



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Příprava a porovnání polymerních membrán s přídavkem mikro- a nanočástic kovů

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Zbyšek Meloun**
Vedoucí práce: Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Preparation and comparison of polymeric membranes with the addition of metal micro- and nanoparticles

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials
Author: **Zbyšek Meloun**
Supervisor: Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Zbyšek Meloun**
Osobní číslo: **M13000159**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Příprava a porovnání polymerních membrán s přídavkem mikro- a nanočástic kovů**
Zadávající katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznámit se s problematikou a možnostmi využití membránových technologií v procesech čištění vod.
2. Nastudovat a zpracovat literární rešerši zaměřenou především na zanášení membránového povrchu a na možnosti eliminace tohoto negativního jevu s využitím pokročilých materiálů.
3. Seznámit se s postupy přípravy membrán se smíšenou maticí a vybrat nejvhodnější mikro- a nanočástice pro následné testy.
4. Připravit membrány s přídavkem mikro- a nanočástic kovů v polymerní matici.
5. Stanovit vybrané filtrační charakteristiky, povrchové vlastnosti a antimikrobiální účinky připravených membrán.
6. Vzájemně porovnat membrány s přídavkem mikro- a nanočástic s ohledem na jejich filtrační a antimikrobiální vlastnosti.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 50 stran**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

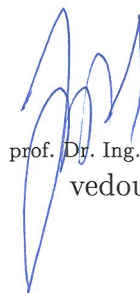
- [1] MULDER, J. **Basic Principles of Membrane Technology**. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [2] JUDD, S. **The MBR Book, Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment**. Elsevier Science, Oxford, 2011.
- [3] BET-MOUSHOUL E., MANSOURPANAH Y., FARHADI KH., TABATABAEI M. **TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes**. *Chemical Engineering Journal*, 283 (2016), 29-46.
- [4] BAGHBANZADEH M., RANA D., MATSUURA T., LAN CH.Q. **Effects of hydrophilic CuO nanoparticles on properties and performance of PVDF VMD membranes**. *Desalination*, 369 (2015), 75-84.
- [5] YIN J., DENG B. **Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment**. *Journal of Membrane Science*, 479 (2015), 256-275.

Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.**
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání bakalářské práce: **20. října 2015**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2016**



prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan



prof. Dr. Ing. Jiří Maryška, CSc.
vedoucí ústavu

V Liberci dne 20. října 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 16. 5. 2016

Podpis: 

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Mgr. Ing. Lukáši Dvořákovi, Ph.D. a Ing. Janu Dolinovi za jejich věcné připomínky a rady při provádění experimentů i jejich zpracování.

Rád bych také poděkoval své ženě, svému synovi i všem jeho prarodičům, díky jejichž trpělivosti a podpoře jsem mohl tuto práci dokončit.

Abstrakt

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací polyethersulfonových ultrafiltračních membrán s přidavkem mikro- a nanočástic oxidu zinečnatého o velikostech 13, 50, 100 a 1000 nm.

Hodnoceny byly zejména antimikrobiální vlastnosti připravených modifikovaných membrán, jejich filtrační charakteristiky s demineralizovanou a zředěným aktivovaným kalem i stabilita modifikace částicemi ZnO. Dále bylo provedeno mikroskopické hodnocení povrchů i vnitřní struktury membrán, a v neposlední řadě byl měřen kontaktní úhel.

Ukázalo se, že modifikace částicemi ZnO o velikosti 13 nm neměla z důvodu jejich agregace zdaleka takové antimikrobiální účinky, jak se očekávalo. Nejsilnější antimikrobiální aktivitu vykazovaly membrány modifikované 50nm a 100nm nanočásticemi, ale zároveň byla prokázána vysoká nestabilita těchto modifikací. Největší (zdaleka ne však dobrou) stabilitu a dlouhodobější antibakteriální účinky prokázala membrána modifikovaná částicemi ZnO o velikosti 1000 nm.

Klíčová slova: antimikrobiální vlastnosti, membrána, filtrace, nanočástice, oxid zinečnatý (ZnO), permeabilita, polyethersulfone (PES)

Abstract

This work is focused on preparation and characterization of polyethersulfon membranes with the addition of zinc oxide micro- and nanoparticles. Particles sizes were 13, 50, 100 and 1000 nm in the diameter.

The antimicrobial properties of the prepared modified membranes, their filtration characteristics with the demi water and with the diluted activated sludge were especially evaluated as well as the ZnO modification stability. They were also evaluated the microscopic surface and inner structure and it was measured the contact angle.

The membranes modified by ZnO nanoparticles about the size of 13 nm proved much lesser antimicrobial effect, than it was expected. The reason was their aggregation. The highest antimicrobial activity was proved for the membranes modified by ZnO nanoparticles about the size of 50 and 100 nm. On the other hand the stability of those modifications was not high. The highest (but not so good) stability and the longest antimicrobial effect were proved by the micron-sized ZnO particles.

Key words: membrane, filtration, polyethersulfone (PES), nanoparticles, zinc oxide (ZnO), permeability, antimicrobial properties

Obsah

1	Úvod.....	13
2	Literární část	15
2.1	Membrány a membránové procesy v čištění vody	15
2.1.1	Charakteristika membrány	15
2.1.2	Historie.....	15
2.1.3	Proč je dobré je nasazovat při čištění vody.....	16
2.1.4	Aplikace membrán pro čištění vody	16
2.1.5	Membránové bioreaktory	16
2.2	Rozdělení způsobů tlakové filtrace.....	17
2.3	Zanášení membránového povrchu.....	19
2.3.1	Hlavní příčiny	19
2.3.2	Možná řešení zanášení (intenzifikace filtračního procesu).....	20
2.4	Antimikrobiální nanočástice.....	21
2.4.1	Faktory ovlivňující antimikrobiální vlastnosti nanočástic	21
2.4.2	Toxicita nanočástic	22
2.4.3	Srovnání používaných částic kovů.....	22
2.5	Důsledky pro experimentální část	24
3	Experimentální část.....	25
3.1	Metoda přípravy membrán	25
3.2	Testy permeability membrán	26
3.2.1	Filtrační testy s demineralizovanou vodou	26
3.2.2	Filtrační testy s vyšší koncentrací nerozpuštěných látek	27
3.3	Testy antimikrobiálních vlastností.....	28
3.3.1	Test inhibičního účinků částic ZnO	28
3.3.2	Test inhibičního účinku připravených membrán	28
3.4	Test stability modifikace ZnO	29
3.5	Stanovení morfologie membrán	30
3.5.1	Snímkování povrchu a lomů na SEM, EDS.....	30
3.5.2	Drsnost povrchu membrán	30
3.5.3	Měření kontaktních úhlů	30
4	Výsledky a diskuze	32
4.1	Filtrační charakteristiky membrán.....	32

4.1.1	Permeabilita a intenzita toku membrán s demineralizovanou vodou	32
4.1.2	Filtrační testy s vyšší koncentrací nerozpuštěných látek	34
4.2	Antimikrobiální vlastnosti	39
4.2.1	Inhibiční účinek nanočástic ZnO	39
4.2.2	Inhibiční účinek připravených membrán	41
4.3	Stabilita nanočástic ZnO v membránách	42
4.4	Morfologie membrán	44
4.4.1	Charakterizace povrchu.....	44
4.4.2	Vnitřní struktura membrán.....	48
4.4.3	Drsnost povrchu membrán	49
4.4.4	Kontaktní úhly	52
5	Závěr	53
	Použitá literatura	54
	Přílohy	58
	A Porovnání antimikrobiálních účinků membrán v časech otisků 0, 3 a 6 h	58
	B Částice ZnO ve vnitřní struktuře modifikované PES membrány.....	61
	C Příložené CD.....	61

Seznam obrázků

<i>Obrázek 1</i> Strukturní vzorce PES, PVP a NMP	26
<i>Obrázek 2</i> Porovnání antibakteriálních vlastností připravených membrán (otisk po 24 h)	41
<i>Obrázek 3</i> SEM snímky aktivních povrchů připravených membrán, měřítko: 1 μm	45
<i>Obrázek 4</i> Výsledky EDS analýzy částic na povrchu membrán	47
<i>Obrázek 5</i> SEM snímky vnitřní struktury membrán (lomy), měřítko: 10 μm	49
<i>Obrázek 6</i> Povrch referenční membrány na AFM a graf výškového profilu příčného řezu membránou	50
<i>Obrázek 7</i> Povrchy modifikovaných membrán na AFM a grafy výškového profilu příčného řezu membránami	51
<i>Obrázek 8</i> Porovnání antibakteriálních vlastností připravených membrán (otisk po 0 h)	58
<i>Obrázek 9</i> Porovnání antibakteriálních vlastností připravených membrán (otisk po 3 h)	59
<i>Obrázek 10</i> Porovnání antibakteriálních vlastností připravených membrán (otisk po 6 h)	60
<i>Obrázek 11</i> Částice ZnO ve struktuře modifikované PES membrány (částice naznačena šipkou), měřítko: 2 μm	61

Seznam grafů

<i>Graf 1</i> Intenzita toku demi vody membránami v závislosti na aplikovaném tlaku	32
<i>Graf 2</i> Relativní intenzita toku demi vody membránami v závislosti na aplikovaném tlaku vztahená k referenční membráně (hodnota 100%)	33
<i>Graf 3</i> Permeability membrán v závislosti na přefiltrovaném objemu při jednotlivých tlacích	34
<i>Graf 4</i> Srovnání permeabilit membrán v průběhu 24h filtračního testu s ředěným aktivovaným kalem (1:1)	35
<i>Graf 5</i> Relativní permeabilita membrán v průběhu 24h filtračního testu s ředěným aktivovaným kalem (1:1), vztaheno k referenci (100 %)	37
<i>Graf 6</i> Relativní únik ZnO z modifikovaných membrán vztahovaný ke změřené celkové hmotnosti ZnO v testované membráně	44

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1</i> Rozdělení způsobů tlakové filtrace podle selektivity	18
<i>Tabulka 2</i> Hmotnostní poměry jednotlivých složek použitých pro přípravu membrán	25
<i>Tabulka 3</i> Koncentrace ZnO v modifikovaných membránách	43
<i>Tabulka 4</i> Průměrná drsnost membrán a maximální rozdíl „údolí-vrcholek“	50
<i>Tabulka 5</i> Kontaktní úhly a průměrný kontaktní úhel membrán	52

Seznam použitých zkratek

13, 50, 100, 1000 nm v souvislosti s velikostí částic ZnO použitých pro modifikaci membrán jsou to ve stejném pořadí zápisy pro částice o velikosti primárních částic 13 nm (dále nespecifikováno), (47 ± 1) nm, ≤ 100 nm (dále nespecifikováno) a (1000 ± 200) nm

AFM	<i>atom force microscopy</i> – mikroskopie atomárních sil / mikroskop atomárních sil
ČOV	čistírna odpadních vod
demi voda	demineralizovaná voda
EDS	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> – energiově disperzní rentgenová spektroskopie
KTJ/ml	kolonie tvořící jednotky v 1 mililitru
MF	mikrofiltrace
UF	ultrafiltrace
NF	nanofiltrace
RO	reverzní osmóza
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon (1-Methyl-2-pyrrolidinon)
PES	polyethersulfon
PVP	polyvinylpyrrolidon
rpm	<i>rounds per minute</i> - otáčky za minutu
SEM	<i>scanning elektron microscopy</i> – skenovací elektronová mikroskopie / skenovací elektronový mikroskop

1 Úvod

Více jak padesát let se rozvíjí oblast separace látek pomocí membrán. Hledají se lepší materiály pro separaci, zlepšují se jejich vlastnosti pro konkrétní použití a v neposlední řadě se výzkumníci snaží snížit výrobní a provozní náklady, aby bylo možné masové nasazení všech těchto technologií v běžné praxi.

V současné době se mimo mnoha dalších oblastí (separace plynů, potravinářství, zdravotnictví...) stále více prosazují technologie membránové separace (filtrace) látek do oblasti čištění odpadních vod. Představují možnost, jak dříve velká čistící zařízení nahradit poměrně malými moduly, které mohou být nejen účinnější, ale potenciálně i levnější. Dnes jsou stále běžné pořizovací i provozní náklady na membránovou ČOV vyšší než na klasickou. Pořizovací cena se samozřejmě sníží s nárůstem výroby, ale následné náklady může snížit jen vývoj technologie. Neduh té současné je hlavně nutnost časté a náročné údržby membránových modulů. Ty se v průběhu filtrace zanášejí, čímž se zhoršuje především hydraulický výkon systému. V současnosti funkční řešení umožňují běžně používat membránové moduly, pokud je potřeba menších rozměrů ČOV nebo vyšší kvality výstupu, ale mají stále předpoklady k mnohem větší efektivitě. V popředí zájmu o vylepšení membránové technologie pro čištění odpadních vod je nyní omezení adherence a fixace biomasy (mikroorganismů) na povrchu membrán, což by dále snížilo potřebu čištění při přerušení filtračního procesu.

Jako jeden ze způsobů omezení tohoto jevu se ukazuje být úprava membrán nanočásticemi některých kovů a jejich oxidů, které různými mechanismy mohou růst mikroorganismů na povrchu membrány omezovat. Účinnost tohoto procesu je pak dána celkovou velikostí aktivního povrchu částic, tedy jejich celkovou plochou, která vystupuje nad filtrační povrch membrány. V případě, že jsou částice zabudovány přímo do struktury materiálu membrány, není jednoznačně možno říci, jak velké aktivní povrchy částic reálně budou zasahovat do potlačování růstu mikroorganismů. Jinými slovy nevíme, jak velké částice jsou po zamíchání do matrice membrány nejvíce antimikrobiální. Na způsobu ukotvení částic v membráně také závisí stabilita dané modifikace. To například znamená, že pokud by malé částice s jinak silnými inhibičními účinky nebyly dobře ukotveny v matici membrány, mohly by se při filtraci rychle vyplavit a inhibiční účinek ztratit. Tak by se nakonec mohla při nasazení do reálných aplikačních podmínek ukázat jako lepší membrána s částicemi s jinak teoreticky horší inhibicí. Tato práce si proto klade za cíl především porovnání antimikrobiálních vlastností polyethersulfonových (PES) membrán lišících se

přídavkem čtyř různých velikostí částic oxidu zinečnatého. PES membrány jsou přitom běžně používány při čištění odpadních vod, kde mohou odstraňovat z vody především mikroorganismy (včetně virů), makromolekulární látky a koloidní částice.

Literární část práce se v první části zabývá membránovou problematikou obecně, vývojem a potenciálem membránových technologií pro čištění odpadních vod a jejich rozdělení. V druhé části je teoreticky řešen problém zanášení membránového povrchu. Experimentální část práce shrnuje použité metody přípravy a charakterizace membrán. Poslední část práce shrnuje a diskutuje získané výsledky a pozorované skutečnosti.

2 Literární část

2.1 Membrány a membránové procesy v čištění vody

2.1.1 Charakteristika membrány

Membrána je polopropustná bariéra sloužící k oddělování různých složek nějaké směsi látek. Existují membrány porézní a neporézní. První jmenované dělí složky na stejném principu jako síto (sítový efekt). Neporézní membrány pak využívají difuzi látek ovlivněnou jejich afinitou k materiálu membrány (rozpuštění-difuze). Afinita může být dána i elektrochemickými interakcemi látek s membránou. Hnací síly pro transport látek přes membránu mohou pak být v závislosti na oddělovacím principu buď koncentrační rozdíl látek mezi oběma stranami membrány (dialýza), rozdíl parciálních tlaků složek směsi (pervaporace), rozdíl elektrických potenciálů (elektrodialýza) nebo rozdíl tlaků (filtrace, RO, separace plynů) (Palatý 2012).

2.1.2 Historie

První lidmi používané membrány byly biologického původu. Na využití membrán je založen život na Zemi. Každá buňka má svoji polopropustnou membránu. I buňky v extracelulární matrici v podobě různých tkání tvoří vlastně různé membrány.

Asi nejrozšířenější membránou v lidských dějinách byla kůže, ale používaly se například i střeva, což není nic jiného než biologické membrány fungující na principech difuze nebo sítovém efektu. Nicméně v novodobé historii je první cílené využití nějakého materiálu jako membrány datováno do poloviny 18. století, kdy Abbé Nollet pozoroval permselectivitu prasečího měchýře. Další objevy v membránovém oboru na sebe nenechaly dlouho čekat. Chemik Thomas Graham v roce 1829 objevil dialýzu, 1855 Adolph Fick uvedl rovnice popisující difuzi a roku 1909 byl formulován zákon Kundsena toku plynu membránou. Na konci 20. let minulého století už bylo známo, že kapaliny mohou difundovat pergamenem i nitrocelulosou (celuloidem). V 60. letech byly vyrobeny první výkonné syntetické polymerní membrány. Významným krokem kupředu pak bylo použití polymerní membrány do palivových článků v rámci programu NASA. Od té doby až do současnosti se podíl použití membránových technologií v oblasti separace látek neustále zvyšuje a je vynakládáno značné úsilí na eliminaci všech zbývajících nedostatků membránových procesů (Palatý 2012).

2.1.3 Proč je dobré je nasazovat při čištění vody

Membrány v oblasti čištění odpadních vod představují potenciální úsporu místa potřebného dnes na průběh všech operací klasické ČOV. Navíc se lehce přizpůsobují aktuálním potřebám. Umožňují znovu použít vyčištěnou odpadní vodu jako vodu užitkovou či provozní, neboť jejich separační schopnost závisí čistě na velikosti pórů, kterou lze s pomocí současných poznatků libovolně škálovat. Volbou velikosti pórů je tedy možno určit molekulovou hmotnost látek, které ještě projdou ve velké míře do permeátu, a ty které zůstanou na povrchu membrány. Takto lze z vody recyklovat například cenné látky obsažené v odpadní vodě z nejrůznějších výrobních procesů, které by jinak byly ztraceny. Naopak jde ještě často o látky (třeba při výrobě léků), které mohou v životním prostředí napáchat značné škody (a běžné metody by je nebyly schopny odseparovat), (Sonune a Ghate 2004).

Proti jejich globálnímu nasazení zatím stále hovoří pořizovací cena a zejména provozní náklady na údržbu membránových modulů, které se postupně zanášejí a dochází tak ke snížení efektivity filtrace. Z toho důvodu je nutné po nějakém čase filtraci zastavit a buď membrány vyčistit (mechanicky, chemicky) nebo je vyměnit (Bennett 2005).

2.1.4 Aplikace membrán pro čištění vody

Do čištění vody lze podle potřeby zapojit většinu membránových procesů. Nejběžnější jsou mikrofiltrace (MF) na zadržování mikročástic rozptýlených v kapalinách, která může být použita například i jako úprava vody před ultrafiltrací (UF), která je schopná zadržet vysokomolekulární látky. UF může být zase předstupněm před nanofiltrací (NF) při níž jsou z vody separovány i nízkomolekulární sloučeniny, a tak nachází uplatnění například pro změkčování vody. K odsolování vody může být použita buď elektrodiálýza nebo reverzní osmóza (RO) v závislosti na konkrétní aplikaci. Stupněm předúpravy pro RO pak mohou být MF, UF nebo NF (Mikulášek 2013).

