023**, *28*, 4195. <https://doi.org/10.3390/molecules28104195>.
50. Qi, K.; Wang, X.; Liu, S.; Lin, S.; Ma, Y.; Yan, Y. Visible Light Motivated the Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol by Ca<sup>2+</sup>-Doped AgInS<sub>2</sub>. *Molecules* **2024**, *29*, 361. <https://doi.org/10.3390/molecules29020361>.
51. Li, S.; Guo, Y.; Liu, L.; Wang, J.; Zhang, L.; Shi, W.; Aleksandrak, M.; Chen, X.; Liu, J. Fabrication of FeTCPP@CNNS for Efficient Photocatalytic Performance of p-Nitrophenol under Visible Light. *Catalysts* **2023**, *13*, 732. <https://doi.org/10.3390/catal13040732>.
52. Zhang, T.; Ouyang, B.; Zhang, X.; Xia, G.; Wang, N.; Ou, H.; Ma, L.; Mao, P.; Ostrikov, K.K.; Di, L.; et al. Plasma-enabled synthesis of Pd/GO rich in oxygen-containing groups and defects for highly efficient 4-nitrophenol reduction. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *4*, 153727. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153727>.
53. Wang, G.; Lv, K.; Chen, T.; Chen, Z.; Hu, J. A versatile catalyst for p-nitrophenol reduction and Suzuki reaction in aqueous medium. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *184*, pp. 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.055>.
54. Scheuerlein, M.C.; Muench, F.; Kunz, U.; Hellmann, T., Hofmann, J.P.; Ensinger, W. Electroless Nanoplatin of Iridium: Template-Assisted Nanotube Deposition for the Continuous Flow Reduction of 4-Nitrophenol. *ChemElectroChem*, **2020**, *7*(16), pp. 3496–3507. <https://doi.org/10.1002/celec.202000811>.
55. Li, J.; Wu, F.; Lin, L.; Guo, Y.; Liu, H.; Zhang, X. Flow fabrication of a highly efficient Pd/UiO-66-NH<sub>2</sub> film capillary microreactor for 4-nitrophenol reduction, *Chem.Eng. J.* **2018**, *333*, pp. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.154>.
56. Xu, B.; Li, X.; Chen, Z.; Zhang, T.; Li, C. Pd@MIL-100(Fe) composite nanoparticles as efficient catalyst for reduction of 2/3/4-nitrophenol: synergistic effect between Pd and MIL-100(Fe), *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *255*, pp. 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.008>.

57. Guan, H.; Chao, C.; Kong, W.; Hu, Z.; Zhao, Y.; Yuan, S.; Zhang, B. Magnetic nanoporous PtNi/SiO<sub>2</sub> nanofibers for catalytic hydrogenation of p-nitrophenol. *Nanopart Res.* **2017**, *19*, 187. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3884-9>.
58. Ramírez-Crescencio, F., Redón, R., Herrera-Gomez, A., Gomez-Sosa, G., Bravo-Sanchez, M. and Fernandez-Osorio, A.L., Facile obtaining of Iridium (0), Platinum (0) and Platinum (0)-Iridium (0) alloy nanoparticles and the catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*, **2017**, *201*, pp. 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.006>.
59. Xu, D.; Diao, P.; Jin, T.; Wu, Q.; Liu, X.; Guo, X.; Gong, H.; Li, F.; Xiang, M.; Ronghai, Y., Iridium oxide nanoparticles and iridium/iridium oxide nanocomposites: photochemical fabrication and application in catalytic reduction of 4-nitrophenol. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, *7*(30), pp. 16738–16749. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04504>.
60. Bukhamsin, H.A.; Hammud, H.H.; Awada, C.; Prakasam, T. Catalytic Reductive Degradation of 4-Nitrophenol and Methyl orange by Novel Cobalt Oxide Nanocomposites. *Catalysts* **2024**, *14*, 89. <https://doi.org/10.3390/catal14010089>.
61. Kuźniarska-Biernacka, I.; Ferreira, I.; Monteiro, M.; Santos, A.C.; Valentim, B.; Guedes, A.; Belo, J.H.; Araújo, J.P.; Freire, C.; Peixoto, A.F. Highly Efficient and Magnetically Recyclable Non-Noble Metal Fly Ash-Based Catalysts for 4-Nitrophenol Reduction. *Catalysts* **2024**, *14*, 3. <https://doi.org/10.3390/catal14010003>.

