



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI

B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro

Telefon +40 244 573 171

Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE
DOCTORAT UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

- Rezumat -

**Cercetări privind sinteza și caracterizarea unor
membrane compozite pentru purificarea apei**

Autor: Ing. Băjan Marian

Conducător științific: Prof. dr. ing. habil. Cursaru Diana-Luciana

Ploiești 2026



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI

B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro

Telefon +40 244 573 171

Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE
DOCTORAT UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

- Rezumat -

**Cercetări privind sinteza și caracterizarea unor
membrane compozite pentru purificarea apei**

**Research on the synthesis and characterization of
composite membranes for water purification**

Autor: Ing. Băjan Marian

Conducător științific: Prof. dr. ing. habil. Cursaru Diana-Luciana

Nr. Decizie _____ din _____

Comisia de doctorat:

Președinte	Conf. univ. dr. ing. Dușescu Vasile Cristina	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Conducător științific	Prof. univ. habil. dr. ing. Cursaru Diana-Luciana	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	Prof. univ. habil. dr. chim. Mihai Sonia	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	Prof. univ. habil. dr. ing. Ioniță Mariana	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
Referent oficial	Prof. univ. dr. ing. Mămăligă Ioan	de la	Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

Ploiești 2026

CUPRINS

1. Introducere	4
1.1. Contextul cercetării	4
1.2. Contextului studiului	5
1.3. Scopurile și obiectivele tezei.....	5
1.4. Importanța cercetării.....	6
1.5. Structura tezei.....	7
2.1. Distribuția apei la nivel global	9
2.2. Conservarea resurselor de apă.....	10
2.3. Poluanți întâlniți în apa potabilă – clasificarea și evoluția în timp.....	11
2.3.1. Poluanți organici persistenți (POP)	12
2.3.2. Poluanți generați de industria farmaceutică	13
2.3.3. Hidrocarburi aromatice policiclice (HAP)	14
2.3.4. Coloranții.....	15
2.3.5. Pesticidele.....	15
2.4. Valorificarea resurselor de apă sărată.....	16
2.4.1. Proprietățile fizice, chimice și biologice ale apei de zăcământ	16
2.4.2. Compoziția apei de zăcământ.....	18
2.4.3. Metode utilizate pentru tratarea apei de zăcământ	19
2.5. Norme privind calitatea apei	20
2.6. Procesul de separare prin membrane.....	23
2.6.1. Membranele de microfiltrare	26
2.6.2. Membranele de ultrafiltrare	26
2.6.3. Membranele de osmoză inversă	27
2.7. Metode de îmbunătățire a membranelor polimerice.....	28
2.8. Îmbunătățirea structurilor membranare prin adăugarea de nanomateriale	29
2.8.1. Efectul argintului.....	31
2.8.2. Nanoparticulele de GrO îmbunătățite cu Ag	31
2.8.3. Efectul nanoparticulelor de oxid de grafen (GO)	32
2.9. Imobilizarea nanoparticulelor în structura membranelor polimerice	32
2.9.1. Depunerea nanoparticulelor la suprafața membranei	32
2.9.2. Integrarea nanoparticulelor în structura membranei.....	33
2.10. Soluții pentru creșterea compatibilității dintre nanoparticule și polimer	34
2.10.1. Funcționalizarea nanomaterialelor cu polimeri	34
2.10.2. Decorarea nanomaterialelor.....	35
2.11. Tehnici de fabricare a membranelor.....	36

2.11.1 Inversia de fază.....	36
2.11.2. Polimerizarea interfacială.....	37
2.11.3. Asamblarea strat cu strat (LBL)	38
2.11.4. Electrofilare	39
3. Tehnici de caracterizare a membranelor și nanoparticulelor.....	40
3.1. Analiza termogravimetrică (TGA)	40
3.2. Analiza calorimetrică de scanare diferențială (DSC)	40
3.3 Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	40
3.4. Analiza goniometrică	41
3.5. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	41
3.6. Stabilirea fluxului de permeat	41
3.7. Stabilirea eficienței de filtrare	42
4. Sinteza membranelor de acetat de celuloză (CA) cu AgNP, ZnO și m-fenilendiamină funcționalizată	43
4.1. Nanomateriale utilizate în cadrul studiului experimental.....	43
4.1.1. Sinteza nanoparticulelor de oxid de grafen (GrO)	43
4.1.2. Analiza SEM a probelor de grafit și GrO.....	44
4.1.3. Analiza termogravimetrică a GrO	44
4.2. Sinteza polimerului m-fenilendiamină (m-FDA) funcționalizat	45
4.3. Membranele de CA, CA – ZnO și CA – m-FDA-f – ZnO	48
4.3.1. Obținerea membranelor de CA cu nanoparticule de ZnO și m-FDA-f	48
4.3.2. Analiza FTIR a membranelor CA, CA – ZnO, CA–m-FDA-f–ZnO.....	49
4.3.3. Analiza TGA a membranelor CA, CA – ZnO, CA–m-FDA-f–ZnO	50
4.3.4. Analiza DSC a membranelor CA, CA – ZnO, CA–m-FDA-f–ZnO	51
4.3.5. Analiza SEM a membranelor CA, CA – ZnO, CA–m-FDA-f–ZnO	52
4.3.6. Analiza goniometrică a membranelor CA, CA – ZnO, CA–m-FDA-f–ZnO	54
4.3.7. Analiza fluxului de permeat pentru membranele CA, CA – ZnO, CA–m-FDA-f–ZnO	54
4.3.8. Analiza eficienței membranelor CA, CA – ZnO, CA–m-FDA-f–ZnO	55
4.4. Membranele de CA modificate cu nanoparticule de argint (AgNP) și nanoparticule de Ag în prezență de m-FDA-f.....	56
4.4.1. Sinteza membranelor de CA, CA – AgNP, CA–m-FDA-f–AgNP.....	57
4.4.2. Analiza FTIR a membranelor de CA, CA – AgNP, CA–m-FDA-f–AgNP.....	57
4.4.3. Analiza termogravimetrică CA, CA – AgNP, CA–m-FDA-f–AgNP	58
4.4.4. Analiza DSC a membranelor CA, CA – AgNP, CA–m-FDA-f–AgNP	60
4.4.5. Analiza SEM a membranelor CA, CA – AgNP, CA–m-FDA-f–AgNP.....	60
4.4.6. Analiza goniometrică a membranelor CA, CA – AgNP, CA–m-FDA-f–AgNP	61
4.4.7. Analiza fluxului de permeat a membranelor CA, CA – AgNP, CA–m-FDA-f–AgNP.....	62
4.4.8. Analiza eficienței membranelor CA, CA – AgNP, CA–m-FDA-f–AgNP.....	63
4.5. Sinteza membranelor de acetat de celuloză îmbunătățite cu oxid de grafen (GrO)	64

4.5.1. Obținerea membranelor de CA modificate cu nanoparticule de GrO și nanoparticule de GrO în prezență de m-FDA funcționalizată	65
4.5.2. Analiza FTIR a membranelor cu CA și nanoparticule de GrO	66
4.5.3. Analiza termogravimetrică CA, CA – GrO, CA–m-FDA-f–GrO	67
4.5.4. Analiza DSC a membranelor cu CA și nanoparticule de GrO	68
4.5.6. Analiza SEM a membranelor cu CA și nanoparticule de GrO.....	69
4.5.7. Analiza goniometrică a membranelor cu CA și nanoparticule de GrO.....	70
4.5.8. Analiza fluxului de permeat a membranelor CA cu nanoparticule de GrO	71
4.5.9. Analiza eficienței membranelor CA cu nanoparticule de GrO.....	72
5. Utilizarea nanomaterialelor decorate în matricea membranelor de acetat de celuloză	73
5.1. Decorarea nanomaterialelor – date generale	73
5.2. Obținerea oxidului de grafen decorat cu AgNP și ZnO.....	74
5.3. Obținerea membranelor de acetat de celuloză cu nanomateriale	74
5.4. Analiza termogravimetrică a nanomaterialelor	75
5.5. Analiza SEM a nanomaterialelor	76
5.6. Analiza FTIR a membranelor.....	77
5.7. Analiza termogravimetrică (TGA) a membranelor	79
5.8. Analiza DSC a membranelor.....	80
5.9. Analiza SEM a membranelor	82
5.10. Analiza goniometrică	84
5.11. Analiza fluxului de permeat	86
5.12. Eficiența de filtrare.....	88
6. Modificarea chimică a membranelor nanocompozite de CA prin propoxilare	91
6.1. Obținerea membranelor de acetat de celuloză propoxilat	92
6.2. Analiza FTIR a membranelor propoxilate.....	93
6.3. Analiza TGA a membranelor propoxilate	96
6.4. Analiza DSC a membranelor propoxilate.....	99
6.5. Analiza SEM a membranelor propoxilate	102
6.6. Analiza goniometrică a membranelor propoxilate	107
6.7. Analiza fluxului de permeat	109
6.8. Eficiența de filtrare.....	111
7. Concluzii finale	115
8. Contribuții personale și direcții viitoare de cercetare.....	117
8.1. Contribuții personale	117
8.2. Direcții viitoare de cercetare	118
Bibliografie.....	121

Rezumat

Prezenta teză de doctorat a avut ca obiectiv prezentarea datelor de literatură privind particularitățile membranelor de microfiltrare nanocompozite, fabricarea și testarea acestora, urmată de optimizarea interacțiunilor dintre faza organică și nanomateriale, prin identificarea a trei soluții distincte.

Unicitatea și importanța acestei teze este susținută de numărul redus al cercetărilor care abordează interacțiunile dintre polimerul utilizate pentru obținerea membranelor și nanomateriale. Există date ce analizează efectul nanostructurilor în matricea membranelor, sinergia dată de combinarea acestora dar și particularități privind modificările de eficiență pe care le generează, dar nu prezintă un studiu comparativ al variantelor prin care poate fi majorată interacțiunea oxidului de zinc (ZnO), respectiv a nanoparticulelor de argint (AgNP) cu acetatul de celuloză. O altă perspectivă unică este domeniul de utilizare al membranelor nanocompozite la obținerea cărora s-au utilizat tehnici diferite de imobilizare a nanostructurilor. Mai exact au fost studiate eficiența și modificările aduse fluxului de permeat, atunci când proba contaminată a fost reprezentată de o emulsie stabilă apă – fracțiune petrolieră grea.

Exploatarea și prelucrarea hidrocarburilor generează cantități însemnate de apă bogată în săruri și hidrocarburi întâlnite sub formă de emulsii stabile. Unitățile actuale de epurare integrate la nivelul rafinăriilor gestionează cu dificultate fluxurile de apă rezultate în urma proceselor de obținere a combustibililor. În plus, tendința actuală de integrare în fluxul de prelucrare a țițeiurilor grele, generează apă reziduală cu valori mai ridicate ale concentrațiilor de amoniac, săruri și emulsii stabile date de structurile aromatice policiclice.

Prin urmare, gestionarea apelor reziduale obținute în urma prelucrării hidrocarburilor, dar și valorificarea fluxurilor de apă salmastră generată în urma extracției, bogată în special în clorură de sodiu și hidrocarburi grele, sunt factori care contribuie la securizarea rezervelor de apă potabilă și la menținerea calității acesteia.

Teza de doctorat este structurată în 8 capitole. **Primul capitol** prezintă informații generale cu privire la importanța membranelor de microfiltrare pentru purificarea apei contaminate cu produse petroliere grele, tendințele de îmbunătățire ale performanțelor prin adăugarea de nanomateriale și principalele tehnici de fabricare. În același timp, sunt oferite informații cu privire la scopul cercetării, obiectivele urmărite și importanța studiului.

Capitolul doi prezintă date de actualitate privind aplicațiile membranelor polimerice, condițiile de calitate pe care trebuie să le îndeplinească apa după efectuarea epurării, principalele nanomateriale utilizate pentru îmbunătățirea structurilor membranare. De asemenea, sunt prezentate

metodele de sinteză și variantele prin care poate fi majorată compatibilitatea dintre nanomateriale și polimer.

Membranele de microfiltrare prezintă pori de dimensiuni micrometrice și sunt utilizate pentru îndepărtarea particulelor aflate în suspensie din apa tratată, a bacteriilor, precum și a hidrocarburilor cu masă moleculară ridicată, responsabile de formarea emulsiilor stabile. Prin reducerea porozității se obțin membranele de ultrafiltrare, folosite atât în procesele de epurare a apei, cât și în industria alimentară, unde permit separarea proteinelor din mediile filtrate. Membranele de nanofiltrare (NF) și de osmoză inversă (RO) au o structură aproape lipsită de pori și pot reține atât ionii metalelor din grupa a doua, cât și compuși organici cu masă moleculară redusă. Eliminarea ionilor metalici monovalenți se realizează prin aplicarea osmozei inverse sau directe. Deplasarea moleculelor de apă prin membrană depinde de porozitatea materialului filtrant, iar pe măsură ce structura devine mai compactă, este necesară aplicarea unei presiuni mai ridicate. Relația dintre natura membranelor și dimensiunea particulelor de poluant este prezentată într-o manieră simplificată prin intermediul figurii 1.

