



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

MOŽNOSTI MINIMALIZACE PROCESU ZANÁŠENÍ S VYUŽITÍM NOVÝCH MEMBRÁN SE SMÍŠENOU MATRICÍ

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály
Autor práce: **Bc. Hana Šourková**
Vedoucí práce: Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.





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

POSSIBILITIES OF FOULING MINIMIZATION USING NEW MIXED MATRIX MEMBRANES

Diploma thesis

Study programme: N3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942T002 – Nanomaterials

Author: **Bc. Hana Šourková**
Supervisor: Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Hana Šourková**
Osobní číslo: **M13000244**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Možnosti minimalizace procesu zanášení s využitím nových membrán se smíšenou maticí**
Zadávací 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 :

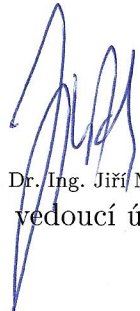
1. Seznámit se s problematikou a aplikacemi membránových technologií při filtraci vod, zejména při čistění odpadních vod s důrazem na problematiku zanášení membránového povrchu.
2. Zpracovat literární rešerši zaměřenou na problematiku zanášení membránového povrchu a na možnosti minimalizace tohoto jevu prostřednictvím různých metod a způsobů, např. příprava membrán se smíšenou maticí či modifikace stávajících membránových povrchů.
3. Seznámit se s postupy přípravy membrán se smíšenou maticí i s možnostmi modifikací stávajících membránových povrchů.
4. Vybrat vhodné antimikrobiální složky a využít je při přípravě membrán se smíšenou maticí.
5. Charakterizovat vybrané vlastnosti nově připravených membrán se smíšenou maticí, tzn. např. určit jejich antimikrobiální vlastnosti, strukturu povrchu, permeabilitu a další.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 60 stran**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury: **viz příloha**

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.**
Ústav nových technologií a aplikované informatiky
Konzultant diplomové práce: **Ing. Jan Dolina**
Ústav nových technologií a aplikované informatiky
Datum zadání diplomové práce: **20. října 2014**
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2015**


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




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

V Liberci dne 20. října 2014

Příloha zadání diplomové práce

Seznam odborné literatury:

- [1] JUDD, Simon a Claire JUDD. The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment. 1 st ed. Boston: Elsevier, 2006, xv, 325 p. ISBN 978-185-6174-817.
- [2] MULDER, Marcel. Basic principles of membrane technology. 2nd ed. Boston: Kluwer Academic, c1996, 564 p. ISBN 07-923-4248-8.
- [3] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. Membránové procesy. Vyd. 1. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012, 282 s. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [4] MENG, Fangang, So-Ryong CHAE, Anja DREWS, Matthias KRAUME, Hang-Sik SHIN a Fenglin YANG. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. Water Research. 2009, vol. 43, issue 6, s. 1489-1512. DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.044
- [5] DARAEI, Parisa, Sayed Siavash MADAENI, Negin CHAEMI, Mohammad Ali KHADIVI, Bandar ASTINCHAP a Rostam MORADIAN. Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes, blended with magnetic nanoparticles: Study of magnetic field induced casting. Separation and Purification Technology. 2013, vol. 109, issue 6, s. 111-121. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.02.035
- [6] HOEK, Eric M.V., Asim K. GHOSH, Xiaofei HUANG, Monty LIONG, Jeffrey I. ZINK a Rostam MORADIAN. Physicalchemical properties, separation performance, and fouling resistance of mixed-matrix ultrafiltration membranes: Study of magnetic field induced casting. Desalination. 2011, vol. 283, issue 6, s. 89-99. DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.008.
- [7] RAI, Mehendra, Alka YADAV, Aniket GADE, Monty LIONG, Jeffrey I. ZINK a Rostam MORADIAN. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials: Study of magnetic field induced casting. Biotechnology Advances. 2009, vol. 27, issue 1, s. 76-83. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.09.002.
- [8] DOLINA, Jan, Tomáš JIŘÍČEK, Tomáš LEDERER, Monty LIONG, Jeffrey I. ZINK a Rostam MORADIAN. Membrane Modification with Nanofiber Structures Containing Silver: Study of magnetic field induced casting. Industrial. 2013-10-02, vol. 52, issue 39, s. 13971-13978. DOI: 10.1021/ie303120j.

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou 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 diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma 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.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

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

Datum: 15.5.2015

Podpis: *Hana Pouchková*

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce Mgr. Ing. Lukášovi Dvořákovi, Ph.D. za trpělivost a pomoc při zpracování této diplomové práce. Poděkování patří také Ing. Janu Dolinovi a pracovníkům laboratoře za jejich ochotu a pomocnou ruku, společně s doc. Ing. Karlem Daďourkem, CSc., který mi podal cenné informace a rady týkající se kompozitních materiálů.

Samozřejmě mé poděkování patří také celé mé rodině a přátelům za všestrannou podporu při mém vysokoškolském studiu.

Abstrakt

Tato práce je zaměřena na problematiku zanášení membránového povrchu a minimalizaci tohoto jevu za použití membrán se smíšenou maticí. Hlavním cílem této práce bylo připravit nové membrány se smíšenou maticí, které by lépe odolávaly procesu zanášení. Dalším cílem práce bylo charakterizovat jejich vlastnosti, a to především strukturální, antimikrobiální, hydraulické, selektivní a povrchové.

Modifikované membrány byly připraveny na základě polyethersulfonových membrán s přídavkem polyvinylpyrrolidonu (PVP) metodou inverze fází v koagulační lázni. Pro nalezení vhodného složení membrány před přídavkem aditiv (modifikací) byly nejprve sestaveny dvě koncentrační řady lišící se molekulovou hmotností PVP (40 a 360 kDa). Na základě provedených testů byla pro další přípravu membrán vybrána vhodná koncentrace PVP (40 kDa). Toto složení bylo dále modifikováno přídavkem aditiv, tj. nanočásticemi TiO_2 , ZnO , CuO či Multiwall Carbon Nanotube, ale i přídavkem disperze behenátu stříbrného.

U připravených membrán se smíšenou maticí byly testovány a charakterizovány následující vlastnosti: permeabilita, selektivita, struktura, antimikrobiální vlastnosti, hydrofilita a stabilita aditiv v membráně. Aditiva se projevila s různou intenzitou v chování membrán. Změny v charakteristických vlastnostech membrán po přídavku aditiv by dle předpokladů mohly vést ke snížení procesu zanášení.

Klíčová slova: zanášení membrán, membrány se smíšenou maticí, polyethersulfon (PES), polyvinylpyrrolidon (PVP), nanočástice, TiO_2 , ZnO , CuO , vícestěnné uhlíkové nanotrubičky, behenát stříbrný, charakterizace membrán

Abstract

The thesis is focused on the possibilities of fouling minimization using new mixed matrix membranes. The goal of the thesis was to prepare new mixed matrix membranes that would better resist fouling process. The other goal of the thesis was to characterize the membranes, mainly with regards to their structural, antimicrobial, hydraulic, selective and surface properties.

The modified membranes were based on polyethersulfone membranes with addition of polyvinylpyrrolidone (PVP). Membranes were prepared using phase inversion method in coagulation bath. To find a suitable polymer composition, two concentration series with different molecular mass of PVP (40 and 360kDa) were prepared, and suitable PVP concentration (40 kDa) was chosen prior additive addition (membrane modification). The polymer composition was further modified through different additives. Nanoparticles of TiO₂, ZnO, CuO and Multiwall Carbon Nanotube as well as silver behenate dispersal were used.

Prepared mixed matrix membranes were examined in the following properties: permeability, selectivity, structure, and hydrophilicity. Antimicrobial properties and stability of additives in the membrane were assessed as well. The additives had different impact on membrane behaviour with different intensity; however, the changes in their characteristic properties should generally resulted in restricted fouling of membrane surfaces.

Keywords: membrane fouling, mixed matrix membrane, polyethersulfone (PES), polyvinylpyrrolidone (PVP), nanoparticles, TiO₂, ZnO, CuO, Multiwall Carbon Nanotube (MWCNT), silver behenate, membrane characterization

Obsah

Poděkování	7
Abstrakt	8
Abstract	9
Seznam ilustrací	13
Seznam grafů	15
Seznam tabulek	16
Seznam použitých zkratk	17
Úvod	18
1 Membránové separace	19
1.1 Membrány	19
1.1.1 Materiál pro přípravu membrán	20
1.1.2 Struktura polymerních membrán	24
1.2 Charakteristika porézních membrán pro tlakovou separační technologii	25
1.3 Syntéza membrán	28
1.3.1 Metoda inverze fází	29
1.3.1.1 Koagulace ve srážecí lázni PES/PVP	30
1.4 Aplikace membránových procesů na ČOV	32
2 Možnosti minimalizace zanášení membránového povrchu	35
2.1 Minimalizace zanášení změnou procesních parametrů	36
2.1.1 Interakce mezi membránou a separovanými částicemi	37
2.2 Druhy zanášení membrán	38
2.2.1 Biologické znečištění membrán	39
2.3 Čištění membrán	41
2.4 Minimalizace zanášení chemickými modifikacemi membránových povrchů	42
2.5 Minimalizace zanášení modifikacemi struktury membránových povrchů	43
2.6 Membrány se smíšenou maticí	45
2.6.1 Kompozit, synergický efekt	46
2.6.2 Možné chování (nano)částic v polymerní matici	47
2.6.3 Aditiva do membrán se smíšenou maticí snižující proces zanášení	48
3 Experimentální část	51
3.1 Metodika přípravy membrán bez aditiv, použité materiály	51
3.2 Měření permeability	52
3.3 Měření účinnosti odstranění organického znečištění	54

3.4	Mikroskopické hodnocení	54
3.5	Metodika přípravy membrán se smíšenou maticí a použité materiály	54
3.5.1	Charakterizace použitých aditiv	54
3.5.2	Zavádění nanočástic do NMP	55
3.5.3	Zetasizer Nano ZS	55
3.5.4	Postup přípravy membrán se smíšenou maticí	56
3.6	Měření kontaktního úhlu	57
3.7	Stanovení stability aditiv v membráně	57
3.8	Popis zařízení pro zpětnou reverzaci a metoda testování	58
3.9	Mikrobiologické testy	59
3.9.1	Metodika testu otisků membránových povrchů	59
3.9.2	Metodika testu paralelních linií	60
3.9.3	Metodika testu „live/dead“	61
3.9.4	Metodika testu měření respirační aktivity	61
4	Výsledky a diskuze – příprava membrán metodou inverze fází	63
4.1	Závislost permeability na procesních časech	64
4.2	Závislost permeability na tloušťce membrány	67
4.3	Statistické ověření navržené metodiky	68
4.4	Závislost permeability na složení polymerního roztoku	69
4.5	Testování membránové selektivity	71
4.6	Charakterizace struktury membrán	73
4.7	Shrnutí výsledků připravených membrán	75
5	Výsledky a diskuze – příprava membrán se smíšenou maticí	76
5.1	Charakterizace použitých aditiv	76
5.2	Zavádění nanočástic do polymerního roztoku	78
5.3	Příprava membrán se smíšenou maticí	81
5.4	Charakterizace struktury membrán se smíšenou maticí	82
5.5	Testování membránové selektivity	87
5.6	Testování smáčivosti povrchu membrán	89
5.7	Výpočty Youngova modulu a mezi pevnosti membrány	90
5.8	Závislost permeability na aditivu	94
5.9	Stabilita aditiv v membráně	98
5.10	Testování antimikrobiálních vlastností	101
5.10.1	Metoda otisků membránových povrchů	102
5.10.2	Metoda paralelních linií	104
5.10.3	Metoda „live/dead“	105

5.10.4	Metoda měření respirační aktivity	106
5.11	Zkušební návrh a otestování zpětné reverzace	107
	Závěr	109
	Citovaná literatura	111
	Přílohy	117
A	Příprava základní PES membrány metodou inverze fází: dodatkové tabulky a grafy.....	117
B	Příprava membrán se smíšenou maticí metodou inverze fází: dodatkové tabulky a grafy	121
B.1	Příprava membrán se smíšenou maticí metodou inverze fází: dodatkové ilustrace	125
C	Výpočty chyb	131
D	Příložené CD	131

Seznam ilustrací

Obr. 1.1: Vlevo – schéma membránového separačního procesu [3, 4].....	19
Obr. 1.2: Dělení membrán [3]	20
Obr. 1.3: Odlišnosti v molekulové hmotnosti polymerů [2, 5],.....	21
Obr. 1.4: Chování polymerního řetězce v rozpouštědle [7]	23
Obr. 1.5: Schématický řez porézní membránou a) asymetrická, b) symetrická [11]	25
Obr. 1.6: Vlevo: Cut-off (dělicí rozsah) [13], vpravo: distribuce pórů [12].....	26
Obr. 1.7: Přehled tlakových membránových procesů (velikost separovaných částic) [11].....	27
Obr. 1.8: Porézní membrány [4].....	29
Obr. 1.9: Řez ultrafiltrační membránou s asymetrickými póry [12]	29
Obr. 1.10: Strukturní vzorce: polysulfon, polyethersulfon [12]	30
Obr. 1.11: Schematická výroba planárních a tubulárních membrán [1].....	31
Obr. 1.12: Schéma běžné komunální ČOV [19].....	32
Obr. 1.13: Membránové moduly [18, 19].....	34
Obr. 2.1 Možné směry toku suspenze vůči membránovému povrchu: vlevo – dead-end, vpravo – cross-flow [3]	35
Obr. 2.2: Typy odporů bránící transportu skrz porézní membránu [1]	36
Obr. 2.3: Schématické znázornění ζ - potenciálu [25]	38
Obr. 2.4: Anorganické znečištění na povrchu membrán: zleva CaCO_3 , CaSO_4 [26, 27]	39
Obr. 2.5: Vlevo: fáze vývoje biofilmu, vpravo: biofilm (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>) na filtru z umělých vláken [29].....	40
Obr. 2.6: Znázornění principu tvorby anorganického a biologického znečištění [22]	41
Obr. 2.7: Schématické znázornění tvorby a odstraňování zanášení membrán [22].....	42
Obr. 2.8: Schéma intenzity toku permeátu na čase se zpětným proplachem [12]	42
Obr. 2.9: Samočisticí přírodní struktury [28]	44
Obr. 2.10: Princip litografie – příprava membrán fázové inverze [34]	44
Obr. 2.11: Různé morfologie modifikované povrchové struktury [33, 36, 34].....	45
Obr. 2.12: Simulace turbulentního proudění na vzorované membráně [35]	45
Obr. 2.13: Porovnání způsobů zpevnění [46].....	48
Obr. 2.14: Mechanismy toxicity nanočástic vůči bakteriím [55]	49
Obr. 3.1: Strukturní vzorce: PES, PVP, NMP [60, 61, 62]	51
Obr. 3.2: Postup přípravy	52
Obr. 3.3: Filtrační aparatura pro měření permeability a) schéma, b) reálné sestavení	53
Obr. 3.4: Fotografie aditiv použitých pro přípravu membrán se smíšenou maticí.....	55
Obr. 3.5: Homogenizátory použité pro zavádění nanočástic do polymerního roztoku – a) ultrazvukový homogenizátor Sonopuls HD 3100, b) mechanický homogenizér MICCRA D-9 Homogenizer	55
Obr. 3.6: Modifikovaná cela Amicon 8050.....	58
Obr. 3.7: Filtrační sestava pro reverzaci toku – schéma.....	58
Obr. 3.8: Filtrační sestava pro reverzaci toku – reálná sestava	59
Obr. 3.9: a) uskladnění membrán – kontaktní čas, b) ukázka z koncentrační řady na stanovení KTJ ...	60
Obr. 4.1: Diagram procesních časů (syntéza membrán).....	64
Obr. 4.2: Membrána: vynášecí čas 10 min	65
Obr. 4.3: Vynášecí nože na různé tloušťky; membrány (14 hm. % PES, 8 hm. % PVP (40 kDa)) o různých tloušťkách	67
Obr. 4.4: SEM: struktura membrán v řezu – měřítko 1 μm	70

Obr. 4.5: Vzorok vody ČOV (nátok z nitrifikační nádrže, odtok z dosazovací nádrže)	72
Obr. 4.6: Lámání membrán v kapalném dusíku	73
Obr. 4.7: SEM – struktura membrán – měřítko 10 μm	74
Obr. 4.8: SEM – struktura membrány – spodní strana	74
Obr. 5.1: SEM snímky použitých aditiv	77
Obr. 5.2: Disperze CuO v NMP homogenizovaná 5 min	79
Obr. 5.3: Snímky disperze CuO v NMP s přidavkem PVP (40 kDa).....	81
Obr. 5.4: Příprava polymerních roztoků s aditivou	81
Obr. 5.5: Membrány homogenizované mechanickým homogenizátorem.....	82
Obr. 5.6: Membrány mixované vortexem	82
Obr. 5.7: Membrány MWCNT mixované vortexem	82
Obr. 5.8: Lom – membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem s aditivou	83
Obr. 5.9: Membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem	84
Obr. 5.10: Chemická analýza povrchu membrány	85
Obr. 5.11: Membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem s MWCNT	85
Obr. 5.12: Chemická analýza řezu membrány (homogenizovaná mechanickým homogenizátorem) ..	86
Obr. 5.13: Lom – membrána míchaná vortexem s aditivou	87
Obr. 5.14: Fotografie kapky na povrchu membrány AgBeh	90
Obr. 5.15: Orientace MWCNT v proudící viskózní kapalině.....	93
Obr. 5.16: Pracovní diagramy	93
Obr. 5.17: Struktura PC a PES [76, 60].....	94
Obr. 5.18: Testování stability aditiv	98
Obr. 5.19: Otisky membránových povrchů	103
Obr. 5.20: Vzoroky – paralelní metoda linií.....	104
Obr. 5.21: Stěry z membrán po paralelním liniovém testu.....	105
Obr. 5.22: Snímky membránového povrchu při využití metody „live/dead“	106
Obr. A.1: SEM: struktura membrán (lom)	119
Obr. A.2 SEM – struktura membrán– aktivní vrstva.....	119
Obr. A.3: SEM: struktura membrán – celkový pohled.....	120
Obr. B.1: Membrána s aditivou vrchní strana	125
Obr. B.2 Membrána s aditivou spodní strana	126
Obr. B.3: Lom: aktivní vrstva – membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem s aditivou	127
Obr. B.4: Lom: porézní nosič – membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem s aditivou	128
Obr. B.5: Lom: aktivní vrstva – membrána míchaná vortexem s aditivou	129
Obr. B.6: Lom: porézní nosič – membrána míchaná vortexem s aditivou.....	130