## Partea C

### Concluzii generale, originalitatea si perspectivele de cercetare

#### C1. Concluzii generale

Obiectivul general al tezei de doctorat „Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv” este proiectarea membranelor și a sistemelor membranare pentru îndepărtarea p-nitrofenolului și a hidrogenului sulfurat care generează disconfort olfactiv și recuperarea acestora.

Obiectivele specifice sunt:

- Obținerea membranelor lichide cu nanoparticule de osmiu
- Prepararea membranelor polimerice care contin nanoparticule de osmiu
- Obținerea membranelor compozite membrana de osmiu-nanoparticule
- Caracterizarea membranelor obtinute

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andreia PÎRȚAC**

- o Microscopie electronică cu scanare (SEM)
- o Analiză cu raze X cu dispersie energetică (EDAX)
- o Analiza termică cu scanare termogravimetrică și diferențială (TG, DSC)
- o Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)
- o Spectrometrie în domeniul ultraviolet și vizibil (UV-Vis)
- o Analiza Dynamic Light Scattering (DLS).

- Determinarea performanțelor procesului de separare recuperativă.

**Capitolul 1**, Sinteza datelor din literatură, dă următoarele concluzii:

Printre poluanții cunoscuți, cei care provoacă un disconfort semnificativ sunt cei care au un miros urât.

Poluanții cu miros urât sunt în general și foarte toxici.

p-nitrofenolul aparține claselor de poluanți cu caracteristicile de mai sus.

Incinerarea în centrale electrice sau prin co-incinerare în industria cimentului duce la oxizi de azot nedorțiți.

O procedură recomandată pentru p-nitrofenol este reducerea la p-aminofenol

Hidrogenarea catalitică este studiată printre procesele de reducere din această teză.

Pentru valorificarea p-aminofenolului, separarea membranelor duce la separarea recuperativă.

Reducerea catalitică cu hidrogen molecular ( $\text{NaBH}_4$  în mediu apos) este intens studiată, iar mecanismele de reacție sunt foarte diverse.

Pe de altă parte hidrogenul sulfurat este recunoscut ca substanța urât mirositoare și extrem de toxică și corozivă.

**Capitolul 2** este: „Nanoparticule de osmiu – Membrană cu fibre lumen din polipropilenă aplicată în procesele redox”

Acest capitol a prezentat pregătirea și caracterizarea unei membrane compozite de tip suport nanoparticule de metal activ-polimer, pe bază de nanoparticule de osmiu obținute in situ pe o membrană din fibră goală de polipropilenă. Nanoparticulele de osmiu sunt generate dintr-o soluție de tetroxid de osmiu de diferite concentrații în alcool terț-butilic, prin reducere cu hidrogen molecular, într-un contactor cu membrană de polipropilenă.

Membranele compozite nanoparticule de osmiu-fibre goale din polipropilenă (Os-PP) au fost caracterizate morfologic și structural prin microscopie electronică cu scanare (SEM), analiză termică, analiză de suprafață și spectroscopie cu infraroșu cu transformată Fourier (FTIR).

Performanța membranelor compozite nanoparticule de osmiu-fibre goale din polipropilenă (Os-PP2), a fost testată în timpul proceselor de reducere sau oxidare a doi compuși de interes tehnologic și biomedical (p-nitrofenol și acid 10-undecilenic) din soluții de alcool saturat inferior.

Rezultatele obținute arată că reducerea p-nitrofenolului cu hidrogen molecular pe membrane compozite pe bază de nanoparticule de osmiu-fibre goale din polipropilenă (Os-PP) se poate realiza cu conversii de aproximativ 90%, în următoarele condiții:

- Membrană compozită din nanoparticule de osmiu-fibre goale din polipropilenă: Os-PP2 (7,63% Os atomic la suprafață),
- Timp de funcționare: șase ore,
- Concentrația p-nitrofenol în t-butanol: 1 g/L,
- Alcool primar: t-butanol.

Oxidarea acidului 10-undecilenic cu oxigen molecular pe membrane compozite de nanoparticule de osmiu-fibre goale din polipropilenă (Os-PP) are loc cu conversii a peste 80% din soluțiile în t-butanol de concentrație 1-5 g/L, la un regim de funcționare. timp de cinci ore.

Compoziția masei de reacție la oxidarea acidului 10-undecilenic este complexă și necesită studii suplimentare. Sistemele de reacție cu nanoparticule de osmiu plasate pe membrane (polimerice sau compozite) sau în membrane în vrac au fost studiate recent pentru a evidenția caracteristicile catalitice în reacția de reducere a p-nitrofenolului la p-aminofenol.