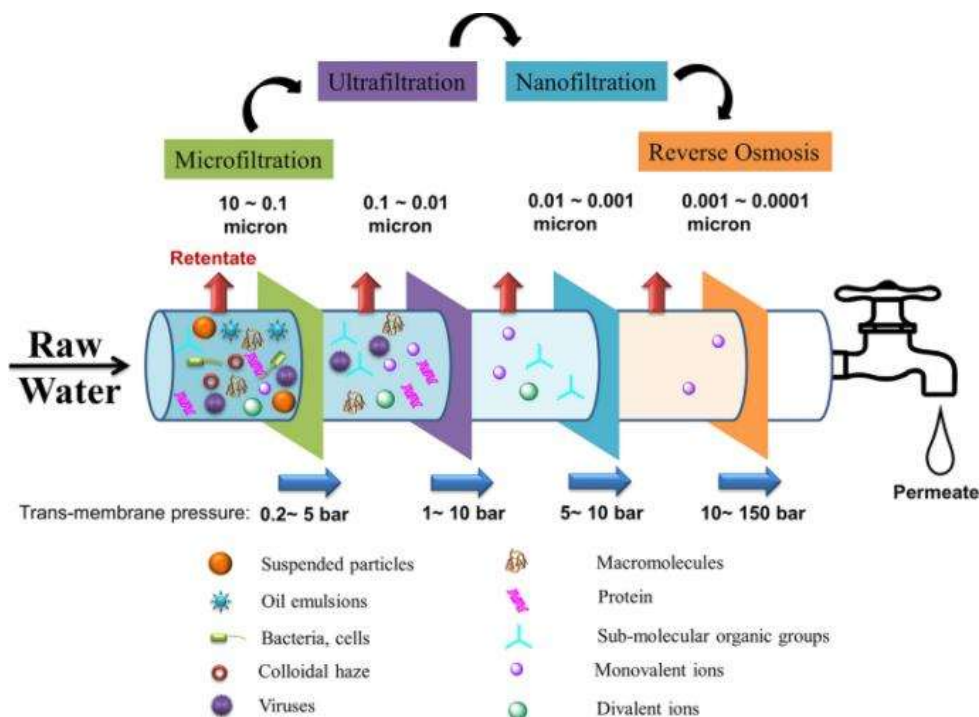


Figura 1. Schema de principiu a filtrării prin membrane

Fluxurile care descriu procesul de separare sunt prezentate în figura 2. Alimentarea conține particulele dispersate în volumul de soluție. Permeatul este reprezentat de fluxul ce trece prin membrană lipsit de impurități (particule coloidale, microorganisme, proteine, săruri, etc.), a cărei compoziție definește eficiența procesului de separare. Retentatul este fluxul care nu poate trece prin

membrană. Acesta va avea o concentrație mai mare a solutului decât alimentarea, fiind eliminat continuu din proces și tratat corespunzător.

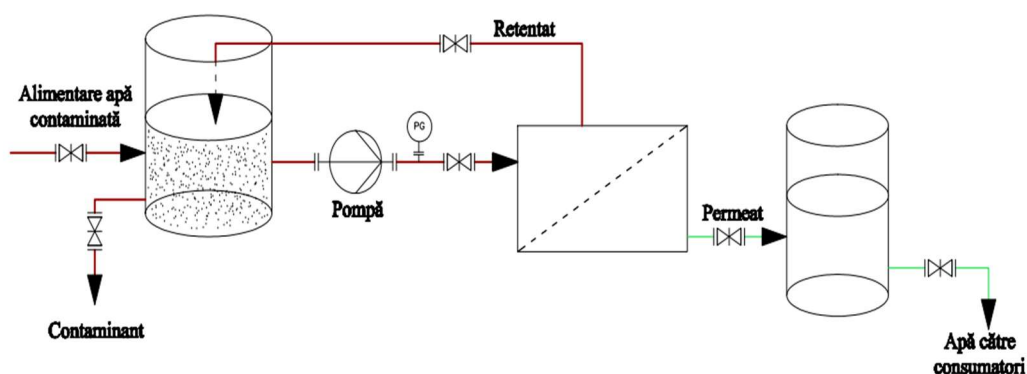


Figura 2. Schema separării prin membrane

Cele mai utilizate tehnici de fabricare a membranelor sunt:

- *Inversia de fază*: este una din metodele utilizate pe scară largă pentru obținerea membranelor polimerice. Aceasta presupune transformarea soluției lichide de polimer în foite subțiri, solide, prin următoarele patru tehnici: precipitare prin imersie într-un nonsolvent; precipitarea fazei vaporii; precipitare prin evaporare controlată; precipitare indusă termic;
- *Polimerizare interfacială*: este folosită pentru obținerea membranelor de nanofiltrare, care au bune proprietăți de îndepărtare a sării din apa salmastră sau apa de mare. Polimerizarea se realizează la interfața a două faze nemiscibile: faza apoasă care conține monomerii nucleofili (capabili să doneze o pereche de electroni, care se leagă de un atom diferit de cel de hidrogen), cum ar fi alcoolii și aminele, și faza organică cu monomerii electrofili (specii care reacționează prin acceptarea unei perechi de electroni, încărcate pozitiv, ce dețin un atom fără octet de electroni), cum ar fi clorurile acide, izocianatii
- *Asamblarea strat cu strat* este folosită pentru prepararea membranelor multistrat, pe o suprafață suport, folosind alternativ materiale coloidale încărcate pozitiv/negativ. Avantajele unor astfel de structuri sunt multiple: eficiență energetică, costuri reduse, versatilitate. Procesul de fabricare constă în adsorbția alternativă, pe suprafața unui substrat solid, a compușilor chimici încărcati electric cu sarcini opuse. Stabilitatea și coeziunea nanofilmelor rezultate sunt asigurate prin interacții electrostatice, care reprezintă principala forță de atracție dintre straturi.
- *Electrofilarea* utilizează o sursă de curent de înaltă tensiune, o pompă, un ac cu duză și un colector. Soluția polimerică, dizolvată într-un solvent volatil, este pompată prin ac, iar

câmpul electric aplicat determină formarea fibrelor. Deplasarea polimerului de la dusă până la colector cauzează evaporarea solventului, iar polimerul se depune pe colector sub formă de nanofibre. Electrofilarea poate fi uniaxială (cu un singur orificiu) sau multiaxială (cu mai multe orificii concentrice, ce permit combinarea diferiților polimeri).

Utilizarea nanomaterialelor în structura membranelor polimerice prezintă o serie de avantaje. În ultimii ani, nanoparticulele au devenit materiale intens studiate, datorită aplicațiilor lor diverse în numeroase domenii. Acestea se remarcă prin proprietăți optice, electrice și magnetice deosebite, printr-o toxicitate redusă și o stabilitate chimică ridicată. Printre nanomaterialele de interes se numără zeoliții, nanotuburile de carbon, oxidul de grafen, precum și nanoparticulele de oxizi metalici (ZnO, TiO₂, Al₂O₃, NiO₂, etc.) recunoscute pentru capacitatea lor excepțională de adsorbție a poluanților nepolari, a metalelor grele și a poluanților emergenți, precum medicamentele sau compușii organici halogenați. Dimensiunile nanometrice conferă acestor particule proprietăți unice, diferite de cele ale materialului de bază. Cu toate acestea utilizarea practică a nanomaterialelor se confruntă cu o serie de limitări, cum ar fi tendința de agregare a particulelor, dificultatea de recuperare, aplicarea unor procese de regenerare complexe.

Capitolul trei prezintă metodele de analiză utilizate pentru caracterizarea membranelor și a nanomaterialelor funcționalizate. Transformările termice au fost evidențiate prin analiza termogravimetrică (TGA) și analiza calorimetrică de scanare diferențială (DSC), interacțiunile dintre grupările funcționale ale acetatului de celuloză și nanoparticule a fost stabilită prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), studiul hidrofilității mediului de filtrare sa făcut prin analiză goniometrică. Testele de filtrare s-au realizat pentru identificarea fluxului de permeat și a eficienței de îndepărtare a unei fracțiuni petroliere din apă. Permeatul rezultat a fost supus extracției cu un solvent optim, iar proba a fost analizată prin UV-Vis cu scopul stabilirii concentrației remanentă de poluant.

Pentru determinarea fluxului de permeat, s-au preparat emulsii formate din 98% apă și 2% HCO (heavy cycle oil – motorină grea). Cei doi componenți au fost emulsionați timp de 30 de minute, la 18000 rpm, folosind un dispersor. Membrana a fost montată pe o frită ceramică cu diametrul de 47 mm, iar forța motrice a fost asigurată de o pompă de vacuum Chemker 400 PTFE, care generează o presiune diferențială de -670 mmHg. Schema instalației de laborator care utilizează vacuumul ca forță motrice este ilustrată în figura 3.

În cazul unor membrane cu pori mai mici și caracter hidrofob accentuat, fluxul de permeat a scăzut semnificativ la simpla aplicare a vacuumului. Pentru a compensa acest efect, s-a mărit diferența de presiune, ajustând astfel permeabilitatea membranei. Configurația noului sistem este prezentată în

figura 4. De această dată, s-a folosit o pompă peristaltică Masterflex, setată la un debit de 2,5 ml/min și o presiune maximă de 2,2 barg.

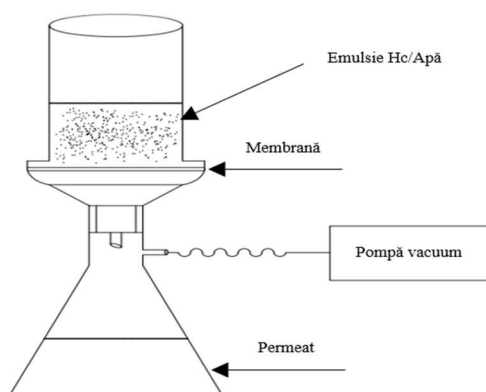


Figura 3. Sistem de filtrare cu pompă de vacuum

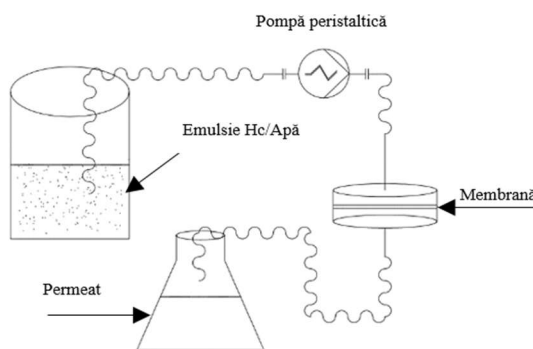


Figura 4. Sistem de filtrare cu pompă peristaltică

Relația utilizată pentru calculul fluxului de permeat

$$P_m = \frac{V}{A_m \cdot t} \quad \left(\frac{l}{m^2 \cdot h} \right) \quad (1)$$

P_m – Flux de permeat (l/m^2h);

V – Volumul de apă filtrată (l);

A_m – Aria membranei (m^2);

t – timpul de trecere al volumului de apă (h);

Relația utilizată pentru calculul eficienței:

$$E = \frac{c_i - c_f}{c_i} \cdot 100 \quad (2)$$

E – eficiența membranei (%).

c_i – concentrația inițială a contaminantului (ppm).

c_f – concentrația finală a contaminantului (ppm).

În **capitolul patru** abordată sinteza membranelor de acetat de celuloză cu AgNP, ZnO, funcționalizarea m-fenilendiaminei și obținerea membranelor ce au în compoziție polimerul secundar. Probele au fost analizate comparativ, aplicând tehnicile descrise în capitolul trei. Pentru grefarea de grupări sulfat pe ciclurile aromatice ale m-FDA. Pentru a inițializa polimerizarea, 1,08 g m-FDA au fost dizolvate în 20 ml soluție care conține 1,6 ml acid sulfuric. Amestecul a fost amestecat timp de 5 ore la temperatura de 40°C. Funcționalizarea polimerului s-a realizat prin dizolvarea sulfatului de amoniu, în apă și amestecarea soluției timp de 2 ore la 70°C. Ulterior, în soluția de sulfat de amoniu a fost adăugat polimerul, continuând agitarea timp de 3 ore la 40°C. Produsul solid rezultat a fost filtrat, spălat cu 100

ml apă și uscat, obținându-se astfel polimerul funcționalizat (m-FDAf). Acesta a fost utilizat ulterior în sinteza membranelor nanocompozite de acetat de celuloză conținând nanoparticule de zinc, argint și oxid de grafen.

Analiza FTIR a m-FDA funcționalizat confirmă formarea polimerului și prezența grupărilor sulfat. Apariția ionilor sulfat în structură este evidențiată prin benzile de absorbție situate între 1200 și 1250 cm^{-1} , caracteristice vibrațiilor S=O, specifice unui grad de sulfonare mai mic de 1,5. În cazul polimerului funcționalizat, benzile observate la 1000–1050 cm^{-1} indică un grad de sulfonare mai mare de 1,5, confirmând succesul procesului de funcționalizare.

Membranele de acetat de celuloză au fost obținute prin inversie de fază într-un nonsolvent. Granulele de acetat de celuloză au fost dizolvate în N,N-dimetilformamidă (DMF) și amestecate mecanic timp de o oră, până la dizolvarea completă. Prin aplicarea forței centrifuge, polimerul s-a distribuit uniform pe suprafața suportului folosit pentru turnare. După formarea peliculei subțiri, placa a fost imersată în apă distilată, determinând solidificarea polimerului.

Membranele compozite au fost obținute prin dispersarea nanoparticulelor în gelul de acetat de celuloză, sub agitație mecanică la 10.000 rot/min timp de 15 minute.

Membranele cu matrice mixtă (ZnO și m-FDA-f) au fost preparate prin dispersarea polimerului funcționalizat în solvent, la 8000 rot/min timp de 15 minute, urmată de dizolvarea granulelor de acetat de celuloză și, ulterior, de adăugarea nanoparticulelor. Condițiile de turnare au fost identice cu cele folosite pentru membranele de acetat de celuloză simple. Compozițiile celor trei membrane sunt prezentate în tabelul 4.1.