Seznam grafů

Graf 4.1: Závislost permeability na hm. % PVP (40 kDa).....	69
Graf 4.2: Závislost permeability na hm. % PVP (360 kDa).....	71
Graf 5.1: Závislost velikosti částic CuO na čase dispergace.....	80
Graf 5.2: Vývoj permeability na čase - TiO ₂	95
Graf 5.3: Vývoj permeability na čase - CuO.....	95
Graf 5.4: Vývoj permeability na čase - ZnO.....	96
Graf 5.5: Vývoj permeability na čase - MWCNT.....	96
Graf 5.6: Vývoj permeability na čase - BEZ.....	96
Graf 5.7: Vývoj permeability na čase - AgBeh.....	97
Graf 5.8: Vývoj permeability na čase – aditiva.....	97
Graf 5.9: Vyplavování aditiv (0 –168 h) nefiltrované membrány.....	98
Graf 5.10: Vyplavování aditiv (0 –168 h) filtrované membrány.....	99
Graf 5.11: Vyplavování aditiv (0 –28 dní) nefiltrované membrány.....	99
Graf 5.12: Vyplavování aditiv (0 –28 dní) filtrované membrány.....	99
Graf 5.13: Kumulativní spotřeba kyslíku zjištěná v respirometrickém testu pro jednotlivé membrány.....	106
Graf 5.14: Testování permeability s reverzací.....	108
Graf B.1: Závislost velikosti částic TiO ₂ na čase dispergace.....	122
Graf B.2: Závislost velikosti částic CuO na čase dispergace.....	122
Graf B.3: Závislost velikosti částic ZnO na čase dispergace.....	122
Graf B.4: Vyplavování aditiv referenční membrána BEZ nefiltrovaná.....	123
Graf B.5: Vyplavování aditiv referenční membrána BEZ filtrovaná.....	123
Graf B.6: Testování permeability: demineralizovaná voda.....	124
Graf B.7: Testování permeability: přidání akt. kalu.....	124
Graf B.8: Testování permeability: zpětný proplach.....	124

Seznam tabulek

Tab. 1.1: Přehled tlaků a intenzity toku pro tlakové separační metody [1]	26
Tab. 1.2: Přehled parametrů – tlakové membránové procesy [4]	28
Tab. 4.1: Závislost permeability na vynášecím čase; membrána: tloušťka 0,2 mm, 5 min v koagulační lázni, 2 min relaxace na vzduchu	65
Tab. 4.2: Závislost permeability na čase v koagulační lázni a čase relaxace na vzduchu, membrána: tloušťka 0,2 mm, vynášecí čas – 1 min, vlhkost vzduchu: 23-25 %	66
Tab. 4.3: Závislost permeability na vynášecí tloušťce, membrána: tloušťka 0,2 mm, vynášecí čas – 1 min; 5 min v koagulační lázni, 2 min relaxace na vzduchu	67
Tab. 4.4: Hodnocení selektivity/separační schopnosti membrán – koncentrace CHSK _{Cr} v permeátu ..	72
Tab. 5.1: Průměrné hodnoty ζ -potenciálu použitých nanočástic	78
Tab. 5.2: Průměrná velikost částic v nm v závislosti na čase míchání	79
Tab. 5.3: Hodnocení selektivity/separační schopnosti membrán se smíšenou maticí (homogenizované mechanickým homogenizátorem) – koncentrace CHSK _{Cr} v permeátu	88
Tab. 5.4: Hodnocení selektivity/separační schopnosti membrán se smíšenou maticí (míchané vortexem) – koncentrace TOC v permeátu	89
Tab. 5.5: Výsledky kontaktních úhlů membrán se smíšenou maticí	89
Tab. 5.6: Mechanické vlastnosti polymerů a nanočástic [60, 75, 73, 74, 61]	90
Tab. 5.7: Youngův modul porézního kompozitu s nanočásticemi	91
Tab. 5.8: Youngův modul a pevnost porézního kompozitu s MWCNT	92
Tab. 5.9: Podobnost PES s PC [76, 60]	94
Tab. 5.10: Stabilita aditiv	100
Tab. 5.11: Výsledky KTJ po otiscích membránových povrchů pro různé kontaktní časy	104
Tab. A.1: Koncentrační řady PVP (40 kDa)	117
Tab. A.2: Koncentrační řady PVP (360 kDa)	117
Tab. A.3: Statistické výpočty – syntéza membrán (závislost na permeující hmotnosti a permeabilitě)	118
Tab. B.1: Vývoj permeability na čase – aditiva	121

Seznam použitých zkratek

AgBeh	behenát stříbrný – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$
ČOV	čistírna odpadních vod
Da	Dalton - unifikovaná atomová hmotnostní jednotka ekvivalent $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
CHSK_{Cr}	chemická spotřeba kyslíku stanovená dichromanem draselným
kDa	kiloDalton, ekvivalent $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, využívaný v biologii a separačních procesech
KTJ	kolonie tvořící jednotky
MWCNT	<i>multiwall carbon nanotube</i> – vícevrstvá uhlíková nanotrubička
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon, 1-Methyl-2-pyrrolidinon
PES	polyethersulfon
PVP	polyvinylpyrrolidon
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> – celkový organický uhlík

Úvod

Membránové separace představují řešení pro stále rostoucí nároky na čištění odpadních vod, jak z hlediska zisku vody bez choroboplodných zárodků, tak i v nízkých nákladech na provoz. Čištění vody v průmyslových či komunálních čistírnách se vyznačuje velkými nároky na zastavěnou plochu, šíření zápachu a účinnosti čištění v závislosti na kolísavém zatížení. Použitím membránových separací tato závislost již nehraje roli. Při přechodu od sedimentace k filtraci je možné snížit zastavěnou plochu až o 70 % oproti obvyklým čistírnám. Membránovými separačními procesy tak lze intenzifikovat stávající zařízení, kdy usazovací a dosazovací nádrže již mohou sloužit jako rezervoáry při kolísavém zatížení. Takto získaná voda bez choroboplodných zárodků dosahuje kvality užitkové vody. Hlavním nedostatkem pro masové rozšíření membránových separačních procesů je vliv zanášení membránového povrchu.

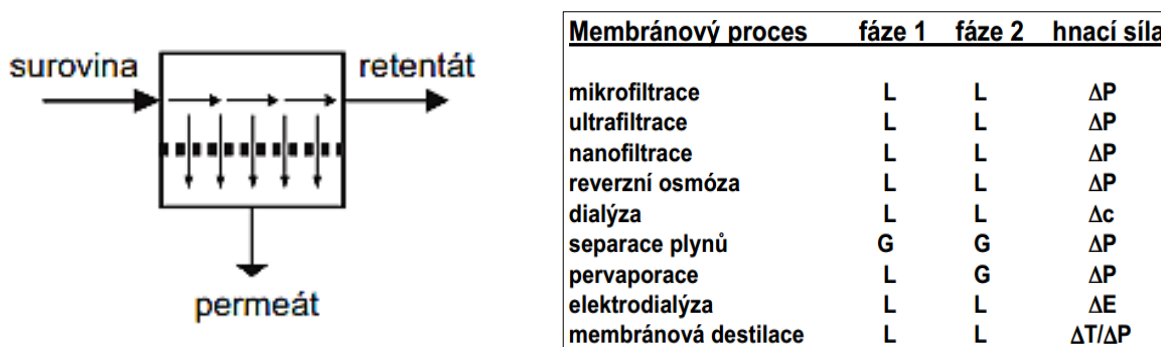
Hlavním cílem této práce je nalezení vhodného aditiva a příprava nových membrán se smíšenou maticí, u kterých bude minimalizován proces zanášení. Dílčí cíle pak spočívají v charakterizaci vybraných vlastností nově připravených membrán se smíšenou maticí, které by měly mít potencionální vliv na proces zanášení membrán.

Tato diplomová práce obsahuje v literární části základní charakteristiku membránových separací se zaměřením na problematiku zanášení membránového povrchu. Společně s možností minimalizací tohoto jevu prostřednictvím různých metod se zaměřením na membrány se smíšenou maticí. Následuje experimentální část s metodikou použitých testů, na kterou navazuje část s výsledky a diskuzí. Ta je rozdělena do dvou částí. První zaměřenou na návrh základní membrány z polyethersulfonu s přídavkem polyvinylpyrrolidonu metou inverze fází v koagulační lázni. Společně s výsledky charakterizací vybraných vlastností a výběr nejvhodnější navržené membrány, která nejlépe splňuje požadavky na její další modifikaci. Druhá část obsahuje návrh membrán s vybranými aditivami společně s výsledky charakterizací vybraných vlastností nově připravených membrán (permeabilita, charakterizace struktury, selektivita, smáčivost povrchů, stabilita použitých aditiv či antimikrobiální vlastnosti).

1 Membránové separace

Membránové separace patří mezi dělicí (separační) metody, které v posledních letech začínají značně konkurovat klasickým separačním metodám, a to jak v laboratorních, tak především v průmyslových podmínkách. Na výsluní se dostaly nejenom díky vynikajícím a široce uplatnitelným separačním schopnostem, které mnohdy dovolily separaci dosud neoddělitelných směsí, ale také díky ekonomické rentabilitě těchto metod. Tyto klady spočívají obvykle v možnosti využití obrovských aktivních ploch membrán na poměrně malé užité ploše (použití modulárních zařízení, viz kapitola 1.4). Nespornou výhodou je také vysoká separační účinnost, a tudíž i vysoká čistota produktu separace, který obvykle nemusel projít fázovou změnou, a tudíž nehrozila změna jeho kvality [1].

Základem membránových procesů, jak již název napovídá, je použití membrán, které slouží k separaci tekutých směsí. Využívá se principu selekce látek, tedy propustnosti, resp. zadržení určitých látek membránou. Membrán je mnoho druhů, přirozeně se vyskytující biologické, ale i technicky využívané – syntetické, těm se bude tato práce věnovat. Membránová separace slouží k oddělení heterogenních i homogenních směsí (kapalných i plynných). K dělení se využívá buď tzv. síťový mechanismus (dle velikosti částic), mechanismus rozpouštění-difuze nebo elektrochemické interakce složek a membrány. Důležitým faktorem je hnací síla, díky které lze membránový proces realizovat, přehled těchto sil je uveden na Obr. 1.1 vpravo. Na témže obrázku vlevo je pak znázorněn základní princip separace pomocí membrány. Nástrík (směs) prochází díky hnací síle (gradientu) membránou, která slouží jako separační rozhraní. Prošlá (permeující) část směsi se nazývá permeát (produkt membránové separace). Mimo jiné vzniká i další produkt skládající se z neprošlé směsi, hromadící se na straně vstupu do membrány tzv. retentát. I tato část je někdy technicky využívána např. při zakoncentrování chemických produktů [1, 2]

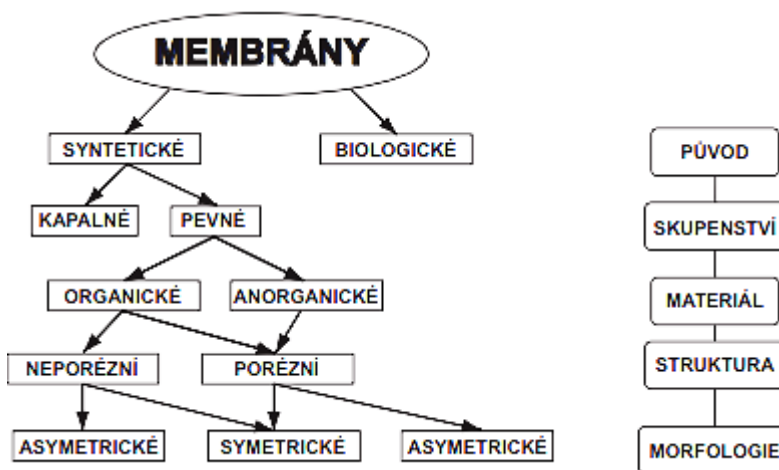


Obr. 1.1: Vlevo – schéma membránového separačního procesu [3], vpravo – přehled procesů a hnacích sil [4]
 ΔP , Δc , ΔT , ΔE – gradient tlaku, koncentrace, teploty, potenciálu (intenzity el. pole); L, G – kapalná, plynná fáze

1.1 Membrány

Tok směsi (jejich složek) membránou, je podmíněn jejím složením a vlastnostmi membrány. Syntetické membrány lze v zásadě rozdělit na pevné a kapalné, kdy kapalné membrány jsou mnohem méně časté. Jsou tvořeny kapalinou vhodně ukotvenou (kapilární síly) mezi dělenými fázemi. Pevné membrány lze dělit dle struktury na porézní a neporézní, které se

liší v principu dělení složek. Neporézní membrány se využívají zejména k separaci kapalin, např. při absolutizaci etanolu. Transport látek skrz membránu je zde zprostředkován nejprve sorpcí a následnou difuzí skrz neporézní rozhraní, tzn., že látky, které se v membráně rozpustí, jsou schopné prodifundovat skrz membránu. Dělení směsi pak probíhá díky různé rozpustnosti látek směsi v membráně. Častěji využívané jsou však porézní membrány, skládající se ze soustavy kapilár. U tohoto typu se uplatňuje zmíněný síťový efekt a propustnost membrány se stanovuje zejména velikostí pórů. [1]



Obr. 1.2: Dělení membrán [3]

1.1.1 Materiál pro přípravu membrán

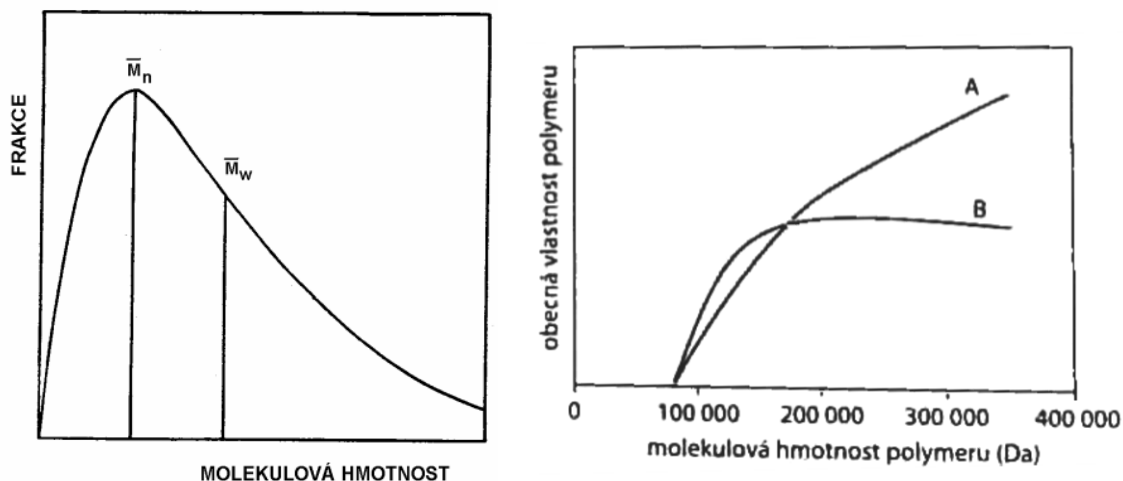
Podmínkou pro materiál, ze kterého se vyrábí membrány, je, aby z něj bylo možné připravit tenkou fólii, která má selektivní vlastnosti pro různé látky. Takových materiálů je velké množství, jak anorganické (kovové, keramické), tak především organické – polymerní.

Polymer jakožto vysokomolekulární látka nabízí nepřehledné množství typů a s tím i obrovskou škálu možných variant pro přípravu membrán. Základním stavebním kamenem polymerů je n -krát se opakující stavební jednotka (monomer). Dle počtu opakování n (polymerační stupeň) se z jednoduchých (krátkých) molekul stávají oligomery až velmi dlouhé polymerní řetězce (polymery), kde n dosahuje hodnoty 10^3 až 10^6 . Pokud se v polymeru neopakují stále stejné monomery (homogenní složení), ale obsahuje chemicky odlišné stavební kameny, mluvíme o kopolymerech. Ty se mohou lišit dle uspořádání např. blokové, náhodné. Samotný polymerní řetězec nemusí být ani lineární, může se větvit nebo po specifické reakci i zesítovat. Tyto variace pak ještě rozšiřují již tak velkou rozmanitost polymerů a jejich chemické i fyzikální vlastnosti.

Některé materiály membrán nejsou pouze neutrální, připravují se i nabitě tzv. iontoměničové membrány, které slouží k iontové selekci (iontů). Tyto membrány se využívají pro elektromembránové procesy. Specifičnost takové membrány je v zabudovaných nabitých funkčních skupinách v materiálu matrice (blokové kopolymer). Dělení pak probíhá díky snadnější propustnosti iontu s opačným nábojem než má membrána. Iontoměničové membrány

jsou katexové (průchod pro kladně nabitě částice), anexové (pro záporné) a bipolární (speciální typ složený z katexového i anexového typu).

Vlastnosti polymeru mimo jiné velmi závisí na molekulové hmotnosti M , která je udávána v g/mol nebo Da (Dalton). S rostoucím počtem opakujících se jednotek (monomerů), se také zvyšuje molekulová hmotnost. Pro práci s polymery je tato hodnota velmi důležitá, právě na ní hned po samotném chemickém složení závisí fyzikální chování daného polymeru. Důležitou roli hraje v mechanické pevnosti, která závisí na délce polymerního řetězce a uspořádání polymerních molekul. Pro charakterizaci polymerů však nestačí pouhá molekulová hmotnost jako u nízkomolekulárních látek. Polymery totiž nemají vždy stejně dlouhý polymerní řetězec (odlišná velikost M) a jsou tedy polydisperzní. Z tohoto důvodu se makromolekulární látky charakterizují pomocí polydisperzní křivky, z které lze vyčíst střední hodnotu molekulové hmotnosti M_w a číselnou střední molekulovou hmotnosti M_n (hodnoty pochází z odlišných experimentálních měření) [1, 2, 5].



Obr. 1.3: Odlišnosti v molekulové hmotnosti polymerů [2, 5],

vlevo- distribuční křivka molekulových hmotností polymeru, vpravo- vliv molekulové hmotnosti polymeru na jeho vlastnosti: A - viskozita roztoků a tavenin, B - pevnost v tahu, teplota měknutí

Popis mechanických a fyzikálních vlastností polymerů se zřetelně odlišuje od nízkomolekulárních látek. Hlavním důvodem jsou extrémně dlouhé lineární nebo rozvětvené řetězce. Na těchto dlouhých útvarech začínají značně převládat tzv. sekundární – intermolekulární síly nad kovalentními vazbami (intramolekulární). Tyto kovalentní vazby jsou sice mnohonásobně silnější, avšak oproti nespecifickým a slabším sekundárním interakcím je jich o poznání méně. Fyzikální vlastnosti polymerů jsou velmi závislé právě na těchto mezimolekulárních silách, protože jich na extrémně dlouhých řetězcích může vzniknout obrovské množství. Jejich síla se zde počítá a ve výsledku se značně projeví a tyto mezimolekulární vazby tak sumárně dosahují velikostí vazeb kovalentních a zásadně ovlivňují chování polymerů. Pro představu o velikostech vazebních interakcí jsou zde uvedeny hodnoty pevnosti některých vazeb: kovalentní $\approx 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, vodíkový můstek $\approx 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dipólové vazby $\approx 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, disperzní síly $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

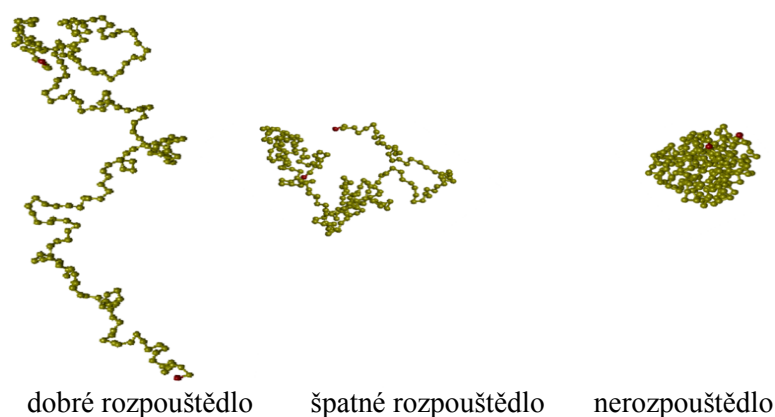
Polymery se tedy vyznačují zvláštní strukturou, kterou lze rozdělit do 4 kategorií. Na začátku základní primární struktura, která se skládá z monomerů, které jsou spojeny silnou

kovalentní vazbou. Primární struktura je charakteristická složením, geometrií a pořadím základních stavebních jednotek. Vzájemnou prostorovou orientací stavebních jednotek a stechiometrickou orientací jejich substituentů (takticitou) vzniká sekundární (stechiometrická struktura). Terciární neboli konformační strukturou charakterizujeme tvar jednotlivých řetězců – tzv. Gaussova klubka. Posledním stupněm je kvartérní neboli nadmolekulární struktura polymerů, kde rozlišujeme vzájemnou polohu řetězců. V tomto uspořádání může dojít ke vzniku krystalové struktury polymerů, která ovlivňuje jejich mechanické vlastnosti [1, 5].