2.1.5 Membránové bioreaktory

V membránových bioreaktorech (MBR) probíhá katalyzovaná biochemická reakce současně se separací produktů této reakce. Dělí se na takové, v nichž je membrána použita pouze jako filtr na vstupu nebo výstupu reaktoru a takové, které mají membrány speciálně upravené tak, že vlastní reakce probíhá na membránovém povrchu. Membrána tedy zajišťuje obě funkce MBR a pak se hovoří o tzv. biokatalytickém membránovém reaktoru. V závislosti na umístění membránového modulu se MBR dělí ještě na ty s membránovým modulem

bez pouzdra (tzn. ponořeným přímo v reakční suspenzi) a ty s membránovým modulem mimo reaktor (tzn. s postranním oběhem reakční suspenze) (Mikulášek 2013, Yoon 2015). První jmenované byly vyvinuty pro snížení nákladů na provoz filtrace. Potřeba energie na přefiltrování jednotky objemu je skutečně u ponořených modulů asi desetkrát nižší než u těch s *cross-flow* filtrací umístěných mimo reaktor. Tomu odpovídá i jejich nasazení v praxi, kde tvoří MBR s ponořeným modulem drtivou většinu provozovaných zařízení (Yoon 2015).

V současnosti mají MBR největší uplatnění na poli čištění odpadních vod. Pokud jsou nasazeny místo klasické ČOV odpadá nutnost přidávat po bioreaktoru další kroky čiření a filtrace. Poté, co voda z bioreaktoru projde membránou (se střední velikosti pórů od 0,01 – 0,4 μm), je zbavena bakterií a v případě UF i virů, což je samo o sobě většinou dostačující fyzikální dezinfekce (Mikulášek 2013).

Z výše uvedeného plyne, že modifikací membrány například nanočásticemi kovů, které budou sloužit k inhibici růstu bakterií na membránovém povrchu, získáme umístěním v příslušném filtračním zařízení de facto membránový bioreaktor.

2.2 Rozdělení způsobů tlakové filtrace

Podle fyzikálně-chemické stavby jsou membrány děleny na tři typy. Membrány homogenní jsou vyrobeny z jednoho materiálu se stejnou strukturou v celé své tloušťce (tzn. póry se nezužují ani nerozšiřují). Nevýhodou je nutnost větší tloušťky (desetiny až jednotky milimetru) pro zachování pevnosti membrán při filtraci. Větší tloušťka totiž v tomto případě znamená nutnost použití vyššího transmembránového tlaku (dále jen tlak). Asymetrické membrány tento problém řeší tak, že mají na povrchu tenkou aktivní filtrační vrstvu (maximálně desítky mikrometrů), kterou podpírá spodní vrstva s nižší hustotou (tzn. póry se od svrchní ke spodní straně rozšiřují). Díky lineární závislosti potřebného tlaku na tloušťce vrstvy s nejužšími póry, pak není potřeba tak velké síly k filtraci. Posledním typem membrán podle jejich stavby jsou membrány kompozitní, které se sestávají z více materiálů a jsou vyráběny jejich vrstvením. Mohou tak využívat spojení výhod všech složek. Pořadí v jakém byly uvedeny, odpovídá historickému vývoji. Materiálem pro výrobu membrán jsou buď polymery, nebo anorganické látky (keramika, kovy, sklo). Pro čištění odpadní vody jsou dnes typicky používány asymetrické polymerní membrány.

Účinnost separace (selektivita) membrán pro tlakové procesy závisí primárně na velikosti pórů v aktivní filtrační vrstvě. Podle toho rozlišujeme membrány pro MF, UF, NF a RO. NF a RO membrány představují přechod mezi porézními a neporézními membránami.

Hybnou silou filtrace je nicméně pro všechny uvedené membrány rozdíl tlaků. Průměrné velikosti pórů jsou spolu s ostatními orientačními parametry filtrace uvedeny v *Tabulce 1*. Údaje jsou převzaty z prací Yoona (2015) a Mikuláška et al. (2013). Konkrétní hodnoty závisí na dané membráně a požadované kvalitě výstupu.

Tabulka 1 Rozdělení způsobů tlakové filtrace podle selektivity

<i>Typ procesu</i>	<i>Velikosti pórů</i>	<i>Separované látky</i>	<i>Aplikované tlaky</i>
MF	0,1 - 1 μm	1×10^5 - 5×10^6 Da (bakterie, částice)	$< 4 \times 10^5$ Pa
UF	0,01- 0,1 μm	1×10^3 - 3×10^5 Da (viry, koloidní částice, makromolekuly)	1- 10×10^5 Pa
NF	1 - 10 nm	2×10^2 - 1×10^3 Da (cukry, soli, syntetická barviva)	10- 40×10^5 Pa
RO	Žádné póry	Záleží na difuzivitě látek (ionty kovů)	20- 100×10^5 Pa

Technika filtrace může být buď *dead-end* nebo *cross-flow*. První jmenovaná znamená, že zpracovaná surovina (nástřík) je přiváděna nad povrch membrány, kde zůstává, dokud není přefiltrována přes membránu. Všechny oddělené látky se tak koncentrují v prostoru nad membránou a v základním konceptu zde na povrchu membrány nepůsobí žádné stříhové síly přispívající k čištění membrány. Jedinou hybnou silou je rozdíl tlaků. V režimu *cross-flow* (příčný tok) je pak nástřík veden rovnoběžně s plochou membrány, takže permeát odchází kolmo na směr toku nástříku. Toto uspořádání eliminuje tvorbu filtračního koláče typického pro režim *dead-end*. Ve všech aplikacích, kde se počítá s kontinuální filtrací, je proto typicky používán režim *cross-flow*. Ve specifických aplikacích může být použito uspořádání *dead-end* vylepšené například o otáčení míchadla nad povrchem membrány, což vytváří stříhové síly potřebné pro omezení tvorby filtračního koláče (Mikulášek 2013). Filtrační systémy jsou obvykle provozovány za konstantního tlaku nebo za konstantního průtoku permeátu. Při prvním dochází vlivem zanášení membrán k postupnému snižování objemové intenzity toku (průtoku permeátu) a při módu konstantního průtoku je postupně zvyšován tlak, aby bylo dosaženo požadovaného toku. První mód je vhodný zejména k testování filtračních vlastností membrán (používaný v experimentální části), druhý je naopak běžný pro všechny průmyslové aplikace (Guo et al. 2012).

2.3 Zanášení membránového povrchu

2.3.1 Hlavní příčiny

V průběhu filtrace dochází k postupnému zanášení membrány, adsorpci, akumulaci a přichycením částic z filtrovaného roztoku na povrch membrány a do jejích pórů. V důsledku toho dochází ke snížení intenzity toku membránou, což je možné kompenzovat jedine zvyšováním transmembránového tlaku. Celkově tedy dochází ke snižování výkonnosti systému a zkrácení životnosti membrán. Obojí jsou příčiny značných nákladů na provoz i čištění membrán (Guo et al. 2012).

Látky, které se usazují na povrchu membrány a v jejích pórech, lze rozdělit do několika kategorií. Do první patří nerozpuštěné anorganické částice a koloidy, které způsobují tvorbu filtračního koláče na povrchu membrány. Zobecněním experimentu s koloidními částicemi Hwanga a Hsueha (2003) lze rozdělit tvorbu filtračního koláče na blokování pórů, tvorbu samotného filtračního koláče a na jeho následnou kompresi. Druhou skupinu tvoří rozpuštěné anorganické i organické složky. Jedná se například o proteiny, fulvinové a huminové kyseliny (rozpuštěnost daná pH) nebo rozpuštěné anorganické látky - ionty železa, manganu, křemíku apod. Jde tedy o látky, které by díky svým malým rozměrům membránou prošly, ovšem například vlivem změny pH / oxidací dojde k jejich vysrážení na povrchu membrány. Do poslední kategorie látek přispívajících k zanášení membrány spadají všechny mikrobiologické složky nástřiku. Jde o bakterie, které se adhezí přichytávají k membráně a vytváří tzv. biofouling. Ze všech zmíněných kategorií je poslední jmenovaná hlavní složkou nevratného zanesení membrány, které lze odstranit až dodatečným chemickým čištěním (Guo et al. 2012).

Biofouling probíhá dle Watnicka a Koltera (2000) v několika krocích. Nejprve dochází k iniciaci povrchu membrány postupným vytvořením vrstvy makromolekul a proteinů. Na tuto vrstvu se pomocí bioadheze naváží první buňky bakterií a dojde k vytvoření mikrokolonií a následně k tvorbě celistvého biofilmu. Podle Nielsena a Jahna (1999) je biofilm tvořen buňkami bakterií a jejich extracelulárními polymerními substancemi, které představují padesát až osmdesát procent z celkového objemu biofilmu. Extracelulárními polymerními substancemi rozumíme zejména proteiny, které jsou produktem mikroorganismů a jsou hlavní příčinou nevratného biofoulingu z důvodu jejich silné vazby na membránu (Metzger et al. 2007).

Významný vliv na zanášení membrán má také tzv. koncentrační polarizace. Ta vzniká v důsledku zadržení nebo výrazného snížení rychlosti pronikání některých složek nástřiku

skrz membránu. Proto mají tyto složky větší koncentraci u povrchu membrány a se zvětšující se kolmou vzdáleností jejich koncentrace klesá. Čím větší je koncentrační polarizace, tím větší je tendence k usazování polarizovaných látek a tedy ke snižování intenzity toku membránou. Omezuje se zvyšováním rozpustnosti pro dané látky nebo zvyšováním hybných sil nad povrchem membrány – míchání nebo zrychlení toku nástríku v režim *cross-flow* (Song a Elimelech 1995).

Z výše uvedeného tedy vyplývá šest základních principů zanášení (foulingu). Jde jednak o blokování / zanášení pórů membrány, tvorbu filtračního koláče, koncentrační polarizaci látek nad membránou, dále pak o adsorpci organických látek, srážení anorganických látek a o biofouling (Guo et al. 2012).

Na průběh zanášení mají vliv i další parametry filtrace. Jak uvádí Li a Elimelech (2004) záleží také například na tvaru povrchu membrány nebo na její hydrofilítě (čím větší, tím lepší propustnost pro vodu a menší tendence k přilnutí nepolárních látek). Membrána může také ovlivňovat zanášení, pokud je elektricky nabitá. Velký vliv má i její selektivita (velikost pórů). Při filtraci dále záleží na hodnotě pH, na teplotě nástríku (ovlivňují rozpustnost látek) a na módu filtrace (*cross-flow/dead-end*). V neposlední řadě mají velký vliv na míru zanášení hydrodynamické podmínky jako je používaný tlak nebo rychlost pohybu tekutiny podél membrány (míchání, rychlost toku nástríku v módu *cross-flow*).

2.3.2 Možná řešení zanášení (intenzifikace filtračního procesu)

Zanášení lze rozdělit na vratné a nevratné. Nevratné znamená, že není možné jej odstranit za provozu filtračního zařízení bez zničení membrány. Podle toho lze dělit i metody intenzifikace filtračního procesu na metody vyžadující přerušování filtračního procesu a metody, kterými lze odstranit/omezit zanesení membrány bez přerušování procesu.

Mezi metody vyžadující přerušování procesu se řadí chemické čištění, které slouží především k odstranění vysrážených látek a gelových usazenin. Dále sem můžeme zařadit mechanické čištění houbičkami a kartáčky a zpětný proplach (obrácení směru filtrace), který může částečně odplavit částice usazené v pórech nebo vytvářející kompaktní vrstvu na povrchu membrány. V současnosti je běžné začlenění zpětného proplachu/promývání přímo do filtračního procesu, kdy je na krátké časové úseky v pravidelných intervalech obrácen směr filtrace. Použití konkrétní metody je závislé na typu membrány. Například polymerní membrány jsou velmi citlivé na chemické čištění, aktivní vrstvu u keramických membrán lze zase snadno poškodit mechanickým čištěním (Palatý 2012).

Metod, které nevyžadují přerušování filtračního procesu je poměrně velké množství. Prakticky všechny jsou založeny na úpravě parametrů filtrace.

Metoda, která umožňuje značně prodloužit životnost membrán díky snížení jejich zátěže je předúprava nástríku. Ta může probíhat buď předřazenou hrubší filtrací, přidáním chemikálií (shlukování částic, rozpuštění solí snížením hodnoty pH), provzdušňováním nástríku nebo například sterilizací UV zářením (omezení biofoulingu). Pokud je k dispozici odpadní teplo, často se vyplatí ohřátí nástríku, které sníží viskozitu kapaliny a zvýší koeficient přestupu hmoty. Bylo také zjištěno, že pokud je v *cross-flow* módu filtrace do proudu nástríku separované látky přidáván plyn, intenzita toku permeátu se značně zvýší (Palatý 2012).

Faktorem ovlivňujícím míru zanášení je interakce částic z nástríku a rozpouštědla s membránou. Principem metody ovlivňující tyto interakce je taková změna vlastností membrány, aby rozpouštědlo více smáčelo membránu, zatímco částice z nástríku budou mít menší tendenci k usazování. Typicky jde o povrchovou úpravu membrány, která zvýší/sníží její hydrofilitu v závislosti na typu rozpouštědla (Palatý 2012).

Pro snížení koncentrační polarizace se používá metoda zvýšení míry turbulence proudění nástríku a zvýšení jeho rychlosti, je však omezena tlakovou ztrátou způsobenou rychlostí proudění, a tedy snížením rychlosti filtrace. Koncentračně polarizační vrstvu narušuje také pulsační dávkování nástríku nebo rotační pohyb membrány. Vyvolávání různých vířivých proudů a střihových sil na povrchu membrány je cílem mnoha dalších metod omezení foulingu, které jsou často závislé na konkrétní aplikaci (Palatý 2012).

Shrnutí hlavních používaných řešení foulingu přináší Chang et al. (2002) a Ramesh et al. (2006). Tato řešení zahrnují přerušované sání, vylepšování membránových modulů (změny prostorového uspořádání), vylepšování provzdušňování, snižování koncentrace pevných látek v bioreaktorech nebo vytváření střihových sil na povrchu membrány. Běžným aplikovaným postupem je také zpětné promývání. Řešení, které omezuje biofouling, a z kterého vychází použitá modifikace membrán v experimentální části, je aplikace antibakteriálních nanočástic kovů a oxidů kovů.

2.4 Antimikrobiální nanočástice

2.4.1 Faktory ovlivňující antimikrobiální vlastnosti nanočástic

Antimikrobiální vlastnosti používaných nanočástic kovů a oxidů kovů ovlivňuje zejména typ použitých nanočástic, jejich velikost a tvar (Seil a Webster 2012). Je známo, že nejmenší částice mají největší antibakteriální aktivitu, což je dáno velikostí jejich měrného

povrchu, který roste právě se zmenšováním jejich velikosti (Buzea et al. 2007). Větší měrný povrch například zlepšuje rozpustnost nebo zvyšuje katalytickou aktivitu částic. Antibakteriální efekt také zvyšuje kladný náboj povrchu nanočástic, které se tak snáze váží na negativně nabitě povrchy bakterií (Seil a Webster 2012). Tvar částic pravděpodobně ovlivňuje jejich povrchovou hustotu, s jejímž nárůstem rostou i antimikrobiální účinky, jak vyplývá z práce Pala et al. (2007) zabývající se vlivem tvaru nanočástic stříbra.

2.4.2 Toxicita nanočástic

Přesné mechanismy toxicity nanočástic nejsou ještě zcela vysvětleny. Předpokládá se, že existují dva základní způsoby, kterými mohou nanočástice hubit mikroorganismy nebo potlačovat jejich množení. Jednak je to toxicita volných iontů kovů uvolňujících se rozpouštěním z povrchu částic a pak oxidační reakce na povrchu i uvnitř buněk způsobené tvorbou tzv. ROS (reactive oxygen species), kterými mohou být například peroxidy, superoxidy, hydroxylové radikály nebo atomární kyslík (Besinis et al. 2014).

Toxicita není však omezena jen na mikroorganismy. Nanočástice mohou být nebezpečné i pro lidskou nervovou soustavu, dýchací soustavu a krevní oběh. Zdaleka ne všechny nanočástice však vykazují takovou toxicitu (Tsuji et al. 2006). Při použití nanočástic pro modifikaci membrán je důležité pamatovat na to, že nanočástice mohou přecházet do permeátu a v dostatečných koncentracích mohou být nebezpečné pro vodní organismy, dále se šířit skrz potravní řetězec a akumulovat se v tělech vyšších živočichů a skrz ně se dostat i do lidského organismu.

2.4.3 Srovnání používaných částic kovů

Studie ukázaly, že velké množství nanočástic kovů a oxidů kovů prokazatelně potlačují růst mnoha druhů bakterií. Mezi nejvýznamnější nanočástice patří částice Ag, Ag₂O, TiO₂, Si, CuO, ZnO, Au, CaO, MgO (Dizaj et al. 2014). V následujícím textu budou shrnuty základní charakteristiky vybraných nanočástic.

Nanočástice stříbra byly donedávna nepopulárnějším kovem používaným pro antibakteriální aplikace. Antibakteriálnost tohoto kovu je srovnatelná s jeho iontovou formou. Nanostříbro způsobuje poškození buněčné membrány a narušuje metabolické procesy v buňce, což vede k jejímu zániku (Lok et al. 2006). Působí zejména proti Gram negativním bakteriím a vysoké účinky vykazuje také Ag₂O.

Oxid zinečnatý se zatím zdá být ve formě nanočástic relativně bezpečnou látkou, bývá používán i v textilu ve styku s lidskou kůží (Saraf 2013). Nanočástice ZnO mají vliv na životaschopnost bakterií, ale přesný mechanismus není znám. Nicméně se předpokládá, že jeden z hlavních faktorů antimikrobianity je generování ROS (peroxidu vodíku) na povrchu nanočástic. Další možností je, že dochází k akumulování zinečnatých iontů na povrchu bakterií v důsledku elektrostatických sil (Zheng et al. 2011). To, že skutečně dochází k narušování jejich buněčné membrány, naznačil výzkum Xieho et al. (2011), kteří pozorovali změny tvaru buněk a únik jejich cytoplazmatu. Prokázaly se antimikrobiální účinky jak proti Gram pozitivním i Gram negativním bakteriím, tak i proti spórům, které jsou jinak odolné proti vysokým tlakům a teplotám. Byla prokázána také výrazně vyšší antimikrobiální aktivita než u nanočástic Fe₂O₃ nebo CuO (Azam et al. 2012). Nanočástice ZnO vykazují také fotokatalytické vlastnosti. To znamená, že pod UV zářením generují větší množství ROS, což významně zvyšuje jejich účinnost (Rasmussen et al. 2010). Nicméně proti nanostříbru nemají velký účinek při nízkých koncentracích. Částice větších rozměrů pak nevykazují žádnou výraznou inhibiční aktivitu.

U nanočástic TiO₂ je za hlavní faktor antibakteriality považován oxidační stres daný tvorbou ROS. Ty pronikají do buňky a poškozují DNA (Roy et al. 2010). Opět vykazují fotokatalytické vlastnosti při ozařování UV zářením. Při přidání částic jiných kovů může stejně působit i viditelné světlo.

Pro nanočástice zlata je typická netoxičita pro vyšší živočichy, dobrá možnost jejich funkcionalizace a fototermální aktivita (Lokina a Narayanan 2013). Antimikrobiální účinek přitom nezpůsobuje generování ROS, ale obklopení buňky a změna membránového potenciálu, což ztěžuje transport látek skrz buněčnou membránu. Nanočástice zlata mají větší účinek proti Gram negativním bakteriím, protože snáze pronikají jejich buněčnou membránou. Uvnitř buňky pak mohou potlačovat vázání tRNA na ribozomy (Cui et al. 2012).

Nanočástice MgO generují jako ROS superoxydy, které zvyšují hodnotu pH hydratací vody (Yamamoto et al. 2010). Mohou narušovat strukturu buněčné membrány Gram pozitivních i Gram negativních bakterií. Zajímavé je, že mohou být použity v kombinaci s částicemi ZnO a zvýšit tak jejich efekt (Vidic et al. 2013).