În **capitolul 5** se vor discuta aspecte referitoare la obținerea și caracterizarea oxidului de grafen decorat cu nanoparticule de argint (AgNP), respectiv cu oxid de zinc (ZnO). Se vor aborda avantajele decorării nanostructurilor și integrării lor în matricea membranelor polimerice. Modificările pe care materialele decorate le aduc la nivelul structurii și performanțelor membranelor de acetat de celuloză (CA) vor fi analizate comparativ în raport cu membrana de acetat de celuloză respectiv CA cu AgNP și CA cu ZnO. Se va evidenția astfel efectul oxidului de grafen ca suport pentru imobilizarea nanoparticulelor în matricea polimerului, dar și modificările de compatibilitate ce pot apărea între faza organică și cea anorganică.

Decorarea nanoparticulelor de oxid de grafen cu nanoparticule de argint (GrO/AgNP) respectiv cu oxid de zinc (GrO/ZnO) s-a făcută în baza rețetei prezentată în tabelul 5.1. Amestecul de nanoparticule și apă a fost agitat timp de 30 minute la o turație de 20000 rpm folosind un dispersor. Odată ce omogenizarea a fost încheiată, s-au adăugat 150 ml DMF, etapă urmată de încălzirea soluției timp de 2 ore la 130°C într-un balon prevăzut cu refrigerent. După răcire, suspensiile au fost centrifugate la 5000 rpm timp de 30 minute.

Stabilitatea termică a nanofoilor de oxid de grafen și a oxidului de grafen decorat cu nanoparticule de argint respectiv oxid de zinc duce la obținerea rezultatelor centralizate în graficul 5. Rezultatele arată că până la temperatura de 100°C, oxidul de grafen prezintă o pierdere semnificativă de masă în raport cu structurile decorate. Acest comportament se poate datora eliminării apei. Se observă că la temperatura de 375°C pierderea de masă specifică GrO/ZnO este cu 7,4% mai mică decât pentru nanocompozitul GrO/AgNP. Stabilitatea mai bună sugerează că poate fi utilizat în aplicații catalitice unde temperatura de lucru este ridicată.

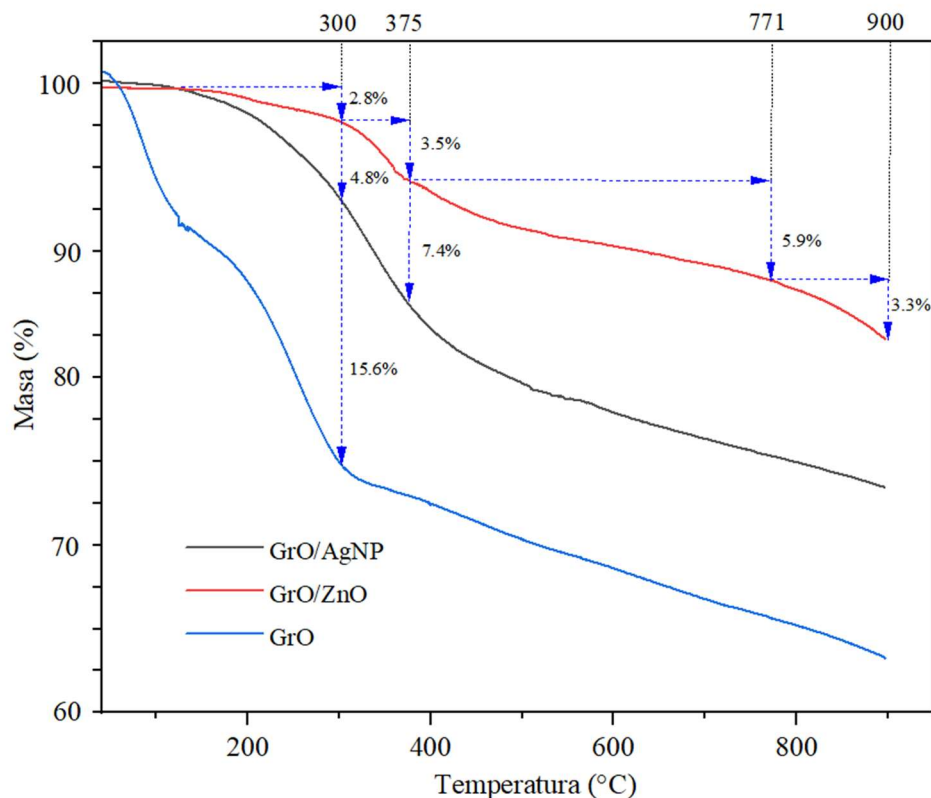


Figura 5 Analiza termogravimetrică a nanomaterialelor

Morfologia suprafeței nanomaterialelor este ilustrată în figura 6. Se poate observa că GrO se prezintă sub formă de nanofoi rezultate în urma procesului de exfoliere chimică. În același timp, sunt prezente zone cu încrețiri, atribuite grupărilor carboxil și carbonil formate în timpul procesului de oxidare. Este evidențiată o creștere a distanței dintre straturi ca urmare a procesului de reducere aplicat în timpul decorării. Dimensiunea nanoparticulelor AgNP este mai mică de 90 nm, iar acestea tind să se aglomereze pe suprafața oxidului de grafen. Concluzii asemănătoare pot fi trase și în urma analizei figurii 6.c, care arată o dispersie omogenă a ZnO ca urmare a naturii reticulate 3D pe care acesta o are, fiind mult mai bine distribuit pe suprafața nanofoilor. Cu toate acestea, ținând cont că nanoparticulele de oxid de zinc sunt mai mici de 100 nm, între ele apar interacțiuni electrostatice care duc la formarea unor zone în care predomină aglomerările nanomaterialelor.

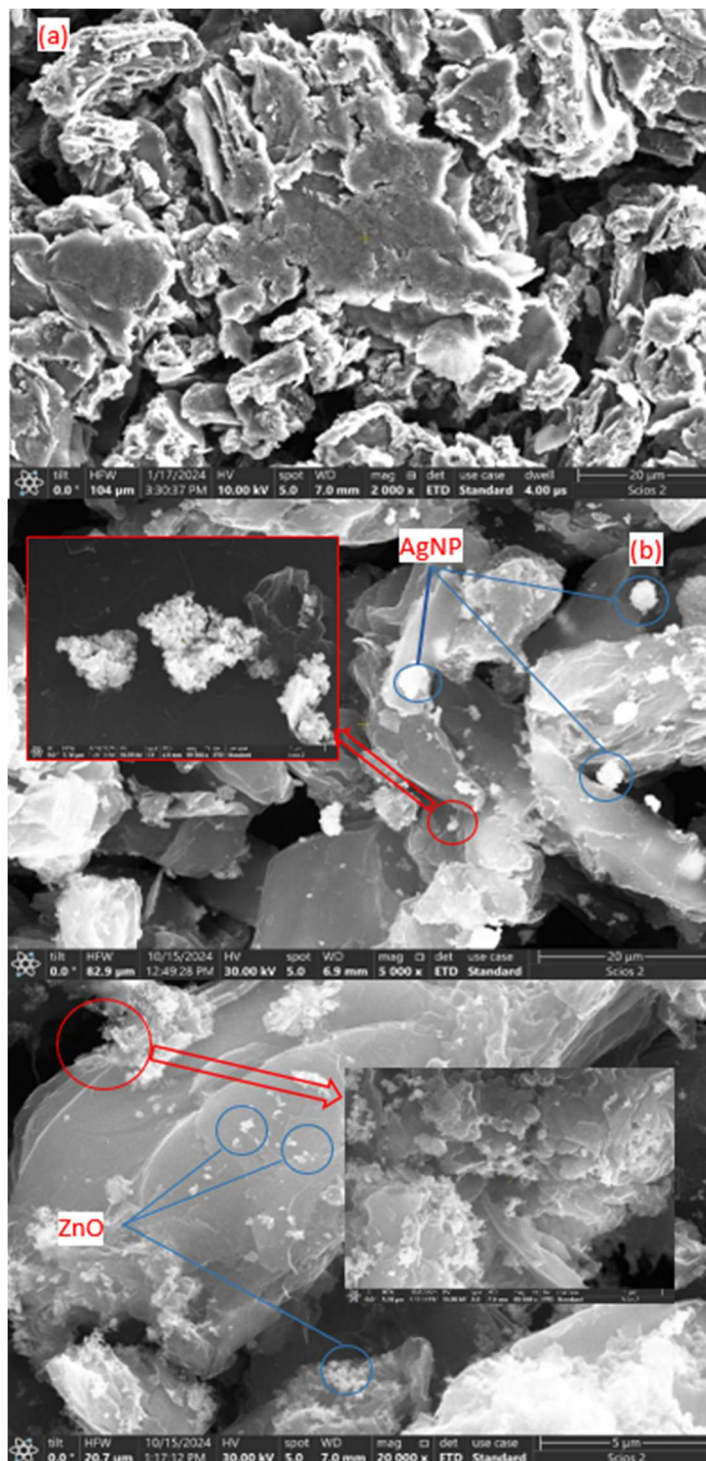


Figura 6. Analiza SEM a nanomaterialelor: (a) GrO, (b) GrO/AgNP, (c) GrO/ZnO

În urma analizei fluxului de permeat, membrana de acetat de celuloză demonstrează o creștere a fluxului de permeat în timpul celei de-a doua etape de filtrare când se utilizează permeatul rezultat după prima filtrare. Ansamblul CA-GrO/AgNP arată o reducere a fluxului cu 19,11% după ciclul 3 de tratare, în raport cu membrana CA.

Scăderea observată la ansamblul care conține nanoparticule decorate poate fi atribuită unei reduceri a numărului de grupări funcționale din structura GrO, ca urmare a interacțiunilor GrO cu ioni de argint și grupările funcționale oxigenate ale acetatului de celuloză. Se formează astfel rețele complexe, cu diametre mai mici ale porilor, ce duc la o permeație ușor redusă în comparație cu membrana CA.

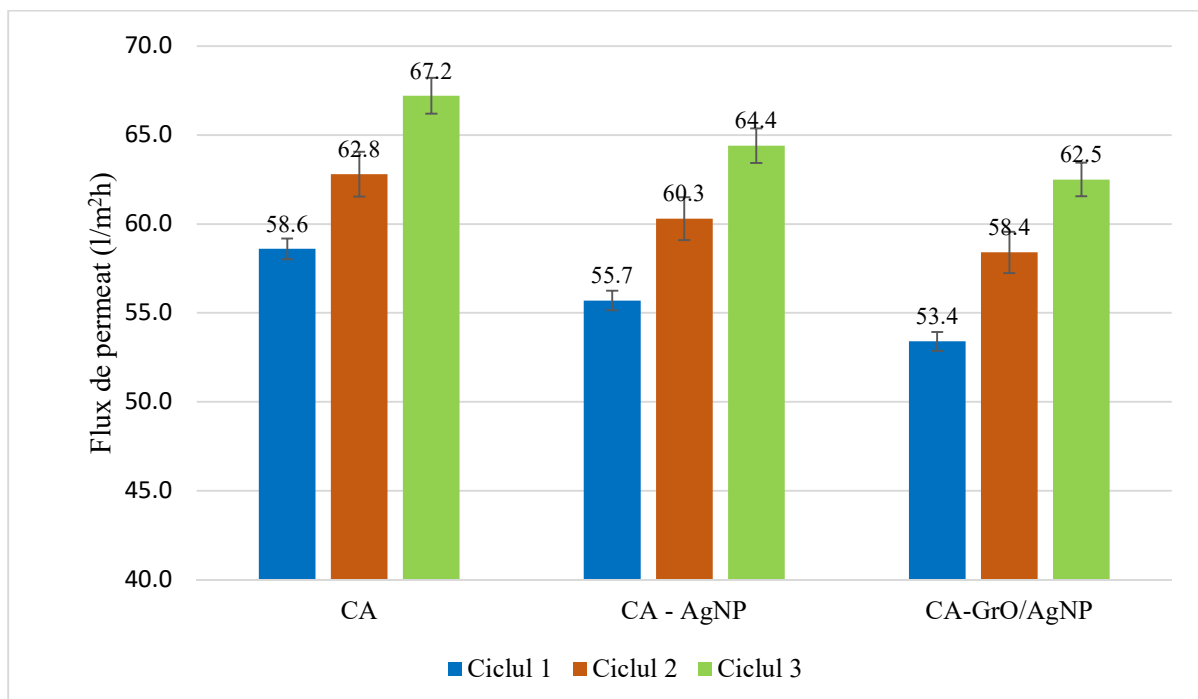


Figura 7. Analiza fluxului de permeat al membranelor: CA, CA – AgNP, CA – GrO/AgNP

În **capitolul 6** s-a urmărit modificarea chimică a membranelor nanocompozite de CA prin reacția de propoxilare a acetatului de celuloză cu propilenoxid (PO). Astfel, crește gradul de reticulare al moleculelor de acetat de celuloză. Alte variante raportate în literatură pentru hidrofobizare sunt:

- alchilarea prin tratare cu derivați halogenați cum ar fi 1-clorobutan, 1-cloropentan, în cataliză bazică;
- reacția acetatului de celuloză cu bromura sau clorura de silil, în cataliză bazică;
- alchilarea cu un derivat hidrocarbonat mononesaturat în cataliză acidă, cel mai utilizat fiind acidul sulfuric.

Numărul de studii care abordează eterificarea acetatului de celuloză este limitat, iar cele existente abordează reacția de etoxilare/propoxilare a CA în prezență de NaOH. Prezentul studiu urmărește efectul catalitic pe care îl are acidul sulfuric în reacția de propoxilare. Eficiența reacției este dependentă de dispersia acetatului de celuloză într-un solvent optim, care trebuie să îndeplinească următoarele roluri:

- asigură o dispersie uniformă a polimerului;
- asigură un contact îmbunătățit între reactanți;

- facilitează transferul termic în timpul reacției,
- facilitează recuperarea produselor de reacție.