**Capitolul 3** este „Membrane lichide în emulsie bazate pe nanodispersiile Os-NP/n-decanol sau n-dodecanol pentru reducerea p-nitrofenolului”.

Acest capitol prezintă rezultatele unui sistem de reacție cu nanoparticule de osmiu dispersate în n-decanol sau n-dodecanol care este constituit într-o membrană de tip emulsie.

Nanoparticulele de osmiu din dispersia membranei au fost caracterizate prin SEM, TEM, EDAX, AT (TG și DSC) și analiza complexă a gazelor în timpul descompunerii termice a dispersiei (TA-GC-FTIR). Specia chimică luată ca substanță țintă este p-nitrofenolul. Faza sursă a sistemului membranar constă din p-nitrofenol dizolvat într-o soluție apoasă de borohidruură de sodiu. După reducerea fazei membranare, p-aminofenolul format este imobilizat ca ion de amoniu într-o soluție de receptor acid.

În sistemul propus, regimul de curgere (cocurent sau contracurent) al membranei dispersate prin faza sursă, diferența de pH dintre fazele sursă și receptoare și numărul de cicluri de funcționare și natura membranei n-alcool. au fost variate.



Rezultatele obținute relevă faptul că funcționarea în contracurent este mai avantajoasă decât funcționarea în cocurent până la atingerea unui nivel, care este dat și de debitul în cocurent. La mijlocul intervalului de timp de lucru se preferă operarea în contracurent.

Numărul de cicluri de reutilizare a membranei de emulsie este limitat de scăderea conversiei. Practic, după cinci cicluri de utilizare, dispersia membranei trebuie regenerată. În toate cazurile experimentale, rezultatele conversiei sunt mai mari pentru n-decanol decât pentru n-dodecanol.

Creșterea diferenței de pH între fazele apoase sursă și receptoare duce la creșterea conversiei. În cele mai favorabile condiții de lucru, constanta aparentă ( $k_{app}(s-1)$ ) este  $0,1 \times 10^{-3}$  pentru dodecanol și  $0,9 \times 10^{-3}$  pentru decanol.

**Capitolul 4** este: Reducerea disconfortului olfactiv în spațiile locuite din zonele cu mofete prin membrane compozite din fibre goale din derivat de celuloză-polipropilenă  
Tratarea aerului poluat cu hidrogen sulfurat este o problemă importantă pentru spațiile rezidențiale din zonele cu mofete sau vulcani dispăruți.

Acest capitol prezintă rezultatele îndepărtării hidrogenului sulfurat dintr-o incintă cu un volum definit folosind membrane compozite din fibre goale din derivat de celuloză-polipropilenă. Toate membranele obținute au fost caracterizate prin hărți SEM, EDAX, FTIR, 2D FTIR și analiză termică (TG, DSC). Printre cele patru membrane pregătite: carboximetil-celuloză-polipropilenă fibră goală de sodiu (P1), acetat de celuloză-polipropilenă fibră goală (P2), metil 2-hidroxiethyl-celuloză-polipropilenă fibră goală (P3) și 2-hidroxiethyl-celuloză-polipropilenă Fibră goală (P4) cele mai bune rezultate de extracție și captare a hidrogenului sulfurat într-o fază receptoare a soluției de azotat de cadmiu au fost obținute cu membrana compozită P1.

Condițiile optime de functionare sunt: debitul de 50 L/min aer poluat cu 20 ppm acid sulfurat, pH între 2 și 4 pentru faza receptoare de azotat de cadmiu de concentrație 0,1 mol/L. Membrana acoperita cu sulfura de cadmiu este recomandata pentru tratarea termica (topire) și obtinerea de material reflectorizant pentru marcajele rutiere.

## **C2. Originalitate**

În teza de doctorat „Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv”, s-au obținut următoarele rezultate originale:

Prepararea membranelor compozite polimerice – nanoparticule de osmiu:

- Polipropilenă - nanoparticule de osmiu.

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andreia PÎRȚAC**

- Acetat de celuloză - nanoparticule de osmiu.

- Polisulfonă - nanoparticule de osmiu.

Obținerea membranelor compozite n-alcool - nanoparticule de osmiu.

Prepararea membranelor compozite derivati celulozici-fibre lumen de polipropilena.

Reducerea catalitică a paranitrofenolului cu clasele de membrane obținute.