Kromě primární struktury se v konformaci makromolekul uplatňují mezimolekulární interakce, které právě stojí za specifickou strukturou. Mezimolekulární síly lze rozdělit na specifické a nespecifické, směrové a nesměrové, silné, středně silné a slabé. Specifické jak již název napovídá, interagují selektivně pouze s vybranými partnery. Charakteristické a snad nejznámější jsou tzv. vodíkové můstky, které sice patří do Van der Waalsových interakcí, ale díky své specifčnosti jsou řazeny zvlášť. Vodíkové vazby vznikají na atomu s volným elektronovým párem a vyšší elektronegativitou (akceptorové centrum) např. O, N, P, S, X (halogeny) atd. a s kyselým vodíkem (vodík na kovalentně navázaný na prvku s vyšší elektronegativitou). Díky vodíkovým vazbám jsou např. aktivní enzymy v našem těle. Taktéž zajišťují i správnou funkčnost DNA, kde se jednotlivé komponenty selektivně navazují právě díky vzniku vodíkových vazeb. Stejného principu se využívá i v polymerní chemii, navázáním speciálních funkčních skupin do polymerního řetězce nebo na něj. Mezi specifické patří také tzv. $\pi - \pi$ interakce, kterou lze využít při vkládání a stabilitě aditiv v polymeru, viz kapitola 2.6.3. Mezi nespecifické síly řadíme disperzní síly (Londonovy), které jsou vždy přitažlivé a působí mezi všemi atomy. Díky těmto silám jdou např. zkapalnit inertní plyny, jako je helium [1, 6].

Mezi směrové interakce patří interakce dipól – dipól, ion – dipól, ion – ion. Dle typu charakteru mohou být přitažlivé i odpuzivé, také díky těmto silám se polymery formují do specifických struktur. Přítomnost velkého množství mezimolekulárních sil vysvětluje některé specifické chování polymerních materiálů – například viskozitu (nenewtonovské chování), pružnost, pevnost, rozpustnost v různých rozpouštědlech nebo permeabilitu atd. [1, 6].

Pro pochopení přípravy membrán je vhodné objasnit pojem Gaussova klubka. Tento model vychází z představy volné rotace polymerního řetězce kolem jednoduchých vazeb, tedy z modelu velmi pohyblivých článků v řetězci, který funguje jako entropická pružina. Vypovídá tedy o pravděpodobnostním uspořádání polymeru, který je ve formaci právě tzv. Gaussova (statistického) klubka, které se díky tepelnému pohybu neustále pohybuje a mění svoji konformaci, ne však statistický objem. Velikosti klubka lze vypočítat díky statistickým vzorcům se zahrnutím teploty a interakčního parametru (závisí na typu polymeru a rozpouštědla). Kdy díky těmto proměnným může nastat náhlá změna konfigurace z rozvinutějšího Gaussova klubka na těsnější uspořádání tzv. globuli.



Obr. 1.4: Chování polymerního řetězce v rozpouštědle [7]

Lineární řetězec polymeru si tedy v rozpouštědle neudrží svůj tvar, tento neuspořádaný útvar se neustále mění díky tepelnému pohybu a prostorovým zábranám (substituenty na polymerním řetězci). Samozřejmě zde hraje obrovskou roli rozpouštědlo a jeho interakce s polymerem, což znázorňuje Obr. 1.4. Platí tedy čím lepší rozpouštědlo tím větší a rozvinutější polymerní klubko. Molekula se vždy snaží zaujmout pro ni v dané situaci nejnižší energický stav. Pro dobré rozpouštědlo je to konfigurace, kde bude makromolekula co nejvíce v kontaktu s molekulami rozpouštědla. Velikost klubka se zde tedy zvětšuje. Ve špatném rozpouštědle dochází k opačnému jevu, klubko se zde co nejvíce shlukne k sobě, tak aby bylo co nejméně v kontaktu s rozpouštědlem, kontakt s ním totiž představuje energeticky náročnější stav. Při této konfiguraci vznikají častěji takové konfigurace, při kterých dochází k interakcím uvnitř polymerního řetězce. Viskozita takového roztoku tím pádem vzroste. Změna viskozity však nemusí být přesný údaj pro orientaci mezi dobrým a špatným rozpouštědlem. Objem globulí se totiž může zvětšit i adsorpcí molekul rozpouštědla na povrch, tím se vytvoří solvatační obal, který se pohybuje společně s globulí [1, 5, 8, 9].

Samotné rozpouštění polymeru v rozpouštědle je zásadní pro technologické procesy a práci s polymery. Při hledání správného rozpouštědla pro polymer, musíme brát v úvahu mnoho aspektů, některé z nich byly již představeny v předcházejících odstavcích. Příprava polymerního roztoku je mnohdy pomalý proces, protože rozpouštědlo musí prodifundovat mezi často kompaktní polymer. Nejdříve polymer nabobtná a až postupně se molekuly rozpouštědla začnou dostávat mezi řetězce. Rychlost tohoto procesu velmi závisí na interakcích mezi rozpouštědlem a polymerem (dobré vs. špatné rozpouštědlo). Někdy nemohou molekuly rozpouštědla překonat interagující síly mezi segmenty polymeru, a tak nemůže vzniknout polymerní roztok (molekulární disperze) a polymer pouze nabobtná. Stejný jev může nastat také, když je polymer zesíťován a molekuly rozpouštědla tak nemohou projít ke všem segmentům polymeru. Vznik polymerního roztoku může být také zamezen, při větším podílu krystalické fáze v polymeru. Zde znovu hraje roli strukturální bariéra, protože v krystalické fázi jsou jednotlivé komponenty těsně uspořádány a rozpouštědlo tam pak nemůže proniknout. Ve všech těchto případech vzniká tzv. zbotnalý gel [1, 2, 10].

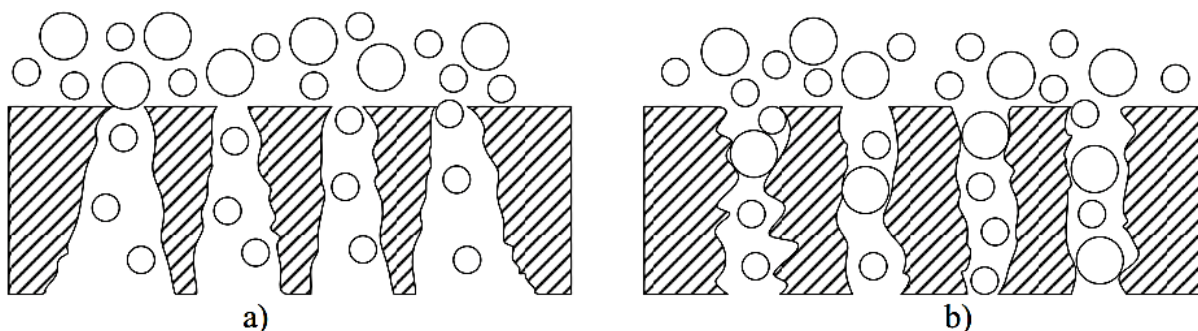
Tyto znalosti o chování polymeru v rozpouštědle jsou důležité pro nastavení správné viskozity roztoku např. při přípravě membrán a to hlavně díky znalosti „vnitřního uspořádání“ makromolekul v roztoku. Tato vědní disciplína je však velice složitá, a proto jsou tabelovány hodnoty, které např. pomáhají při hledání vhodných rozpouštědel. Jednou z nich je δ tzv. rozpustnostní parametr udávaný v $\text{MPa}^{1/2}$, jeho obvyklé hodnoty se pohybují v desítkách $\text{MPa}^{1/2}$. Pro koeficient δ platí, že se zvyšuje společně s rostoucí polaritou sloučenin. Dle známé poučky „podobné se rozpouští v podobném“ i zde platí, že látky s podobnou hodnotou δ jsou obvykle mísitelné [2, 10].

1.1.2 Struktura polymerních membrán

Jak již bylo řečeno výše, membrána je polopropustná přepážka, která v technické praxi slouží k oddělování různých tekutých heterogenních i homogenních směsí na základě svých parametrů. Dělení probíhá buď díky rozdílné rychlosti permeujících složek, nebo zabránění vstupu určitých složek směsi do membrány. V prvním případě tedy do membrány vstupují i vystupují všechny složky, tohoto principu se například využívá pro dělení plyných směsí. V druhém případě se využívá separujícího povrchu membrány, který je dán její jedinečnou strukturou. Tohoto principu se většinou využívá pro jemné suspenze, kdy membránou prochází pouze tekutá složka směsi. Zadržovaná pevná složka, pak zůstává na tomto povrchu. Membrány mohou být rozmanitého složení organické i anorganické, polymerním materiálům se věnovala předcházející kapitola. Polymerní materiály se hojně užívají díky jejich modifikovatelnosti chemického složení a možnosti snadných příprav různých geometrických tvarů. Takové membrány jsou sice velmi variabilní, avšak jsou mnohem méně mechanicky (nízká odolnost proti vysokým tlakovým rozdílům) i tepelně stabilní, oproti anorganickým membránám.

Dělení membrán může proběhnout také pomocí mikrostruktury. Základní princip a charakterizace neporézních membrán proběhla již v části 1.1, a proto se tato část zaměří pouze na membrány porézní. Ty jak název napovídá, obsahují póry, většinou jsou ve formě kanálků, které určitým způsobem propojují oba povrchy membrány. Kanálky mají velmi specifický tvar i uspořádání ve struktuře, které je dáno metodou přípravy membrán. Výchozím dělením pro porézní membrány je tzv. symetrické a asymetrické uspořádání, které lze ještě rozdělit na homogenní a heterogenní dle chemického složení. Homogenní membrány jsou konstruovány z jednoho typu látky, obvykle polymeru. Membrána pak má stejné složení ve všech částech. Heterogenní membrána je sestavena z více druhů látek, obvykle se jedná o nosný pevný porézní nosič a aktivní (selektivní) vrstvu, která slouží k separaci [3, 11].

Odlišnost mezi symetrickou a asymetrickou membránou ilustruje Obr. 1.5. Asymetrická membrána má značnou výhodu při používání, protože méně podléhá zanášení pórů tzv. foulingu. Má na svém povrchu totiž tenkou selektivní vrstvu (skin), která zabraňuje zanášení částic dovnitř do struktury pórů. U asymetrické membrány se velikost pórů postupně od shora dolů rozšiřuje, oproti symetrické membráně, kde průměr pórů v řezu membrány zůstává stále stejný [1, 11].



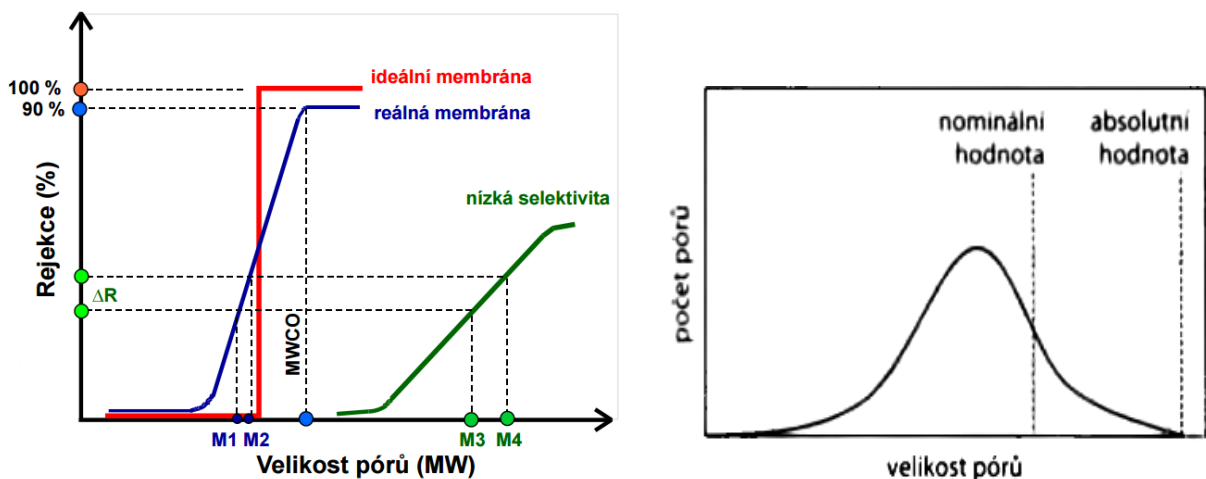
Obr. 1.5: Schématický řez porézní membránou a) asymetrická, b) symetrická [11]

Symetrické membrány jsou obvykle anorganického složení, jejich tloušťka se běžně pohybuje od 10 do 200 μm . Odpor u tohoto typu membrány je pak dán její tloušťkou. Pro asymetrické membrány se tloušťka makroporézního nosiče pod aktivní vrstvou pohybuje od 50 do 100 μm , nosič zajišťuje mechanickou podporu aktivní vrstvě. Její tloušťka je pouze od 0,1 do 0,5 μm . Odpor asymetrické membrány je pak závislý na této aktivní vrstvě, protože odpor podpurné vrstvy je v podstatě zanedbatelný. Novější technologie umožňují také přípravu kompozitních membrán, kdy je aktivní vrstva speciálně nanesena na podpurný porézní nosič [1, 3, 11].

1.2 Charakteristika porézních membrán pro tlakovou separační technologii

V technologii čištění odpadních vod, kterým se bude tato práce dále věnovat, se především využívají tlakové procesy, které jsou založeny na tlakovém rozdílu. Tlakové membránové procesy jsou zpravidla děleny do 4 stupňů: mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Pro všechny tyto technologie se využívá membrán společně s tlakovým rozdílem, jako základní hnací silou. Odlišnost mezi procesy je pak v užití rozdílných tlaků a ve velikosti separovaných částic, tedy i ve velikostech pórů v membráně [12].

Pro membránové procesy je důležité charakterizovat jejich dělicí schopnosti (tzv. *cut-off*), dělicí schopnost membrány tedy vypovídá o velikosti částic, kterou je membrána schopna zadržet. Dle definice se dělicí schopnost udává jako 90% záchyt složky o daných parametrech. Dělicí schopnost je klasifikována pro každý typ filtrace odlišně, pro mikrofiltraci se obvykle stanovuje jako střední velikost pórů, běžně v μm . Ultrafiltrační membrány jsou pak klasifikovány podle relativní molekulové hmotnosti zadržovaných látek membránou. Nanofiltrace a reverzní osmóza je hodnocena dle $R = 1 - C_p / C_f$, kde R je součinitel rejekce, C_p koncentrace látky v permeátu a C_f je koncentrace látky v nástřiku. Jako nástřík je používán obvykle 0,5% vodný roztok NaCl [1, 12].



Obr. 1.6: Vlevo: Cut-off (dělicí rozsah) [13], vpravo: distribuce pórů [12]
MWCO – cut-off vyjádřený pomocí molekulové hmotnosti

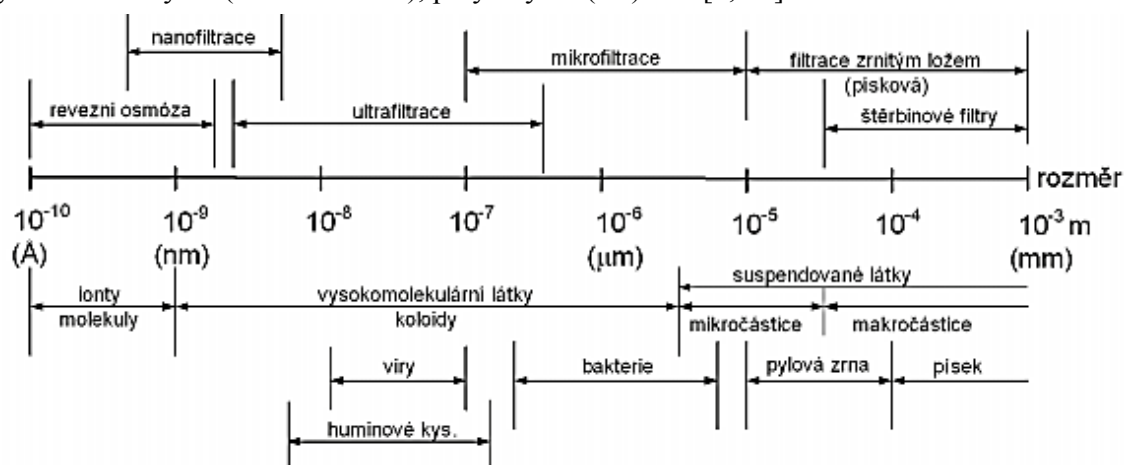
Jednou z charakteristických vlastností membrány je tedy její dělicí rozsah (*cut-off*, Obr. 1.6 vlevo), společně s její dělicí schopností tzv. selektivitou. Ta v podstatě charakterizuje schopnost oddělit jednotlivé látky. Selektivita tedy ovlivňuje účinnost procesu, a tím i čistotu výsledného produktu (permeátu). Je přímo závislá na velikosti a uniformitě pórů v membráně, (viz Obr. 1.6, vpravo), kde je znázorněna distribuce pórů. Pro efektivní selektivitu je tedy nutná úzká distribuce pórů, protože však jejich velikost není nikdy zcela uniformní, stanovují se dvě vypovídající hodnoty pórů. První z nich je tzv. absolutní hodnota, která udává hodnotu, od jaké velikosti jsou částice (molekuly) membránou zadrženy. Druhá hodnota takzvaná nominální, určuje podíl částic určité velikosti, který je schopna membrána zadržet (95 % nebo 98 %). Poslední vlastností membrány, která snad nejvíce ovlivňuje technické využití, je její propustnost, která má vliv na celkovou kinetiku (rychlost) procesu. Propustnost neboli permeabilita je kvantitativní vyjádření množství hmoty, které projde určitým materiálem za daných podmínek. V membránových separacích je standardní jednotkou pro permeabilitu $l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$, která udává objem (v litrech), který proteče membránou o určité ploše (m^2) za čas (h) pod daným tlakem (bar). Základní přehled použitých tlaků a permeability pro jednotlivé druhy filtrace je na Tab. 1.1, která vychází z publikace z roku 1996. Nyní se tak permeability díky nově používaným technologiím pohybují i řádově ve vyšších rozsazích [1, 12, 13].