Nanočástice mědi jsou na vzduchu velmi reaktivní, a tak i když by jinak měly dobrou biokompatibilitu, používají se spíše nanočástice CuO, které pronikají skrz póry do buňky a poškozují zde důležité enzymy, což má za následek zánik buňky. Působí jak proti Gram negativním, tak proti Gram pozitivním bakteriím (Usman et al. 2013).

Všeobecně tedy nanočástice kovů a oxidů kovů vykazují dobré antimikrobiální vlastnosti. Mnohdy se navíc dají kombinovat a mohou tak navzájem podporovat svoje účinky. Jejich nasazení se tak odvíjí především od zamýšlené aplikace, případně jejich ceny. Použití je pak omezeno jejich toxicitou, na kterou by se při všech aplikacích mělo pamatovat. Mimo potlačování biofoulingu v membránových technologiích nalézají (a budou nalézat) svoje uplatnění zejména ve zdravotnictví.

2.5 Důsledky pro experimentální část

V experimentální části této práce byly připraveny a hodnoceny asymetrické polymerní membrány z PES. Jako aditivum omezující biofouling byl použit oxid zinečnatý vybraný na základě dobrých antimikrobiálních vlastností a nízké toxicity. Výhodou může být i jeho fotokatalytická aktivita, která však nebyla v této práci testována. Pro použité mikro- a nanočástice byl očekáván antimikrobiální účinek snižující se s jejich rostoucí velikostí. Je ale předpokládán i vliv způsobu ukotvení částic v polymerní matici. Jako parametry filtrace pro účely testování byl použit *dead-end* mód a režim konstantního tlaku. Stříhové síly nad povrchem membrány byly při filtraci s ředěným aktivovaným kalem z ČOV vytvářeny rotačním pohybem magnetického míchadla. Zároveň tak byla omezena koncentrační polarizace nerozpuštěných látek v kalu.

3 Experimentální část

3.1 Metoda přípravy membrán

Polymerní roztok k přípravě membrán byl postupně namíchán v těchto krocích. Pokud bylo použito aditivum (ZnO), bylo nejprve mícháno 24 h společně s rozpouštědlem 1-Methyl-2-pyrrolidinonem (NMP) na horizontální míchačce (150 rpm). V dalším kroku bylo přidáno pórotvorné činidlo polyvinylpyrrolidon (PVP), roztok byl opět promícháván 24 h. Stejný postup byl opakován ještě jednou po přidání polymeru (PES) s tím rozdílem, že doba míchání byla dvojnásobná, tedy 48 h. V prvních dvou krocích byl navíc roztok po 2 h míchání homogenizován ultrazvukem 15 minut při 65 °C, ve třetím kroku homogenizace trvala 30 minut.

Aditivy byly v tomto případě částice ZnO o velikostech 13, 50, 100 a 1000 nm. Celkem bylo připraveno pět různých membrán (4 modifikované a jedna referenční, tj. bez přídavku ZnO). Hmotnostní poměry jednotlivých složek v připravených polymerních roztocích jsou uvedeny v *Tabulce 2*. Z tabulky vyplývá, že na přípravu 30 g roztoku bez aditiv bylo použito 25,2 g NMP, 3 g PES a 1,8 g PVP. Na přípravu 30 g roztoku se ZnO (různé velikosti částic) pak vychází stejné množství polymeru i pórotvorného činidla, pouze bylo na úkor množství rozpouštědla přidáno 0,075 g částic ZnO (tzn. hmotnost přidaného NMP byla 25,125 g).

Tabulka 2 Hmotnostní poměry jednotlivých složek použitých pro přípravu membrán

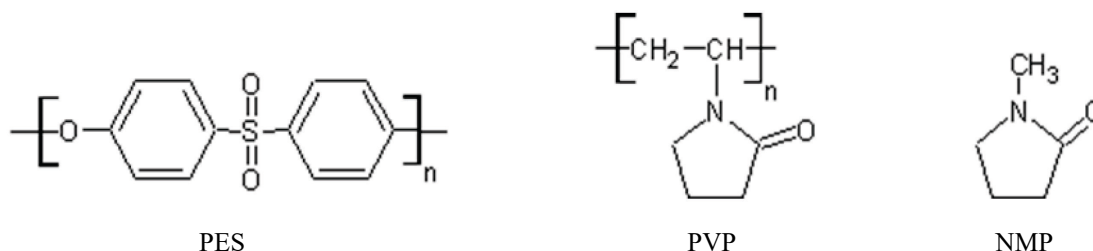
Složka	<i>NMP (hm. %)</i>	<i>PES (hm. %)</i>	<i>PVP (hm. %)</i>	<i>ZnO (hm. %)</i>
Roztok bez aditiv	84,00	10,00	6,00	0,00
Roztok se ZnO	83,75	10,00	6,00	0,25

Příprava membrán byla provedena metodou inverze fází. Nejprve bylo na čisté sklo (inertní podložku) nanášeno přiměřené množství polymerního roztoku, který byl na podložce vytažen vynášecím nožem do plochy. Tloušťka membrány daná výškou vynášecího nože byla 0,2 mm. Po minutě na vzduchu bylo sklo s roztokem polymeru ponořeno na pět minut do demineralizované vody (dále jen demi voda). Zde došlo k fázové přeměně polymeru a zformování membrán, tj. NMP difundoval do vody a voda do membrány a zároveň došlo k vyplavení většiny přidaného ve vodě rozpustného PVP.

Membrány byly následně vyjmuty z koagulační lázně a opláchnuty demineralizovanou vodou. Poté, co byly identifikovány a označeny případné defekty ve struktuře membrány, ze stejnorodých částí byly vystřiženy kruhové filtry o průměru 4,9 cm (malé) nebo 7,5 cm (velké). Pro účely testování vlastností byly vystřižené membrány uchovávány v Petriho miskách naplněných demi vodou, aby nevyschly, což by PES membrány znehodnotilo.

Podmínky vynášení byly určeny vlhkostí vzduchu, která se pohybovala v rozmezí od 28 do 31 % a teplotou, která v průběhu vynášení kolísala od 22,9 do 23,9 °C. Z *Tabulka 2* a výše uvedeného postupu plyne, že připravené modifikované membrány obsahovaly teoreticky 2,5 % (hm.) částic ZnO.

Na *Obrázku 1* jsou uvedeny strukturní vzorce organických látek použitých pro přípravu membrán.



Obrázek 1 Strukturní vzorce PES, PVP a NMP

3.2 Testy permeability membrán

3.2.1 Filtrační testy s demineralizovanou vodou

Od referenční PES membrány a všech modifikací byl testován jeden vzorek o efektivní ploše 13,4 cm² (plocha, která se aktivně účastní filtrace). Přes ten byla, na filtračním zařízení napojeném na vývěvu, filtrována demi voda. Vývěva vytvářela podtlak, který byl měněn připouštěním vzduchu.

Postupně tak bylo přes každou membránu přefiltrováno 4×250 ml demi vody. Dvakrát při transmembránovém tlaku 0,3 bar (jednou jako proplach na odstranění zbytků chemikálií z přípravy), poté při tlacích 0,6 a 0,88 bar (maximální podtlak vytvářený vývěvou). Vždy byl měřen celkový čas filtrace při přefiltrování 50, 150 a 250 ml. Z naměřených hodnot byla vypočtena permeabilita a objemová intenzita toku permeátu membránou. Použité vzorce pro výpočet permeability a intenzity toku:

$$\text{permeabilita} = \frac{V}{S \cdot t \cdot p} \left[\frac{l}{m^2 \cdot h \cdot bar} \right] \quad (1)$$

$$\textit{intenzita toku} = \frac{V}{S \cdot t} \left[\frac{l}{m^2 \cdot h} \right] \quad (2)$$

3.2.2 Filtrační testy s vyšší koncentrací nerozpuštěných látek

Od každé modifikace PES membrán byla použita velká membrána o efektivní ploše 41,8 cm². Zároveň byla testována i referenční membrána.

Test probíhal na filtračním zařízení se speciálním magnetickým míchadlem instalovaným těsně nad povrchem membrány kvůli omezení zanášení membrán. Míchadlo se otáčelo průměrnou rychlostí 100 rpm. Ve filtračním zařízení byla nad membránou udržována hladina 250 ml aktivovaného kalu z ČOV ředěného 1:1 s vodou z vodovodu. Pro vzdušňovaný aktivovaný kal odebraný na ČOV Liberec byl používán pro maximálně tři po sobě následující testy, přičemž druhý test probíhal pokaždé s referenční membránou. Každá membrána byla testována po dobu 24 hodin. V časech 2, 4, 6 a 23 h od začátku filtrace byla provedena tzv. relaxace. To znamená, že vždy na 5 minut byla filtrační nádoba odtlakována a otáčky magnetického míchadla byly zdvojnásobeny. Během filtrace byl tlak na straně membrány udržován na hodnotě 0,3 – 0,35 bar a voda (přesný objem odpovídající objemu permeátu) byla automaticky průběžně doplňována z tlakové zásobní nádrže, tak aby byla udržována konstantní koncentrace nerozpuštěných látek nad povrchem membrány.

Permeát byl akumulován v kádince umístěné na digitální váze KERN 440-49A (citlivost 0,1 g) připojené k počítači. Program zaznamenával přírůstek hmotnosti za minutu a přepočítával ji přes zadané parametry na permeabilitu. Přes noc bylo nastaveno odčerpávání vody v čtyřhodinových časových intervalech (pokaždé na 10 minut) kvůli zabránění přetečení permeátu z kádinky. Hodnoty z doby odčerpávání nebyly započítány do výsledků. Z výsledků byly také vyřazeny ostatní irelevantní extrémní hodnoty. Celkově proběhly dvě kompletní série testů se dvěma různými kaly. V první byly v tomto pořadí testovány membrány: ZnO (100 nm), reference, ZnO (50 nm) a ve druhé po sobě následovaly membrány ZnO (13 nm), reference a ZnO (1000 nm).

Pro oba vzorky aktivovaných kalů použitých v těchto testech byla určena koncentrace nerozpuštěných látek. Přesný objem kalu (10 ml) byl přefiltrován přes membránu z nitrátu celulózy s průměrnou velikostí pórů 450 nm. Membrána byla před i po filtraci řádně vysušena (2 h, 105 °C). Diferenčním vážením byla stanovena hmotnost zachycených nerozpuštěných látek a vypočtena hmotnostní koncentrace v roztoku [g·l⁻¹]. Koncentrace nerozpuštěných látek byla v první sérii c₁ = 4,3 g·l⁻¹ a ve druhé c₂ = 4,4 g·l⁻¹.

Ve výsledných grafech je zobrazen vývoj permeability každé modifikované membrány ve srovnání s referenční membránou. Hodnoty permeability jsou v grafech nahrazeny křivkou klouzavého průměru (období 5). V *Grafu 5* jsou hodnoty permeabilit všech modifikovaných membrán vztaženy k referenční membráně. Reference je brána jako 100 %. Křivky průběhů permeabilit tedy představují procentuální odchylku od vývoje permeability zjištěné pro referenční membránu. Z výsledků byla vyřazena reference z první série testů, pro níž byly naměřeny vzhledem ke všem ostatním výsledkům irelevantně vysoké hodnoty permeability. Díky prakticky stejné koncentraci nerozpuštěných látek a stejnému charakteru použitého kalu bylo možno všechny výsledky vztáhnout k referenci z druhé série testů.

3.3 Testy antimikrobiálních vlastností

3.3.1 Test inhibičního účinků částic ZnO

Devět Petriho misek o průměru 8,5 cm vylitých agarem bylo naočkováno 0,1 ml odtoku z ČOV o průměrné koncentraci 120000 KTJ/ml. Na takto připravený agar bylo nanášeno vždy 0,1 ml 1% (hm.) suspenze částic ZnO s demi vodou. Suspenze s jednou velikostí částic byla vždy nanášena na dvě Petriho misky s agarem. Jedna miska byla ponechána bez přídavku roztoku částic jako reference. Takto připravené vzorky byly ponechány v uzavřených miskách a kultivovány při cca 22 °C po dobu 48 h. Poté byly misky fotograficky zdokumentovány a výsledky vyhodnoceny okometricky.

3.3.2 Test inhibičního účinku připravených membrán

Pro zhodnocení antimikrobiálních vlastností připravených membrán byl zvolen test potlačení růstu bakterií aktivními povrchy jednotlivých membrán sledovaný v rozdílných časech kontaktu mezi membránou a bakteriální suspenzí.

Od každé modifikace i od nemoifikované PES membrány byly vybrány dva malé kruhové filtry. Po proplachu 250 ml demi vody bylo při transmembránovém tlaku (dále jen tlak) 0,88 bar přefiltrováno 100 ml 4000× ředěného odtoku z ČOV, který obsahoval cca 30 KTJ na 1 ml vody. Po přefiltrování tak mělo na aktivním povrchu membrán zůstat přibližně 300 KTJ. Každá membrána byla po filtraci rozdělena na dvě poloviny, takže vznikly celkem čtyři vzorky od každé modifikované i od referenční membrány. První vzorek byl okamžitě přitisknut na agar a sejmuto po 30 minutách kontaktu. Ostatní vzorky byly otisknuty stejným způsobem, ale až po časových intervalech 3, 6 a 24 h od filtrace. Mezitím byly

vzorky ponechány ve víčkách od malých Petriho misek vložených do spodků velkých Petriho misek s trochou demi vody, aby nevyschly. Petriho misky s takto připravenými otisky byly kultivovány při 22 °C po dobu 48 h.

Po kultivaci byly vzorky nafoceny a okometricky byly zhodnocen inhibiční účinek modifikací.

3.4 Test stability modifikace ZnO

Test byl proveden dvěma způsoby. Při prvním byl vždy po filtraci 250 ml demi vody přes membránu o aktivním povrchu 13,4 cm² odebrán vzorek 10 ml přefiltrované vody. Ten byl následně okyselen 0,17 ml 65% (hm.) HNO₃ a analyzován pomocí optické emisní spektrometrie (ICP-OES) na zařízení Optima 2100 DV. Tento test probíhal jako doplňkový při krátkodobém měření permeability membrán s demi vodou. Byl při něm však měněn tlak, jak je popsáno v kapitole 3.2.1, proto vzorky odebrané při tomto testu sloužily pouze jako orientační měření.

Při druhé použité metodě byly membrány vystřižené do čtverců o ploše 4 cm² zality 10 ml demi vody a ponechány na třepačce při 150 rpm. V intervalech 0, 2, 4, 6, 24, 48, 72, 96 a 168 h od počátku třepání byly odebírány vzorky na analýzu koncentrace ZnO uvolněného do vody. Pro každý typ membrány byla ve všech časových intervalech odebrána dvojice vzorků na analýzu. Jeden vzorek obsahoval 1 ml vody třepané s membránou, 9 ml demi vody a byl okyselen 0,17 ml 65% HNO₃. Po každém odběru byla voda třepaná s membránou doplněna o odebraný objem destilovanou vodou. Na závěr byla stanovena hmotnost veškerého zbylého ZnO po dvoudenním třepání membrány v 10 ml roztoku 24,4% (hm.) HNO₃. Pro srovnání byly takto rozpuštěny i vzorky membrán, které nebyly dlouhodobě třepány (kontrolní membrány).

Součtem všech změřených úbytků z celkové hmotnosti ZnO v membráně pak byla stanovena jeho celková hmotnost ve všech modifikovaných membránách a byla porovnána s obsahem ZnO v rozpuštěné kontrolní membráně. Vyplavování ZnO pak bylo spočteno jako jeho procentuální úbytek v čase (oproti celkovému množství) a vyneseno do grafu pro porovnání všech typů membrán. Zjištěná hmotnost ZnO v testovaných i kontrolních membránách byla přepočtena na jeho plošnou koncentraci a porovnána.

3.5 Stanovení morfologie membrán

3.5.1 Snímkování povrchu a lomů na SEM, EDS

Snímkování bylo provedeno na mikroskopu Carl Zeiss ULTRA PLUS. Pro snímkování povrchu byly použity suché vzorky membrán. Zlomení membrán proběhlo po jejich zmrazení v kapalném dusíku (tj. na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Snímkovány byly aktivní povrchy membrán, jejich struktura v lomu a pro doplnění také spodní strana membrán. Cílem bylo zjistit, jestli a eventuálně jak se liší jednotlivé modifikace, jestli a jak je membrána porézní a pokud možno detekovat přítomnost částic ZnO. Analýza objektů (které byly identifikovány jako možné shluky nanočástic ZnO) byla provedena pomocí integrovaného detektoru EDS (X-MAX 20, OXFORD Instruments).

3.5.2 Drsnost povrchu membrán

Skenování povrchu membrán bylo provedeno mikroskopem atomárních sil JPK Nanowizard III. Měření bylo prováděno v kontaktním módu na ploše $50 \times 50\text{ }\mu\text{m}$. Snímky byly vyhodnoceny softwarem JPK data processing, kde byly převedeny do 3D modelu výškového profilu. Jejich reliéf byl automaticky srovnán na nulovou hladinu (odstranění vlivu naklonění podložky) a byly vyexportovány jako obrázky. Stanovena byla průměrná drsnost reliéfu a největší rozdíl údolí-vrcholek. Reliéf byl v programu zmapován v příčném řezu membránou a vynesena jako graf výšky reliéfu v závislosti na pozici měřeného bodu.

3.5.3 Měření kontaktních úhlů

Měření kontaktních úhlů neboli test smáčivosti membrán byl proveden se suchými vzorky všech typů membrán metodou snímkování kapek vody nanášených na membránu.

Měřená membrána o požadované velikosti ($2 \times 5\text{ cm}$) byla nalepena na železnou podložku. Ta byla umístěna na nastavitelné ploché lože, které se nacházelo přímo naproti čočce fotoaparátu. Po zaostření pomocí polohovacího lože byla na membránu automatickou pipetou vždy nanášena $3\text{ }\mu\text{l}$ kapka destilované vody. Celý průběh nanášení byl snímkován ve vteřinových intervalech kamerou tak, aby bylo možno vybrat optimální snímek kapky těsně po jejím nanášení, protože kapka se většinou velmi rychle vsakovala.