Pentru obținerea membranelor, reacția acetatului de celuloză cu propilenoxid a avut loc în cataliză acidă, în prezență de H_2SO_4 de concentrație 98%, drept catalizator. Pentru asigurarea unui contact optim între reactanți, CA a fost dizolvat în N,N-dimetilformamidă, proces urmat de adăugarea PO și în final a catalizatorului. Reactanții au fost transferați în autoclavă. Reacția a avut loc la temperatura de 60°C , timp de 3 ore, la o viteză de amestecare de 300 rot/min. Ținând cont că temperatura de fierbere a PO este de 36°C la presiune atmosferică, pentru asigurarea contactului dintre reactanți este necesară menținerea acestora în fază lichidă, condiție asigurată prin presurizarea autoclavei la 6 barg utilizând azot. La finalul reacției, produsul rezultat a fost transferat într-un pahar și încălzit pe baie de apă la temperatura de 40°C pentru a îndepărta excesul de propilenoxid, până când masa acestuia a fost constantă.

În figura 8 sunt prezentate comparativ rezultatele analizelor FTIR obținute pentru membranele de acetat de celuloză cu grade diferite de propoxilare. Intensitatea vibrațiilor de întindere de la numărul de undă 3491 cm^{-1} specifice grupărilor hidroxil ale acetatului de celuloză sunt reduse după propoxilare. Tendința de reducere a vibrațiilor de la 1743 cm^{-1} se păstrează pe măsură ce raportul PO/CA în amestecul de reactanți crește. Rezultatul este pus pe seama grupărilor alifactice voluminoase ale propilenoxidului, care pot modifica vibrațiile de întindere ale legăturilor $\text{C}=\text{O}$. Astfel, se reduce momentul de dipol al legăturilor eterice. Având în vedere tendința de reticulare a acetatului de celuloză, se produce scăderea numărului de grupări $\text{C}-\text{O}$ din acetatul de celuloză și este accelerată formarea legăturilor $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

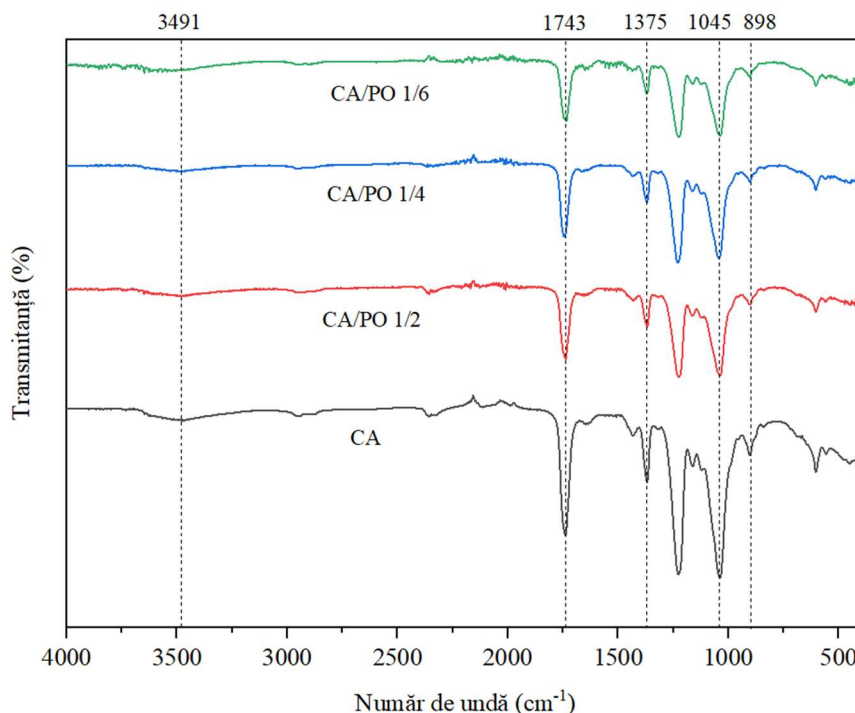


Figura 8. Analiza FTIR a membranelor de CA propoxilate

Tendința de reducere a numărului de undă se menține odată cu creșterea gradului de propoxilare după integrarea nanoparticulelor de argint (figura 9). Spre deosebire de comportamentul pe care îl generează prezența ZnO, în această situație, pe lângă apariția la numere mai mici de undă a vibrațiilor de întindere de la 1743 cm^{-1} pentru membranele propoxilate cu AgNP, se produce și o deplasare cu 2 până la 10 cm^{-1} a vibrațiilor specifice legăturilor C-O-C în raport cu membrana de CA.

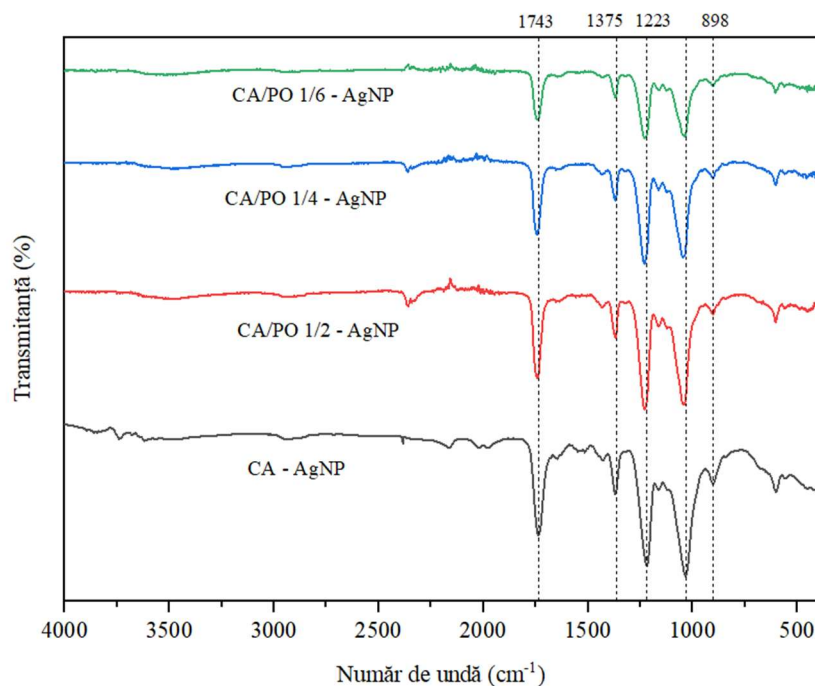


Figura 9 Analiza FTIR a membranelor de CA propoxilate cu nanoparticule AgNP

În figura 10 este prezentat graficul FTIR al membranelor de CA propoxilat cu nanoparticule de ZnO. Pentru toate probele se observă că după propoxilare și integrarea nanomaterialelor, este menținută reducerea intensității vibrațiilor de întindere de la 1743 cm^{-1} și 1045 cm^{-1} , însă apare un comportament diferit la numărul de undă 1228 cm^{-1} odată cu adăugarea ZnO. Acest comportament se explică prin numărul mai mare de grupări funcționale ce apar odată cu majorarea gradului de propoxilare și care facilitează deplasarea benzilor cu 3 până la 14 cm^{-1} către numere de undă mai mici. Prin urmare, noile interacțiuni duc la slăbirea legăturilor C-O.

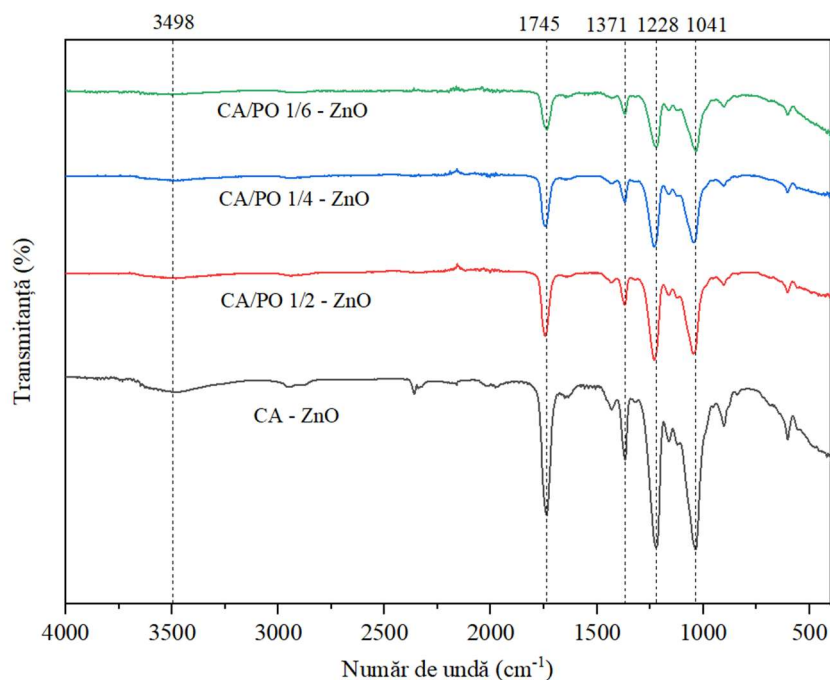


Figura 10. Analiza FTIR a membranelor de CA propoxilate cu nanoparticule ZnO

Pentru stabilirea fluxului de permeat s-a încercat aplicarea de vacuum ca forță motrice, dar s-a constatat lipsa debitului din cauza caracterului hidrofob mai pronunțat al membranelor propoxilate. Din acest motiv, a fost schimbată instalația folosită pentru testare. De data aceasta s-a utilizat o pompă peristaltică cu furtun flexibil și un sistem de prindere al membranei cu diametrul de 50 mm. Debitul setat a fost de 2,5 ml/min pentru toate membranele, însă volumul de permeat colectat a fost dependent de permeabilitatea acestora.

Conform valorilor prezentate în graficul 11, se păstrează tendința de creștere a fluxului de permeat pe măsură ce concentrația poluantului scade. Acest comportament este atribuit reducerii fenomenului de colmatare a suprafeței active. Un raport mai mare CA/PO în amestecul de reacție, duce la majorarea gradului de reticulare și la reducerea hidrofilității mediului de separare.

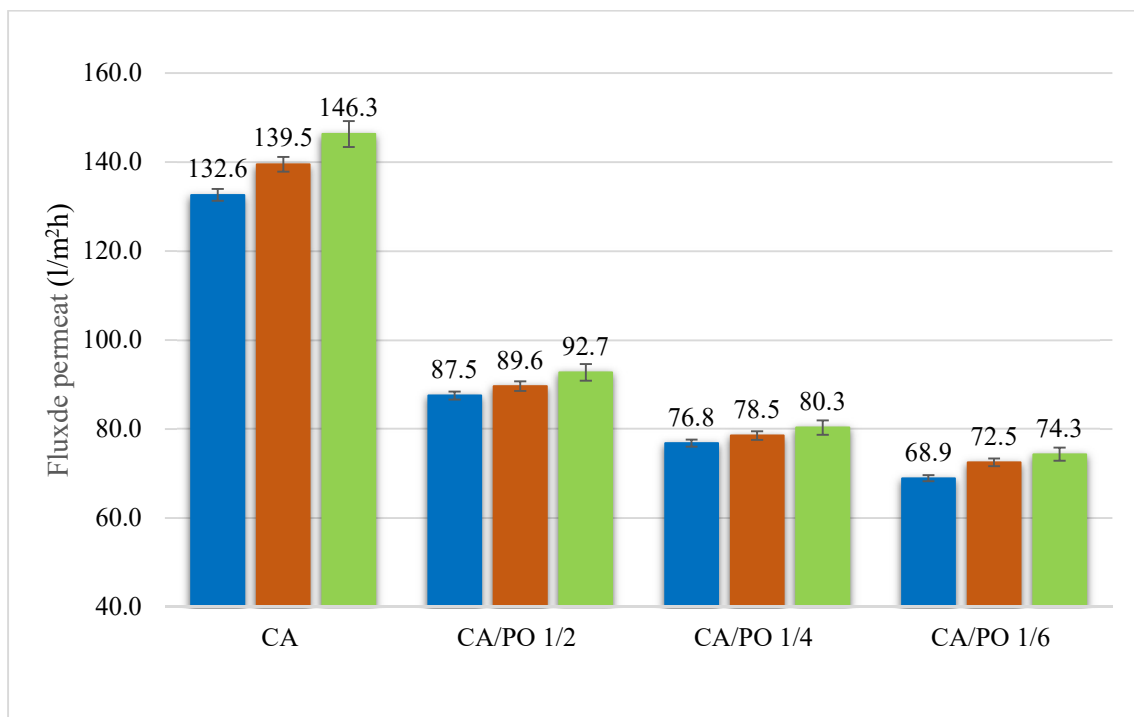


Figura 11. Analiza permeabilității membranelor: CA, CA/PO 1/2, CA/PO 1/4, CA/PO 1/6

Rezultatele obținute în urma studiului fluxului de permeat pentru membranele care conțin nanoparticule de argint sunt prezentate în figura 12. În această situație, creșterea gradului de reticulare alături de concentrarea nanoparticulelor de argint la suprafața activă contribuie la scăderea fluxului de apă. Reducerea pentru amestecul cel mai contaminat este de 22% prin compararea rezultatelor obținute în cazul gradului minim de propoxilare în raport cu cel mai ridicat grad studiat.