Tab. 1.1: Přehled tlaků a intenzity toku pro tlakové separační metody [1]

<i>membránový proces</i>	<i>rozsah tlaku (bar)</i>	<i>permeabilita (intenzita toku) [$l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$]</i>
<i>mikrofiltrace</i>	0,1 – 2,0	> 50
<i>ultrafiltrace</i>	1,0 – 5,0	10 – 50
<i>nanofiltrace</i>	5,0 – 20	1,4 – 12
<i>reverzní osmóza</i>	10 – 100	0,05 – 1,4

Mikrofiltrace patřící do tlakové membránové separace využívá porézních membrán o velikosti póru od 0,5 do 10 μm . Tato velikost pórů je tedy použitelná pro dělení disperzí a suspenzí. Velmi důležitou roli ztvárňuje i v odstraňování mikroorganismů z vod (sterilizace). Využívají se též ve farmacii, polovodičovém průmyslu, potravinářství (sterilizace – piva, vína,

ovocných šťáv atd., předúpravě pitné a superčisté vody (farmacie, kosmetický, elektrochemický a energetický průmysl). Mikrofiltrace se tedy využívá jako předřazený proces pro ultrafiltraci a reverzní osmózu. Stále více se uplatňuje i ve zpracování odpadních procesních vod z technologických provozoven, kde se tímto postupem znovu zahušťují nebo čistí procesní kapaliny a tím je možná jejich recyklace (znovuvyužití). Neodmyslitelně již patří mikrofiltrační membrány i do membránových bioreaktorů, viz kapitola 1.4. Jako materiály pro mikrofiltrační membrány se používají anorganické materiály (SiO_2 , ocel atd.), ale i hydrofilní a hydrofobní polymery. Mezi hydrofilní patří např. polykarbonáty (PC), estery celulosy, polysulfony (PSf), polyestersulfony (PES), ale i alifatické polyamidy (PA), tudíž polymery s hydrofilními skupinami. V hydrofobních membránách se pak často uplatňuje polypropylen (PP), polytetrafluorethylen (PTFE – teflon), polyethylen (PE) atd. [1, 12].



Obr. 1.7: Přehled tlakových membránových procesů (velikost separovaných částic) [11]

Menší póry než mikrofiltrace nabízí ultrafiltrace a tím tedy i selektivitu pro menší látky. Velikost pórů se zde pohybuje od 10 nm do 0,05 μm , stejně jako u mikrofiltrace k separaci složek slouží síťový efekt, zde však díky menším pórům musí být použit vyšší gradient tlaku. Tyto membrány se tak typicky užívají pro separaci makromolekulárních ($10^3 - 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ale i koloidních roztoků. Aplikacně jsou používány pro zahušťování roztoků (metalurgie, farmacie, potravinářství, chemický průmysl atd.). Stejně jako mikrofiltrace je ultrafiltrace předřazeným procesem pro reverzní osmózu. Komerčně vyráběné ultrafiltrační membrány jsou obvykle z polysulfonů (PSf), polyvinylfluoridů (PVF), polyamidů (PA), ale i ZrO_2 nebo Al_2O_3 [1, 12].

Nanofiltrace slouží k oddělování směsí s nižší molekulovou hmotností ($200 - 1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a vícemocných iontů od rozpouštědla (nízkomolekulárního). Pro nanofiltraci se používá velmi vysokých tlaků, protože se již musí překonávat tlak osmotický. Ještě vyšší tlaky se používají pro reverzní osmózu, která je již schopná odstranit i jednomocné ionty od nízkomolekulárního rozpouštědla. Póry jsou zde menší než 1 nm, společně s nanofiltračními membránami (póry $< 2 \text{ nm}$) tak tvoří předěl mezi porézními a neporézními membránami. Nanofiltrace a reverzní osmóza se používá pro odsolování vod, jak pro technický průmysl, tak i pro farmacii, energetiku atd. Jako materiály pro tyto membrány se pak využívají např. estery celulózy, aromatické polyamidy atd. [1, 12].

Tab. 1.2: Přehled parametrů – tlakové membránové procesy [4]

mikrofiltrace	ultrafiltrace	nanofiltrace reverzní osmóza
separace částic (mikroorganismy)	separace makromolekul (bakterie, kvasinky)	separace nízkomolekulárních látek (soli, glukóza, laktóza)
osmotický tlak zanedbatelný	osmotický tlak zanedbatelný	osmotický tlak vysoký (= 1- 25 barů)
nizký rozdíl tlaků (< 4 bary)	nizký rozdíl tlaků (= 1 – 10 barů)	vysoký rozdíl tlaků (= 10 – 80 barů)
symetrická struktura asymetrická struktura	asymetrická struktura	asymetrická struktura
tloušťka separující vrstvy symetrické ≈ 10- 150 μm asymetrické ≈ 1 μm	tloušťka separující vrstvy ≈ 0,1 – 0,5 μm	tloušťka separující vrstvy ≈ 0,1 – 0,5 μm
separace založena na rozdílné velikosti částic a pórů membrány	separace založena na rozdílné velikosti částic a pórů membrány	separace založena na rozdílné rozpustnosti a difuzivitě

U všech membránových separací musí být brán zřetel na dostatečně vysokou mechanickou stabilitu, která by měla být tím vyšší, čím menší póry membrána obsahuje a to z důvodu vyššího gradientu tlaku na ni vyvíjenou. Pro tyto metody separace je nutná i vysoká chemická stabilita membrán, jak z důvodu agresivních látek, které se mohou separovat, tak hlavně díky nutnosti zpětného proplachu nebo chemického čištění membrán, které se musí provádět kvůli zanášení (foulingu). Ten je způsoben hromaděním částic na povrchu membrány a výrazně tak snižuje její výkon. Problému zanášení membrán se víc věnuje kapitola 2 [1, 3, 12].

1.3 Syntéza membrán

Membrány jsou vyráběny z mnoha materiálů, dle jejich požadované struktury i cíle využití. Z tohoto důvodu je mnoho různých metod na jejich syntézu. Membrány vyrobené odlišnými způsoby nabízí různé separační vlastnosti, ale i odlišnou mechanickou či chemickou stabilitu. Jak již bylo řečeno v předchozích kapitolách, membrány nemusí být pouze polymerní, ale i keramické (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2), kovové, uhlíkové nebo ze sintrovaného skla. Nepolymerní membrány mají vysokou tepelnou, chemickou (pH 0 – 14) i tlakovou (10 bar) stabilitu. Obvykle se tyto membrány připravují metodou sintrování (*slinutí*), která spočívá ve spečení různě navrstvených jemných prášků pomocí tepla. Velikost póru lze řídit počátečním uskupením částic a následným vyvinutým teplem a tlakem. Sintrování se však nevyužívá jenom pro anorganické struktury, je ji možno využít i pro polymery, které jsou však odolné vůči vystaveným teplotám a při přípravě nedegradují (např. polyethylen, teflon). Touto metodou vznikají symetrické póry stejně jako tzv. strečováním (*stretching* – tváření tahem), které je však použitelné pouze pro polymerní materiály s částečně zkrystalizovanou strukturou. Jeho podstata spočívá v natahování tenkého polymerního filmu definovanou silou i směrem. Díky tomuto postupu pak

vznikají v polymerním filmu mikrotrhlky, této metody se často využívá k výrobě funkčních membrán pro oděvní průmysl [11, 12, 13].

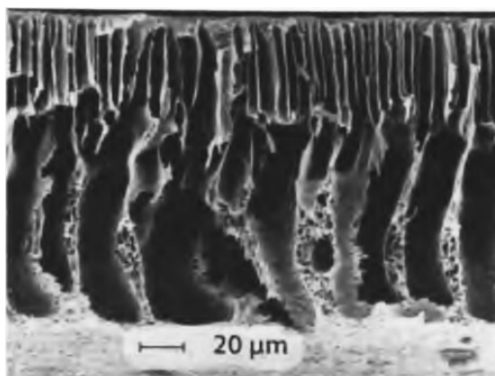


Obr. 1.8: Porézní membrány [4]

Téměř dokonale symetrické válcové póry, především pro mikrofiltraci, lze vytvořit do různých matic pomocí iontového ozařování (*track etching*), kdy se v matici rozruší materiál v místech průletu proudu částic, který je následně vyleptán v chemické lázni [1]. Symetrické kónické póry lze vytvořit pomocí samotného chemického leptání [14]. Vyleptávat však lze i heterogenní částice v matici např. SiO_2 v chitosanu, čímž se vytvoří porézní matrice [15].

1.3.1 Metoda inverze fází

Asymetrické membrány hojně využívané pro ultrafiltraci se připravují metodou inverze fází (phase inversion) obvykle ve srážecí lázni. Jako průlomová se tato metoda objevila již v šedesátých letech dvacátého století a umožnila tak přípravu porézních struktur různých tvarů. Základním principem této metody je změna fáze polymeru, kdy z polymerního roztoku změnou podmínek nastane vysrážení polymeru do pevného stavu. Metodu inverze fází lze rozdělit na 4 techniky. Jednou z nich je odpaření těkavé složky z binárního rozpouštědla. Tato metoda spočívá v rozpuštění polymeru v binárním rozpouštědle, kde jedna složka rozpouštědla je těkavá a zároveň slouží jako dobré rozpouštědlo pro polymer. Druhá složka je pak špatným rozpouštědlem pro polymer. Po odlití roztoku polymeru do tenkého filmu se těkavé rozpouštědlo odpaří, tím se změní poměr binárního rozpouštědla a v roztoku převáží špatné rozpouštědlo. Tato změna pak vede k vysrážení polymeru v podobě mikroporézní membrány. Rychlostí odpařování lze nastavit, zda póry budou symetrické či asymetrické [1, 12].



Obr. 1.9: Řez ultrafiltrační membránou s asymetrickými póry [12]

Druhou metodou je změna teploty odlitého filmu, kterou vznikají symetrické póry po celé šíři membrány. Metoda spočívá v rozpuštění polymeru v rozpouštědle, které ho rozpouští pouze

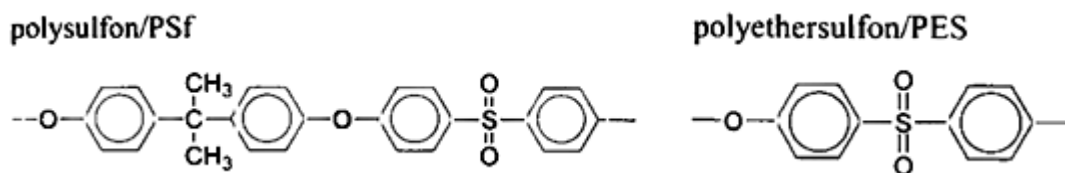
za zvýšené teploty. Postupným ochlazování odlitého filmu se rozdělí pevný polymer a kapalné rozpouštědlo, které tak utvoří symetrické póry [1, 12].

Vysrážení polymeru z roztoku může také proběhnout ve srážecí parní lázni. Touto metodou lze připravit však jen mikroporézní membrány. Nejdříve je připraven polymerní roztok (polymer v dobrém málo těkavém rozpouštědle), vysrážení probíhá sorpcí srážedla (obvykle vody) z parní lázně. V určité koncentraci prodifundované nerozpouštědlo vysráží polymer a vznikne tak pevná fáze polymeru a dvě kapalné fáze rozpouštědla a nerozpouštědla [12].

Poslední a nejvíce technologicky používanou metodou inverze fází je koagulace polymerního roztoku ve srážecí lázni. Touto metodou se připravují ultrafiltrační membrány jak planárního, tak i tubulárního tvaru (desky i trubičky) s asymetrickými póry. Princip spočívá v nanesení nebo vytlačení (extrudace) polymerního roztoku (polymer a vhodné rozpouštědlo) do koagulační lázně (nerozpouštědlo). Pro průmyslové odvětví se většinou volí takový polymerní roztok, který koaguluje ve vodní lázni. Princip pak spočívá v difundaci rozpouštědla z polymerního roztoku do koagulační lázně a opačně. Po dosažení určité koncentrace koagulačního činidla v polymerní vrstvě se změní polymerní roztok na vysrážený tuhý polymer. Vzniklá vrstva je pak na povrchu neporézní, průřezem dolů se objevují zvětšující se póry. Spodní vrstva zde slouží jako vysoce porézní nosič pro aktivní tenkou vrstvu, viz kapitola 1.1.2. Poréznost těchto membrán lze upravovat pomocí procesních podmínek, např. ale i při dáním tzv. pórovacího polymeru [1, 12, 16].

1.3.1.1 Koagulace ve srážecí lázni PES/PVP

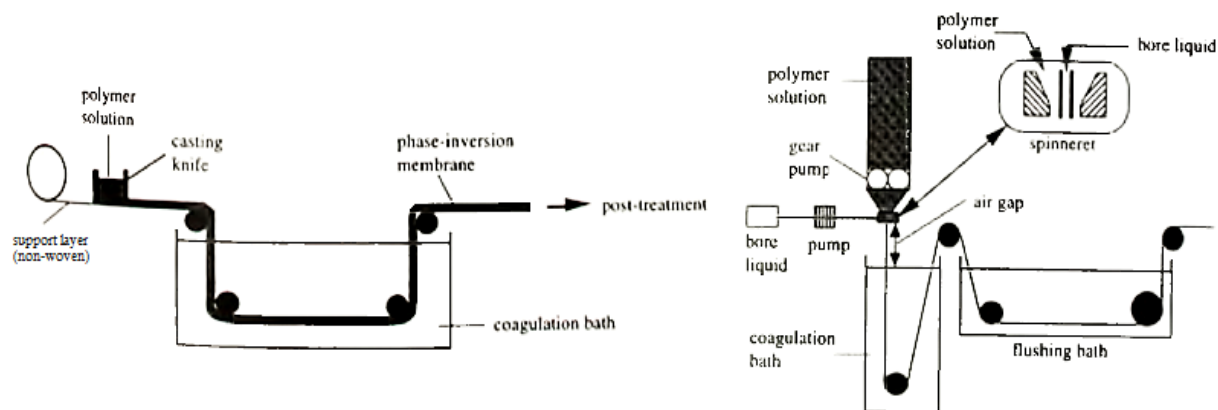
Polyethersulfon (PES) a polysulfon (PSf) jsou jedny z nejběžnějších polymerů v komerční sféře pro výrobu ultrafiltračních membrán. Jsou totiž mechanicky pevné a mají i dobrou selektivitu při udržení vysokých průtoků. Mimo to jsou také chemicky a tepelně odolné (odolné pro pH 1 – 14, až do 90 °C), takže se mohou čistit i agresivnějšími chemickými přípravky. To je pro tyto membrány velmi důležité, protože jejich hlavní nevýhodou je jejich vysoká afinita k sorpci vysokomolekulárních biologických molekul (např. bílkovin). Tím dochází k zanášení těchto membrán a k nevratné ztrátě zmíněných molekul. Tento děj však nastává pro všechny hydrofobní membrány [1, 12].



Obr. 1.10: Strukturální vzorce: polysulfon, polyethersulfon [12]

PES a PSf membrány jsou vyráběny metodou inverze fází ve srážecí lázni. Jejich polymerní roztoky se obvykle připravují rozpouštěním v N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) nebo v dimethylformamidu, jako koagulační lázeň zde slouží voda. Princip odlévání spočívá v nanesení tenkého filmu polymerního roztoku na inertní podložku (nekorozivní ocel) nebo nosnou vrstvu (support) např. netkanou textilií. Takto pokrytá podložka se postupně zanořuje do koagulační

lázně, viz Obr. 1.11 vlevo, pokud se jedná o výrobu planární membrány, tentýž obrázek vpravo ilustruje přípravu dutých vláken [12].



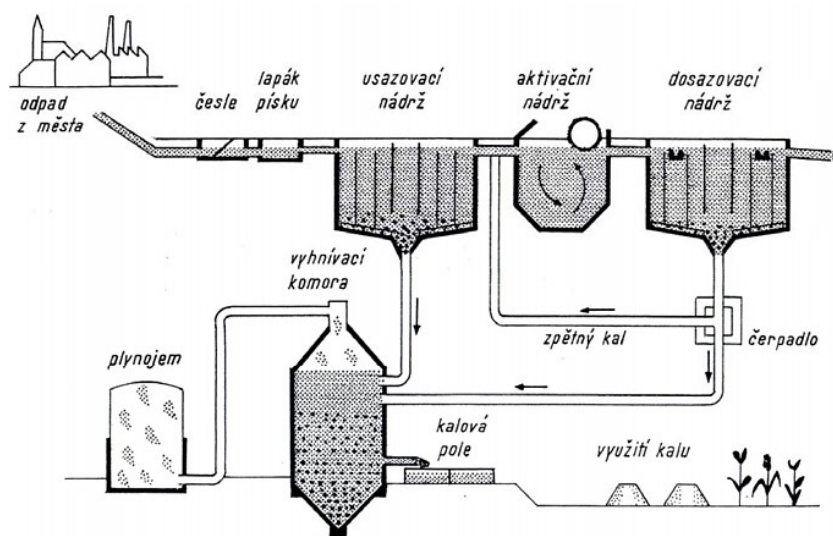
Obr. 1.11: Schematická výroba planárních a tubulárních membrán [1]

Pro póry zde platí, že čím vyšší koncentrace polymeru ve vynášeném roztoku, tím menší je prostupnost pro vodu. To hlavně díky silné vrstvě zapletených polymerních řetězců, která brání difundaci vody, proto membrána s vyšším podílem polymeru v základním roztoku obsahuje menší póry. [17] Avšak vyšší zastoupení polymeru v roztoku dává výsledné membráně lepší mechanické vlastnosti, které jsou velmi důležité hlavně v nasazení membrán v průmyslu. Tam je totiž nutností, v zájmu ekonomické rentabilnosti, aby membrána vydržela co nejdéle funkční a odolávala jak procesním podmínkám, tak i případnému chemickému a mechanickému čištění (oplach nebo zpětný proplach) [1, 12].

Velikost pórů (zvětšení) PES nebo PSf membrány lze nastavit přidáním podílu polyvinylpyrrolidonu (PVP). Ten se v průmyslu obvykle přidává jako 4 hm. % k 16 hm. % PES a 80 hm. % NMP. Běžně se PVP používá pro tyto aplikace o vysokomolekulární hmotnosti, čímž poslouží i k zesílení makrostruktury, která se např. projeví zvýšením viskozity polymerního roztoku. Toho se pak využívá pro extrudaci dutých vláken, pro které je nutnost vyšší viskozity pracovních roztoků. Princip použití PVP spočívá v jeho dobré rozpustnosti jak v NMP (rozpuštědlo pro nosný polymer – PES), tak i ve vodě, tedy v koagulační lázni. Molekuly PVP z polymerního roztoku, tak z velké části přejdou do koagulační lázně, čímž dovolují vznik vyšší porozity skrz celou membránu, tedy i v aktivní vrstvě. Některé makromolekuly PVP však zůstanou zaklíněny v polymerní makrostruktře PES membrány a zvyšují tak její mechanickou stabilitu. Mimo jiné přídavek PVP může fungovat i jako dobré antiadhezní aditivum, které brání foulingu především pak organickým makromolekulám. PVP je totiž hydrofilní polymer a snižuje tak adhezi hydrofobních (organických) molekul. Většina PVP se však v koagulační lázni vyplaví a zbytek je rovnoměrně rozptýlen v celé membráně, takže jeho hydrofilní vliv není příliš markantní. Existuje však i metoda přímé polymerace monomeru 1-vinyl-2-pyrrolidonu na polymerní membránu, jedná se pak o roubování iniciované např. UV-zářením, kdy vzniká stabilní kovalentní vazba. Takto připravená hydrofilní vrstva je tedy velmi mechanicky odolná [12, 16, 17].