Pomocí softwaru zařízení s kamerou (See System E, Advex Instruments) byl z fotografií změřen kontaktní úhel a zaznamenán do tabulkového editoru. Výsledný úhel byl

určen zprůměrováním 9 naměřených hodnot a byla stanovena krajní chyba aritmetického průměru (Rovnice 3) s 95% pravděpodobností.

$$\bar{\kappa}(\mathbf{x}) = t_{95,n} \bar{s}(\mathbf{x}) \quad (3)$$

$$\bar{s}(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (4)$$

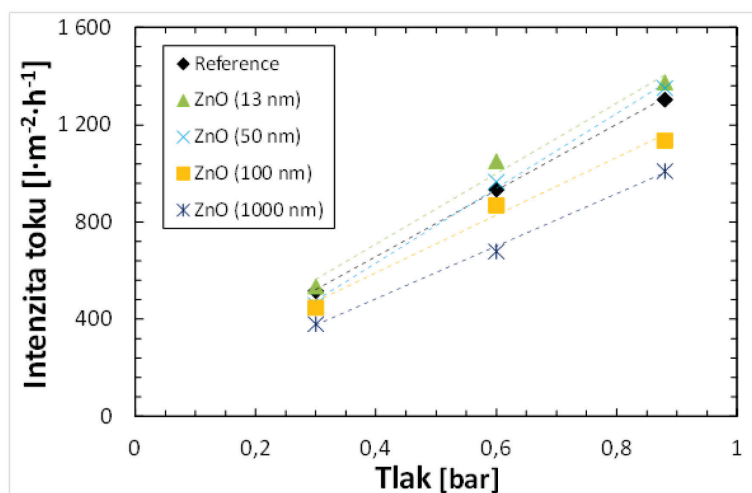
kde $t_{95,n}$ je Studentův součinitel pro n hodnot a 95% pravděpodobnost, x_i jsou naměřené hodnoty a \bar{x} je jejich aritmetický průměr.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Filtrační charakteristiky membrán

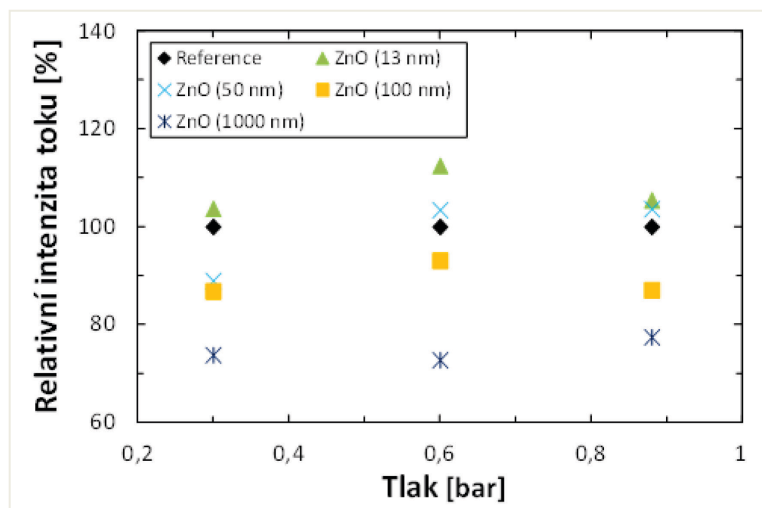
4.1.1 Permeabilita a intenzita toku membrán s demineralizovanou vodou

Graf 1 ukazuje lineární závislost objemové intenzity toku permeátu (demineralizovaná voda) membránami na hnací síle filtrace – transmembránovém tlaku. Při porovnání jednotlivých membrán jsou vidět rozdíly v intenzitě toku až do více jak $300 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ při porovnání membrán ZnO (13 nm) a ZnO (1000 nm). Ve srovnání s referenční membránou, lépe čitelného z *Grafu 2*, vykazují mírné zlepšení (3-12 %) membrány ZnO (13 nm) a ZnO (50 nm). Naopak zhoršení toku je patrné u membrán ZnO (100 nm) i ZnO (1000 nm), a to až o 27 %.



Graf 1 Intenzita toku demineralizované vody membránami v závislosti na aplikovaném tlaku

Při srovnání permeabilit měřených v závislosti na přefiltrovaném objemu je pro všechny membrány z *Grafů 3* viditelné, že při přefiltrování 150 ml je hodnota permeability vyšší než při přefiltrování 50 ml a při přefiltrování 250 ml je naopak vždy nižší než při předcházejícím měření. Rozdíly permeability stejné membrány za různých tlaků by v ideálním případě měly být nulové. Tomu se nejvíce blíží membrány ZnO (50 nm) a ZnO (1000 nm). Ovšem ostatní membrány rovněž nevykazují velké odchylky. Obecně lze konstatovat, že trend je mírný pokles permeability s rostoucím tlakem (časem), dobře vidět je však pouze u referenční membrány.

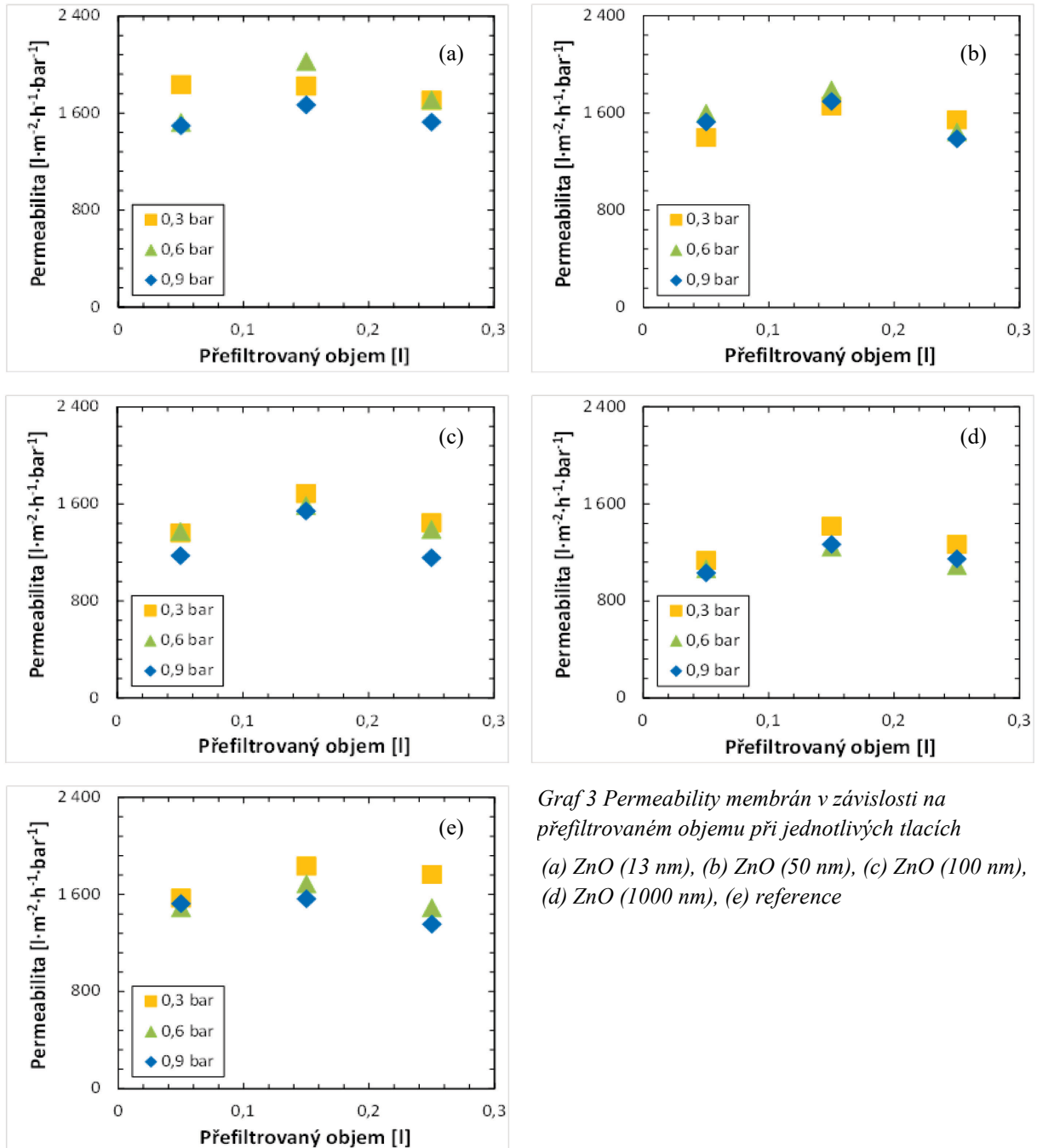


Graf 2 Relativní intenzita toku demí vody membránami v závislosti na aplikovaném tlaku vztažená k referenční membráně (hodnota 100%)

Jak je uvedeno ve výsledcích měření kontaktních úhlů (kapitola 4.4.4), jednotlivé membrány nevykazují velké rozdíly ve smáčivosti vodou, tedy povrchové hydrofilitě. Z toho důvodu není nutno smáčivost při posuzování propustnosti uvažovat. Z práce María Arsuaga et al. (2013) vyplývá, že by se přidavek částic do polymerního roztoku mohl projevit zvětšením velikosti pórů v aktivní vrstvě membrány. Tím by mohlo docházet i ke zlepšení permeability, ovšem za cenu horší selektivity membrán. Tuto skutečnost nebylo možno ani prostřednictvím SEM snímků věrohodně posoudit. Množství a velikost pórů ovlivněná přidavkem nanočástic ZnO tak může být hlavní příčinou rozdílů v intenzitě toku, jak je patrné z Grafu 2. Pozitivní efekt by pak měly pouze přidavky nanočástic ZnO o velikosti 13 nm a 50 nm. Naopak modifikaci částicemi o velikosti 1000 nm je možno z hlediska tohoto testu považovat za méně vhodnou.

Grafy 3 dále naznačují, že se permeabilita zhoršovala s rostoucím přefiltrovaným objemem. První hodnota (tj. po 50 ml) pro všechny membrány mohla být ovlivněna dobou potřebnou k vytvoření požadovaného podtlaku ve filtračním zařízení, ale konečné hodnoty (tj. po přefiltrování 250 ml) by měly zůstat na podobné úrovni, jako hodnoty zjištěné v průběhu druhého měření (tj. po 150 ml). Vzhledem k absenci částic, které by mohly způsobovat zanášení membrán (test byl proveden s demineralizovanou vodou), je jediná pravděpodobná příčina zhoršení permeability částečná komprese membrán. Důsledkem této komprese je zúžení kanálků ve vnitřní struktuře membrány. Pravděpodobnost tohoto jevu se zvyšuje tím více, čím více se úhel, který kanálky svírají s povrchem membrány, odchyluje od 90° nebo čím větší jsou dutiny (v něž kanálky mohou přecházet) ve struktuře membrány.

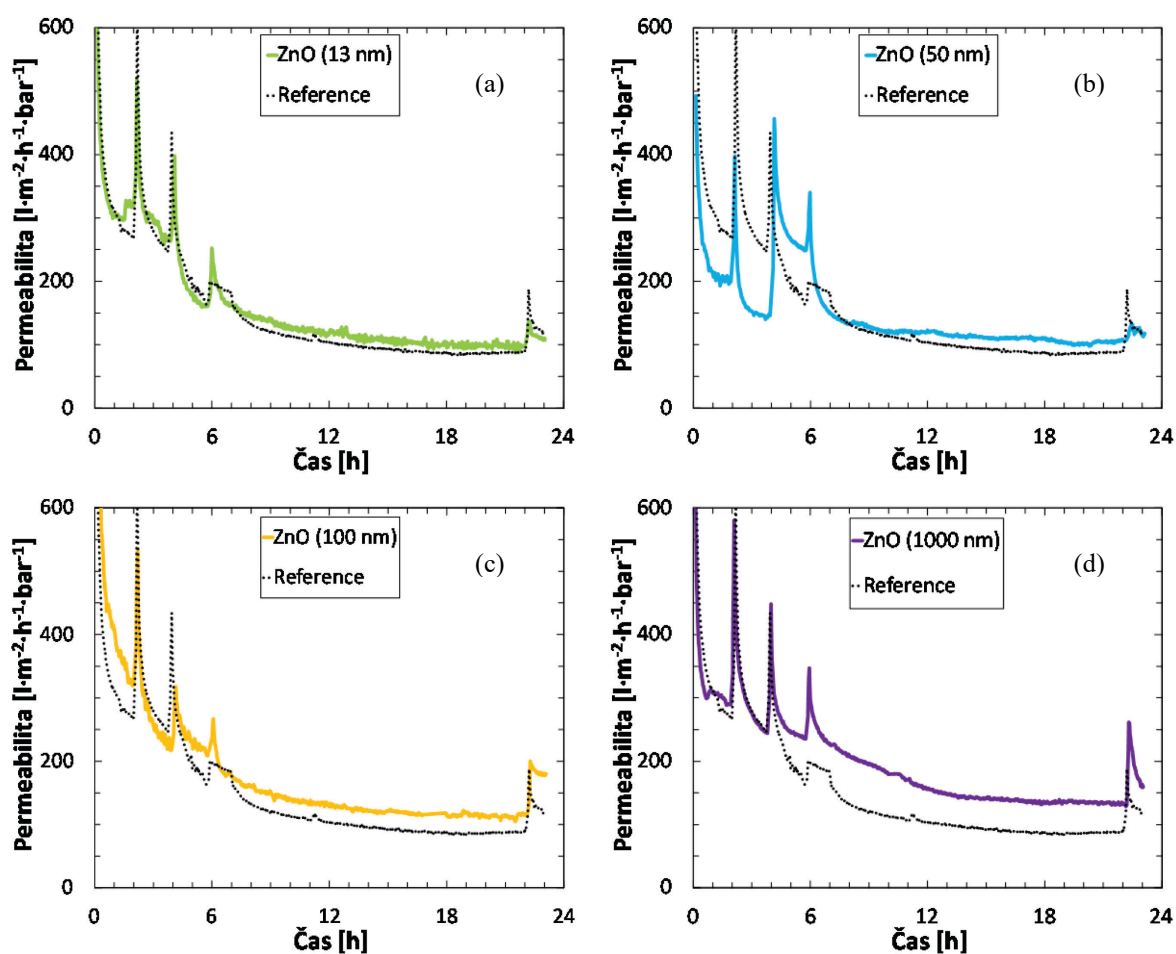
Nabízí se porovnání výsledků měření permeability se snímky vnitřních struktur membrán ze SEM analýz (kapitola 4.4.2), ovšem vnitřní struktura se může významně lišit v různých částech připravené membrány. Z tohoto důvodu by toto srovnání nebylo vypovídající.



4.1.2 Filtrační testy s vyšší koncentrací nerozpuštěných látek

Z Grafů 4 zobrazujících průběh permeability membrán při 24h testu jsou patrné změny oproti referenci způsobené modifikacemi membrán. Membrána ZnO (13 nm) vykazovala

nejmenší odchylku vůči referenci. Vývoj její permeability vykazoval soustavný pokles stejně jako u reference. Oproti tomu ostatní modifikace vykazovaly skokový nárůst permeability oproti předchozímu vývoji trvající od relaxace po 4 h filtrace, až po relaxaci po 6 h. Permeabilita sice klesala, ale po dobu 2 h mezi relaxacemi se nedostala pod hodnotu před relaxací na 4 h. Po relaxaci na 6 h nastal opět zřetelný pokles permeability a ustálení na hodnotách kolem $100 - 150 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ prakticky pro všechny modifikované membrány. Nejnižších hodnot v době před poslední relaxací dosahovala referenční membrána spolu s průměrně jen o něco málo propustnější membránou ZnO (13 nm) - hodnoty oscilovaly víceméně mezi $80 - 100 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. Po poslední relaxaci nebyl znatelný zásadní trvalejší nárůst permeability pro žádnou z membrán. Z průběhu se dá předpokládat, že při pokračování testu by došlo brzy k poklesu hodnot permeability na průměrné hodnoty srovnatelné s průběhem před poslední relaxací. Pouze u membrány ZnO (100 nm) došlo po relaxaci k výraznějšímu nárůstu permeability s pomalejší klesavou tendencí. Objektivně však nelze konec testů zhodnotit bez jejich prodloužení.



Graf 4 Srovnání permeabilit membrán v průběhu 24h filtračního testu s řaděným aktivovaným kalem (1:1)

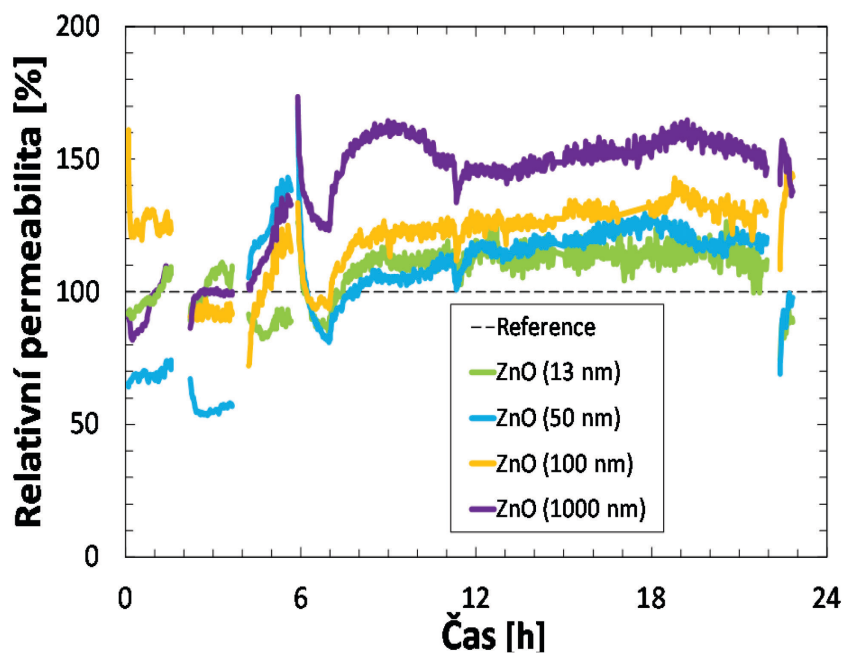
(a) ZnO (13 nm), (b) ZnO (50 nm), (c) ZnO (100 nm), (d) ZnO (1000 nm)

V relativním srovnání permeability všech membrán (*Graf 5*) jsou znázorněny procentuální odchylky vývoje permeability modifikovaných membrán od reference. V průběhu prvních dvou hodin testu permeabilita membrány ZnO (100 nm) oscilovala nad 120 % permeability reference (ve zbytku této kapitoly budou všechny procentuální hodnoty procenta permeability reference), zatímco permeabilita membrány ZnO (50 nm) se pohybovala okolo 70 %. Membrány ZnO (13 nm) a ZnO (1000 nm) pak měly v prvních dvou hodinách podobnou permeabilitu jako reference.

Po první relaxaci permeability membrán ZnO (13 nm), ZnO (100 nm) a ZnO (1000 nm) na další dvě hodiny kopírovaly hodnoty reference s odchylkou ± 15 %. Pouze permeabilita membrány ZnO (13 nm) klesla v tomto období téměř k 50 %. Tento pokles byl ale srovnatelný s poklesem permeability membrány ZnO (100 nm). Po relaxaci na 4 h došlo k relativnímu lineárnímu nárůstu permeabilit všech modifikovaných membrán v porovnání s referencí, mimo membrány ZnO (13 nm). Pro tu naopak došlo k mírnému poklesu. Největší skokové zvýšení bylo zjištěno pro membránu ZnO (50 nm) – o 50 % (po relaxaci na 4 h) až o 90 % (před relaxací po 6 h filtrace). Zároveň tak dosahovala i nejlepších výsledků v tomto období následovaná membránou ZnO (1000 nm), která však nevykazovala velkou skokovou změnu proti svému předchozímu vývoji. Podobného nárůstu permeability, ale vzhledem k předchozímu vývoji mírně nižším relativním hodnotám, dosahovala i membrána ZnO (100 nm).

Po relaxaci na 6 h došlo k poklesu všech relativních permeabilit modifikovaných membrán, který byl však dán anomálií v porelaxačním vývoji permeabilit referenční membrány. Následný průběh křivek klouzavého průměru však ukazuje na lepší permeabilitu všech modifikovaných membrán proti referenci. Navzájem se však odlišují. Nad relativní hodnoty před třetí relaxací se dostala pouze membrána ZnO (1000 nm). V průběhu celého časového intervalu mezi třetí a čtvrtou relaxací (po počáteční zřejmě irelevantní výchylce) oscilovala kolem průměrné hodnoty 150 %. Podobným způsobem se relativní hodnoty permeability membrány ZnO (100 nm) pohybovaly kolem 130 %, pro membránu ZnO (50 nm) byla průměrná hodnota relativní permeability asi 120 %. Permeabilita membrány ZnO (13 nm) se ustálila kolem 110 %.

Po poslední relaxaci je patrné, že permeabilita proti referenci rostla nad hodnoty před relaxací pouze v případě membrány ZnO (100 nm).