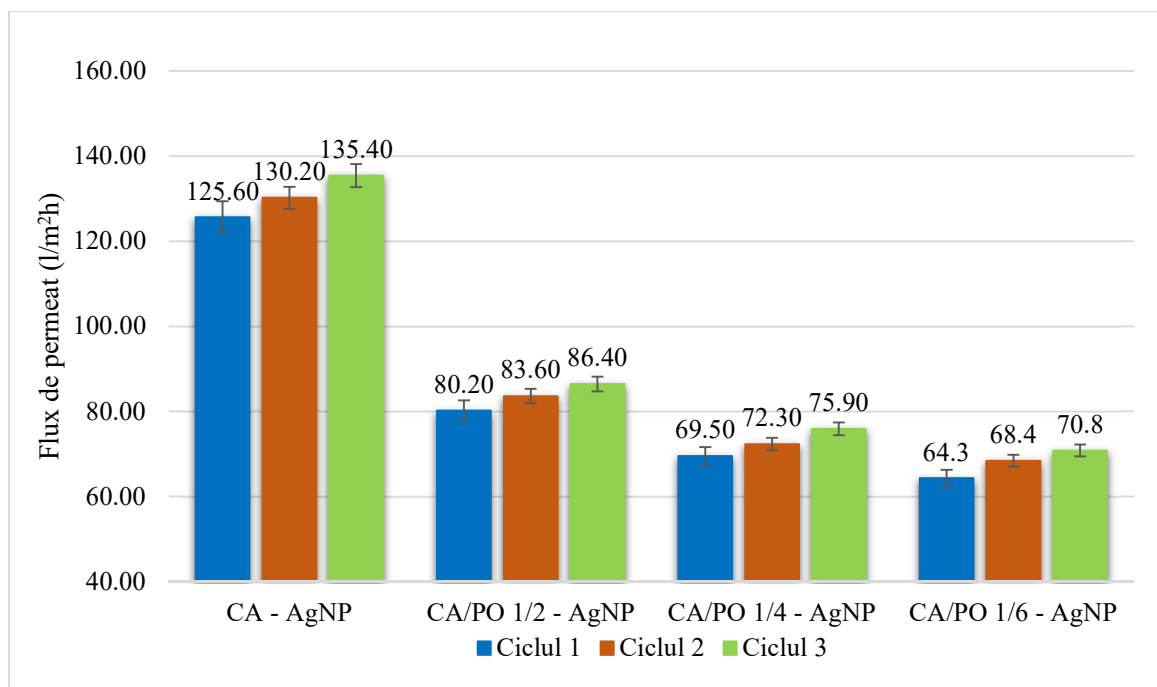


Figura 12. Analiza permeabilității membranelor: CA – AgNP, CA/PO 1/2 – AgNP, CA/PO 1/4 – AgNP, CA/PO 1/6 – AgNP

Integrarea nanoparticulelor de oxid de zinc în matricea membranelor polimerice duce, conform rezultatelor prezentate în figura 6.15, la o reducere a fluxului față de membrana de CA respectiv CA-AgNP, atunci când forța motrice crește. Această constatare este în acord cu valoarea ridicată a unghiului de contact al picăturii de apă cu suprafața membranei CA-ZnO.

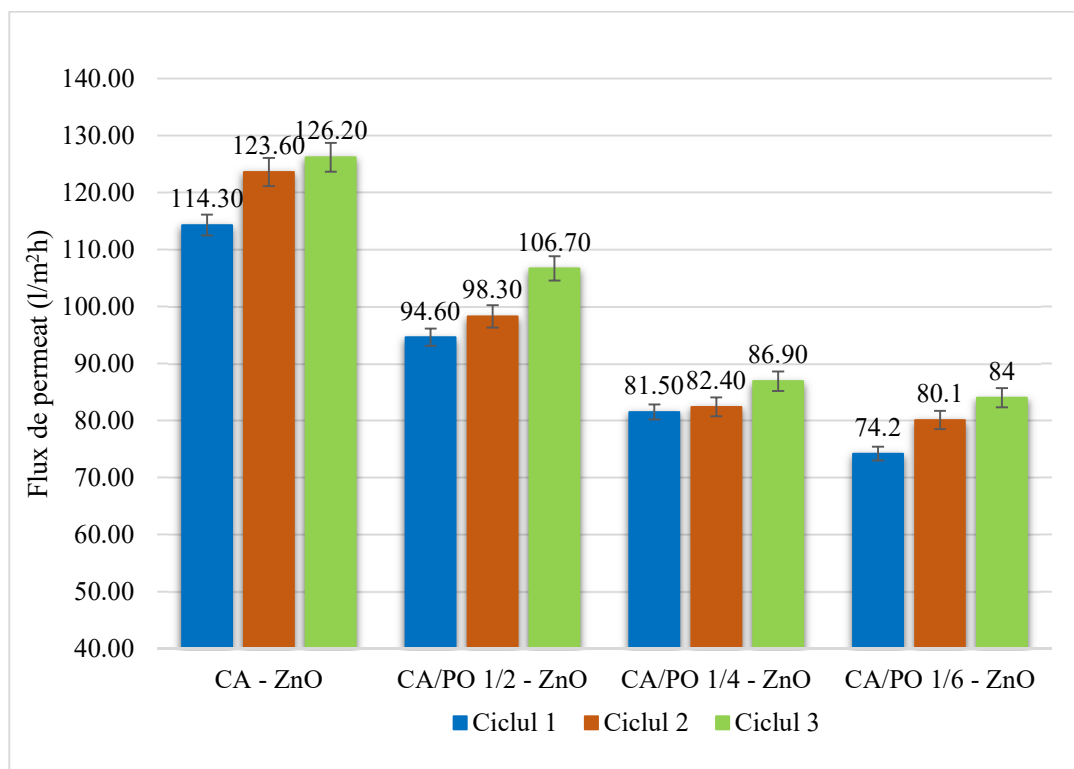


Figura 13 Analiza permeabilității membranelor: CA – ZnO, CA/PO 1/2 – ZnO, CA/PO 1/4 – ZnO, CA/PO 1/6 – ZnO;

În **capitolul 7** sunt prezentate concluziile finale ale lucrării.

Capitolul 8 marchează contribuțiile personale: Au fost sintetizate membrane de CA cu AgNP și ZnO prin inversie de fază în nonsolvent. Pentru îmbunătățirea interacțiunilor dintre cele două materiale, s-a ales integrarea în matricea mediului de filtrare a m-fenilendiaminei, care a fost supusă unui proces de funcționalizare, în urma căruia a avut loc grefarea grupărilor sulfat pe inelul aromatic. Se produce astfel o creștere a numărului de interacțiuni dintre acetatul de celuloză și nanomateriale, ca urmare a legăturilor de hidrogen suplimentare. Prin urmare, m-FDA-f se comportă ca o punte de legătură între faza anorganică și polimer, care în afară de o imobilizare mai bună a nanostructurilor, asigură și formarea unor punți mai rigide între moleculele CA, ca urmare a distribuției grupărilor funcționale în jurul ciclurilor aromatice.

Pentru a facilita interacțiunile dintre acetatul de celuloză și nanomateriale, în următorul capitol al tezei s-a studiat sinergia dintre două nanomateriale, obținute prin decorarea oxidului de grafen cu AgNP,

respectiv ZnO. S-a constatat că structurile decorate au o mai bună stabilitate termică, iar distribuția fazei anorganice este relativ uniformă pe suprafața nanofoilor de GrO, cu apariția localizată a unor aglomerări, cauzate de dimensiunile mai mici de 90 nm și de interacțiunile electrostatice pe care le realizează cele două nanomateriale studiate. Studiile disponibile abordează separat efectul pe care îl are oxidul de grafen respectiv nanocompozitele anorganice asupra eficienței de îndepărtare a hidrocarburilor din apă, atunci când sunt folosite pentru fabricarea mediilor de filtrare din CA. Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat, arată că folosirea nanoparticulelor de oxid de grafen decorate cu oxid de zinc duce la majorarea eficienței de îndepărtare a hidrocarburilor, în schimb utilizarea oxidului de grafen decorat cu nanoparticule de argint alterează eficiența dar îmbunătățește natura interacțiunilor cu CA.

A treia parte a studiului se concentrează pe creșterea hidrofobității acetatului de celuloză și identificarea modului în care modificarea gradului de reticulare obținut în urma reacției dintre CA și propilenoxid schimbă natura interacțiunilor cu nanoparticulele, respectiv eficiența de îndepărtare a hidrocarburilor dintr-o probă de apă poluată. Majoritatea lucrărilor de specialitate abordează reacția de propoxilare în cataliză bazică însă numărul limitat de informații despre efectul catalizei acide, a condus studiul actual în direcția utilizării acidului sulfuric pentru a evita dezavantajele asociate cu solubilitatea redusă a hidroxidului de sodiu. Totodată, H_2SO_4 produce o funcționalizare moderată a acetatului de celuloză. Se produce o redistribuire a grupărilor funcționale oxigenate care facilitează interacțiunile în raport cu nanoparticulele de argint ce au caracter hidrofob. Totodată, a fost studiat efectul pe care îl are ponderea propilenoxidului în amestecul de reactanți. Se constată că majorarea raportului masic PO/CA, duce la accentuarea naturii hidrofobe, diminuarea fluxului de permeat, necesitatea aplicării unei forțe motrice mai mari și îmbunătățiri ale eficienței de filtrare.

Bibliografie

1. Xiaoming F., Qinglong L., Lichang Y., Bojie F. Yongzhe C, Linking water research with the sustainability of the human–natural system, *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2018;33:99-103. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2018.05.012>
2. Qian W., Kai H., Hui L., Yajuan Y., Factors affecting crop production water footprint: A review and meta-analysis, *Sustainable Production and Consumption*, 2023;36:207-216. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.01.008>
3. Tim V. W., Jan C., Siegfried E. V., Pieter J., Els V. M. , Elena B. O., Katleen V., Robbe G., Frederic V., Ronny B., Towards harmonization of water quality management: A comparison of chemical drinking water and surface water quality standards around the globe, *Journal of Environmental Management*, 2021;298:113447. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113447>
4. Panguluri S., Haji S., Adams J., Patel A. Drinking Water Purity – A Market Outlook, *Comprehensive Water Quality and Purification*, 2014;2:1-18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00094-3>
5. Camino L., Joachim M., Alessandra L.N, Giovanni B., Securing water as a resource for society: an ecosystem services perspective, *Ecohydrology & Hydrobiology*, 2011;11(3-4):247-259. <https://doi.org/10.2478/v10104-011-0044-1>
6. Implementing the Drinking Water Directive: water quality and access to it improved in Bulgaria, Hungary and Romania, but investment needs remain substantial, 287(4), second subparagraph, TFEU.
7. www.wikipedia.com
8. Teodosiu C., Gilca A., Barjoveanu G., Fiore S., Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment, *Journal of Cleaner Production*, 2018;197:1210-1221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>
9. Agasti N., Gautam V., Priyanka, Manju, Pandey N., Genwa M., Meena P.L., Tandon S., Samantaray R., Carbon nanotube based magnetic composites for decontamination of organic chemical pollutants in water: A review, *Applied Surface Science Advances*, 2022;10:100270. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100270>
10. Aravind J., Krithiga T., Sathish S., Renita A., Prabu D., Lokesh S., Geetha R., Namasivayam S.K.R., Sillanpaa M., Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis, *Science of the Total Environment*, 2022;831:154808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154808>
11. Stockholm Convention, (2010) Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). Text and Annexes. URL: https://www.env.go.jp/chemi/pops/treaty/treaty_en2009.pdf.
12. Lee J., Kim Y., Cha J., Kim D., Jang K., Kim JH., Nam S., Hong S., Distributions and potential sources of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the glacialine sediments of Arctic Svalbard, *Marine Pollution Bulletin*, 2023;189:114740. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114740>
13. Hao Y., Li Y., Wania F., Yang R., Wang P., Zhang Q., Jiang G., Atmospheric concentrations and temporal trends of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in the Arctic during 2011-2018, *Chemosphere*, 2021;267:128859. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128859>
14. Azzouz A., Kumar V., Hejji L., Kim KH., Advancements in nanomaterial-based aptasensors for the detection of emerging organic pollutants in environmental and biological samples, *Biotechnology Advances*, 2023;66:108156. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108156>

15. Samal K., Mahapatra S., Ali M.H., Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health, *Energy Nexus*, 2022;6:100076. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>
16. <https://www.precedenceresearch.com/pharmaceutical-manufacturing-market>
17. Bankole T.D., Oluyori A.P., Inyinbor A.A., The removal of pharmaceutical pollutants from aqueous solution by Agro-waste, *Arabian Journal of Chemistry*, 2023;16:104699. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104699>
18. Ganthavee V., Trzcinski P.A., Removal of pharmaceutically active compounds from wastewater using adsorption coupled with electrochemical oxidation technology: A critical review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.06.003>
19. Mojiri A., Zhou L.J., Ohashi A., Ozaki N., Kindaichi T., Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments, *Science of the Total Environment*, 2019;696:133971. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>
20. Qiao M., Qi W., Liu H., Qu J., Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface water environment: Occurrence, ecotoxicity, and sources, *Environment International*, 2022;163:107232. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107232>
21. Rayaroth P.M., Marchel M., Boczkaj G., Advanced oxidation processes for the removal of mono and polycyclic aromatic hydrocarbons – A review, *Science of the Total Environment*, 2023;587:159043. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159043>
22. Krzyszcak A., Czech B., Occurrence and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons derivatives in environmental matrices, *Science of the Total Environment*, 2021;788:147738. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147738>
23. Khan W.U., Ahmed S., Dhoble Y., Madhav S., A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts, *Journal of the Indian Chemical Society*, 2023;100:100829. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100829>
24. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/dyes-and-pigments-market>
25. Amalinaa F., Razaka A.S.A., Krishnanb S., Zularisama A.W., Nasrullah M., Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent – A review, *Cleaner Waste Systems*, 2022;3:100051. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100051>
26. Cabrera M., Capparelli V.M., Carolina Nacato C., , Moulatlet G.M., Effects of intensive agriculture and urbanization on water quality and pesticide risks in freshwater ecosystems of the Ecuadorian Amazon, *Chemosphere*, 337;2023:139286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139286>
27. Brovini E.M., Moreira F.D., Martucci M.E.P., Water treatment technologies for removing priority pesticides, *Journal of Water Process Engineering*, 2023;53:103730. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103730>
28. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/slow-controlled-release-pesticides-market>
29. Chow R., Scheidegger R., Doppler T., Dietzel A., Fenicia F., Stamm C., A review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends, *Water Research X*, 2020;9:100064. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100064>
30. Kothawade T.R., Naik S.J., Reuse of produced water as injection water, *Materials Today: Proceedings*, 2023;77:168-175. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.128>
31. Scharnberg A.R.A., Oliveira H.A., Weschenfelder S.E., Rubio J., Azevedo A.C., Flocculation of emulsified oil-in-water with dodecylbenzene sulfonate and polyacrylamide and floc separation by dissolved air flotation, , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023;669:131496. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131496>
32. Lv S., Peng W., Cao Y., Liu S., Wang W., Fan G , Huang Y., Song X., Synthesis and characterisation of a novel pH-sensitive flocculant and its flocculation performance, *Journal of Molecular Liquids*, 2022;348:118480. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118480>