1.4 Aplikace membránových procesů na ČOV

Technologické uspořádání čistírny odpadních vod (ČOV) se liší dle složení odpadní vody, kterou čistí. Ta může být v podstatě dvojitá, průmyslová nebo komunální. Pro průmyslovou odpadní vodu je nutné nastavit vždy individuální technologii čištění, závisící na daném typu provozu, tedy na charakteru znečištění, které pocházející z různých průmyslů (metalurgie, papírenství, farmacie, chemický atd.). Komunální neboli splašková odpadní voda oproti tomu pochází především z domácností a hlavní znečištění zde představují fekálie, zbytky jídel, papíru a prací nebo čisticí prostředky. Tato voda tak má obvykle podobné složení. Základní uspořádání komunální ČOV ilustrováno na Obr. 1.12 [18].



Obr. 1.12: Schéma běžné komunální ČOV [19]

Čištění v ČOV má obvykle dva základní stupně: I. stupeň – mechanické čištění, II. stupeň – biologické čištění. Při mechanickém čištění se odstraňují hrubé nečistoty (česle – „síta“), následně i jemnější nerozpuštěné částice – písek a štěrk (lapač). Pro odpadní vodu se zvýšeným obsahem olejů a tuků bývá za lapače písků umístěn ještě lapač olejů, který pracuje na principu dělení dle různé hustoty kapalin. Takto předčištěná voda je následně vedena do usazovací nádrže, kde se odstraní zbytek pevných částic neodseparovaných předešlými metodami. V usazovací nádrži pevné částice klesají na dno díky gravitaci. Usazovací nádrž společně s dosazovacími nádržemi jsou jedny z největších součástí ČOV, protože příliš nezáleží na jejich hloubce, ale především na jejich ploše [18].

Po mechanickém čištění následuje biologický stupeň úpravy vody, který umožňuje odstranění organických látek za pomoci mikroorganismů, které tyto odpadní látky využívají ve svém metabolismu. Tento proces se děje v tzv. aktivací nádrži, která je provzdušňovaná a obsahuje mikrobiální kulturu, která se v tomto prostředí dobře množí a svým metabolismem odbourává odpadní látky v přitékající vodě. Tato směsná kultura se nazývá aktivovaný kal a je tak hlavní součástí biologického stupně ČOV. Směs aktivovaného kalu a vody je dále vedena do dosazovacích nádrží. Zde dochází k separaci aktivovaného kalu a vyčištěné odpadní vody. Část aktivovaného kalu se vrací zpět do aktivací nádrže a část, tzv. přebytečný kal je obvykle

stabilizován v anaerobní (vyhňivací) nádrži. Zde probíhají další biologické procesy, na jejichž konci je obvykle bioplyn a anaerobně stabilizovaný kal, který nalézá další využití např. v zemědělství nebo ve spalovnách, jako zdroj energie. Vyčištěnou vodu na výstupu z ČOV lze dále chemicky „dočistit“, zpravidla se používají tzv. čířidla (koagulanty) a mikrosíta nebo membránové procesy [18].

Gravitační separace (zahušťování) v dosazovacích nádržích skýtá mnoho problémů, mezi ně patří hlavně rozsáhlá zastavěná plocha, odtok nerozpuštěných látek (až $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), ale především účinnost a zahušťování aktivovaného kalu v závislosti na jeho charakteru. Kdy velmi záleží na poměru vložkovitých a vláknitých mikroorganismů, tedy na tom, zda bude kal ve vznosu, nebo bude sedimentovat. Z těchto důvodů se začala uplatňovat alternativní separační metoda a to membránová filtrace, která nabízí velmi účinnou separaci tekuté fáze (vyčištěná odpadní voda) od fáze pevné (aktivovaný kal) [18, 20].

Aplikace membránových procesů na ČOV většinou spočívá v uchování standardní biologické čistírny, kdy dosazovací nádrž je nahrazena membránovým modulem. Tato úprava může ušetřit až 70 % objemu obvyklé ČOV, nehledě na fakt, že voda upravená touto technologií je z mikrobiologického hlediska použitelná jako užitková voda a může tak sloužit např. pro zalévání nebo i sprchování osob (běžně v Austrálii nebo Japonsku) [20]. Na rozšíření ČOV o membránové technologie lze nahlížet ze dvou stran, buď jako na nový prvek, nebo jako na rozšíření stávajícího technologického procesu. Hlavním přínosem membránových technologií v ČOV je zvýšení výkonnosti a menší požadavky na zastavěný prostor (náhrada za velkoplošné dosazovací nádrže). Membránová technologie se tedy může využít ve stávající ČOV k jejich intenzifikaci výkonů bez nutnosti navyšování objemů, nebo se může využít k návrhu nového schématu ČOV, který bude minimalizovat zastavěnou plochu [18, 20].

Membránová technologie se v ČOV uplatňuje v podobě membránových modulů, které nabízejí mnoho variant. Dva základní typy jsou tubulární (kapilární a s dutými vlákny) a plošné moduly (deskové, spirálově vinuté). Na modul jsou kladeny požadavky: maximální specifická plocha membrán, příznivé hydrodynamické podmínky u povrchu membrány, snadnost čištění a výměny membrány, co nejmenší náchylnost na znečištění a samozřejmě nízká cena. Membránové moduly lze zařadit do systému ČOV jako samostatné jednotky, tzv. externí moduly, kdy přečerpávají aktivovaný kal z aktivační nádrže a vrací ho zpět v zakoncentrované podobě. Druhou možností umístění modulu je jeho ponoření přímo do aktivační nádrže, takové uskupení se pak nazývá reaktor s membránovým separátorem kalu neboli MBR (*membrane bioreactor*). Tento způsob je energeticky šetrnější než první varianta, a to díky absenci přečerpávání aktivovaného kalu, přebytečný kal je pak odebírán přímo z aktivační nádrže. Nevýhodou tohoto uskupení je složitější rozvod aerace v dvou oddělených podobách. Tedy provozní (okysličování aktivovaného kalu) a prací vzduch (snižující zanášení membránového povrchu) [18, 19].



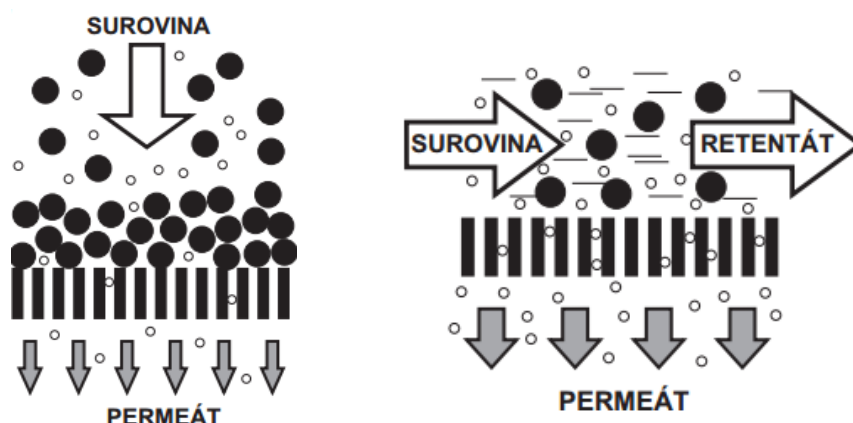
Obr. 1.13: Membránové moduly [18, 19]

zleva – deskový modul, deskový modul v aktivační nádrži, modul z dutých vláken, membránový modul s dutými vlákny

Využití membránových technologií při čištění odpadních vod v sobě skýtá množství výhod. Mezi hlavní beze sporu patří kvalitní permeát na úrovni užitkové vody (zadržení bakterií i virů), snížení vlivu kvality aktivovaného kalu na efektivitu separace (vláknité vs. vločkotvorné mikroorganismy), provoz reaktorů i při vysoké koncentraci aktivovaného kalu (snížení používaných objemů), snížení požadavků na prostor nebo možnost využití dosavadních nádrží ČOV a jejich intenzifikaci. Mezi zápory této technologie oproti tomu patří vyšší investiční náklady, společně s vyššími provozními náklady a složitějším technologickým zázemím vyžadující kvalifikovanější obsluhu. Nutností je také kvalitní předčištění a pravidelná regenerace a čištění membrán. Z těchto důvodů je tedy vhodné membránové čištění odpadních vod uplatňovat na lokalitách s limitací volné stavební plochy (cena, krajinářský aspekt, husté aglomerace, atd.) nebo při ekonomicky výhodném využití takto upravené vody (závlahy, mytí, atd.) [18, 19, 20].

2 Možnosti minimalizace zanášení membránového povrchu

Zanášení membránového povrchu (fouling) je hlavním problémem membránové separace a brání tak rozsáhlejšímu rozšíření membránových technologií do širšího měřítka použití. Zanášení membrány se v praxi projevuje tvorbou tzv. filtračního koláče, který je běžnou součástí filtračních metod. Zásadně se projevuje v uspořádání filtračního toku v tzv. *dead-end* formaci, neboli s uzavřeným retentátovým výstupem, viz Obr. 2.1. Tento typ filtrace se proto v technické praxi téměř nepoužívá (pouze pro mikrofiltraci) a je nahrazen tzv. *cross-flow* tokem, neboli podélným (tangentiálním) retentátovým tokem. V tomto případě samotný tok brání vzniku filtračního koláče nebo mu alespoň výrazně zamezuje [8, 21].

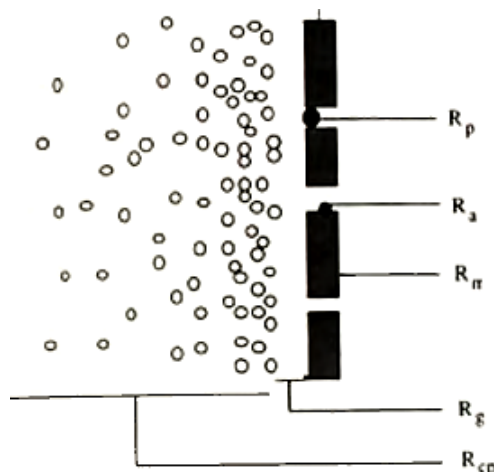


Obr. 2.1 Možné směry toku suspenze vůči membránovému povrchu: vlevo – *dead-end*, vpravo – *cross-flow* [3]

Při dlouhodobějším použití membrán můžeme pozorovat pokles jejich výkonosti, tedy výrazné snížení toku skrz membránu někdy dokonce až na 5 % oproti destilované vodě. Tento jev může být způsoben mnoha faktory, které se projevují s rozdílnou intenzitou v závislosti na daném procesu. Zanášení způsobují filtrované látky, které jsou buď suspendované, nebo rozpuštěné v roztoku. U porézních membrán pak mohou zablockovat póry a jejich čištění se tak stěžuje. Zanášení membrán může být tedy zapříčiněno zanášením částic do pórů, nebo adsorpcí filtrovaných složek na membránu, která závisí na složení filtrované směsi a materiálu membrány. Adsorpce může probíhat jak uvnitř pórů, tak na povrchu membrány. Další příčinou foulingu je koncentrační polarizace membrány a tvorba gelové vrstvy [1, 22].

Princip separace pomocí membrán spočívá v zadržení nebo alespoň ve výrazném snížení rychlosti průchodu pro určitou složku v nástřiku. Na vstupu do membrány se právě z těchto důvodů hromadí separované složky, které neprocházejí skrz. Na povrchu membrány se tak vytvoří vrstva o vyšší koncentraci, než se nachází jinde v kapalině. Tento jev je označen jako koncentrační polarizace membrány a zmíněná vrstva je pak nazvána polarizační vrstvou. Vyšší koncentrace nepropustných látek u povrchu membrány vyvolá difúzi těchto látek směrem od membrány, tedy proti směru transportu permeátu. Při výrazné koncentrační polarizaci, např. při filtraci vysokomolekulárních látek (polymery, polysacharidy, proteiny) se u povrchu

membrány může vytvořit tzv. gelová vrstva. Ta může vytvořit sekundární membránu, tedy vrstvu s vysokým hydraulickým odporem, který podstatně sníží intenzitu toku permeátu [1], [3], [22].



Obr. 2.2: Typy odporů bránící transportu skrz porézní membránu [1]
 Odporů způsobené: R_p – blokáce pórů, R_a – adsorpce, R_m – membrána, R_g – formace gelové vrstvy, R_{cp} – koncentrační polarizace

Zanášení membrány je tedy způsobeno mnoha faktory, některé z nich jsou přehledně znázorněny na Obr. 2.2. Část z těchto odporů se řadí mezi vratné (koncentrační polarizace, adsorpce) jiné mezi nevratné (zanášení pórů, gelová polarizace), poslední nezmíněný odpor je odpor membrány, který je dáno samotnou strukturou membrány, viz kapitola 1.1.2, a je tedy přítomný za každých podmínek [1, 12, 23].

2.1 Minimalizace zanášení změnou procesních parametrů

Základní možností při snaze snížit vliv zanášení, které se projevuje razantním snížením intenzity toku je volba uspořádání nástřiku. Tedy upřednostnění *cross-flow* filtrace a její různé technické modifikace ve filtračních modulech. Nastavit lze, ale také rychlost proudění nástřiku, která posléze ovlivní tvorbu a charakter zanášení. Při zvýšené rychlosti se více rozrušuje vznikající filtrační koláč a minimalizuje se tak tvorba málo propustné gelové vrstvy. Tato varianta se zdá být velmi jednoduchá a taktéž účinná, ale pro její uskutečnění je nutné pracovat v takovém systému, který dokáže dlouhodobě odolávat mechanickému namáhání. Limitací zde je tedy mechanická stabilita všech komponent a to především membrán. Zvýšení rychlosti nástřiku patří mezi tzv. hydrodynamické metody, kterými lze zvýšit účinnost filtrace. Mezi ně taktéž patří speciálně tvarovaný povrch membrány, který vytváří turbulentní proudění, tomuto způsobu se podrobněji věnuje kapitola 2.5. Další hydrodynamické metody jsou pak např. zvýšení tlakového rozdílu nad a pod membránou, pulsační dávkování nástřiku, vyvolání sekundárního proudění, rotační pohyb membrány nebo různé tvarové variace kanálů a membrán. Většinou těchto metod se zvyšují stříhové síly nad povrchem membrány a ty následně předcházejí vzniku zanášení membránového povrchu. Avšak tyto metody mají obvykle vyšší energetickou náročnost (výkonnější čerpadla). Mezi hydrodynamické metody se také řadí zvýšení teploty nástřiku, které

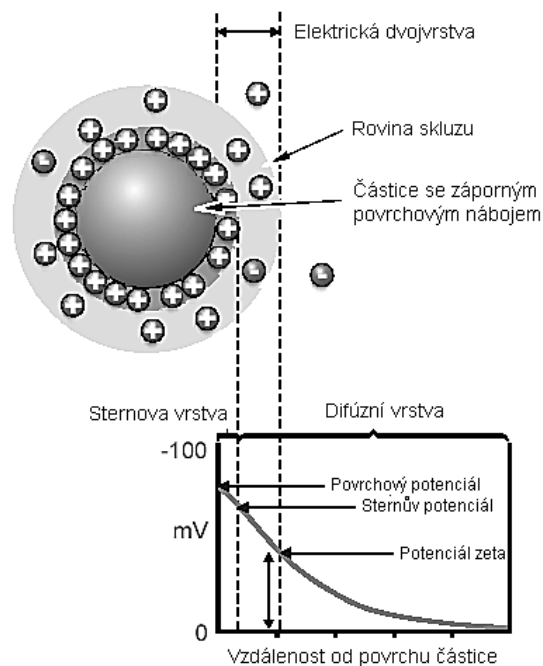
může být vhodné, když v procesu vzniká odpadní teplo. Zvýšením teploty se sníží viskozita nástríku a tím se zvýší koeficient přestupu. Při tomto postupu je ale vždy nutné brát v potaz tepelnou stabilitu membrán, tak především získávaných produktů (farmacie) [2, 21].

Hydrodynamické metody jsou výhodné také díky nepřerušení separačního procesu při snižování zanášení. Kontinuální provoz lze také uchovat při předúpravě nástríku nebo ovlivnění interakce membrány se separovanými částicemi. Předúprava nástríku většinou spočívá ve zvýšení velikosti separovaných látek a tedy jejich snadnější separaci, nehledě na menší pravděpodobnost vniku do pórů membrány. Látky, které se pro tento případ používají, se nazývají koagulanty a floktulaty („srážedla“ a „vločkovadla“). Předúprava pak také spočívá v předřazení určitého technologického procesu před samotnou membránovou filtraci. Většinou se využívá sedimentace, filtrace na aktivní uhlí nebo písková filtrace. Velmi často se také mění hodnota pH, na které závisí usazování solí na membráně. Tomu se obvykle zabráňuje přidáním kyselin nebo hydroxidů, někdy taktéž provzdušňováním nástríku (snížení obsahu CO₂, zvýší pH), viz kapitola 2.3 [2, 21].

2.1.1 Interakce mezi membránou a separovanými částicemi

Popis interakcí v systému částice-kapalina-membrána je velmi složitý s množstvím proměnných ovlivňujících tento systém. Jejich druh i velikosti závisí na fyzikálních vlastnostech systému, ale stejně tak na jejich chemickém složení. Dále například na koncentraci částic v kapalině nebo na charakteru proudění v systému. Nejdůležitější parametry pro sledování interakcí jsou povrchové napětí a síla iontového pole tedy ζ -potenciál (zeta potenciál) [2, 21].

Při interakci částic s membránou působí na jejich povrchy přitažlivé síly (Van der Waalsovy), které podněcují jejich přilnutí k sobě, viz kapitola 1.1.1. Dále také síly elektrostatické, které však mohou mít jak přitažlivý, tak odpudivý charakter. Pro jejich specifikaci je zaveden ζ -potenciál, který charakterizuje fázové rozhraní, resp. elektrický potenciál na rovině skluzu. Toto uskupení si můžeme představit např. na částici v kapalině, na které se vytvoří tzv. elektrická dvojrůžstva, pro jejíž popis slouží mnoho modelů. Lze ale jednoduše vycházet z předpokladu, že se skládá z nabitých vrstev pevného tělesa, které obklopují proti-ionty z kapaliny vázané elektrostatickými a adsorpčními silami. ζ -potenciál se pak určuje ve vzdálenosti povrchu pevné látky a roviny skluzu, tedy místa kdy přestávají být proti-ionty pevně vázané a při pohybu částice v kapalině se již nepohybují společně s ní. ζ potenciál je také velmi důležitý pro klasifikaci disperzí, resp. pro určení jejich stability. Pokud budou mít částice v roztoku vysoký záporný nebo kladný ζ -potenciál budou se logicky odpuzovat a disperze tak zůstane stabilní. O nestabilních disperzích začínáme mluvit v rozmezí +30 až -30 mV, kdy adhezní síly převládají nad odpudivými elektrostatickými silami a částice tak začnou tvořit aglomeráty z důvodu snížení povrchu (povrchové energie). Stejnou paralelu lze vidět u systému částice-kapalina-membrána. Tento systém lze například významně upravovat změnou pH, které může vnést do systému nově vzniklé náboje, nebo posílit stávající, a tím tedy výrazně změnit ζ -potenciál i stabilitu celého systému [6, 24].