Graf 5 Relativní permeabilita membrán v průběhu 24h filtračního testu s řaděným aktivovaným kalem (1:1), vztaheno k referenci (100 %)

Antibakteriální vlastnosti modifikovaných membrán se ve výsledcích testů projevují zvýšením permeability (jak relativní tak reálné) po druhé relaxaci. Je možné předpokládat narušení utvářeného biofilmu/filtračního nánosu na povrchu modifikovaných membrán v důsledku reakce se ZnO – tedy omezení interakce biomateriálu a materiálu membrány. Biofilm/filtrační nános pak byl během relaxace odstraněn ve větší míře pro modifikované membrány. I když po relaxaci na 6 h nastal u všech membrán značný pokles permeability, při porovnání s referencí se relativní rozdíly permeabilit udržely z dlouhodobého hlediska na podobných (ZnO (100 nm)) nebo dokonce vyšších (ZnO (1000 nm)) relativních hodnotách. Vzhledem k většinou horším nebo od reference málo se odchylicím hodnotám relativní permeability modifikovaných membrán v prvních čtyřech hodinách měření, se zdá, že za zlepšením stojí částice ZnO. Tento předpoklad může podpořit i srovnání s výsledky testu inhibičních účinků připravených membrán (kapitola 4.2.2), při němž se začaly antibakteriální účinky významněji projevovat po 3h kontaktu modifikovaných membrán s bakteriemi. Pokud jde o velikost účinku, vstupuje zde do úvahy zřejmě více faktorů. Pokud bychom vzali v potaz pouze výsledky v kapitole 4.2.2, případně výsledky inhibičních účinků samotných částic (kapitola 4.2.1), měl by být největší nárůst permeability (po druhé relaxaci) znatelný pro membrány v pořadí ZnO (50 nm), ZnO (100 nm), ZnO (1000 nm) nebo ZnO (13 nm). Z výsledků uvedených výše (i z Grafu 5) je zřejmé, že toto pořadí koresponduje s výsledky. Skoková procentuální zlepšení permeabilit jednotlivých membrán po druhé

relaxaci skutečně odpovídají zmíněnému pořadí. I když by se mohlo zdát, že vzrůst permeability pro membránu ZnO (100 nm) by měl dle výsledků inhibičních testů být vyšší, skutečné chování v kontinuálním testu s kalem se může oproti statickým testům značně lišit.

Absolutní míra účinků (tedy porovnání permeabilit jednotlivých membrán) je od procentuálních nárůstů permeabilit odlišná. Pak by se v tomto testu jevila nejlepší membrána ZnO (1000 nm), protože už od druhé relaxace vykazovala prakticky neklesající (a od třetí relaxace nejvyšší) průběh relativní permeability. Mohlo by to mít souvislost s výsledky testování stability modifikací v kapitole 3.4. Tam se tato modifikace ukázala v čase jako nejstabilnější následovaná modifikací 100 nm částicemi. Naopak nejrychleji se vyplavovaly 50 nm částice. Minimálně je zvláštní, jak rychlý pokles permeability zaznamenala membrána ZnO (50 nm) po třetí relaxaci. Stejně tak je pak v tomto kontextu zajímavý konec testu, kdy poslední relaxace měla významnější efekt pouze pro membrány ZnO (100 nm) a ZnO (1000 nm). Nicméně pro nalezení jasné souvislosti by bylo třeba v dalších testech odebrat vzorky na analýzu úniku ZnO přímo z permeátu 24h testu s kalem.

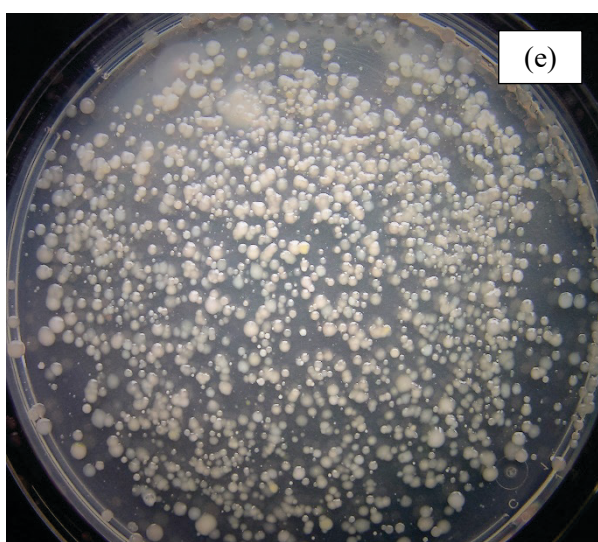
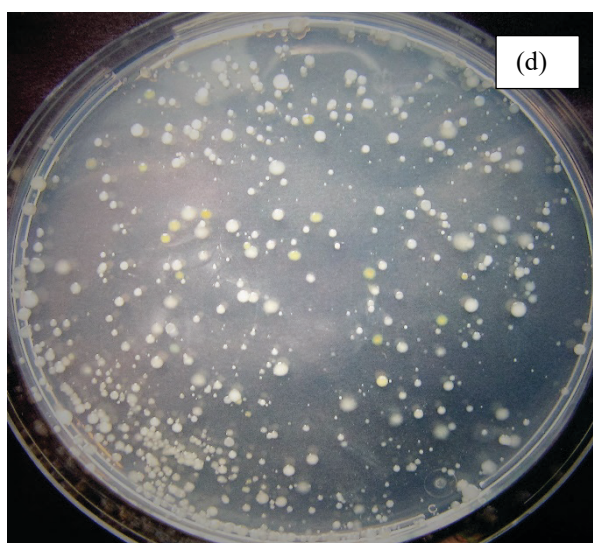
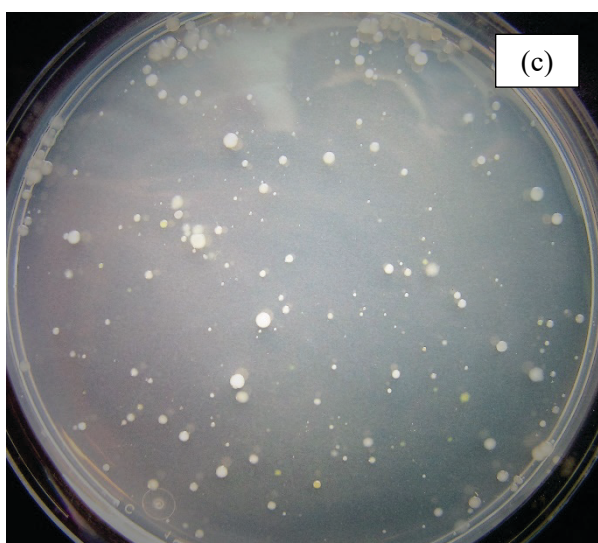
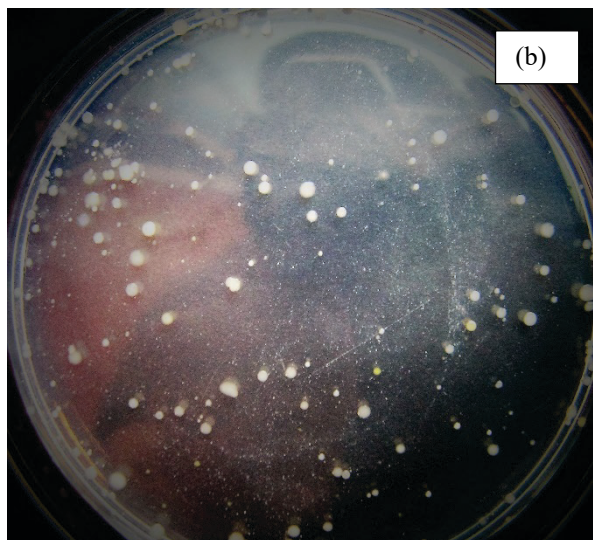
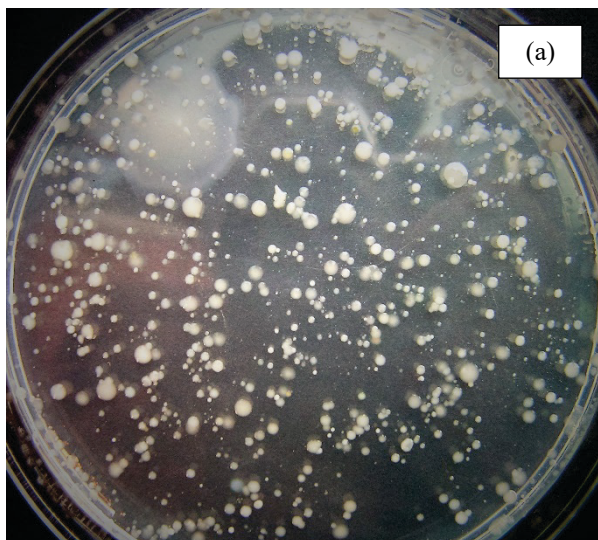
Poslední porovnání nabízí výsledky z testu permeability s demi vodou (kapitola 3.2.1). Z neznámé příčiny vychází proti referenci mnohem hůře membrána ZnO (50 nm), jejíž objemová intenzita toku byla v testu s demi vodou právě téměř na úrovni reference. Pokud by to platilo a vývoj její permeability by byl celý o konstantu posunut na úroveň počátečních dvou hodin průběhu permeability reference, jednalo by se zřejmě o nejlépe propustnou membránu celého testu. Posun mohl být způsoben i odlišným chováním této modifikace v rámci samotné filtrace s kalem, proti tomu ovšem svědčí počáteční průběhy vývoje permeabilit ostatních modifikací. Ty se totiž pohybovaly v blízkosti křivky průměrné permeability referenční membrány. Ostatní rozdíly v počátečních průbězích nebyly tak velké, aby se dalo jasně prohlásit, že nekorespondují s výsledky měření intenzity toku s demi vodou. Překvapivě tak v 24h filtračním testu s ředěným aktivovaným kalem dopadla v absolutních číslech nejlépe membrána ZnO (1000 nm), následovaná membránami ZnO (100 nm), ZnO (50 nm) a ZnO (13 nm). S prvními třemi uvedenými modifikacemi by bylo vhodné test zopakovat, aby se potvrdily nebo naopak vyvrátily účinky ZnO (50 nm).

4.2 Antimikrobiální vlastnosti

4.2.1 Inhibiční účinek nanočástic ZnO

Vzhledem k vysokému počtu bakteriálních kolonií na většině kultivovaných agarů byly výsledky hodnoceny pouze vizuálním porovnáním. Je zřejmé, že částice lze rozdělit do dvou skupin. Agar ošetřený oběma skupinami částic obecně obsahoval menší počet bakteriálních kolonií než agar naočkovaný pouze vodou z odtoku ČOV. Inhibiční účinek byl ovšem odlišný. Do první skupiny patřily částice ZnO o velikostech 50 a 100 nm, které vykazovaly násobně větší inhibiční účinek než částice o velikostech 13 a 1000 nm, které tak tvoří druhou skupinu.

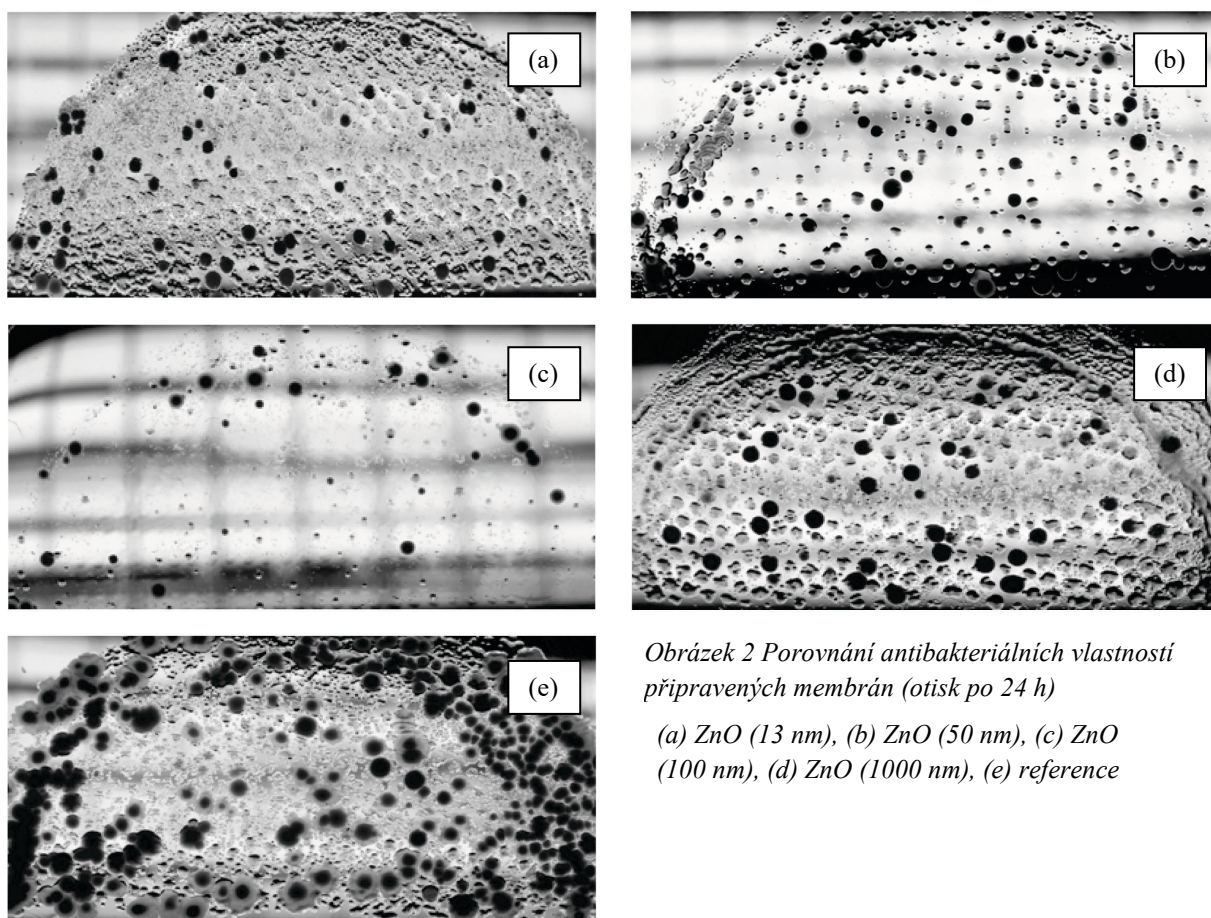
Bez jasné kvantifikace je těžko výsledky z předchozího odstavce nějak upřesnit. Zdá se však, a odpovídalo by to výsledkům z kapitol 4.1.2 a 4.2.2, že mírně účinnější jsou v potlačování růstu bakterií částice o velikosti 50 nm v porovnání s těmi o velikosti 100 nm. Aktivní povrch částic o velikosti 13 nm je pravděpodobně zmenšen jejich agregací, ke které tak musí docházet i při promíchávání částic s demi vodou. Jedině tak je možno vysvětlit, že 13 nm částice, které by měly mít v rámci provedeného testu největší aktivní povrch (povrch v kontaktu s okolím), a tedy potenciálně větší inhibiční účinek vůči růstu mikroorganismů, vykazují horší výsledky než větší (50, 100 nm) částice ZnO.



Obrázek 1 Porovnání antibakteriálních vlastností různých velikostí částic ZnO
(a) ZnO (13 nm), (b) ZnO (50 nm),
(c) ZnO (100 nm), (d) ZnO (1000 nm), (e) reference

4.2.2 Inhibiční účinek připravených membrán

Vzhledem k vysokému počtu kultivovaných bakterií, respektive KTJ, na většině membrán nebyly výsledky těchto testů přesně kvantifikovány. Ovšem i tak je z fotografií (Obrázek 2) účinek modifikací nanočásticemi ZnO oproti referenční membráně zřetelný. Vizuální porovnání modifikovaných membrán mezi sebou navzájem není však úplně jednoznačné. Modifikované membrány lze v rámci všech otisků (0, 3, 6, 24 h) rozdělit na dvě skupiny (obdobně jako v kapitole 4.2.1). Do první patří membrány ZnO (50 nm) a ZnO (100 nm), které ukázaly největší inhibiční účinek. Z otisku hned po filtraci nejsou rozdíly ještě příliš zřetelné, ale po 3 h kontaktu membrán s bakteriemi už (po kultivaci) bylo možné pozorovat rozdíly. Na agaroch s otisky membrány ZnO (50 nm) narostlo více větších (viditelnějších) kolonií, ale plochy okolo nich jsou mnohem čistší (obsahují méně malých kolonií), opačný případ byl pozorován pro membrány ZnO (100 nm). Stejná situace se opakovala pro otisk po 24 h kontaktu. Otisk po 6 h naopak jasně ukazuje lepší účinek membrán ZnO (50 nm). Rozdíl mezi membránami ZnO (13 nm) a ZnO (1000 nm) není nijak výrazný, a proto se v tomto ohledu jednalo o méně účinné modifikace membrán.



Logická úvaha, že účinnost modifikace bude lineárně záviset na velikosti použitých částic, tedy není zcela ve shodě s dosaženými výsledky. Zdá se sice, že membrány ZnO (50 nm) měly obecně o něco větší inhibiční účinek než ZnO (100 nm), ovšem ZnO (13 nm) vykazaly téměř stejné výsledky jako membrány ZnO (1000 nm). Pro přesnější posouzení by bylo nutno kolonie spočítat, nicméně je zřejmé, že membrány ZnO (13 nm) a ZnO (1000 nm) měly výrazně horší inhibiční vlastnosti než membrány ZnO (50 nm) a ZnO (100 nm). Příčinou tohoto výsledku ZnO (13) může být malý aktivní povrch částic, respektive povrch ve styku s bakteriemi. Platí, čím menší částice (stejného tvaru), tím větší měrný povrch. Malé částice ale mají také tendenci agregovat a vytvářet větší útvary, a tak se povrch v kontaktu s okolím významně zmenšuje. Druhé, méně pravděpodobné vysvětlení je, že větší část povrchu částic je v kontaktu s polymerem (zalitá do matrice) a tudíž je neaktivní. Agregaci částic do větších celků naznačují i snímky z AFM (*Obrázek 7*), kde membrány ZnO (13 nm) ukázaly na svém povrchu mnohem větší útvary, než by bylo očekávatelné.

Poslední zajímavé srovnání nabízí výsledky z kapitoly 4.2.1, kde byl stanoven inhibiční účinek samotných nanočástic ZnO použitých při přípravě membrán. Tyto výsledky jsou zcela ve shodě s výsledky této kapitoly, a tak lze konstatovat, že reálný účinek částic rozmíchaných v demi vodě je srovnatelný s účinky modifikací membrán těmito částicemi. Tento výsledek podporuje i vysvětlení malého účinku membrány ZnO (13 nm) uvažující agregaci takto malých částic.

Účinek modifikací je nejlépe vidět po 24 h kontaktu bakterií s membránou – *Obrázek 2*. Fotografie stavu bakteriálních kolonií v ostatních časech jsou pro srovnání v příloze A.

4.3 Stabilita nanočástic ZnO v membránách

Modifikované membrány obsahovaly nanočástice a mikročástice ZnO vázané ve struktuře polymeru pouze mechanicky. Při filtraci tudíž mohlo mimo jejich reakce s živými mikroorganismy docházet k jejich úbytku i postupným vyplavováním ze struktury PES. Tento úbytek by však měl být minimální a v čase by měl klesat k nule poté, co se vyplaví špatně ukotvené částice z přípravy membrán. Na povrchu membrány by pak mělo zůstat nenulové množství aktivních částic, které bude nadále prakticky konstantní.