33. Shahrim N. A., Abounahia N. M., El-Sayed A. M. A., Saleem H., Zaidi S. J., An overview on the progress in produced water desalination by membrane-based technology, *Journal of Water Process Engineering*, 2023;51:103479. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103479>
34. Bhatkar S.A., Badhe N., Adhatrao A.P., Wadgaonkar. V.S., Optimizing produced water quality for enhancing oil recovery, *Materials Today: Proceedings*, 2023;77:81-85. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.101>
35. Mansi A.E., El-Marsafy S.M., Elhenawy Y., Bassyouni M., Assessing the potential and limitations of membrane-based technologies for the treatment of oilfield produced water, *Alexandria Engineering Journal*, 2023;68:787-815. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.12.013>
36. Dudek M., Vik E.A., Aanesen S.V., Colloid chemistry and experimental techniques for understanding fundamental behaviour of produced water in oil and gas production, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020;276:102105. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102105>
37. Wang Z., Wu M., Liang X., Huang N., Li X., A novel vortex flocculation reactor for efficient water treatment: Kinetic modeling and experimental verification, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2023;183:109245. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109245>
38. Ho Q. N., Fettweis M., Kate L. S., Lee B.J., Flocculation with heterogeneous composition in water environments: A review, *Water Research*, 2022;213:118147. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118147>
39. Lv S., Peng W., Cao Y., Liu S., Wang W., Fan G., Huang Y., Song X., *Journal of Molecular Liquids*, 2022;348:118480. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118480>
40. Abujazar M.S.S., Karaagaç S.U., Amr S.S.A., Motasem Y. D. Alazaiza M.Y.D., Bashir M. JK. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review, *Journal of Cleaner Production*, 2022;345:131133. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131133>
41. Yu R., Zhu R., Jiang J., Liang R., Liu X., Liu G., Mussel-inspired surface functionalization of polyamide microfiltration membrane with zwitterionic silver nanoparticles for efficient anti-biofouling water disinfection, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021;598:302-313. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.040>
42. Verma H., Ray A., Rai R., Gupta T., Mehta N., Ground improvement using chemical methods: A review, *Heliyon*, 2021;7. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07678>
43. Sun Y. Wang D., Li L., Ning R., Yu S., Gao N., Application of remote sensing technology in water quality monitoring: From traditional approaches to artificial intelligence, *Water Research*, 2024;122546. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122546>
44. Legea nr. 458 din 8 iulie 2002 (republicată).
45. Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cupoluanți a apelor uzate industriale și urbane laevacuarea în receptorii naturali, NTPA-001/2002, din 28.02.2002.
46. Davoodbeygi Y., Askari M., Salehi E., Kheirieh S., A review on hybrid membrane-adsorption systems for intensified water and wastewater treatment: Process configurations, separation targets, and materials applied, *Journal of Environmental Management*, 2023;335:117577. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117577>
47. Couto C.F., Lange L.C., Amaral M.C.S., A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater, *Journal of Water Process Engineering*, 2018;26:156-175. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.010>
48. Li B., Qi B., Guo Z., Wang D., Jiao T., Recent developments in the application of membrane separation technology and its challenges in oil-water separation: A review, *Chemosphere*, 2023;327:138528. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138528>
49. Baig U., Faizan M., Waheed A., A review on super-wettable porous membranes and materials based on bio-polymeric chitosan for oil-water separation, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022;303:102635. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102635>
50. Liu J., Zhang R., Wang L., Liu Y., Tian X., Dai X., Pan J., Dai J., Tannic Acid-Mediated Layered Double Hydroxide Hybridizing PVDF Superwetting Catalytic Membranes

- Constructed via Ion Diffusion-Induced Interfacial Self-Assembly for Boosting Water Purification, Separation and Purification Technology, 2023;319:124051. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124051>
51. Burugaa K., Songb H., Shange J., Boland N., Kalathia J. T., Kimd KI., A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water, Journal of Hazardous Materials, 2019;379:120584. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.067>
 52. Kundu S., Karak N., Polymeric photocatalytic membrane: An emerging solution for environmental remediation, Chemical Engineering Journal, 2022;438:135575. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135575>
 53. Karimia A., Vatanpour V., Khataee A., Safarpour M., Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 layer on polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes for improved water purification, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019;73:95-105. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.010>
 54. Huang Y., Feng X., Polymer-enhanced ultrafiltration: Fundamentals, applications and recent developments, Journal of Membrane Science, 2019;586:53-83. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.037>
 55. Singh R., Volli V., Lohani L., Purkait M.K., Polymeric ultrafiltration membranes modified with fly ash based carbon nanotubes for thermal stability and protein separation, 2021;4:100155. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100155>
 56. Suresh D., Goh P.S., Ismail A.F., Wong T.W., Insights into biofouling in reverse osmosis membrane: A comprehensive review on techniques for biofouling assay, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023;11:110317. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110317>
 57. Jain H., Garg M.C., Fabrication of polymeric nanocomposite forward osmosis membranes for water desalination—A review, Environmental Technology & Innovation. 2021;23:101561. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101561>
 58. Barhoum A., Deshmukh K., Betancourt M.L.G., Alibakhshi S., Mousavi S.M., Meftahi A., Sabery M.S.K., Samyn P., Nanocelluloses as sustainable membrane materials for separation and filtration technologies: Principles, opportunities, and challenges, Carbohydrate Polymers, 2023;317:12057. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121057>
 59. Mengesha A., Sahu O., Sustainability of membrane separation technology on groundwater reverse osmosis process, Cleaner Engineering and Technology, 2022;7:100457. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100457>
 60. Dou P., Xu N., Wen H., Liu C., Facile hydrophilization of polyethylene substrate by in situ polymerization of m-phenylenediamine for preparing high-performance polyamide reverse osmosis membrane, Journal of Membrane Science, 2023;683:121777. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121777>
 61. Mahmodi G., Ronte A., Dangwal S., Wagle P., Echeverria E., Sengupta B., Vatanpour V., Mellroy D.N., Ramsey J.D., Kim S.J., Improving antifouling property of alumina microfiltration membranes by using atomic layer deposition technique for produced water treatment, Desalination, 2022;523:115400. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115400>
 62. Huang Y.H., Wang M.J., Chung T.S., Zwitterionic poly(sulfobetaine methacrylate-co-acrylic acid) assisted simultaneous anti-wetting and anti-fouling membranes for membrane distillation, Desalination, 2023;555:116527. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116527>
 63. Nasrollahi N., Ghalamchi L., Vatanpour V., Khataee A., Yousefpoor M., Novel polymeric additives in the preparation and modification of polymeric membranes: A comprehensive review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022;109:100-124. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.036>
 64. Mahdi M.A., Farhan M.A., Mahmoud Z.H., Rheima A.M., Abbas Z., Kadhim M.M., Jaberf A.S., Hachim S.K., Ismail A.H., Direct sunlight photodegradation of congo red in aqueous solution by TiO₂/rGO binary system: Experimental and DFT study, Arabian Journal of Chemistry, 2023;16:104992. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104992>

65. Vishnu G, Singh S., Naik T.S.S.K., Viswanath R., Ramamurthy C.P., Bhadrecha P., Naik B., Singh J., Khan N.A., Zahmatkesh S., Photodegradation of methylene blue dye using light driven photocatalyst-green cobalt doped cadmium ferrite nanoparticles as antibacterial agents, *Journal of Cleaner Production*, 2023;404:136997. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136977>
66. Zhang N., Song X., Jiang H., Y. Tang C.T., Advanced thin-film nanocomposite membranes embedded with organic-based nanomaterials for water and organic solvent purification: A review, *Separation and Purification Technology*, 2021;269:118719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118719>
67. Park M., Ko Y.T., Ji M., Cho J.S., Wang D.H., Lee Y., Facile self-assembly-based fabrication of a polyvinylidene fluoride nanofiber membrane with immobilized titanium dioxide nanoparticles for dye wastewater treatment, *Journal of Cleaner Production*, 2022;378:134506. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134506>
68. Bhattacharyya S., Algeria C., Davoli M., Calabrò V., Chakraborty S., Polymer-based TiO₂ membranes: An efficient route for recalcitrant dye degradation, *Chemical Engineering Research and Design*, 2023;193:641-648. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.04.018>
69. Hani U., Comprehensive review of polymeric nanocomposite membranes application for water treatment, *Alexandria Engineering Journal*, 2023;72:307-321. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.04.008>
70. Gerdoodbar A.E., Eliseeva S.N., Kalajahi M.S., A review on the effect of nanoparticles/matrix interactions on the battery performance of composite polymer electrolytes, 2023;68:107836. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107836>
71. HE H., Shen X., Nie Z., Engineering interactions between nanoparticles using polymers, *Progress in Polymer Science*, 2023;143:101710. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101710>
72. Riaz S., Park S.J., An overview of TiO₂-based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020;84:23-41. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.021>
73. Goela P., Mandala P., Ea B., Shahib K.V., Chattopadhyaya S., Surface smoothening and formation of nanochannels improved mono-selectivity and antifouling property in TiO₂ incorporated cation exchange membrane, *Chemical Engineering Research and Design*, 2022;184:378-391. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.027>
74. Anbarasu S., Ilangovan S., Nagarethinam V.S., Srivind J., Balamurugan S., Suganya M., Balu A.R., Improvement in the visible light mediated photocatalytic activity of Al₂O₃ nanoparticles through Zn²⁺ doping, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2019;17:67-76. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.11.004>
75. Rafaiea H.A., Norb R.M., Azminab M.S., Ramlia N.I.T., Mohameda R., Decoration of ZnO microstructures with Ag nanoparticles enhanced the catalytic photodegradation of methylene blue dye, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017;5:3963-3972. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.070>
76. Zhang Y., Hu Y., Zhang Y., Liu S., TiO₂/void/porous Al₂O₃ shell embedded in polyvinylidene fluoride film for cleaning wastewater, *Advanced Powder Technology*, 2018;29:1582-1590. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.03.023>
77. Amiri M.K., Zahmatkesh S., Emami M.R.S., Bokhari A., Curve fitting model of Polycarbonate Al₂O₃-nanoparticle membranes for removing emerging contaminants from wastewater: Effect of temperature and nanoparticles, *Chemosphere*, 2023;322:138184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138184>
78. Huang X., Chen Y., Feng X., Hu X., Yufeng Zhang Y., Liu L., Incorporation of oleic acid-modified Ag@ZnO core-shell nanoparticles into thin film composite membranes for enhanced antifouling and antibacterial properties, *Journal of Membrane Science*, 2020;602:117956. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117956>

79. Xu Y., Wu S., Li X., Meng H., Zhang X., Wang Z., Han Y., Ag nanoparticle-functionalized ZnO micro-flowers for enhanced photodegradation of herbicide derivatives, *Chemical Physics Letters*, 2017;679:119-126. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.091>
80. Liu X., Li X., Liu X., He S., Jin J., Meng H., Green preparation of Ag-ZnO-rGO nanoparticles for efficient adsorption and photodegradation activity, *Colloids and Surfaces A*, 2020;584:124011. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124011>
81. Li X., Natsuki J., Natsuki T., A recyclable silver nanoparticles/graphene oxide nanoscroll composite photocatalyst, *Environmental Technology & Innovation*, 2021;21:101210. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101210>
82. Wang C.C., Shieu F.S., Shih C.H., Ag-nanoparticle enhanced photodegradation of ZnO nanostructures: Investigation using photoluminescence and ESR studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021;9:104707. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104707>
83. Ji S.M., Tiwari A.P., Oh H.J., Kim H.Y., ZnO/Ag nanoparticles incorporated multifunctional parallel side by side nanofibers for air filtration with enhanced removing organic contaminants and antibacterial properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021;621:1266564. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126564>
84. Kiani M.F., Zaboli A., Shirshahi V., Hashemzadeh H., The state of art in the prediction of mechanism and modeling of the processes of surface functionalized carbon nanotubes into the membrane cell, *Applied Surface Science*, 2023;623:157039. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157039>
85. Zonga H., Xia X., Liangb Y., Daic S., Alsaedid A., Hayatd T., Kongf F., Pana J.H., Designing function-oriented artificial nanomaterials and membranes via electrospinning and electrospraying techniques, *Materials Science & Engineering C*, 92;2018;1075-1091. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.007>
86. Wieszczycka K., Staszak K., Wozniak-Budych M. J., Litowczenko J., Maciejewska B.M., Jurga S., Surface functionalization – The way for advanced applications of smart materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 2021;436:213846. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213846>
87. Iqbal A., Cevik E., Mustafa A., Qahtan T.F., Zeeshan M., Bozkurt A., Emerging developments in polymeric nanocomposite membrane-based filtration for water purification: A concise overview of toxic metal removal, *Chemical Engineering Journal*, 2024;481:148760. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148760>
88. Song S. H., Kim C. M., Khirul M. A., Ahmad I., Jee H., Chuah C.Y., Park J., Chae K.J., Yang E., Silver nanoparticle-decorated reduced graphene oxide/ nanocrystalline titanium metal-organic frameworks composite membranes with enhanced nanofiltration performance and photocatalytic ability, *Desalination and Water Treatment*, 2024;320:100836. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100836>
89. Samavati Z., Samavati A., Goh P.S., Ismail A.F., Yusof N., Abdullah M.S., Hashim N., Kerisnani N.D.A.P. c , Nasehir Khan E.M. Yahaya N.K.E.M., Idris A., Recent advances in modifying the surface of polymeric NF membranes to enhance the removal of endocrine-disrupting compounds from water and wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024;12:111696. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111696>
90. Li B., Ansari A.A., Parchur A.K., Lv R., Exploring the influence of polymeric and non-polymeric materials in synthesis and functionalization of luminescent lanthanide nanomaterials, *Coordination Chemistry Reviews*, 2024;514:215922. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215922>
91. Wajahat M., Lee S., Kim J.H., Ahn J., Sim H.H., Kim J.H., Bae J., Seong Hyeon Kim S.H., Pyo J., Seol S.K., Three-dimensional printing of silver nanoparticle-decorated graphene microarchitectures, *Additive Manufacturing*, 2022;60:103249. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103249>
92. Xin F., Li L., Decoration of carbon nanotubes with silver nanoparticles for advanced CNT/polymer nanocomposites, *Composites: Part A*, 2011;42:961-967. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.0>