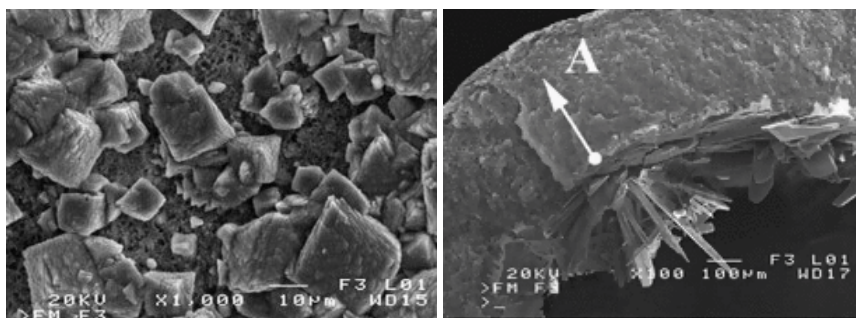


Obr. 2.3: Schématické znázornění ζ -potenciálu [25]

Pro filtraci je tedy vhodné nástřík upravit tak, aby separovaná složka neměla tendenci se usazovat na membránový povrch a permeující kapalina dobře smáčela povrch membrány. Při čištění odpadních vod je procházející kapalinou vody, je tedy namístě, aby se využívali hydrofilní membrány. Pro úpravu nástříku se pak mohou používat povrchově aktivní látky, ne vždy je to ale vhodné, s ohledem na kvalitu permeátu nebo případné znehodnocení membrány [6, 12].

2.2 Druhy zanášení membrán

Zanášení membránového povrchu jak již bylo řečeno, přímo závisí na složení separované směsi. Základní rozdělení může však proběhnout na anorganické a organické znečištění, které se výrazně liší svým chemickým složením, tedy i odlišným čištěním membránových povrchů. Anorganické znečištění lze rozdělit dle tvrdosti vody a na nenabitě anorganické molekuly. Tvrdost vody lze dle charakteru rozdělit na přechodnou a nepřechodnou. V podstatě se jedná o rozpuštěné soli ve vodě, které se za určitých podmínek začnou srážet a mohou tak vytvořit nepropustnou krustu na povrchu membrány a tím tak i snížit výkonnost membrány. Přechodnou tvrdost vody způsobuje např. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, které je ve vodě rozpustné, ale při vyšších teplotách nebo změně pH se vytvoří nerozpustný CaCO_3 [26, 27].



Obr. 2.4: Anorganické znečištění na povrchu membrán: zleva CaCO_3 , CaSO_4 [26, 27]

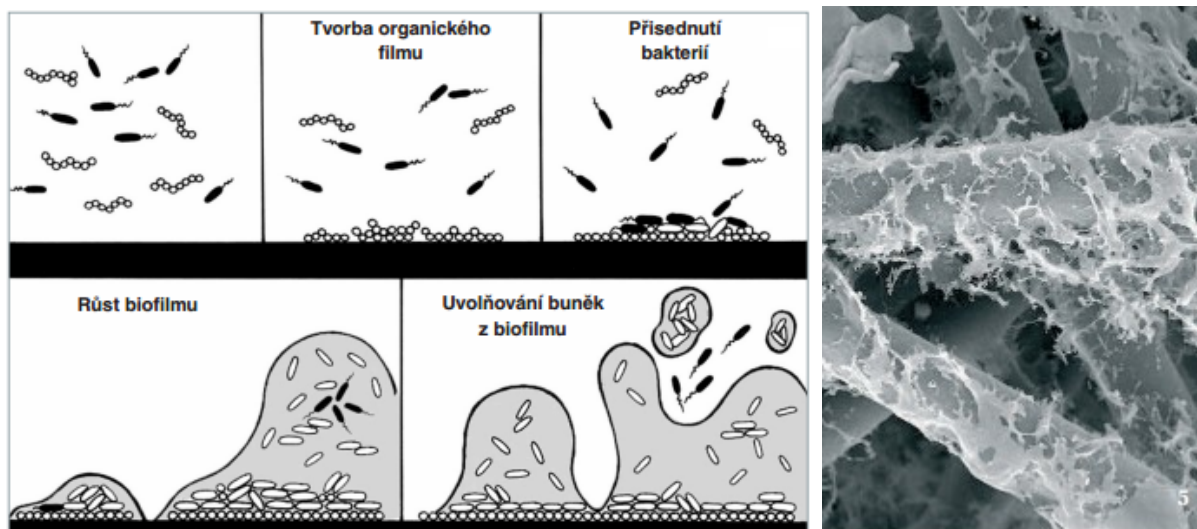
Trvalá tvrdost vody je obvykle tvořena kationty vápenatými a hořečnatými ve formě síranů, chloridů nebo fosfátů. Tyto molekuly jsou obvykle málo rozpustné, a proto rekrystalizace na površích membrány započíná až při velmi vysokých koncentracích. Mezi nenabitě anorganické sloučeniny lze v tomto kontextu zařadit částice oxidu křemičitého, který se může vyskytovat i ve formě mikročástic, ale i koloidního roztoku nebo rozpuštěný na kyselinu křemičitou (při nízkém pH). Ta může způsobit velké problémy, protože při přesycení roztoku touto kyselinou může nastat polymerace oxidu křemičitého na povrchu membrány. Takto vzniklou vrstvu SiO_2 prakticky nelze odstranit chemickým čištěním a membrány tak bývají znehodnoceny. Mezi nenabitě částice se řadí i oxidy a hydroxidy železa, tyto sloučeniny ovšem nevykazují vysokou tendenci se hromadit na povrchu membrány a uvnitř pórů membrány. Pokud už ale k nánosům dojde, jedná se o porézní vrstvu, která tak příliš nesnižuje tok skrz membránu. Toto znečištění není navíc fatální, protože ho lze jednoduše odstranit např. pomocí HCl . Anorganické znečištění je tedy problémem nejvíce při odsolování vody nebo přípravu demineralizované vody, kdy se pohybujeme v nánosku s vysokým podílem solí, nebo potřebujeme odstranit většinu iontů z vody [26, 27].

Organické sloučeniny obzvláště převládají v odpadních vodách a jsou zastoupeny mnoha různými sloučeninami např. proteiny, aminokyselinami, cukry, polysacharidy nebo huminovými látkami a organickými kyselinami. Tyto sloučeniny mohou pocházet z biologického znečištění a často jsou zdrojem výživy pro bakterie. Znečištění membrán organickými látkami je ovlivněno jejich iontovou silou, pH, přítomnými ionty v nátoky, složením membrány, typem organických sloučenin, jejich molekulovou hmotností, polaritou, ale i hydrodynamickými a provozními podmínkami. Obecně však platí, že hydrofilní povrchy jsou méně náchylné k organickému znečištění [22, 26].

2.2.1 Biologické znečištění membrán

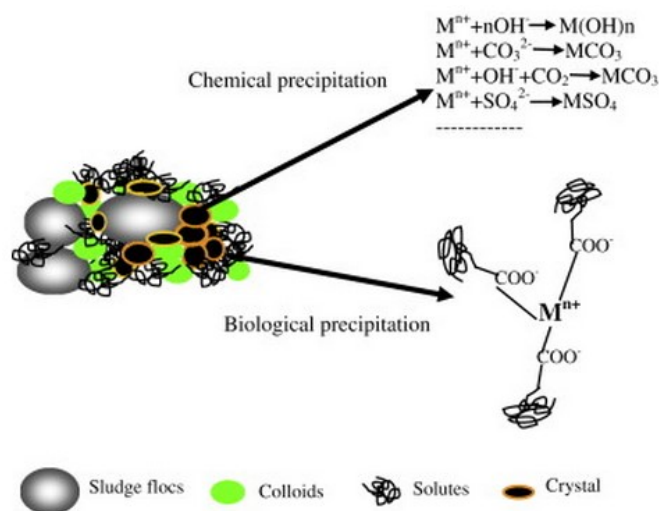
Biologické znečištění se od organického znečištění výrazně liší a to hlavně z předpokladu, že biologického znečištění se účastní živé organismy. Ty mohou být velmi přizpůsobivé a zanášení membrán tak nemusí být zprostředkováno pouze filtrováním směsi, ale také osídlováním membránových ploch mikroorganismy. Ve filtraci odpadních vod se tedy jedná o mikroorganismy podílející se na odstraňování nežádoucích látek z odpadní vody společně s dalšími vodními mikroorganismy, které jsou všudypřítomné ve vodních systémech. Mnoho z těchto bakterií jsou schopné tvořit biofilm, tedy určité mikrobiální společenství, které společně

drží díky vyprodukované matici složené z extracelulárních polymerních látek, které napovrch působí hydrofóbním charakterem a jsou pevně přichyceny k podkladu nebo k sobě navzájem. Tvorbou biofilmu bakterie kolem sebe vytvoří jakousi bariéru, která je následně ochraňuje. Bakterie v biofilmu jsou potom odolnější vůči mechanickému poškození nebo působení toxických látek. Biofilm se tedy vytváří na podkladu, jeho vznik je zvýhodněn na drsných a porézních materiálech. Vylučované extracelulární polymery (ECP) jsou obvykle složeny z polysacharidů, proteinů, ale i lipidů, huminových látek, nukleových kyselin, aromatických aminokyselin a často obsahují zachycené částice a absorbují látky [22, 23, 28, 29].



Obr. 2.5: Vlevo: fáze vývoje biofilmu, vpravo: biofilm (*Pseudomonas aeruginosa*) na filtru z umělých vláken [29]

Biologické znečištění může být výrazně zvýšeno přítomností iontů (původců anorganického znečištění). Např. v úpravnách vod je velké množství takových kationtů a aniontů jako Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- . K chemickému vysrážení těchto iontů pak dochází, když jejich koncentrace překročí koncentraci nasyceného roztoku. Koncentrace těchto iontů je výrazně zvyšována na membránových površích v důsledku koncentrační polarizace. Toto anorganické znečišťování je právě umocněno biologickým, a to z důvodu, že biologické znečišťování se více vyskytuje ve formě filtračního koláče, který je ale porézní a tak skrze něj pronikají ionty. U povrchu membrány se tedy stále tvoří polarizační koncentrace, která díky filtračnímu koláči není rozrušována smykovými silami z proudění vody. Tento stav tak umožní krystalizaci solí ve filtračním koláči (slouží jako krystalizační médium), ale i srážení s kationtů s biologickým materiálem. Nános na membráně tímto způsobem může zbytnět a jeho odstranění je pak velmi složité [22].

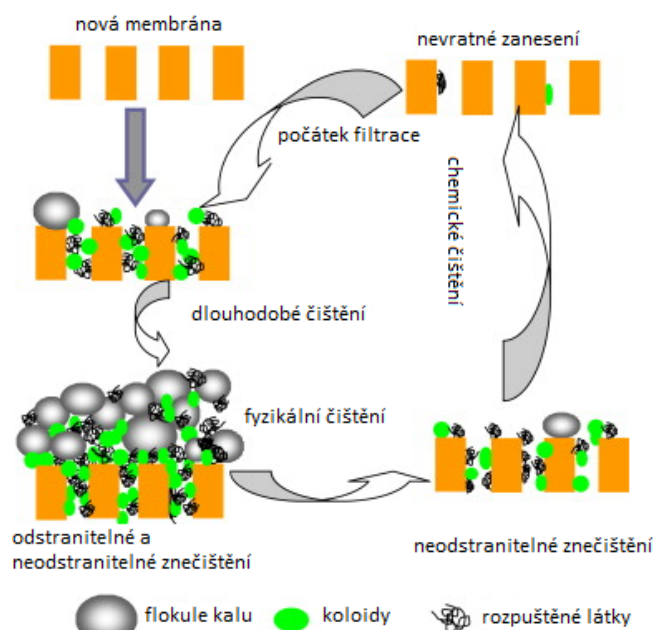


Obr. 2.6: Znáornění principu tvorby anorganického a biologického znečištění [22]

2.3 Čištění membrán

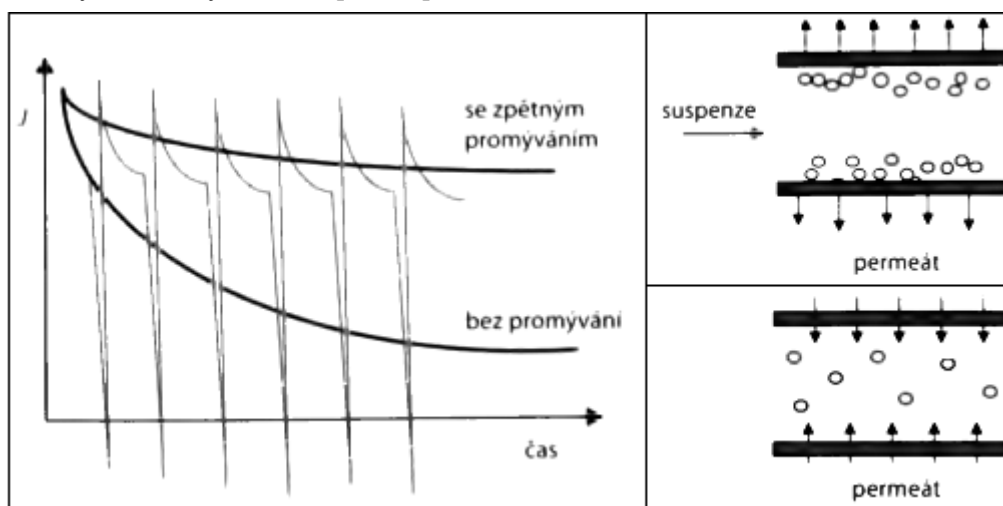
Čištění membrán je nezbytnou součástí při jejich dlouhodobém užívání, tato procedura však vyžaduje přerušování procesu separace. Čištění zanesených povrchů membrán, tak i jejich vnitřní struktury může být provedeno několika způsoby, např. chemickým a mechanickým čištěním nebo zpětným promýváním. Chemické čištění je prováděno za účelem odstranění látek, které se vysráží na povrchu a hlavně uvnitř pórů membrány nebo uvnitř membránového modulu. Provádí se různými chemikáliemi, výběr se volí dle typu znečištění. Používají se tak např. kyseliny (H_2SO_4 , citrónová atd.), hydroxidy (NaOH), různé detergenty (snižují povrchové napětí – podstata použití mýdel), enzymy (proteáza, amyláza, lipáza – štěpení bílkovin, cukrů, tuků atd.). Některé provozy potřebují také sterilizaci membrán (potravinářství), tento proces se také zahrnuje do chemického čištění a je prováděn buď dezinfekčními činidly (H_2O_2 , NaClO) nebo fyzikální sterilizací (pára). U chemického čištění se však musí důrazně dbát na chemickou odolnost membrán proti používaným činidlům [12, 21].

Mechanické čištění lze provádět pouze u membránových modulů s dostatkem prostoru mezi membránami, nebo s možností membrány vyjmout, tedy především pro trubkové a deskové moduly. Samotné čištění je prováděno mechanicky pomocí houbiček či kartáčků, hrozí zde ale riziko poškození membrán. Někdy se také do mechanického čištění řadí probublávání povrchu membrán plyny (vzduchem), tento systém se obvykle přidává k membránovým bioreaktorům, kde je zdroj kyslíku nutný pro aerobní rozkladné mikroorganismy. Bublínky vzduchu omývající membránu mohou zmírnit proces zanášení díky rozrušování nánosů na membráně [12, 18].



Obr. 2.7: Schématické znázornění tvorby a odstraňování zanášení membrán [22]

Dalším a velmi používaným způsobem jak odstraňovat zanášení membrán je zpětný proplach. Proplach se provádí buď permeátem nebo různými chemickými roztoky. Jeho účel spočívá v otočení toku skrz membránu a tedy ve vyplavení částic, které pronikly do struktury nebo aktivní vrstvy membrány. Intervaly, ve kterých se zpětný proplach provádí, trvají pouze několik sekund. Tato metoda je velmi účinná, avšak při jejím provádění se nezískává permeát a je tedy nutné navrhnout optimální rozložení času filtrace k zpětnému proplachu s ohledem na intenzitu toku skrz membránu. Při tomto způsobu jsou membrány velmi mechanicky namáhány z důvodu velkých tlakových změn [12, 21]



Obr. 2.8: Schéma intenzity toku permeátu na čase se zpětným proplachem [12]

2.4 Minimalizace zanášení chemickými modifikacemi membránových povrchů

Různé látky mají odlišnou tendenci k adsorpci na povrch membrány, např. často separované organické sloučeniny mají mnohem větší sklon se usazovat na hydrofobní povrchy než

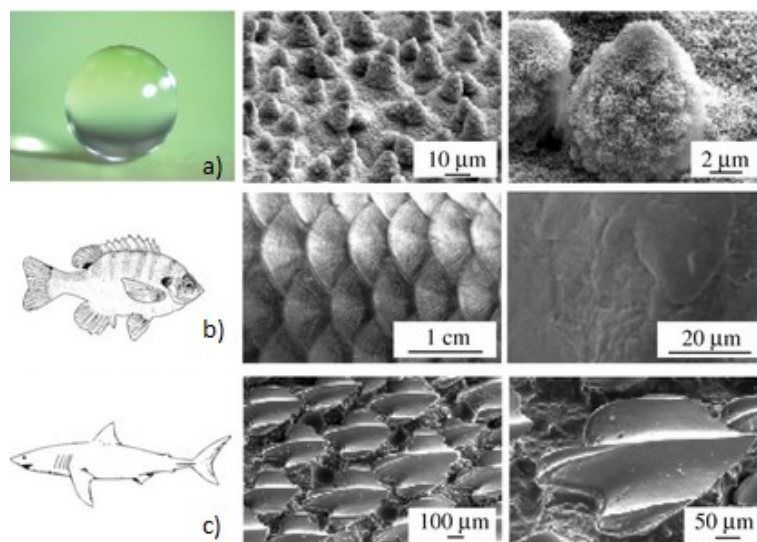
na hydrofilní. Tento fakt o enormním zanášení organických sloučenin na hydrofobní povrchy dal vzniknout mnoha hydrofilním materiálům pro syntézu membrán, ale také množství postupů jak zhydrofilnit povrchy stávající. Jednou z takových technik může být použití plazmatického výboje v kyslíkaté atmosféře, za vzniku různých kyslíkatých skupin. Takovéto zavedení polárních skupin (-OR, -OH, =O, -F) může být provedeno i reakcí s různými chemickými činidly (silné zásady, kyseliny atd.) [2].