Předchozí odstavec odpovídá realitě jen částečně. Z *Grafu 6* je zřejmé, že závislost vyplavování ZnO na čase je skutečně víceméně logaritmická pro všechny modifikace. Pro membrány ZnO (13 nm), ZnO (50 nm) a ZnO (100 nm) se však po týdnu na horizontální

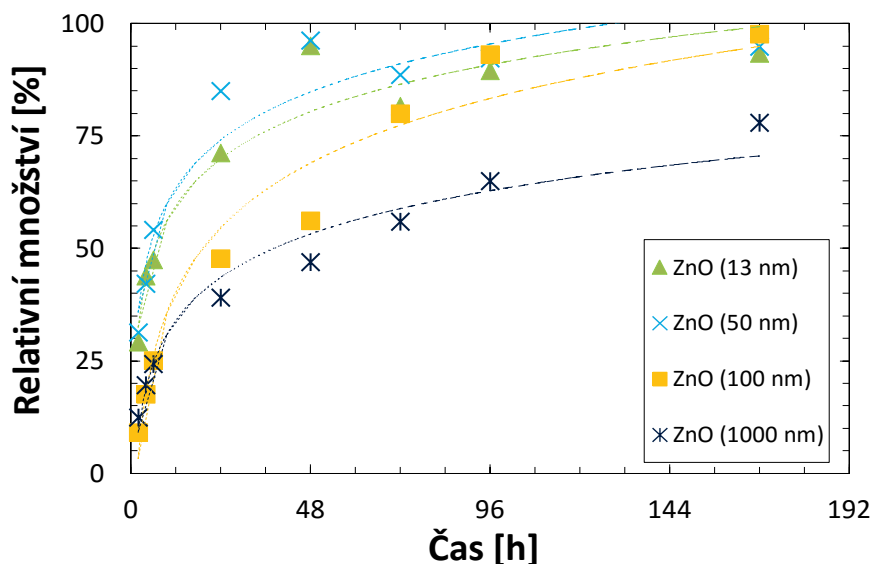
míchačce pohybovala hmotnost vyplavených částic nad 90 % hmotnosti částic v membráně obsažených. V případě membrány ZnO (1000 nm) to bylo okolo 80 % z celkové hmotnosti částic. Z *Tabulky 3* vyplývá, že množství částic nějakým způsobem vázaných v polymerní matici membrány je tím menší, čím mají částice menší průměr. Z kontrolních hodnot je pak patrné, že řádově by měla být ve všech částech připravených membrán zhruba stejná koncentrace ZnO. Objevuje se zde pouze jedna nesrovnalost, a to u membrány ZnO (1000 nm). Membrána ze 168h testu má koncentraci ZnO 235 mg/m² a kontrolní pouze 90 mg/m², což ovšem nekoresponduje s hodnotou získanou postupným součtem ze všech měření. Rozdíl mezi kontrolní a týden testovanou membránou je zřejmě dán špatným výběrem vzorku membrány a svědčí o její možné lokální nehomogenitě. Vzhledem k ostatním výsledkům se zdá být pravděpodobnější, že anomálií je hodnota množství částic v kontrolní membráně spíše než v membráně testované.

Tabulka 3 Koncentrace ZnO v modifikovaných membránách

<i>Celková koncentrace ZnO</i>	<i>ZnO (13 nm)</i> [mg/m ²]	<i>ZnO (50 nm)</i> [mg/m ²]	<i>ZnO (100 nm)</i> [mg/m ²]	<i>ZnO (1000 nm)</i> [mg/m ²]
Membrána ze 168h testu	<u>103</u>	<u>135</u>	<u>209</u>	<u>235</u>
Kontrolní membrána	95	137	229	90

O slabém ukotvení menších částic v membráně svědčí zřejmě již hodnoty uvedené v *Tabulce 3*, které ukazují, že přes stejný hmotnostní podíl částic ve všech roztocích použitých na přípravu membrán s aditivu, jich ve struktuře zůstala rozdílná množství. Tento trend pak pokračoval i v postupném vyplavování ZnO při míchání s demi vodou. Nejrychleji měly tendenci se vymývat ze struktury malé částice a nejpomaleji naopak větší částice. To platilo i pro membránu ZnO (13 nm) na jejímž povrchu sice byly na AFM (kapitola 4.4.3) zjištěny velké útvary, ale tyto agregáty ZnO (s největší pravděpodobností) nejsou tak stabilní jako velké celistvé částice, jakými jsou třeba použité částice ZnO o velikosti 1000 nm. Tudíž mohou být snadněji rozrušeny, a tudíž vytváření těchto shluků zřejmě příliš neovlivňuje výslednou rychlost vyplavování 13 nm částic ZnO. Vliv rychlosti vyplavování částic ZnO musí mít pochopitelně vliv na antimikrobiální účinek modifikovaných membrán, který se tak bude s časem filtrace snižovat. Vliv vyplavování částic z PES membrány má pravděpodobně podíl i na výsledcích 24h filtračního testu s ředěným kalem z ČOV (3.2.2), kde je tento problém diskutován.

Použitý způsob modifikace PES membrán má tedy velmi podstatné omezení. Nemůže být nasazen na dlouhodobě používané čistící jednotky. Je tak vhodný pouze na krátkodobé aplikace s potřebou nižšího biofoulingu.



Graf 6 Relativní únik ZnO z modifikovaných membrán vztahující se ke změřené celkové hmotnosti ZnO v testované membráně

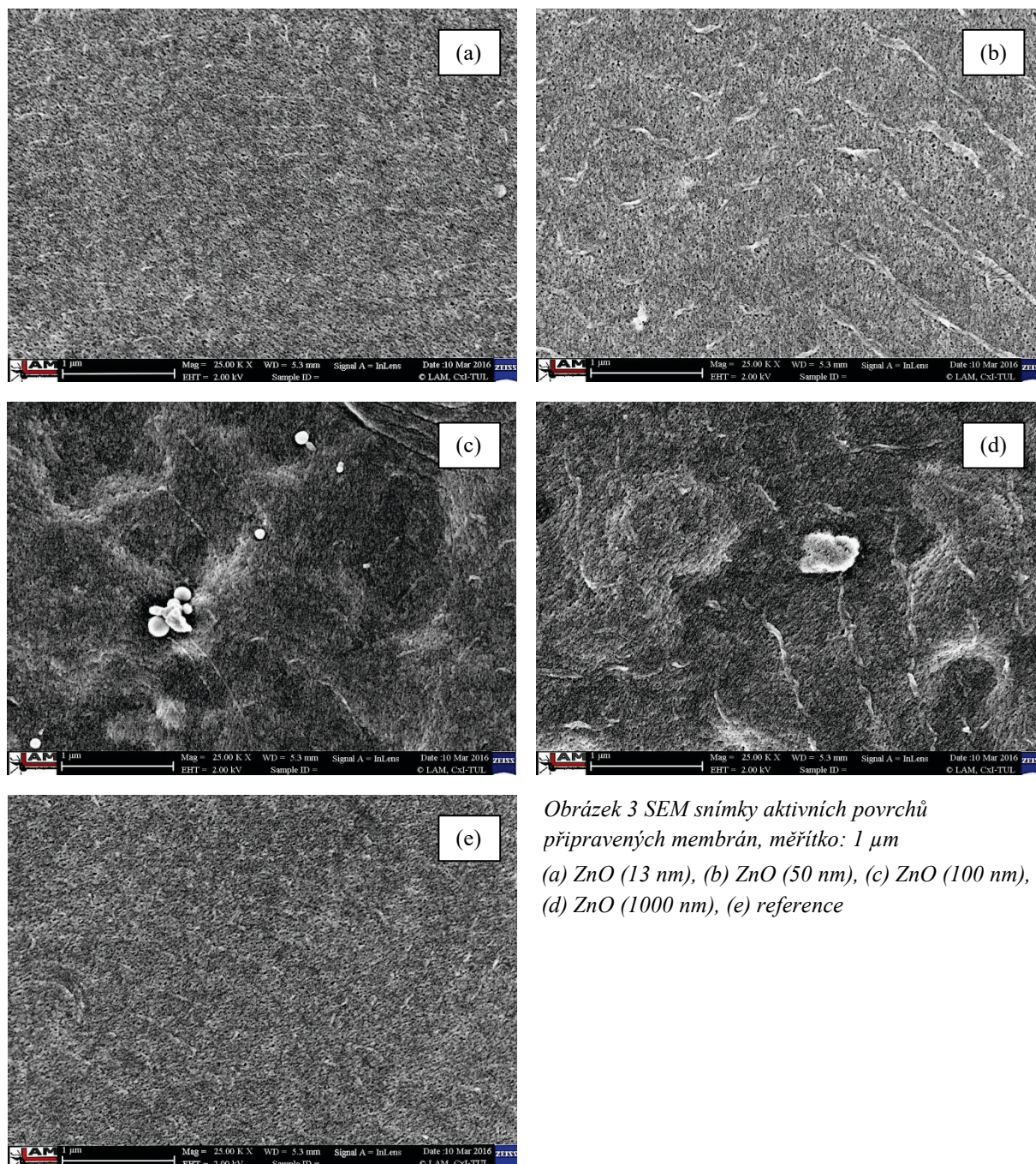
4.4 Morfologie membrán

4.4.1 Charakterizace povrchu

Na snímcích povrchů ze SEM (*Obrázek 3*) je vidět, že všechny připravené membrány jsou porézní. Prostým vizuálním posouzením nelze nalézt velké odlišnosti co do počtu nebo velikosti pórů jednotlivých membrán. Z měřítek snímků lze pouze vyčíst, že všechny póry se velikostí v průměru pohybují s určitostí pod 100 nm. Většina z nich má ale průměr menší než 50 nm. Z toho vyplývá, že z hlediska klasifikace spadají do kategorie ultrafiltračních membrán.

Na *Obrázku 3 (b)* jsou zřetelné dlouhé linie vystupující nad okolní povrch. Jsou ze stejného materiálu jako matrice, jedná se tak pravděpodobně o následek nedokonalého ručního vynesení membrán vynášecím nožem. Vzhledem k výsledkům ostatních testů se nezdá, že by v rámci porovnávání jednotlivých modifikací hrály nějakou roli. Částice viditelné na *Obrázku 3 (c)* chemickým složením neodpovídají oxidu zinečnatému. Jedná se tak pravděpodobně o vysrážený neodplavený PVP, který je možné pozorovat při detailnějším pohledu i ve vnitřní struktuře membrán (*Obrázek 5*). *Obrázek 3 (d)* naznačuje nerovnosti povrchu, které by mohly být způsobeny přítomností velkých (1000 nm) částic ZnO

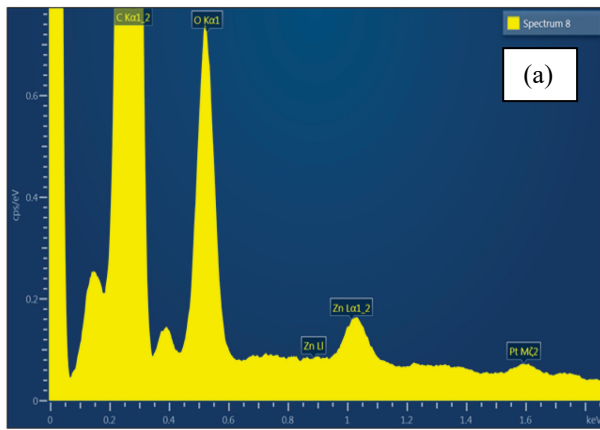
inkorporovaných v polymerní matrici a nacházející se v těsné blízkosti pod povrchem. O přítomnosti částic ZnO však detailněji vypovídá provedená prvková analýza, která je diskutována níže.



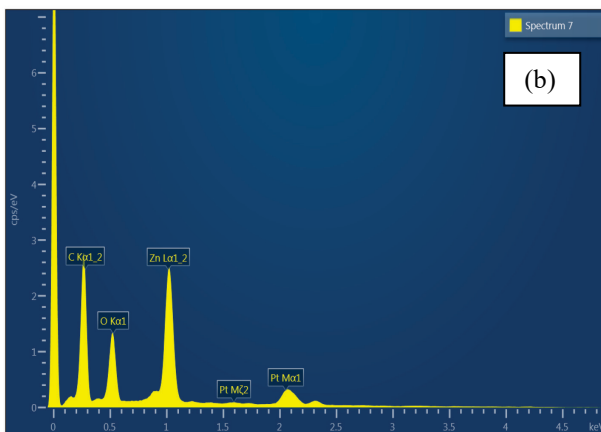
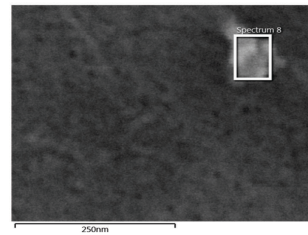
Obrázek 3 SEM snímky aktivních povrchů
připravených membrán, měřítko: 1 μ m
(a) ZnO (13 nm), (b) ZnO (50 nm), (c) ZnO (100 nm),
(d) ZnO (1000 nm), (e) reference

Ve všech modifikovaných membránách se prostřednictvím EDS analýzy podařilo prokázat přítomnost nanočástic ZnO. Na molárním procentuálním zastoupení prvků (*Obrázek 4*) je dobře vidět, že poměry Zn:O jsou v případě membrány ZnO (100 nm) a ZnO (1000 nm) prakticky 1:1, což odpovídá částicím ZnO. Poměr zhruba odpovídá i pro membrány ZnO (50 nm). Předpokládané rozdělení pak nesplňuje membrána ZnO (13 nm), kde se poměr Zn:O blíží 1:15,5. Detekovaný uhlík byl přítomen jako hlavní prvek v polymerní matrici membrán a pík pro platínu byl přítomen, jelikož platina byla použita na pokovení membrán před analýzou.

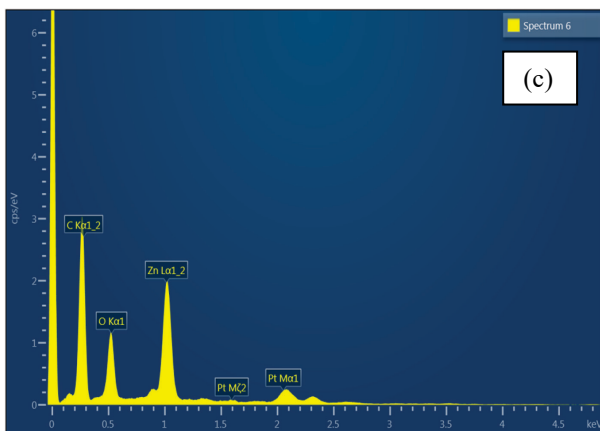
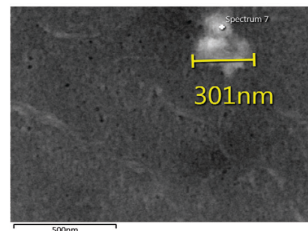
Výsledek pro membrány ZnO (13 nm) udává přítomnost více jak patnáctinásobně většího množství kyslíku než by odpovídalo poměru v ZnO. To je možné vysvětlit nedostatečným rozlišením mikroskopu, které způsobilo, že byla vyhodnocována plocha, z níž samotné nanočástice ZnO zabíraly jenom malou část. Z toho plyne, že výsledek je pravděpodobně více analýzou podkladu než samotných nanočástic ZnO. Jelikož kyslík je přítomen i ve struktuře základního polymeru membrány, půjde zde nejspíše právě o ten, tedy nikoli o kyslík z nanočástic ZnO.



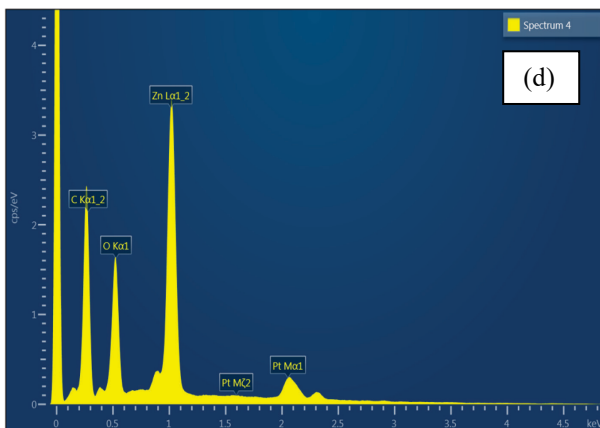
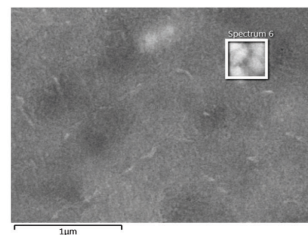
Prvky (X)	w (X) [%]	x (X) [%]
C	(53 ± 1)	85,96
O	(8,0 ± 0,4)	9,76
Zn	(2,1 ± 0,4)	0,63
Pt	(37 ± 2)	3,65



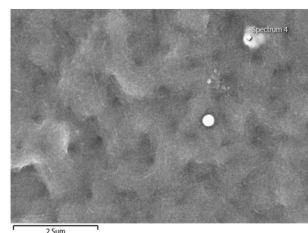
Prvky (X)	w (X) [%]	x (X) [%]
C	(24 ± 1)	59,79
O	(9,3 ± 0,3)	17,31
Zn	(41,7 ± 0,9)	19,05
Pt	(25 ± 1)	3,84



Prvky (X)	w (X) [%]	x (X) [%]
C	(30 ± 1)	65,91
O	(9,5 ± 0,7)	15,60
Zn	(39 ± 2)	15,57
Pt	(22 ± 3)	2,92



Prvky (X)	w (X) [%]	x (X) [%]
C	(31 ± 1)	59,83
O	(13,6 ± 0,4)	20,03
Zn	(56 ± 1)	20,14



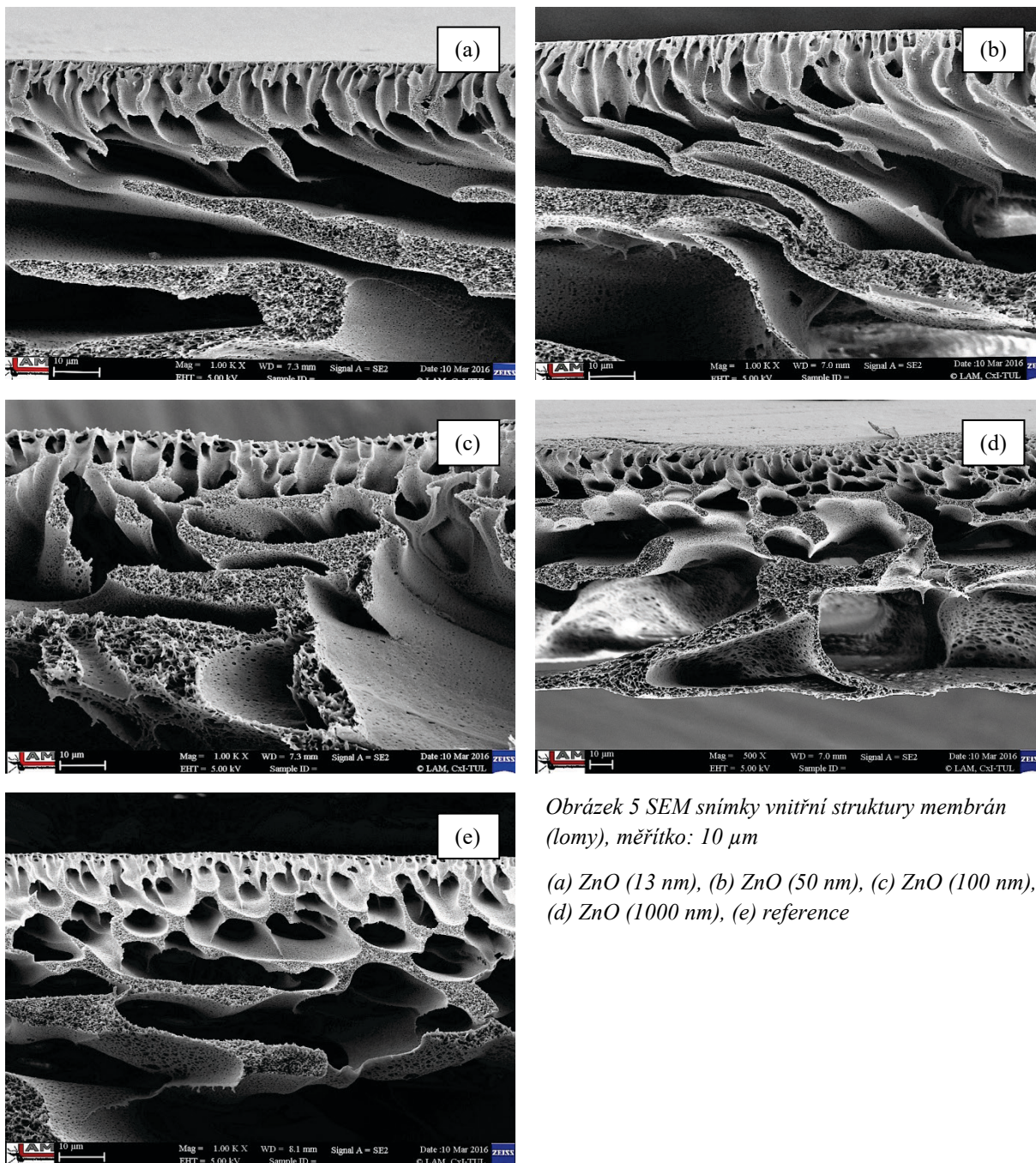
Obrázek 4 Výsledky EDS analýzy částic na povrchu membrán

(a) ZnO (13 nm), (b) ZnO (50 nm), (c) ZnO (100 nm), (d) ZnO (1000 nm)

4.4.2 Vnitřní struktura membrán

Snímky lomů membrán ukazují vnitřní strukturu membrán, respektive pórovitost materiálu a podpovrchovou strukturu pórů. Póry se směrem od aktivní vrstvy zřetelně rozšiřují, čímž se potvrzuje asymetrický charakter připravených membrán. Při detailnějším pohledu jsou na některých snímcích (Obrázek 5b, c) patrné kulovité částice. Nejedná se však o nanočástice ZnO, ale zřejmě o nevymyté vysrážené zbytky PVP stejné jako na snímcích povrchu (Obrázek 3c). Nanočástice ZnO jsou na snímcích modifikovaných membrán níže nerozlišitelné od polymerní matrice, ale při větším přiblížení se podařilo jejich přítomnost prokázat EDS (obrázek v příloze B). Nebylo však možné je kvantifikovat. Pro úplnost byly pořízeny i snímky spodní strany membrán, kde byly patrné různě velké póry (v průměru až přes 100 μm), což je plně v souladu s předpokladem.