93. Hao M., Tang M., Wang W., Tian M., Zhang L., Lu Y., Silver-nanoparticle-decorated multiwalled carbon nanotubes prepared by poly(dopamine) functionalization and ultraviolet irradiation, *Composites Part B*, 2016;95:395-403. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.0>
94. Peng H., Li K., Nanostructured membranes with interconnected pores via a combination of phase inversion and solvent crystallisation approach, *Journal of Membrane Science*, 2023;680:121738. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121738>
95. Su J.F., Beltsios K.G., Li P.H., Cheng L.P., Facile formation of symmetric microporous PVDF membranes via vapor-induced phase separation of metastable dopes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022;634:128012. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128012>
96. Chen N., Zhao J., Shi L., Goto A., Wang R., Fabrication of PVDF ultrafiltration membrane using modified thermally induced phase separation: The role of amphiphilic and hydrophilic non-solvents, *Journal of Membrane Science*, 2023;121919. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121919>
97. Ge C., Sheng M., Yuan Y., Shi F., Yang Y., Zhao S., Wang J., Wang Z., Recent advances of the interfacial polymerization process in gas separation membranes fabrication, *Journal of Membrane Science*, 2023;683:121854. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121854>
98. Bai J., Lai W., Gong L., Xiao L., Wang G., Shan L., Luo S., Ionic liquid regulated interfacial polymerization process to improve acid-resistant nanofiltration membrane permeance, *Journal of Membrane Science*, 2022;641:119882. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119882>
99. Sun Y., Zhong J., Lin Z., Sun R., Chen L., Jiang Z., Pang J., Rigid twisted structured PA membranes for organic solvent nanofiltration via co-solvent assisted interfacial polymerization, *Journal of Membrane Science*, 2023;666:121179. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121179>
100. Wu H., Wang Y., Mao X., Gao Z., Luo S., Kipper M.J., Huang L., Tang J., Recent advances in electrospinning smart membranes for oil/water separation, *Surfaces and Interfaces*, 2024;55:105427. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105427>
101. Zakria H.Z., Othman M.H.D., Kamaludin R., Kadir S.H.S.A., Kurniawan T.A., Jilani A., Immobilization techniques of a photocatalyst into and onto a polymer membrane for photocatalytic activity, *RSC Advances*, 2021;6985-7014. <https://doi.org/10.1039/d0ra10964a>
102. Amer I., Mokrani T., Jewell L., Young D.A., Vosloo H.C.M., Synthesis and characterization of sulfonated poly(pphenylenediamine) prepared by different procedures, *Polymer*, 2015, 66, 230-239. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.050>
103. Yamato M., Imai A., Kawakami H., Thermal properties of polymer with intrinsic microporosity membranes, *Polymer*, 2022, 259, 12339. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125339>
104. Hu C.H., Weber M., Huang Y.H., Lai J.Y., Chung T.S., Investigating the impact of the sulfonation degree in sulfonated polyphenylsulfone (sPPSU) on PES/sPPSU polymer blend membranes, *Journal of Membrane Science*, 2024, 705, 122890. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122890>
105. Kendouli S., khalfallah O., Sobti N., Bensouissi A., Avci A., Eskizeybek V., Achour S., Modification of cellulose acetate nanofibers with PVP/Ag addition, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 28, 13-19. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.03.010>
106. Sawada I., Fachrul R., Ito T., Ohmukai Y., Maruyama T., Matsuyama H., Development of a hydrophilic polymer membrane containing silver nanoparticles with both organic antifouling and antibacterial properties, *Journal of Membrane Science*, 2012, 387-388, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.020>
107. Gayatri R., Erna Y., Juhana J., Ahmad N. S. F., Md S. H., Muzafar Z., Ahmad N. A. Y., Wirach T., Polymer-Based Nanocomposite Membranes for Industrial Wastewater Treatment: A Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024;12:113276. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113276>

108. Seah M. Q., Siew F. C., Wei L. A., Woei J. L., Amir M., Chidambaram T., Advancements in Polymeric Membranes for Challenging Water Filtration Environments: A Comprehensive Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024;12:112628. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112628>
109. Hasnan N. S. N., Mohamad A. M., Nornastasha A. A., Muhamad F. A. S., Siti F. M. Y., Wan N. A. W. M., Zul A. M. H., Norshahidatul A. M. S., Hartini A. R., Emerging Polymeric-Based Material with Photocatalytic Functionality for Sustainable Technologies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022;113:32–71. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.06.009>
110. Hoque M. A., A.F.M. Mustafizur R. Mohammad M. R., Mohammad N. I. B., Shirin A. J., Md A. A. S., Mohammad N., Effect of Successive Recycling and Reuse of Acid Liquor for the Synthesis of Graphene Oxides with Higher Oxygen-to-Carbon Ratios, *Heliyon* 2024;10:e27639. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27639>
111. Farivar F., Pei L. Y., Kamrul H., Tran T. T., Diana N.H. T., Andrew J. P., Dusan L., Unlocking Thermogravimetric Analysis (TGA) in the Fight against “Fake Graphene” Materials, *Carbon* 2021;179:505–13. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.064>
112. Kacem E., Hanan A. A., Maryam Al-E., Nour B., Asma A., A. Rajeh., Structural, Optical, and Thermal Studies of Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene) and Polyvinylpyrrolidone Composite Doped Ag/ZnO Mixed Nanoparticles for Flexible Optoelectronic Devices, *Optical Materials* 2023;146:114560. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114560>
113. Badawi H.M., Förner W., Ali S.A., A comparative study of the infrared and Raman spectra of aniline and o-, m-, p-phenylenediamine isomers, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 112, 388-396. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.075>
114. Azizi S., Manel S., Nadia M., Tahar S., Nouredine G., Photocatalytic Degradation of Methyl Green by Doped Zinc Oxide Thin Layers under Solar Irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2024;453:115681. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115681>
115. Sanjeev N. O., Aswathy E. V., Photocatalytic and Antibacterial Activity of Green Synthesized and Immobilized Zinc Oxide Nanoparticles for the Removal of Sulfadiazine and Acetaminophen: Effect of Operational Parameters and Degradation Pathway, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024;12:112649. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112649>
116. Vinodhini P.A., Sangeetha K., Gomathi T., Sudha P.N., Venkatesan J., Anil S., FTIR, XRD and DSC studies of nanochitosan, cellulose acetate and polyethylene glycol blend ultrafiltration membranes, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104, 1721-1729. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.122>
117. Alahmadi N., Mahmoud A. H., Hybrid Nanocomposite Membranes Containing Cellulose Acetate @ CuO/ZnO for Biological Interest, *Journal of Materials Research and Technology* 2022;12:4409–4418. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.055>
118. Shami R., Sabir A., Iqbal S.S., Gull N., Zohra R., Kha S.M., Synergistic effect of GO/ZnO loading on the performance of cellulose acetate/chitosan blended reverse osmosis membranes for NOM rejection, *Heliyon*, 2023, 9, e13736. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13736>
119. Yanuhar U., Suryanto H., Wijaya H.W., Binoj J.S., Aminuddin A., Caesar N.R., Osman A.F., Nusantara F., Utari I.C.E., Membrane derived from pineapple biowaste for water filtration in aquaculture environment: Effect of zinc oxide nanoparticle, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2025, 11, 101114. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2025.101114>
120. Liu L., Xu Y.I., Liu J., Wang S., Zhu Q., Preparation and characterization of high flux cellulose acetate/hydroxyapatite composite ultrafiltration membranes for water treatment, Desalination and Water Treatment, 2024, 317, 100309. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100309>
121. Rajesh B.J., Vishaka H., Balakrishna G.R., Padakia M., Nazri N., Effective composite membranes of cellulose acetate for removal of benzophenone-3, *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 30, 100419. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.06.003>

122. Alhalili Z., Romdhani C., Chemingui H., Smiri M., Removal of dithioterethiol (DTT) from water by membranes of cellulose acetate (AC) and AC doped ZnO and TiO₂ nanoparticles, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2021, 25, 101282. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101282>
123. Vatanpour V., Pasaoglu M.E., Barzegar H., Teber O.O., Kaya R., Bastug M., Khataee A., Koyuncu I., Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review, *Chemosphere*, 2022, 295, 133914. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133914>
124. Karthik P., Rajesh J., Ravichandran S., Comprehensive review on the advancement of transition metal oxides infused cellulose acetate nanocomposites for the photocatalytic degradation of emerging pollutants, *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 66, 106010, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106010>
125. Beisl S., Sílvia M., Ricardo S., Ana S. F., María G. S. L., Maria A. L., Francisco L., Miguel M., Maria N. P., Synthesis and Bactericide Activity of Nanofiltration Composite Membranes – Cellulose Acetate/Silver Nanoparticles and Cellulose Acetate/Silver Ion Exchanged Zeolites, *Water Research* 2019, 149:225–31. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.096>
126. Sawada I., Razi F., Tatsuya I., Yoshikage O., Tatsuo M., Hideto M., Development of a Hydrophilic Polymer Membrane Containing Silver Nanoparticles with Both Organic Antifouling and Antibacterial Properties, *Journal of Membrane Science*, 2012, 387-388:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.020>
127. Sabad-e-Gul, Sidra W., Adnan A., Shahzad M. K., Muhammad H., Tahir J., Muhammad Z., Synthesis, Characterization and Permeation Performance of Cellulose Acetate/Polyethylene Glycol-600 Membranes Loaded with Silver Particles for Ultra Low Pressure Reverse Osmosis, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 57:129–38. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.05.024>
128. Domke, A.; Przysiecka, L.; Jancelewicz, M.; Jarek, M.; Coy, E.; Iatsunskyi, I.; Richardson, J.J.; Staszak, K.; Wozniak-Budych, M. Improving the bioactivity of cellulose acetate hemodialysis membranes through nanosilver modification. *Biomater. Adv.* 2025, 169, 214180. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2025.214180>
129. Spricka, C.; Chedea, S.; Craverb, V.O.; Escobar, I.C. Bio-inspired immobilization of casein-coated silver nanoparticles on cellulose acetate membranes for biofouling control. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018, 6, 2480–2491. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.044>
130. Elzubair A., Lucas R. U., Marcelo H. P., Production and Characterization of Graphene Oxide/Polymer Support Composite Membranes for Water Desalination and Purification, *Desalination and Water Treatment*, 2024, 317, 100012. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100012>
131. Fryczkowski R., Marta G., Czesław Ś., Beata F., Jarosław J., The Possibility of Obtaining Graphene/Polymer Composites from Graphene Oxide by a One Step Process, *Composites Science and Technology* 2013, 80, 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.03.012>
132. Prasad C., Nawal M., Byoung-Min L., Chan S. K., Hyeong Y. C., Recent Developments in GO/Cellulose Based Composites: Properties, Synthesis, and Its Applications, *Polymer*, 2023, 270, 125786. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125786>
133. Ghaseminezhad S. M., Mehdi B., Mehdi S., Development of Graphene Oxide-Cellulose Acetate Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane for Seawater Desalination, *Composites Part B: Engineering*, 2019, 161:320–27. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.079>
134. Sheikh M.S., Rahman M.M., Rahman M.S., Yildirim K., Maniruzzaman M., Fabrication of nano composite membrane filter from graphene oxide (GO) and banana rachis cellulose nano crystal(CNC) for industrial effluent treatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 128, 196-208. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.07.048>
135. You M., Wang B., Singh P., Meng J., Water and salt transport properties of the cellulose triacetate/reduced graphene oxide nanocomposite membranes, *Polymer*, 2020, 210, 122976. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122976>