Determinarea performanței membranelor în procesul de reducere catalitică a p-nitrofenolului la p-aminofenol.

Separarea recuperativă a p-aminofenolului prin membrane compozite.

### **C3. Perspective DE CERCETARE**

Rezultatele obținute în teza de doctorat „Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv”, permit obținerea de noi tipuri de membrane compozite pe bază de nanoparticule de osmiu.

Membranele compozite pe bază de nanoparticule de osmiu pot fi folosite pentru a reduce sau oxida o gamă largă de compuși organici

*Teza „Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv”, și-a îndeplinit atât obiectivul general, cât și obiectivele specifice, fiind validată de șase articole ISI cu un factor de impact peste valoarea de 3.*

### **Lista de lucrari publicate Andreia PÎRȚAC**

- 1. Pîrțac, A.**, Nechifor, A.C., Tanczos, S.-K., Oprea, O.C., Grosu, A.R., Matei, C., Grosu, V.-A., Vasile, B.Ú., Albu, P.C., Nechifor, G.  
Emulsion Liquid Membranes Based on Os–NP/n–Decanol or n–Dodecanol Nanodispersions for p–Nitrophenol Reduction  
(2024) *Molecules*, 29 (8), art. no. 1842. FI=4,2.  
DOI: 10.3390/molecules29081842
- 2. Albu, P.C.; Pîrțac, A.**; Motelica, L.; Nechifor, A.C.; Man, G.T.; Grosu, A.R.; Tanczos, S.-K.; Grosu, V.-A.; Nechifor, G. Reduction in Olfactory Discomfort in Inhabited Premises from Areas with Mofettas through Cellulosic Derivative–Polypropylene Hollow Fiber Composite Membranes. *Materials* 2024, 17, 4437. FI=3,1. <https://doi.org/10.3390/ma17174437>
- 3. Albu, P.C., Tanczos, S.-K., Ferencz, A., Pîrțac, A., Grosu, A.R., Pașcu, D., Grosu, V.-A., Bungău, C., Nechifor, A.C.**  
pH and Design on n–Alkyl Alcohol Bulk Liquid Membranes for Improving Phenol Derivative Transport and Separation

Separarea recuperativă prin membrane compozite a compușilor care implică disconfort olfactiv **Andraia PÎRȚAC**

(2022) *Membranes*, 12 (4), art. no. 365, FI=3,3.

DOI: 10.3390/membranes12040365

4. Nechifor, G., Păncescu, F.M., Grosu, A.R., Albu, P.C., Oprea, O., Tanczos, S.-K., Bungău, C., Grosu, V.-A., **Pîrțac, A.**, Nechifor, A.C.

Osmium nanoparticles-polypropylene hollow fiber membranes applied in redox processes

(2021) *Nanomaterials*, 11 (10), art. no. 2526, FI=4,4.

DOI: 10.3390/nano11102526

5. Nechifor, A.C., Goran, A., Grosu, V.-A., **Pîrțac, A.**, Albu, P.C., Oprea, O., Grosu, A.R., Pașcu, D., Păncescu, F.M., Nechifor, G., Tanczos, S.-K., Bungău, S.G.

Reactional processes on osmium-polymeric membranes for 5-nitrobenzimidazole reduction

(2021) *Membranes*, 11 (8), art. no. 633, FI=3,3.

DOI: 10.3390/membranes11080633

6. Nechifor, A.C., **Pîrțac, A.**, Albu, P.C., Grosu, A.R., Dumitru, F., Dimulescu, I.A., Oprea, O., Pașcu, D., Nechifor, G., Bungău, S.G.

Recuperative amino acids separation through cellulose derivative membranes with microporous polypropylene fiber matrix

(2021) *Membranes*, 11 (6), art. no. 429, FI=3,3.

DOI: 10.3390/membranes11060429

7. Nechifor, A.C., Cotorcea, S., Bungău, C., Albu, P.C., Pașcu, D., Oprea, O., Grosu, A.R., **Pîrțac, A.**, Nechifor, G.

Removing of the sulfur compounds by impregnated polypropylene fibers with silver nanoparticles-cellulose derivatives for air odor correction

(2021) *Membranes*, 11 (4), art. no. 256, FI=3,3.

DOI: 10.3390/membranes11040256

8. Cotorcea, S., Dimulescu, I.A., Pașcu, D., Bărdacă, C., Nechifor, G., **Pîrțac, A.**

Membranes based on cellulose acetate recovered from cinematographic films for protein retention

(2021) *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 83 (4), pp. 43-54.