Vliv vnitřní struktury připravených membrán na jejich permeabilitu již byl diskutován v kapitole 4.1.1.



Obrázek 5 SEM snímky vnitřní struktury membrán (lomy), měřítko: 10 μm

(a) ZnO (13 nm), (b) ZnO (50 nm), (c) ZnO (100 nm), (d) ZnO (1000 nm), (e) reference

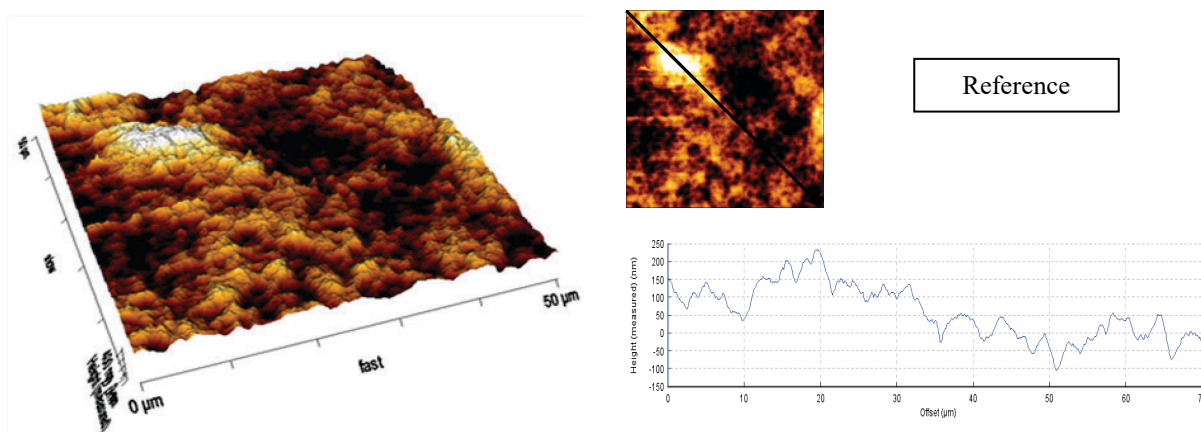
4.4.3 Drsnost povrchu membrán

Skenování povrchu pomocí AFM prokázalo přítomnost útvarů vystupujících nad povrch modifikovaných membrán (Obrázek 7). Jak je patrné z Tabulky 4, výškový profil se v průměru postupně zvyšoval od referenční membrány až k membráně ZnO (1000 nm). Jedinou výjimkou představovala membrána ZnO (13 nm), kde byl naměřen maximální výškový rozdíl „údolí-vrcholek“ 2241 nm. Tato hodnota je vyšší i než v případě membrány ZnO (1000 nm) – 1272 nm. Membrány ZnO (1000 nm) měly sice průměrnou drsnost menší

než ZnO (100 nm), ovšem z maximálního rozdílu „údolí-vrcholek“ je zřejmé, že v případě membrány ZnO (1000 nm) nad povrch vystupovaly vyšší útvary.

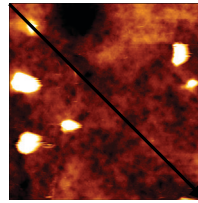
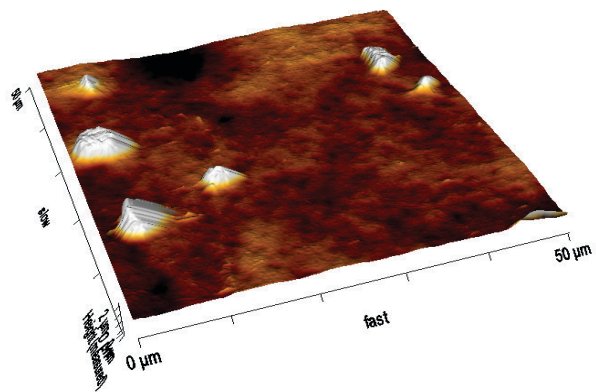
Tabulka 4 Průměrná drsnost membrán a maximální rozdíl „údolí-vrcholek“

	reference	ZnO (13 nm)	ZnO (50 nm)	ZnO (100 nm)	ZnO (1000 nm)
Průměrná drsnost: R_a [nm]	45	81	60	76	52
Maximální rozdíl údolí-vrcholek: R_t [nm]	440	2241	675	955	1272

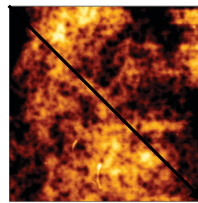
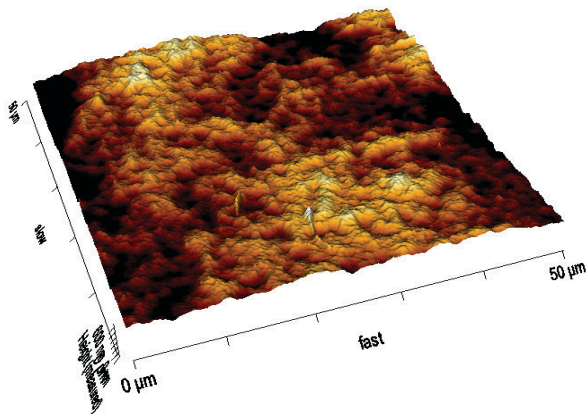
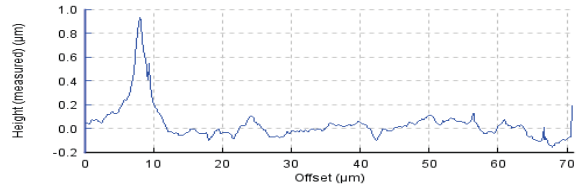


Obrázek 6 Povrch referenční membrány na AFM a graf výškového profilu příčného řezu membránou

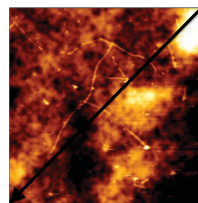
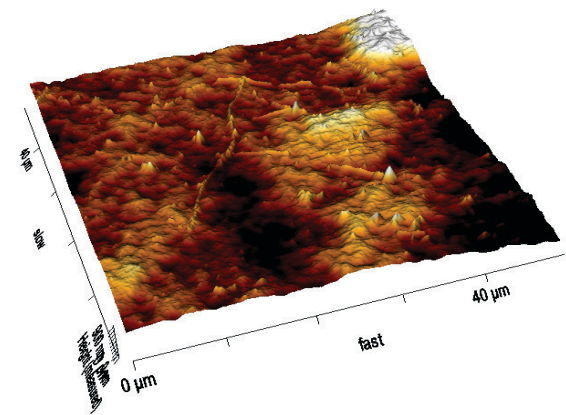
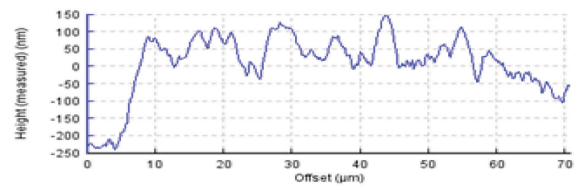
V návaznosti na výsledky EDS analýzy snímků SEM (Obrázek 4) je téměř jisté, že osamocené vrcholky na skenech z AFM (Obrázek 6, Obrázek 7) odpovídají nanočásticím ZnO. Zvětšování maximálního rozdílu „údolí-vrcholek“, jak je patrné i z profilu příčného řezu vzorky (Obrázek 6, Obrázek 7), tedy odpovídá zvětšování průměru použitých částic, což je v souladu i s výsledky zjištěnými pro referenční membránu. Z tohoto trendu vybočovala pouze membrána ZnO (13 nm). To může být způsobeno již diskutovanou tendencí k agregaci nanočástic, která je obvyklá pro malé částice. Tomu, že částice v membráně ZnO (13 nm) mají menší aktivní povrch, než by odpovídalo průměru částic přidávaných při přípravě membrán, nasvědčuje i fakt, že v inhibičních testech (kapitola Test inhibičního účinku připravených membrán 3.3.2) vykazovala tato membrána srovnatelné (ne-li horší) výsledky, jako membrána ZnO (1000 nm).



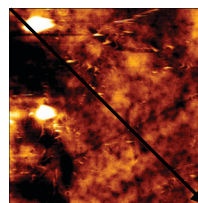
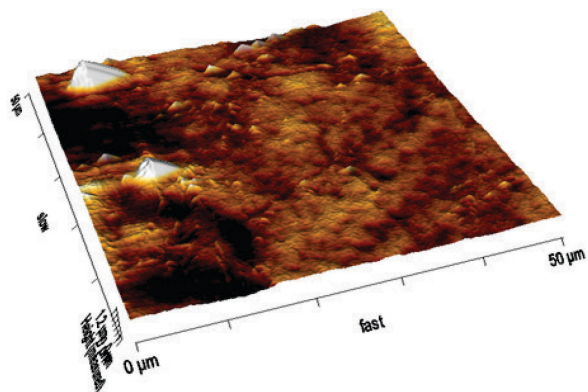
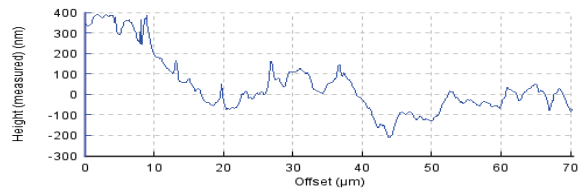
ZnO (13 nm)



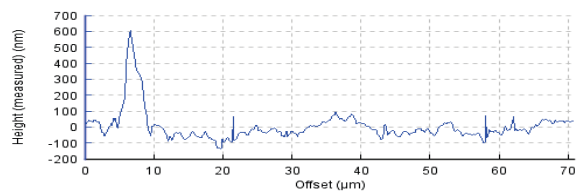
ZnO (50 nm)



ZnO (100 nm)



ZnO (1000 nm)



Obrázek 7 Povrchy modifikovaných membrán na AFM a grafy výškového profilu příčného řezu membránami

4.4.4 Kontaktní úhly

Z výsledků v *Tabulce 5* je patrné, že kontaktní úhly pro jednotlivé membrány se při započtení odchylky měření téměř neliší. Všechny se pohybují okolo 60°. Největší úhel (tedy nejmenší hydrofilitu) vykazuje membrána ZnO (1000 nm), konkrétně $(68 \pm 3)^\circ$ a největší smáčivost naopak ukázala membrána ZnO (100 nm), $(59 \pm 5)^\circ$. Referenční membrána vykázala kontaktní úhel $(64 \pm 3)^\circ$.

Tabulka 5 Kontaktní úhly a průměrný kontaktní úhel membrán

Číslo měření	Reference [°]	13 nm [°]	50 nm [°]	100 nm [°]	1000 nm [°]
1	66,5	70,9	59,5	52,1	76,0
2	57,0	64,3	67,3	64,1	66,5
3	63,6	62,5	65,2	66,2	69,6
4	62,6	58,5	55,9	61,6	66,7
5	64,4	61,3	61,4	55,0	65,0
6	66,4	61,2	61,3	56,4	63,6
7	65,8	50,1	61,5	53,7	64,3
8	58,3	50,5	65,1	56,2	64,3
9	67,9	58,4	62,9	69,1	72,1
Průměr	(64 ± 3)	(60 ± 5)	(62 ± 3)	(59 ± 5)	(68 ± 3)

Modifikace membrán prostřednictvím různých velikostí nanočástic ZnO tak neprokázaly velký vliv na smáčivost membrán a po zohlednění nejistoty měření se drobná zlepšení nebo zhoršení jeví jako nepodstatná. Avšak i přesto je vidět, že se jednotlivé membrány mírně liší, přičemž nejlepší průměrnou smáčivost vykázala membrána ZnO (100 nm).

5 Závěr

V této bakalářské práci byla řešena příprava a hodnocení vlastností čtyř modifikací PES membrány různě velkými mikro- a nanočásticemi oxidu zinečnatého. Tyto modifikace byly porovnávány s referenční nemodifikovanou membránou, aby bylo zjištěno, která z modifikací má nejlepší klíčové vlastnosti, jako je permeabilita, antimikrobialita a stabilita použité modifikace, respektive stabilita částic ZnO v membráně.

Přídavek částic ZnO do struktury PES membrány neměl žádný vliv na strukturu membrány. Pokud se týká povrchových vlastností, antimikrobiální vlastnosti se ukázaly být nejsilnější u membrány modifikované částicemi ZnO o velikosti 50 a 100 nm. Tyto membrány však také vykazaly vysokou míru vyplavování částic ZnO ze struktury membrány. Nejstabilnější se ukázala být modifikace prostřednictvím 1000nm částic ZnO. Tato modifikace také vykazala nejlepší výsledky permeability i v simulaci podmínek blízkých možné aplikaci připravených membrán (filtrační test s aktivovaným kalem z ČOV). Ačkoli modifikované membrány vykazaly silné antimikrobiální vlastnosti, byl zároveň zjištěn rychlý únik částic ZnO. Proto je nutné najít nový způsob fixace částic oxidu zinečnatého do základní struktury membrány, který by únik přidaných částic ZnO minimalizoval a tak prodloužil jeho pozitivní účinky.

Použitá literatura

AZAM, Ameer, Arham S. AHMED, M. OVES, M. S. KHAN a Adnan MEMIC, 2012. Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains. *International Journal of Nanomedicine* [online]. roč. 7, s. 3527–3535. ISSN 1178-2013. Dostupné z: doi:10.2147/IJN.S29020

BENNETT, Anthony, 2005. Membranes in industry: facilitating reuse of wastewater. *Filtration & Separation* [online]. roč. 42, č. 8, s. 28–30 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 0015-1882. Dostupné z: doi:10.1016/S0015-1882(05)70658-3

BESINIS, Alexandros, Tracy De PERALTA a Richard D. HANDY, 2014. The antibacterial effects of silver, titanium dioxide and silica dioxide nanoparticles compared to the dental disinfectant chlorhexidine on *Streptococcus mutans* using a suite of bioassays. *Nanotoxicology* [online]. roč. 8, č. 1, s. 1–16 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 1743-5390. Dostupné z: doi:10.3109/17435390.2012.742935

BUZEA, Cristina, Ivan I. PACHECO a Kevin ROBBIE, 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* [online]. 1. 12., roč. 2, č. 4, s. MR17-MR71 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 1934-8630, 1559-4106. Dostupné z: doi:10.1116/1.2815690

CUI, Yan, Yuyun ZHAO, Yue TIAN, Wei ZHANG, Xiaoying LÜ a Xingyu JIANG, 2012. The molecular mechanism of action of bactericidal gold nanoparticles on *Escherichia coli*. *Biomaterials* [online]. 3., roč. 33, č. 7, s. 2327–2333 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 0142-9612. Dostupné z: doi:10.1016/j.biomaterials.2011.11.057

DIZAJ, Solmaz Maleki, Farzaneh LOTFIPOUR, Mohammad BARZEGAR-JALALI, Mohammad Hossein ZARRINTAN a Khosro ADIBKIA, 2014. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications* [online]. 1. 11., roč. 44, s. 278–284. ISSN 0928-4931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2014.08.031

GUO, W., H.-H. NGO a J. LI, 2012. A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology* [online]. roč. 122, s. 27–34. ISSN 0960-8524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2012.04.089

HWANG KJ a HSUEH CL, 2003. Dynamic analysis of cake properties in microfiltration of soft colloids. *Journal of Membrane Science* [online]. roč. 214, č. 2, s. 259–273. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(02)00556-2

IN-SOUNG CHANG, Pierre Le Clech, 2002. Membrane Fouling in Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Engineering-asce - J ENVIRON ENG-ASCE* [online]. roč. 128, č. 11. ISSN 0733-9372. Dostupné z: doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:11(1018)

LI, Qilin a Menachem ELIMELECH, 2004. Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms. *Environmental Science & Technology* [online]. 1. 9., roč. 38, č. 17, s. 4683–4693 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es0354162

LOK, Chun-Nam, Chi-Ming HO, Rong CHEN, Qing-Yu HE, Wing-Yiu YU, Hongzhe SUN, Paul Kwong-Hang TAM, Jen-Fu CHIU a Chi-Ming CHE, 2006. Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles. *Journal of Proteome Research* [online]. 1. 4., roč. 5, č. 4, s. 916–924 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 1535-3893. Dostupné z: doi:10.1021/pr0504079

LOKINA, S a V NARAYANAN, 2013. Antimicrobial and anticancer activity of gold nanoparticles synthesized from grapes fruit extract. *Chemical Science Transactions*. roč. 2, č. S1, s. S105–S110.