U polymerních membrán z PES nebo PSf jak již bylo řečeno, nastává problém se zanášením membránového povrchu především organickými makromolekulami, právě díky jejich nízké hydrofilitě. Proti foulingu se v praxi tedy upravuje povrch těchto membrán za účelem zvýšení hydrofilnosti. Metod je několik, i když o přesném postupu firmy syntetizující membrány přesně neinformují. Jednou z méně účinných technologií je nekovalentní nanesení hydrofilního polymeru na stávající povrch membrány. Jelikož síly které zde tuto vrstvu drží, jsou pouze adhezní a povrch membrány je velmi mechanicky namáhán, výsledná vrstva nemusí být příliš mechanicky stabilní. Dalším možností je dotace hydrofilního polymeru do připravované polymerní směsi (acetát celulózy, polyurethan) [12].

Zajímavostí také je, že při použití hydrofilních polymerů do směsí společně s metodou inverze fází (kapalina-kapalina) se hydrofilní polymery budou koncentrovat na povrchu vzniklých membrán. Důvodem je kontakt směsi se vzduchem a povrchové napětí. Systém se totiž snaží snížit svoji povrchovou energii a je tedy energeticky výhodné, aby se na povrch dostaly hydrofilnější polymery. Toto uspořádání se však významněji projeví až při přípravě membrán za speciálně řízených podmínek, kdy termodynamika reakce má dostatek času uvést systém do rovnovážné polohy [30]. PES membrány lze také modifikovat pomocí chemických reakcí (Friedel-Craft reakce) a to navázáním různých skupin $-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$, $-(\text{CH}_2)_n\text{-SO}_3^-$ nebo může být povrch sulfonován. Možnou úpravou může být také roubování hydrofilních monomerů (1-vinyl-2-pyrrolidon), kdy polymerace může být iniciována např. UV-zářením, gama-zářením nebo svazkem elektronů. Tato vrstva má pak bezspornou výhodu v její vysoké mechanické stabilitě, protože mezi membránovým povrchem a monomerem vznikla kovalentní vazba [12, 23].

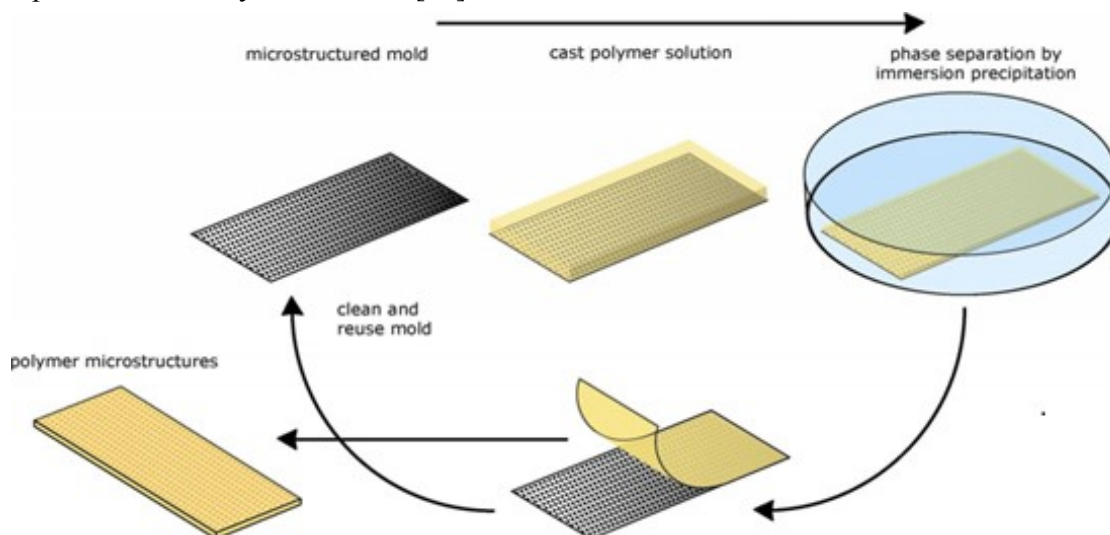
2.5 Minimalizace zanášení modifikacemi struktury membránových povrchů

S biofoulingem se nesetkáváme jenom při používání membrán při filtraci vod s obsahem biologických složek a bakterií. Toto téma je aktuální téměř pro všechny technologie, které jsou v kontaktu s přírodními zdroji vod a jsou tudíž osídleny množstvím mikroorganismů, snad nejzářnějším příkladem může být trub lodí [28]. S tímto jevem však bojuje i příroda, která již našla různá řešení, např. ve struktuře povrchů jak u rostlin, tak živočichů, viz Obr. 2.9. Výzkum v oblasti syntetizace povrchů inspirovaných přírodou prodělal v posledních letech velký skok a mnoho takových struktur je dnes již velmi dobře známo, syntetizováno a využíváno [32].



Obr. 2.9: Samočistící přírodní struktury [28]
 a) list lotusu, b) rybí šupiny, c) kůže žraloka snižující odpor povrchu

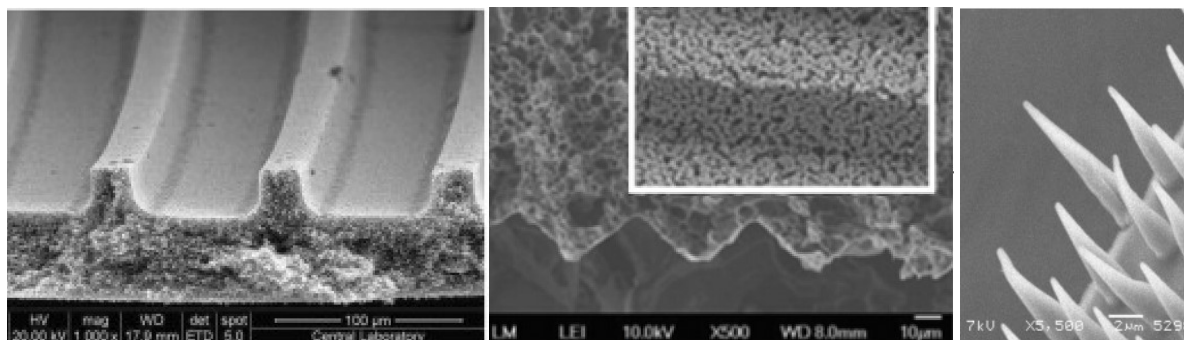
Pokud se řeší zanášení pomocí hydrodynamických metod, hrají při nich hlavní roli vysoké smykové síly vznikající zvyšováním rychlosti proudění. Tyto metody však zvyšují energetickou náročnost separačních metod nehledě na fakt, že pro některé složky nátoku mohou být vznikající síly ohrožující (buňky). Chceme-li však využít vlivu turbulencí k narušení koncentrační polarizační vrstvy i bez vysokých energetických vkladů, dají se použít alternativní metody. Navrženo bylo již několik přístupů jako např. použití turbulentních promotérů, dvoufázového toku nebo použití vzorovaných membrán [33].



Obr. 2.10: Princip litografie – příprava membrán fázové inverze [34]

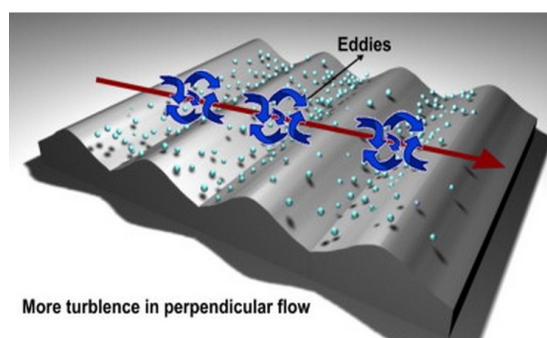
Vytvoření vzoru na membráně se dá provést různými technikami, buď přímo na povrchu membrány např. pomocí inkorporovaných nanočástic (řízená drsnost) [35] nebo pomocí různých litografických technik. Rozvoj litografických technik v posledních letech zaznamenal obrovský růst, nejenom díky rozvoji přesných metod dovolujících přípravu obtiskového reliéfu (negativu) např. iontovým leptáním, ale také díky možnostem jeho přesné charakterizace (AFM – mikroskop atomárních sil). Využití litografie pro vzorování povrchu membrán lze využít metodu nanoimprint

litografie, kterou se připraví různé reliéfy povrchů. Pomocí metody inverze fází může být mnoho různých struktur replikováno na polymerní membrány. Rozdíl od klasické metody inverze fází spočívá pouze v nanesení polymerních roztoků na litografické formy s požadovaným reliéfem [33].



Obr. 2.11: Různé morfologie modifikované povrchové struktury [33, 36, 34]

Lze tedy vytvořit různé struktury viz Obr. 2.11, které díky hydrodynamické interakci reliéfu způsobují vznik turbulentního proudění. Proběhli i různé simulace vzniku tohoto proudění na takto upravených membránových površích. Ukázalo se, že charakter proudění je ovlivňován povrchovou strukturou membrány, ale také velmi záleží na směru proudění vzhledem, viz Obr. 2.12.



Obr. 2.12: Simulace turbulentního proudění na vzorované membráně [35]

2.6 Membrány se smíšenou maticí

Membrány je možno vyrábět z mnoha různých materiálů, které lze různě modifikovat a tvarovat do rozličných struktur, tak aby co nejlépe plnily funkci, která je po nich žádána. Všechny materiály mají ale určitou limitaci a nemusí tak splňovat požadavky na ně kladené. Jednou volbou jak rozšířit jejich spektrum vlastností je kombinace různých materiálů. V podstatě se můžeme pokusit vkládat a kombinovat různé charakteristické vlastnosti materiálů, které mají zpravidla odlišné a právě požadované vlastnosti, kterými membránové materiály nedisponují. Takovým příkladem je například velmi levný PES (polyethersulfon), který je mechanický i chemicky odolný, ale velmi náchylný k zanášení. Mnohem méně se oproti němu zanáší např. acetát celulózy, polyakrylonitril, ale ty jsou drahé a mají nízkou mechanickou a chemickou stabilitu. O membránách se smíšenou maticí hovoříme především v případech, kdy se do matrice membrány vkládají chemicky, ale hlavně strukturně odlišné látky neboli plniva. Ta bývají nejvíce anorganického složení a mohou disponovat naprosto odlišnými vlastnostmi od polymerních

materiálů, obvykle jsou více mechanicky, tepelně i chemicky stabilnější, ale mohou vnášet i úplně nové vlastnosti, jako je např. hydrofilita, magnetický charakter nebo různé chemické vlastnosti (fluorescence, antibakteriálnost atd.) [37, 38].

Posledním trendem pro syntézu membrán se smíšenou maticí se stalo přidávání částic v rozměrech nanometrů, které jsou zajímavé především svojí obrovskou specifickou plochou ($10^1 - 10^2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a tedy i odlišným chováním od makroskopických materiálů. Jejich malá velikost s vysokým funkčním povrchem je přímo předurčuje k využití pro přípravu membrán se smíšenou maticí. Polymerní filtrační membrány běžně dosahují tloušťky okolo 200 μm , a proto je víc než vhodné vkládat do jejich struktur co nejmenší částice, tak aby příliš nepozměnili charakteristickou strukturu membrány. Nehledě na fakt, že menší a tedy „lehčí“ částice bude v polymerní maticí lépe ukotvena, díky množství nekovalentních vazeb, které může polymer nabídnout, viz kapitola 1.1.1. Velký měrný povrch však přináší i určité úskalí a to zejména při přípravě roztoků s nanočásticemi, velký povrch totiž znamená i velkou povrchovou energii, kterou se částice v závislosti na různých parametrech (především zeta-potenciál) snaží snížit. Z tohoto důvodu je obvykle složité převést nanočástice do roztoku bez jejich obrovské tendence koagulovat do větších celků, viz kapitola 2.1.1. Pro syntézu membrán bylo použito již velké množství nanočástic např. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cu, Ag, CNT (*carbon nanotube*) [38, 39].

Částice ale i nanočástice nezmění vlastnosti membrán vždy k lepším a žádaným vlastnostem. Jak dokládá studie [37], přidáním nanočástic ztrácí membrány na selektivitě. To je způsobeno vznikem větších pórů, které se pravděpodobně vytvářejí díky snížené stabilitě polymerů v licím roztoku po přidání nanočástic. Touto změnou se tedy pravděpodobně zvýšila propustnost membrán. Přidáním nanočástic se také zvýšila hrubost povrchu membrán, což vede k výšeni hydrofility. Ta totiž přímo souvisí s drsností povrchu, protože pokud je povrch hydrofilní, hrubost povrchu hydrofilnost ještě zvyšuje [40]. Přidáním částic, které jsou z hlediska mechanických vlastností mnohem odolnější, pozitivně ovlivňuje mechanické chování membrány se smíšenou maticí, což tato studie také prokázala [37]. Teoretické vysvětlení tohoto jevu podává následující kapitola.

2.6.1 Kompozit, synergický efekt

Membrány se smíšenou maticí je možno zařadit do kategorie kompozitních materiálů. Jedná se o takové materiály, které jsou sestaveny alespoň ze dvou rozeznatelných (odlišných) fází, které mají různé vlastnosti. Tyto fáze jsou od sebe jasně odděleny, minimálně jedna z nich je pevná, tu obvykle nazýváme matrice. Ta splňuje funkci pojiva a je spojitá. Další fáze jsou většinou označeny jako disperze (výztuž) a jsou nespojitě. Kompozity lze rozdělit dle materiálu matrice (polymerní, keramická, kovová atd.), tvaru disperze (vlákna, částice, desky atd.) a velikosti disperze (makro, mikro, nano) [41, 42]. Za nanokompozit je zpravidla brána matrice s disperzí, kdy její nejmenší rozměr je v rozměru nanometrů (zde se autoři značně odlišují, pro některé aplikace je brána pouze hodnota pod 100 nm [43], jinde se toleruje hodnota menší než viditelné spektrum, tj. 400 – 700 nm, velmi často také měřítko nanometrů, tedy do 1 mikrometru [44]). Kompozit je tedy pevná látka sestavená z více fází, kdy kompletně dosahuje takových

vlastností, kterých nenabývají jednotlivé fáze samostatně a nelze jich dosáhnout ani jejich sečtením. Tzn. vlastnost celku (kompozitu) není jen součtem (průměrem) vlastností jednotlivých fází, tento jev se nazývá synergický efekt (působení v součinnosti – synergii) [41, 42]. Tato práce se zabývá filtrační membránou s nanočásticemi a uhlíkovými nanotrubičkami (CNT), jedná se tedy o částicový nebo vláknový nanokompozit. Z tohoto důvodu bude dbán zřetel právě na popis těchto struktur.

Pro charakterizaci materiálu se používají standardní mechanické veličiny (modul pružnosti, deformace atd.). Jak již bylo řečeno, kompozit je složen z více fází, tudíž ho považujeme z mikro hlediska za nehomogenní. Z makro hlediska, však pokládáme kompozit za homogenní, jelikož je s ním počítáno jako s celkem. Fyzikální vlastnosti kompozitu jakožto celku jsou fiktivní, z tohoto důvodu zavádíme fiktivní veličiny, které právě takto s kompozitem pracují. Jednoduchým příkladem této veličiny může být fiktivní hustota pórovitého kompozitů – pěnový polystyren, jehož hustota je mnohem menší s porovnání s polystyrenovým granulátem. Výpočet (předpoklad) makroskopického chování (fiktivních veličin) z mikroskopických údajů je předpovídán pomocí modelů. Např. Halpin-Tsai model, je založen na matematické predikci pružnosti kompozitu z hlediska geometrie a orientace plniv (disperzí), společně s elastickými vlastnostmi fází [45].

Jedním z hlavních mechanických předpokladů je Hookův zákon (2.1), kde R je napětí v Pa, S odpovídá deformaci v % a E značí Youngův modul v Pa.

$$R = S \cdot E \quad 2.1$$

Fiktivnost napětí v kompozitu si pak lze představit následovně. Napětí v kompozitu je definováno jako poměr síly a průřezu. Jednotlivé fáze mají zpravidla velmi rozdílné Youngovy moduly, musí tedy dosahovat rozdílného napětí i deformace. Napětí celého kompozitu se tedy bude nacházet někde mezi těmito hodnotami a je pouze fiktivní [42].

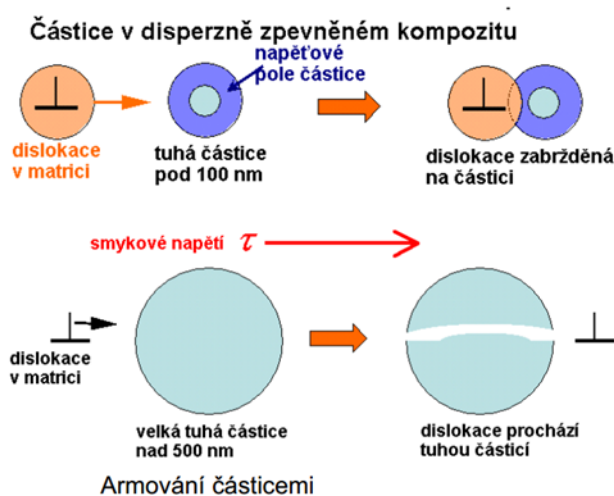
2.6.2 Možné chování (nano)částic v polymerní matici

Nanočástice jsou v matici drženy pomocí sil, které lze rozdělit na fyzikální a chemické. Fyzikální vazby jsou projevem mezimolekulárních interakcí a jsou řádově slabší než síly chemické ($10^0 - 10^1$ GPa), které se projevují klasickou chemickou vazbou. Ta vzniká, pokud matrice a disperze spolu mohou chemicky interagovat, v tomto případě však hrozí, že celá disperze zreaguje a tím pádem zmizí. Obdobná situace může nastat, když mezi maticí a částicí nastává difúze (prolínání), při nízké difuzivitě vzniká pouze slabá difúzní vrstva, která je silně vázána, pokud ovšem jev pokračuje dál, částice se může zcela rozpustit.

I přes evidentně dostatečnou sílu na rozhraní mohou vznikat nesoudržnosti mezi maticí a disperzí, např. díky pnutí (různé teplotní roztažnosti) nebo špinavému povrchu (mastnota, oxidy kovů), hlavní roli zde ale hraje vzájemná smáčivost. Ta je důsledkem povrchového napětí, resp. povrchové energie. Na dokonale smáčivém povrchu se kapalina dokonale rozprostře, na zcela nesmáčivém se naopak utvoří kapička (koule). Z tohoto důvodu mohou být disperze před vložením do matrice upraveny např. detergenty. Mechanická síla je také ovlivněna tvarem

disperze, čím větší a příznivější tvar, tím lépe je částice schopná se zaklínit do matrice (koeficient konvexity) [40].