136. Chaithra K.P., Varghese A., Vinod T. P., Sunaja D.K.R., Multifunctional electrospun membranes incorporated with metal oxide nanoparticles, cellulose acetate, and polyvinylpyrrolidone for wastewater treatment: Oil/water separation, dye adsorption, and dye degradation, *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499, 156049. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156049>
137. Borah A.R., Gogoi M., Goswami R., Borah A., Ha S., Integrating amine functionalized chiral graphene oxide nanosheet onto cellulose acetate electrospun nanofiber membrane for enantioselective separation of ibuprofen, *Journal of Membrane Science*, 2024, 693, 122329. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122329>
138. Ong M.D., Vasquez I., Alvarez B., Cho D.R., Williams M.B., Vincent D., Aich N., Pinto A.H., Choudhury M.R., Modification of Cellulose Acetate Microfiltration Membranes Using Graphene Oxide–Polyethyleneimine for Enhanced Dye Rejection, *Membranes* 2023, 13, 143. <https://doi.org/10.3390/membranes13020143>
139. Komal, Awasthi S., Advances in cellulose/graphene oxide-based polymer composites as a versatile platform for the diminution of water toxicants, *Journal of Molecular Liquids*, 2025, 426, 127261. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127261>
140. Wong-u-ra, O.; Ekgasit, S.; Wongravee, K. Phase transferring of silver nanoparticles to organic solvents using modified graphene oxide as carrier. *Mater. Chem. Phys.* 2017, 199, 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.014>.
141. Alsulaiman, L.; Abdel-Naby, A.S.; Alharthi, S.; Alabdullatif, B.; Al-Dossary, A.; Al-Mughrabi, W.; Alqarni, Y. Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate—HBA/Poly Sulfone Blend for Water Treatment Applications. *Membranes* 2025, 15, 38. <https://doi.org/10.3390/membranes15020038>
142. Azman, N.H.N.; Lim, X.C.; Sulaiman, Y. Tuning the capacitance of graphene-based materials as negative electrode materials for supercapacitor applications. *Diam. Relat. Mater.* 2025, 152, 111952. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.111952>
143. Rashid M., Al-Zaqri N., Barajas C.G., Hussain F., Ibrahim M.N.M., Waste Derived Graphene Oxide-ZnO: An Efficient Photocatalyst for Rhodamine 6G, *Processes* 2022, 10, 2266. <https://doi.org/10.3390/pr10112266>
144. Vanumamalai, S.M.; Venkatachalam, S.; Srinivasan, N.; Dhinakar, G. Optimized hummer's method for graphene oxide: Structural properties and electrochemical applications. *J. Organomet. Chem.* 2025, 1031, 123577. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2025.123577>.
145. Hosseinkhani O., Hamzehlouy A., Dan S., Sanchouli N., Tavakkoli M., Hashemipour H., Graphene oxide/ZnO nanocomposites for efficient removal of heavy metal and organic contaminants from water, *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16, 105176. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105176>.
146. Cesaris, M.G.; Rodríguez, M.J.T.; Pasan, J.; Gentili, A.; Pino, V. Mixed matrix membranes based on cellulose acetate recycled from cigarette butts and metal-organic frameworks for thin film solid-phase microextraction: Determination of phenols in environmental waters. *Adv. Sample Prep.* 2025, 13, 100150. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2025.100150>.
147. Moraes, A.C.M.; Andrade, P.F.; Fariaa, A.F.; Simões, M.B.; Salomão, F.C.C.S.; Barros, E.B.; Gonçalves, M.C.; Alves, O.L. Fabrication of transparent and ultraviolet shielding composite films based on graphene oxide and cellulose acetate. *Carbohydr. Polym.* 2015, 123, 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.034>.
148. Ahmed, D.F.; Isawi, H.; Badway, N.A.; Elbayaa, A.A.; Shawky, H. Graphene oxide incorporated cellulose triacetate/cellulose acetate nanocomposite membranes for forward osmosis desalination. *Arab. J. Chem.* 2021, 14, 102995. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.102995>
149. Kouda, I.; Seddik, N.B.; Boumlasy, S.E.; Achache, M.; Zarki, Y.; Aghmiz, A.; Tahaikt, M.; Elmidaoui, A.; Draoui, K. Impact of solvent treatment on the adsorption efficiency of crystal violet dye using cellulose acetate-clay composite membranes: Experimental and molecular dynamics approaches. *Carbohydr. Polym.* 2025, 357, 123494. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2025.123494>.

150. Dugam, S.; Jain, R.; Dandekar, P. Silver nanoparticles loaded triple-layered cellulose-acetate based multifunctional dressing for wound healing. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, 276, 133837. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133837>.
151. Benhalima, T.; Harrar, H.F.; Doufene, N.; Sadi, A. Silver decorated zeolite embedded in bionanocomposite hydrogels based on cross-linked carboxymethyl cellulose for excellent catalytic hydrogenation of azo dyes. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, 279, 135556. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135556>.
152. Alhassani W., Alhogbi B.G., Hussein M.H., Efficient adsorbents for oil spill removal using a cellulose acetate-based natural fibers developed by zinc oxide bionanocomposites, *Journal of the Indian Chemical Society*, 2024, 101, 101179. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101179>
153. Volova, T.G.; Shumilova, A.A.; Shidlovskiya, I.P.; Nikolaevab, E.D.; Sukovatiyb, A.G.; Vasiliev, A.D.; Shishatskaya, E.I. Antibacterial properties of films of cellulose composites with silver nanoparticles and antibiotics. *Polym. Test.* 2018, 65, 54–68. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.10.023>.
154. Teodoro, K.B.R.; Shimizu, F.M.; Scagion, V.P.; Correa, D.S. Ternary nanocomposites based on cellulose nanowhiskers, silver nanoparticles and electrospun nanofibers: Use in an electronic tongue for heavy metal detection. *Sens. Actuators B Chem.* 2019, 290, 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.125>.
155. Olasupo, A.; Mohammad, R.A.E.; Suah, F.B.M. A novel approach in remediation of diclofenac from environmental water samples using silver nanocomposite polymer inclusion membrane. *J. Water Process Eng.* 2023, 55, 104173. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104173>.
156. Sellappan L.K., Manoharan M., Fabrication of bioinspired keratin/sodium alginate based biopolymeric mat loaded with herbal drug and green synthesized zinc oxide nanoparticles as a dual drug antimicrobial wound dressing, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 259, 129162. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.129162>
157. Domke, A.; Przysiecka, L.; Jancelewicz, M.; Jarek, M.; Coy, E.; Iatsunskyi, I.; Richardson, J.J.; Staszak, K.; Wozniak-Budych, M. Improving the bioactivity of cellulose acetate hemodialysis membranes through nanosilver modification. *Biomater. Adv.* 2025, 169, 214180. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2025.214180>.
158. Ali, A.S.M.; Soliman, M.M.; Kandil, S.H.; Ebrahim, S.; Khalil, M. Tailoring nanocomposite membranes of cellulose acetate/silica nanoparticles for desalination. *J. Mater.* 2022, 8, 1122–1130. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2022.07.001>.
159. Afzal, A.; Rafique, M.S.; Iqbal, S.S.; Butt, S.H.; Kalsoom, U.; Rafique, M. Idiosyncratic cellulose acetate nanocomposite membranes: Synthesis and performance control study for desalination. *Environ. Technol.* 2021, 42, 1336–1352. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1668862>
160. Penkova, A.; Trchova, M.; Toikka, A.M.; Slouf, M. Structure and Pervaporation Properties of Poly(phenylene-iso-phthalamide) Membranes Modified by Fullerene C60. *Macromol. Mater. Eng.* 2009, 294, 432–440. <https://doi.org/10.1002/mame.200800362>.
161. Elaissaoui, I.; Sayeb, S.; Ounif, I.; Ferhi, M.; Karima, H.; Ennigrou, D.J. Preparation and characterization of acetate cellulose electrospun nanofibers membrane: Potential application on wastewater treatment. *Heliyon* 2024, 10, e32552. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32552>.
162. Faria, A.F.; Moraes, A.C.M.; Andrade, P.F.; Silva, D.S.; Goncalves, M.C.; Alves, O.L. Cellulose acetate membrane embedded with graphene oxidesilver nanocomposites and its ability to suppress microbial proliferation. *Cellulose* 2017, 24, 781–796; [10.1007/s10570-016-1140-6](https://doi.org/10.1007/s10570-016-1140-6).
163. Bothun, G.D. Hydrophobic silver nanoparticles trapped in lipid bilayers: Size distribution, bilayer phase behavior, and optical properties. *J. Nanobiotechnol.* 2008, 6, 13. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-6-13>.
164. Bakirdere, S.; Yilmaz, M.T.; Tornuk, F.; Keyf, S.; Yilmaz, A.; Sagdic, O.; Kocabas, B. Molecular characterization of silver–stearate nanoparticles (AgStNPs): A hydrophobic and

antimicrobial material against foodborne pathogens. *Food Res. Int.* 2015, 76, 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.08.005>.

165. Khalili, P.; Abdolmaleki, A.; Riazi, M.; Davarpanah, A. Enhanced desulfurization Pervaporate via tailored Polypyrrolidone membranes with functionalized graphene oxide nanoparticles and silver ions. *Sep. Purif. Technol.* 2025, 364, 132562. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132562>.

166. Valenzuela, P.G.T.; Sánchez, A.; Isiordia, G.E.D.; Ontiveros, M.M.A.; Macias, M.R.M.; Sicairos, S.P.; Duarte, R.G.S.; Weihs, G.A.F. Modification and characterization of TFC membranes with Ag nanoparticles: Application in seawater desalination. *Polym. Bull.* 2023, 80, 6285–6306. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04360-6>.

167. Asiri A.M., Pugliese V., Petrosino F., Khan S.B., Alamry K.A., Alfifi S.Y., Marwani H.M., Alotaibi M.M., Mukherjee D., Chakraborty S., Photocatalytic Degradation of Textile Dye on Blended Cellulose Acetate Membranes, *Polymers* 2022, 14, 636. <https://doi.org/10.3390/polym14030636>

168. Azizian S., Khosravi M., Advanced oil spill decontamination techniques, *Interface Science and Technology*, 2019, 30, 283–332 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814178-6.00012-1>

169. Wang, R.; Li, N.; Liu, H.; Li, R.; Zhang, L.; Liu, S.; Peng, Q.; Ren, L.; Liu, J.; Li, B.; et al. Construction of cellulose acetate-based composite nanofiber films with effective antibacterial and filtration properties. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, 254, 128102. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128102>.

170. Rana A.K., Mishra Y.K., Gupta V.K., Thakur V.K., Sustainable materials in the removal of pesticides from contaminated water: Perspective on macro to nanoscale cellulose, *Science of the Total Environment*, 2021, 797, 149129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149129>.

171. Jose, J.K.; Mishra, B.; Kootery, K.P.; Cherian, C.T.; Tripathi, B.T.; Sarojini, S.; Balachand, M. Fabrication of silver nanoparticle decorated graphene oxide membranes for water purification, antifouling and antibacterial applications. *Mater. Sci. Eng. B* 2023, 297, 116789. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116789>.

172. An Y., Li F., Di Y., Zhang X., Lu J., Wang L., Yan Z., Wang W., Liu M., Fei P., Hydrophobic Modification of Cellulose Acetate and Its Application in the Field of Water Treatment: A Review, *Molecules* 2024, 29, 5127. <https://doi.org/10.3390/molecules29215127>

173. Heinze T., Seoud E.A.O., Koschella A., *Cellulose Derivatives Synthesis, Structure, and Properties*, Book 2018.

174. Isogai A., Saito T., Yoshida Y., Takihara T., *Chemical modifications of cellulose and cellulose derivatives*, 2005.

175. Friuli M., Grazioli C., Sattar N., Zia J., Sole R.D., Mergola L., Pal S., Licciulli A., Demitri C., Sannino A., Lamanna L., Eco-friendly recovery of cellulose acetate from combusted cigarette filters and reuse for membrane fabrication, *Waste Management*, 2025, 204, 114915. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2025.114915>.

176. Algahtani F.D., Laput V., Atique S., Hamdi A., Snoussi M., Zrieq R., Highly antibacterial behavior of casted films for wound dressings based on cellulose acetate containing dual compositions of ZnO and silver vanadate, *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 323, 129605. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129605>.

177. Jatoia A.W., Kimc I.S., Ni Q.Q., Cellulose acetate nanofibers embedded with AgNPs anchored TiO₂ nanoparticles for long term excellent antibacterial applications, *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207, 640–649, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.029>.

178. Santos F.F., Kelly K.C., Cariello D.H., Ferreira G.M., Domingues G.M.B., Andrade M.C., Evaluation of the Thermogravimetric Profile of Hybrid Cellulose Acetate Membranes using Machine Learning Approaches, 2023, 33, 51–59.

179. Figueiredo A.S., Loredó M.G.S., Pinho M.N., Minhalma M., Surface-Charge Characterization of Nanocomposite Cellulose Acetate/Silver Membranes and BSA Permeation Performance, *Membranes* 2025, 15, 61, <https://doi.org/10.3390/membranes15020061>.

180. Voorhis C., Benito J.G., Kramar A., “Nano in Nano”—Incorporation of ZnO Nanoparticles into Cellulose Acetate–Poly(Ethylene Oxide) Composite Nanofibers Using Solution Blow Spinning, *Polymers* 2024, 16, 341. <https://doi.org/10.3390/polym16030341>
181. Kramar K., Luxbacher T., Benito J.G., Solution blow co-spinning of cellulose acetate with poly(ethylene oxide). Structure, morphology, and properties of nanofibers, *Carbohydrate Polymers*, 2023, 320, 121225. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121225>.
182. Rajeswari A., Vismaiya S., Pius A., Preparation, characterization of nano ZnO-blended cellulose acetate-polyurethane membrane for photocatalytic degradation of dyes from water, *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313, 928-937, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.124>.
183. Lee J.S., Heo S.A., Jo H.J., Min B.R., Preparation and characteristics of cross-linked cellulose acetate ultrafiltration membranes with high chemical resistance and mechanical strength, *Reactive and Functional Polymers*, 2016, 99, 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.12>.