MARÍA ARSUAGA, Jesús, Arcadio SOTTO, Gilberto DEL ROSARIO, Ana MARTÍNEZ, Serena MOLINA, Shivanand B. TELI a Javier DE ABAJO, 2013. Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. roč. 428, s. 131–141 [vid. 2016-březen-06]. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2012.11.008

METZGER, Uli, Pierre LE-CLECH, Richard M. STUETZ, Fritz H. FRIMMEL a Vicki CHEN, 2007. Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes. *Journal of Membrane Science* [online]. roč. 301, č. 1, s. 180–189 [vid. 2016-květen-15]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738807004000>

MIKULÁŠEK, Petr, 2013. *Tlakové membránové procesy*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7080-862-7.

NIELSEN, Per H. a Andreas JAHN, 1999. Extraction of EPS. In: Dr Jost WINGENDER, Dr Thomas R. NEU a Prof Dr Hans-Curt FLEMMING, ed. *Microbial Extracellular Polymeric Substances* [online]. B.m.: Springer Berlin Heidelberg, s. 49–72 [vid. 2016-květen-15]. ISBN 978-3-642-64277-7. Dostupné z: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-60147-7_3

PAL, Sukdeb, Yu Kyung TAK a Joon Myong SONG, 2007. Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia coli. *Applied and Environmental Microbiology* [online]. 15. 3., roč. 73, č. 6, s. 1712–1720 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 0099-2240, 1098-5336. Dostupné z: doi:10.1128/AEM.02218-06

PALATÝ, Zdeněk, 2012. *Membránové procesy*. Vyd. 1. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 978-80-7080-808-5.

RAMESH, A., D. J. LEE, M. L. WANG, J. P. HSU, R. S. JUANG, K. J. HWANG, J. C. LIU a S. J. TSENG, 2006. Biofouling in Membrane Bioreactor. *Separation Science and Technology* [online]. roč. 41, č. 7, s. 1345–1370 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 0149-6395. Dostupné z: doi:10.1080/01496390600633782

RASMUSSEN, John W., Ezequiel MARTINEZ, Panagiota LOUKA a Denise G. WINGETT, 2010. Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications. *Expert Opinion on Drug Delivery* [online]. 1. 9., roč. 7, č. 9, s. 1063–1077 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 1742-5247. Dostupné z: doi:10.1517/17425247.2010.502560

ROY, A.S., A. PARVEEN, A.R. KOPPALKAR a M. PRASAD, 2010. Effect of nano-titanium dioxide with different antibiotics against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *J. Biomater. Nanobiotechnol.* roč. 1, s. 37–41.

SARAF, R., 2013. Cost effective and Monodispersed Zinc Oxide Nanoparticles Synthesis and their Characterization. *Int. J. Adv. Appl. Sci.* roč. 2, s. 85–88.

SEIL, J.T. a T.J. WEBSTER, 2012. Antimicrobial applications of nanotechnology: Methods and literature. *International Journal of Nanomedicine* [online]. roč. 7, s. 2767–2781. ISSN 1176-9114. Dostupné z: doi:10.2147/IJN.S24805

SONG, Lianfa a Menachem ELIMELECH, 1995. Theory of concentration polarization in crossflow filtration. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* [online]. 1. 1., roč. 91, č. 19, s. 3389–3398 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 1364-5455. Dostupné z: doi:10.1039/FT9959103389

SONUNE, Amit a Rupali GHATE, 2004. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* [online]. 15. 8., roč. 167, Desalination Strategies in South Mediterranean Countries, s. 55–63 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2004.06.113

TSUJI, J.S., A.D. MAYNARD, P.C. HOWARD, J.T. JAMES, C.-W. LAM, D.B. WARHEIT a A.B. SANTAMARIA, 2006. Research strategies for safety evaluation of nanomaterials, part IV: Risk assessment of nanoparticles. *Toxicological Sciences* [online]. roč. 89, č. 1, s. 42–50. ISSN 1096-6080. Dostupné z: doi:10.1093/toxsci/kfi339

USMAN, M.S., Zowalaty EL, K. SHAMELI, N. ZAINUDDIN, M. SALAMA a N.A. IBRAHIM, 2013. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine* [online]. roč. 8, s. 4467–4479. ISSN 1176-9114. Dostupné z: doi:10.2147/IJN.S50837

VIDIC, Jasmina, Slavica STANKIC, Francia HAQUE, Danica CIRIC, Ronan LE GOFFIC, Aurore VIDY, Jacques JUPILLE a Bernard DELMAS, 2013. Selective antibacterial effects of mixed ZnMgO nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. roč. 15, č. 5 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 1388-0764. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-013-1595-4

WATNICK, Paula a Roberto KOLTER, 2000. Biofilm, City of Microbes. *Journal of Bacteriology* [online]. 15. 5., roč. 182, č. 10, s. 2675–2679 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 0021-9193, 1098-5530. Dostupné z: doi:10.1128/JB.182.10.2675-2679.2000

XIE, Yanping, Yiping HE, Peter L. IRWIN, Tony JIN a Xianming SHI, 2011. Antibacterial Activity and Mechanism of Action of Zinc Oxide Nanoparticles against *Campylobacter jejuni*. *Applied and Environmental Microbiology* [online]. 4. 1., roč. 77, č. 7, s. 2325–2331 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 0099-2240, 1098-5336. Dostupné z: doi:10.1128/AEM.02149-10

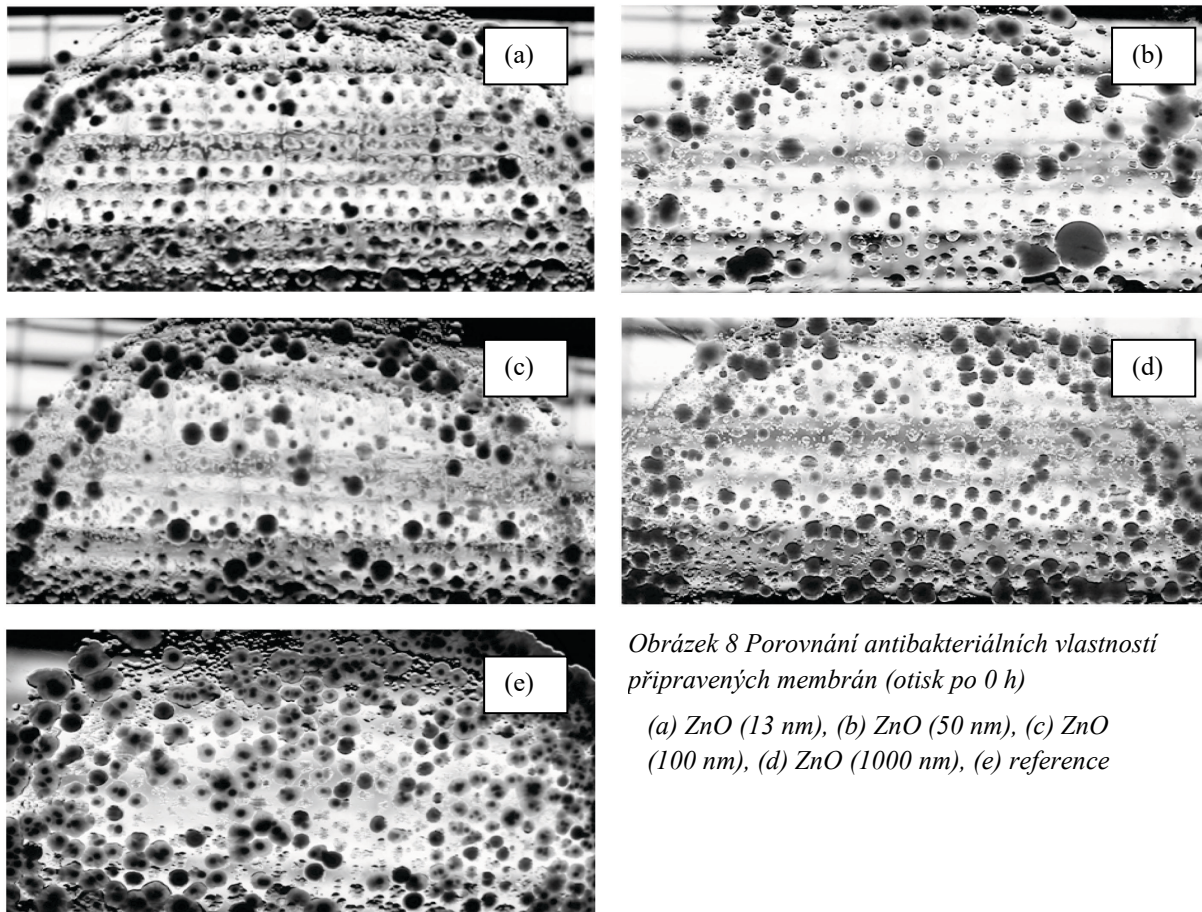
YAMAMOTO, Osamu, Toshiaki OHIRA, Kelly ALVAREZ a Masayuki FUKUDA, 2010. Antibacterial characteristics of CaCO₃-MgO composites. *Materials Science and Engineering: B* [online]. roč. 173, č. 1–3, 3rd International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics, s. 208–212 [vid. 2016-květen-15]. ISSN 0921-5107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2009.12.007

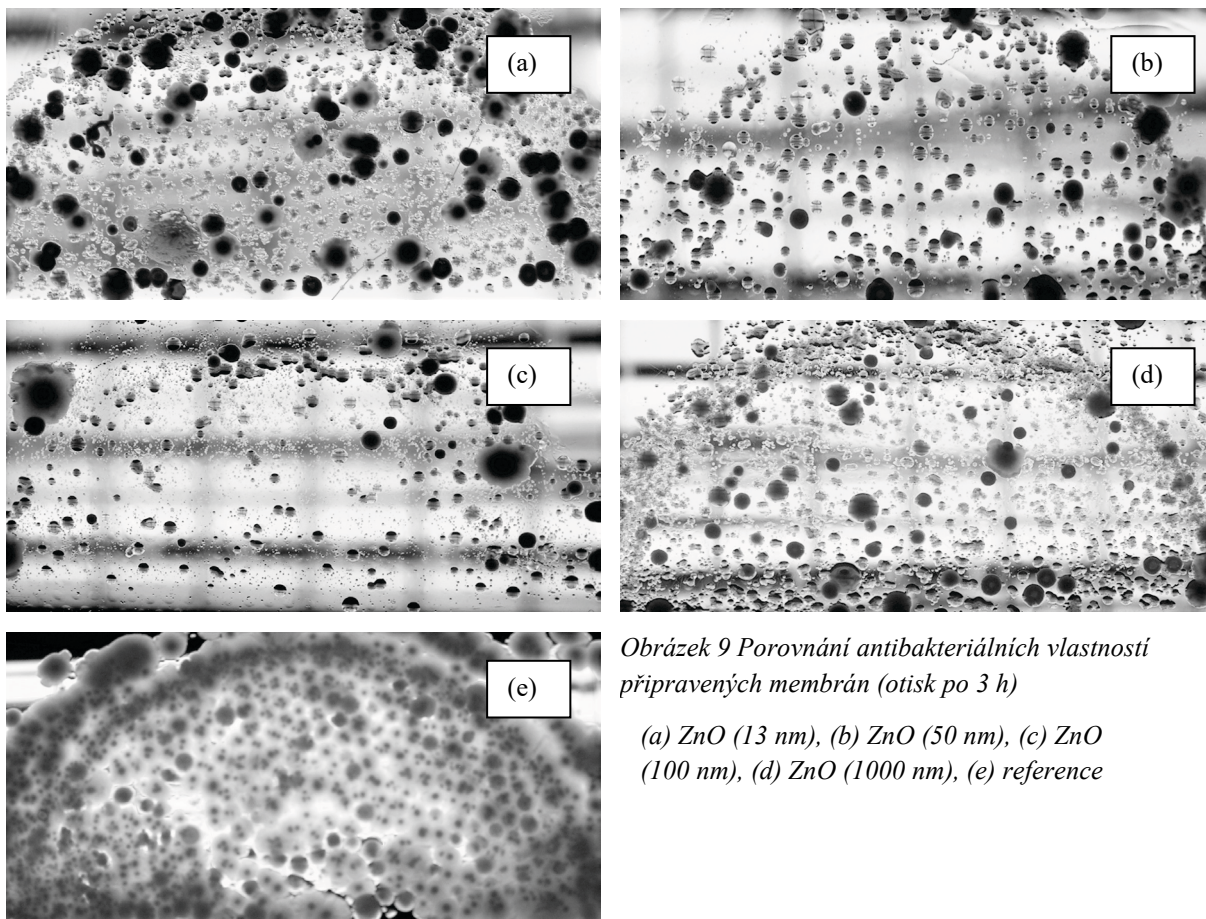
YOON, Seong-Hoon, 2015. *Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications*. B.m.: CRC Press. ISBN 978-1-4822-5584-3.

ZHENG, Xiong, Rui WU a Yinguang CHEN, 2011. Effects of ZnO Nanoparticles on Wastewater Biological Nitrogen and Phosphorus Removal. *Environmental Science & Technology* [online]. 1. 4., roč. 45, č. 7, s. 2826–2832 [vid. 2016-březen-06]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es2000744

Přílohy

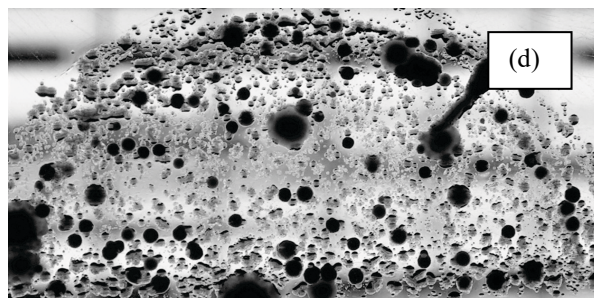
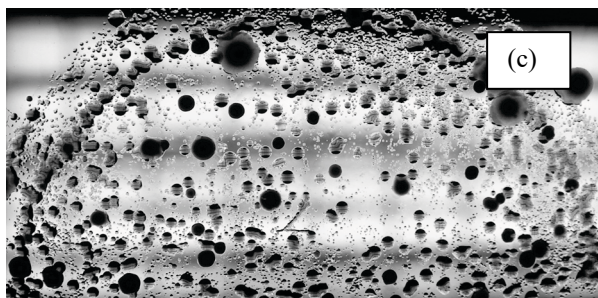
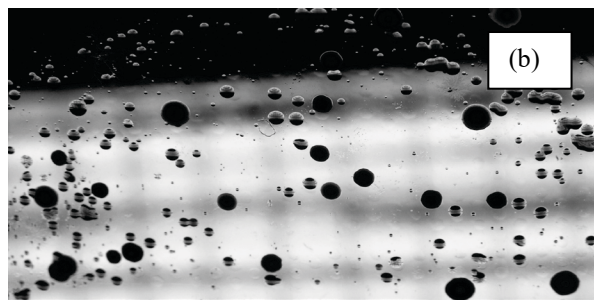
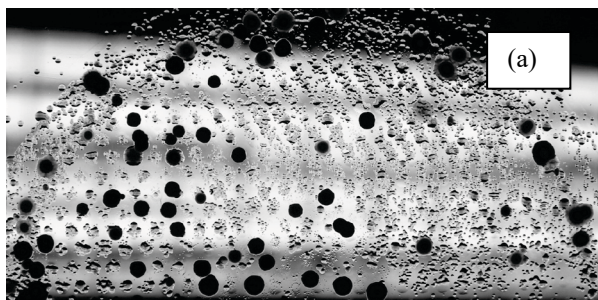
A Porovnání antimikrobiálních účinků membrán v časech otisků 0, 3 a 6 h





Obrázek 9 Porovnání antibakteriálních vlastností
připravených membrán (otisk po 3 h)

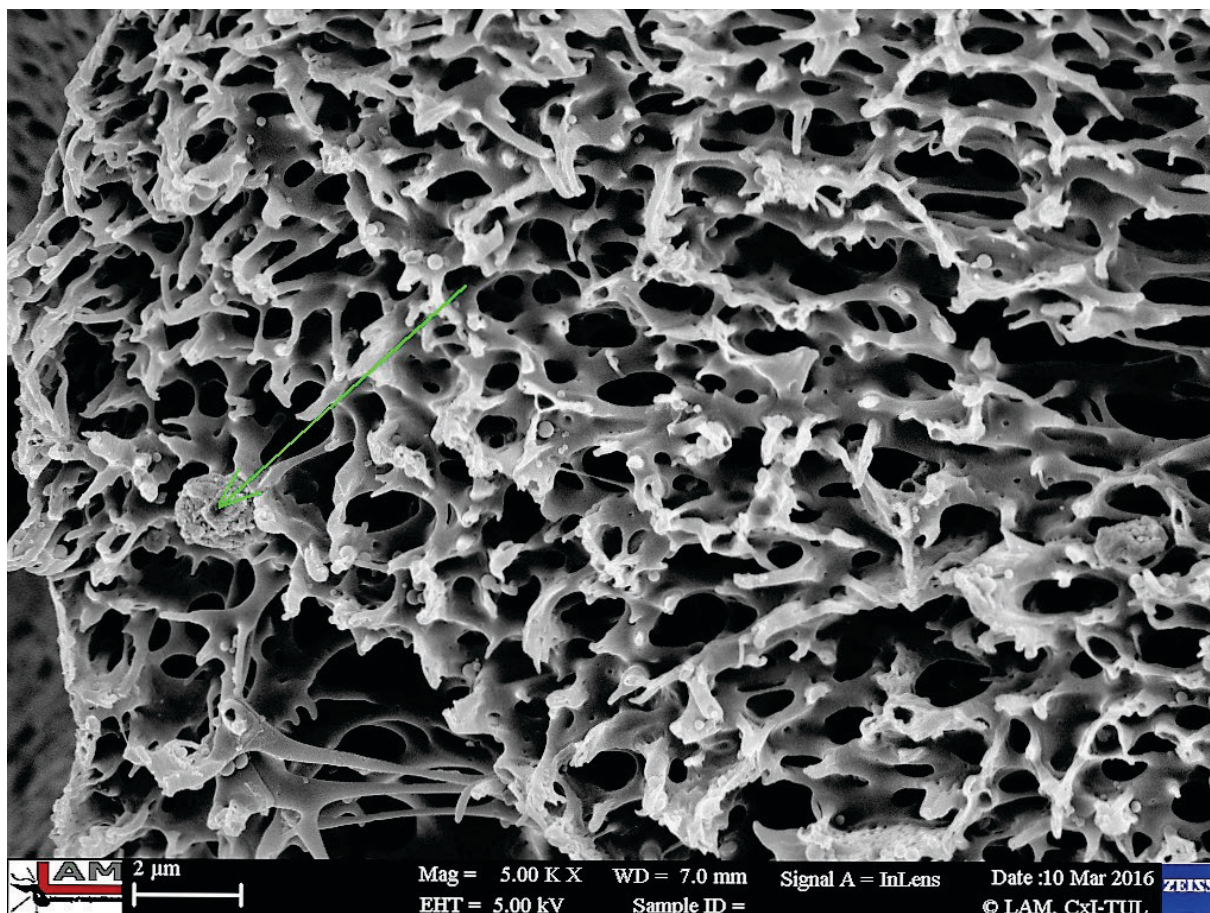
(a) ZnO (13 nm), (b) ZnO (50 nm), (c) ZnO
(100 nm), (d) ZnO (1000 nm), (e) reference



Obrázek 10 Porovnání antibakteriálních vlastností
připravených membrán (otisk po 6 h)

(a) ZnO (13 nm), (b) ZnO (50 nm), (c) ZnO
(100 nm), (d) ZnO (1000 nm), (e) reference

B Částice ZnO ve vnitřní struktuře modifikované PES membrány



Obrázek 11 Částice ZnO ve struktuře modifikované PES membrány (částice naznačena šipkou), měřítko: 2 μm

C Příložené CD

Na příloženém CD se nachází plný text bakalářské práce ve formátu pdf.