Částice se do kompozitu zpravidla vkládají pro jeho zpevnění, mohou totiž zabránit trvalé (nepružné) deformaci. Ta je obvykle způsobena dislokacemi (čárové poruchy krystalu a jejich pohyb). Zpevnění nastane buď pomocí armování, nebo disperzním zpevněním, rozdílným faktorem je zde velikost částic. Velké částice (nad 1 μm) převezmou část zátěže, ale nezabrání pohybu dislokací, ty je totiž obejdou. Pro nanočástice toto neplatí, jelikož jsou příliš malé na to, aby převzaly část zatížení, avšak jsou schopné dislokaci zabrzdit. Nejvhodnější jsou nanočástice okolo 100 nm, výsledná pevnost se sice zvýšit nemusí, ale jsou schopny zabránit tzv. tečení (*creepu*) [46]. To je jedno z možných projevů viskoplastického chování polymerních materiálů. K takovému chování může dojít při dlouhodobém namáhání polymeru nebo při teplotě blízké teplotě tání polymeru. Dochází k němu taktéž, pokud je tuhost a pevnost materiálu závislá na rychlosti zatěžování. Při výrobě většiny polymerních výrobků je dána makromolekulám určitá orientace. Pokud se tyto makromolekuly dostanou do mechanické zátěže či zvýšené teploty, mají pak tendenci měnit svoji orientaci nebo tvar. Tomuto procesu lze bránit právě dotací nanočástic do polymeru. Podstatou této metody je vytvoření zábrany ve struktuře polymeru, ta následně omezí časově závislému pohybu makromolekul při zvýšené teplotě nebo při dlouhodobém mechanickém zatížení [47].



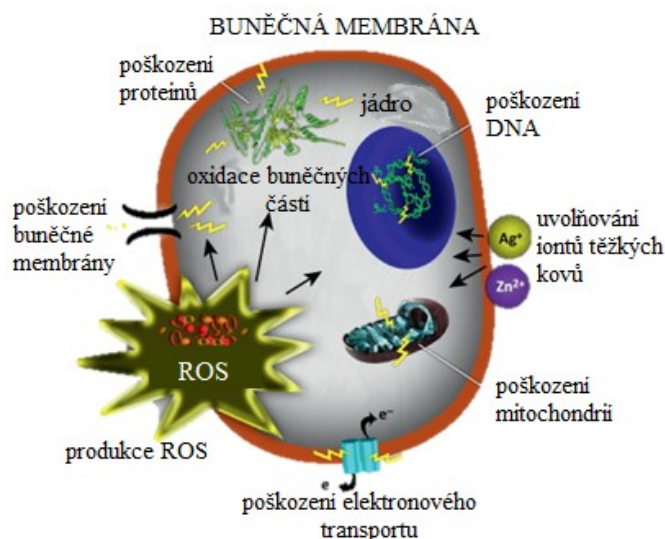
Obr. 2.13: Porovnání způsobů zpevnění [46]

2.6.3 Aditiva do membrán se smíšenou maticí snižující proces zanášení

Princip snížení zanášení membrán pomocí přidaných aditiv lze rozdělit principiálně na dva směry působení. Na látky, které snižující povrchové napětí (zvýšení hydrofilnosti membrán) a na látky antimikrobiální, které zamezí tvorbě biofilmu tedy osidlování povrchu membrán mikroorganismy. Důležitým faktorem je navázání na strukturu membrány, tak aby aditiva byla stabilní v polymerní matici membrány, viz kapitola 1.1.1, která se věnuje mimo jiné i silám působících v polymerních systémech [22, 28, 48].

Zvýšení hydrofilnosti membrány pomocí aditiv lze dosáhnout např. včleněním hydrofilních materiálů do struktury membrány. Takové materiály jsou např. některé organické sloučeniny (detergenty), ale i oxidy kovů s polární vazbou (ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , CuO , ZnO). Kvůli malé tloušťce membrán je výhodné použití nanočástic těchto kovů. Včleněním do struktury pak nezískává membrána pouze specifické vlastnosti použitých nanočástic, ale také změny v mikrostruktuře povrchu, které vyvolají zvýšení hydrofilnosti [40], jak dokládají studie [48, 49, 50, 51, 52]. Vložené nanočástice mohou mít i vliv antibakteriální (ZnO , TiO_2 , $AgCl$, Ag) [49, 52, 53, 54] který lze využít.

Na toxicitě nanočástic se podílí mnoho faktorů (Obr. 2.14). Za hlavní lze zařadit toxické chování částice, které záleží na jejím chemickém složení. Obvykle je to například uvolňování toxických iontů při rozpouštění nanočástic (Zn^{2+} , Cu^{2+} a Ag^+) [49, 52, 54, 55, 56]. Dalším faktorem je pak přímá interakce povrchu nanočástice s mikroorganismem (resp. s buněčnou stěnou). Nanočástice může lokálně měnit mikroprostředí v okolí buněčné stěny např. bakterií, to může mít za následek ztrátu selektivnosti buněčné membrány, a tím vyvolané poškození mikroorganismu [55, 57].



Obr. 2.14: Mechanismy toxicity nanočástic vůči bakteriím [55]

Obvykle ale nanočástice díky své vysoké reaktivitě v interakci s buňkami zapříčiní vznik ROS (reaktivních forem kyslíku), které poškozují daný organismus (destrukce DNA, proteinů, mitochondrií atd.) [55]. Významnou měrou se při toxicitě nanočástic také projevuje jejich tvar, kdy může dojít k narušení buněčné struktury mechanickým poškozením, princip toxicity karbonových nanotrubiček [58] nebo nanorods (tyčinek), způsob je podobný toxicitě azbestu [55]. Pokud jsou tedy nanočástice inkorporovány do membránové struktury jejich antimikrobiální vliv se může projevit pouze pro takové částice, které uvolňují do okolního prostředí toxické ionty.

Jako antimikrobiální aditiva nemusejí být do membrán se smíšenou maticí použity pouze nanočástice. Využít je možné i chemické látky, které budou modifikovány takovým způsobem, aby je bylo možné zavést do polymerní matrice, kde budou vykazovat určitou stabilitu. Té lze docílit navázáním účinné komponenty na molekulární útvar, který bude interagovat s polymerními řetězci v membráně, např. pomocí mezivazebných interakcí. V případě PES, který obsahuje

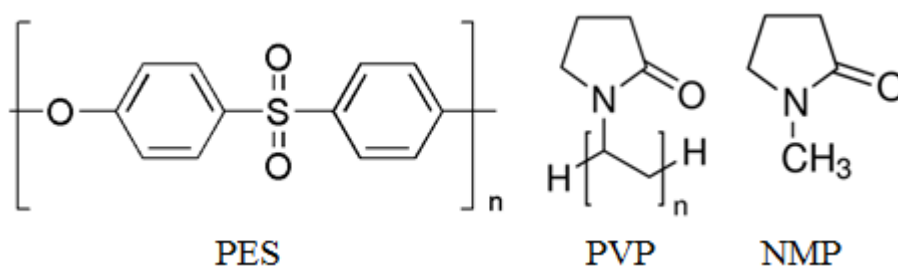
v polymeru benzenová jádra, lze využít $\pi - \pi$, $\pi - \text{kation}$ interakci nebo lze využít atomů s volným elektronovým párem (kyslík) přítomných v řetězci ke vzniku vodíkových vazeb. Další volbou je využití nespecifických disperzních sil, tedy např. dlouhého polymerního řetězce. Antimikrobiální částí takové funkční molekuly pak může být např. kvartérní amoniový ion nebo kation stříbrný, u kterých jsou antimikrobiální vlastnosti dobře známy [54, 59].

3 Experimentální část

3.1 Metodika přípravy membrán bez aditiv, použité materiály

Membrány byly připravovány metodou inverze fází, která spočívá ve vzájemné difundaci organického rozpouštědla z polymerního roztoku do koagulační lázně a opačně. Po dosažení určité koncentrace koagulačního činidla v polymerní vrstvě se z polymerního roztoku vysráží tuhý polymer. V této práci byl použit polymerní roztok PES v NMP, a koagulační lázeň ve formě demineralizované vody. Do polymerního roztoku bylo přidáno PVP, které je rozpustné jak v NMP (polymerním roztoku), tak i ve vodě (koagulační lázni). Z předpokladů neúplného vymytí PVP z PES membrány by mělo dojít ke zvýšení hydrofilní vlastnosti membrány.

Pro přípravu polymerních membrán byl použit PES – Ultrason[®] E 6020 P o průměrné molekulové hmotnosti 51 000 kDa od firmy BASF, PVP – PVP360 Sigma-Aldrich o průměrné molekulové hmotnosti 360 000 kDa a PVP40 Sigma-Aldrich o průměrné molekulové hmotnosti 40 000 kDa. Molekulová hmotnost je uváděna v kDa (kilo Daltonech), je zde tak respektována terminologie zavedená ve filtračních technologiích (1 Dalton je brán jako ekvivalent $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dále bylo použito rozpouštědlo NMP, tj. N-methyl-2-pyrrolidon (1-Methyl-2-pyrrolidinon) M6762 Sigma-Aldrich o hustotě $1,028 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ a demineralizovaná voda, viz Obr. 3.1.

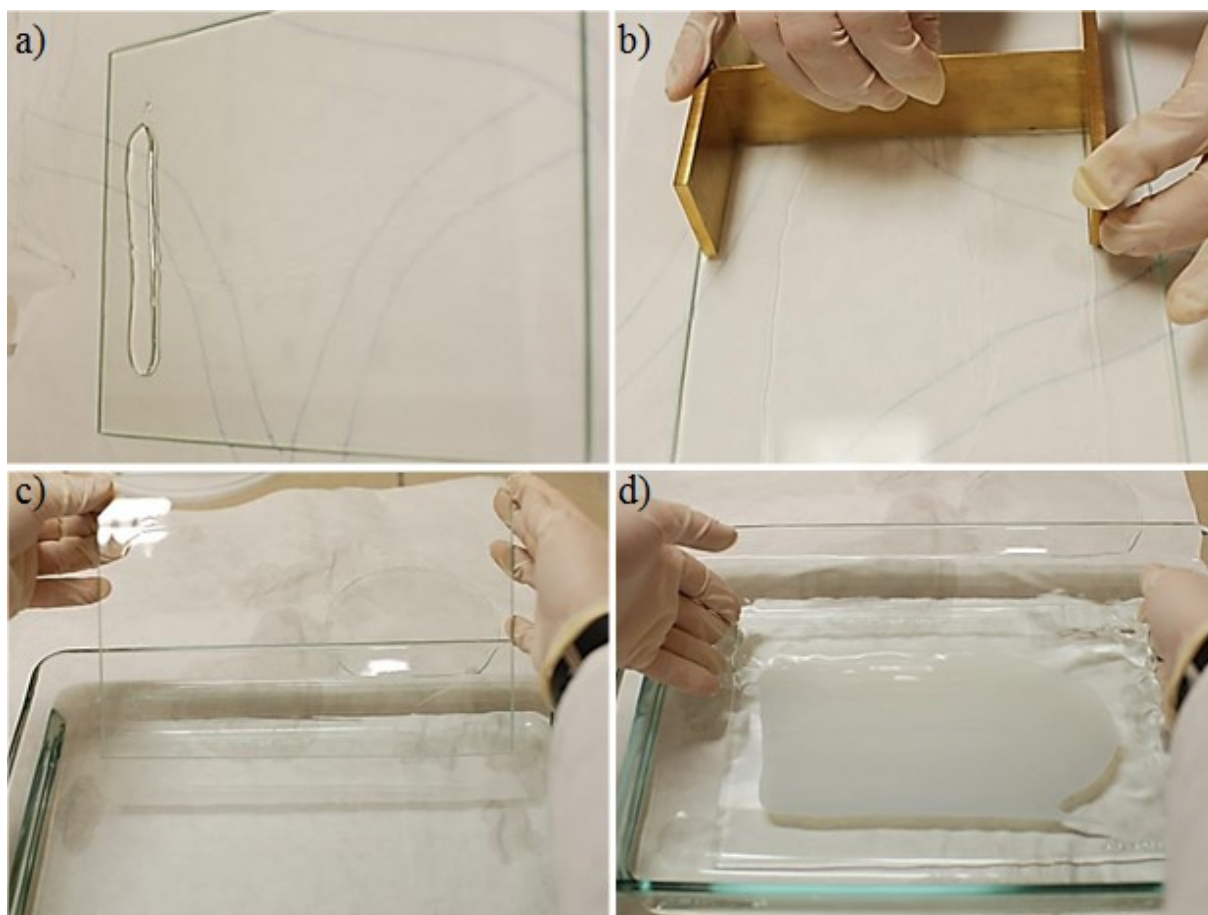


Obr. 3.1: Strukturální vzorce: PES, PVP, NMP [60, 61, 62]

Polymerní roztok byl připravován smícháním daných navážek NMP s odpovídající navázkou PVP. Takto připravený základ byl umístěn na 24 h na horizontální třepačku s otáčkami 200 – 250 rpm (otáček min^{-1}). Následně byly k tomuto roztoku přidávány vločky PES a připravený roztok byl opět míchán na třepačce (200 – 250 rpm, 24 h). Před vylitím membrán bylo tento roztok nutné nechat po určitou dobu volně stát, tak aby se případné bublinky vzniklé při třepání odstranily. Tato doba není přesně dána a velmi záleží na složení polymerního roztoku (viskozitě – zvýšení viskozity s vyšším množstvím PES i PVP, především PVP (360 kDa)), pro méně viskózní roztoky postačoval interval zhruba 30 min, pro viskóznější pak i přes hodinu. Tento postup vychází z doporučení Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, do stávající podoby byl upraven dle možností a vybavenosti laboratoře TUL, tak aby splňoval požadavky pro přípravu roztoku na lití polymerních membrán.

Vynášení polymerní membrány probíhalo na skleněnou destičku pomocí speciálního nože o definované výšce čepele nad podložkou. Polymerní roztok se kontinuálním tahem nože po podložce roztáhl po délce skleněné destičky do polymerního filmu o výšce definované čepelí

nože. Polymerní film se nechal po přesně stanovenou dobu relaxovat na skleněné destičce (vynášecí čas), se kterou byl následně ponořen do koagulační lázně. Zde polymerní film zůstal do jeho samovolného uvolnění z destičky, což obvykle trvalo cca 1 min. Je ovšem vhodné, aby zde byla membrána umístěna po delší časový interval (čas koagulace ve vodě), z důvodu dostatečného zatuhnutí (koagulaci) polymerní membrány. Následně byla membrána vyjmuta z koagulační lázně a např. označena (čas relaxace na vzduchu). Vzniklé membrány byly následně ještě několikrát promyty ve vodních lázních (vždy s novou vodou), aby se odstranilo co nejvíce rozpouštědla i přístupného PVP. Posledním krokem bylo umístění membrán do vodní lázně o teplotě 70 – 80 °C po dobu 48 h, čímž by se měly odplavit přístupné zbytky rozpouštědla a PVP, které nejsou plně uzavřeny v polymerní struktuře. Membrány byly posléze přemístěny do uzavíratelných nádob s vodou, kde byly skladovány. Membrány nesmějí být nikdy vysušeny bez výměny rozpouštědla, došlo by totiž k nevratnému snížení jejich toku. Tento fenomén je u PES membrán s přídavkem PVP velmi markantní a může dosáhnout až 95 % poklesu původní hodnoty toku [63].

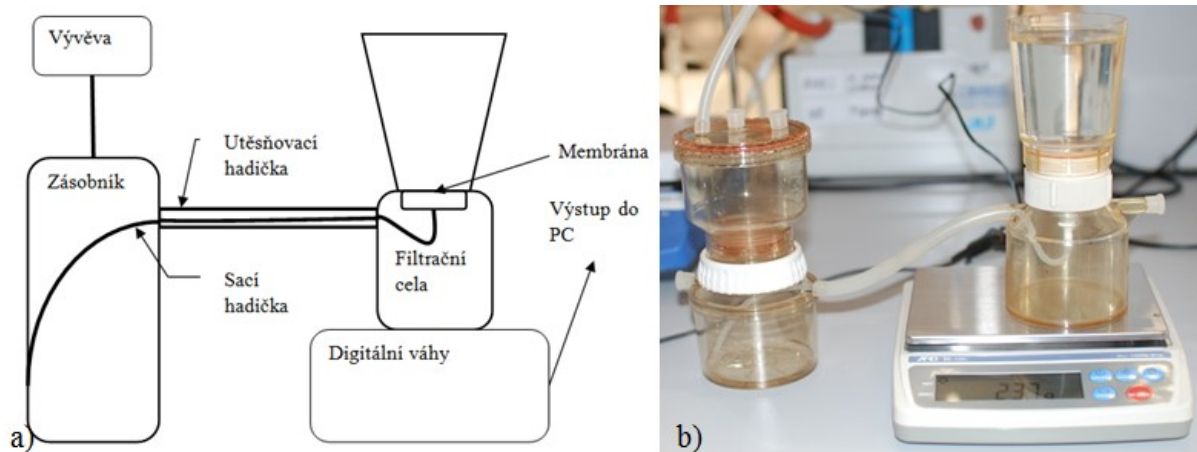


Obr. 3.2: Postup přípravy: a) nanesení roztoku, b) vynesení polymerního filmu pomocí vynášecího nože, c) doba před ponořením do koagulační lázně (vynášecí čas), d) ponoření polymerního filmu do koagulační lázně

3.2 Měření permeability

Permeabilita neboli propustnost je kvantitativní vyjádření množství hmoty, které projde určitým materiálem za daných podmínek. V tomto případě se jedná o objem v litrech

(demineralizované vody), který proteče membránou o ploše 1 m^2 za 1 h při transmembránovém tlaku 1 bar. Standardní jednotka permeability je tedy $1 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Pro měření permeability byla navržena a sestavena aparatura, která umožňovala odečítání hmotnosti permeátu z digitálních vah. Pro kontinuální měření prošlé kapaliny bylo možné váhy připojit k PC a zaznamenávat tak závislost ubývající kapaliny na čase.



Obr. 3.3: Filtrační aparatura pro měření permeability a) schéma, b) reálné sestavení

Aparatury se skládala z umělohmotné filtrační cely, laboratorní vývěvy KNF Neuberger N.820.3AN.18 s mezním vakuem 8 mbar abs. a čerpacím výkonem $22 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a dále z vah Kern AND EK-12Ki (chyba = 1 g). Toto složení sestavy bylo použito pro testování membrán bez aditiv.

Výpočet permeabilit z této aparatury probíhal z hodnot zjištěných v 10. a 15. min. Princip spočíval v záznamu rozdílu hmotnosti kapaliny na počátku filtrace a v daný čas, tento rozdíl byl pak dle vztahu:

$$\text{permeabilita} = \frac{v[\text{l}]}{s[\text{m}^2] \cdot t[\text{h}] \cdot p[\text{bar}]}$$

přepočítán na permeabilitu, která je uvedena pro daný čas. Průměr membrány byl 4,1 cm odpovídající ploše $0,00132 \text{ m}^2$. Použitá vývěva vyčerpá vzduch na -8 mbar z 10 litrové nádoby za 10 min, z takto vysoké účinnosti lze předpokládat, že tlak na membránu velmi brzy dosahoval pro 0,5 litrovou nádobu (objem filtrační cely) více než -0,95 bar. Z důvodu, že laboratoř nedisponovala vhodným tlakoměrem, bylo nutno podtlak vyvíjený na membránu pouze odhadnout. Jako odhad byl tedy zvolen tlak -0,95 bar, s kterým bylo pracováno při výpočtech permeabilit.

Měření permeability pro membrány homogenizované mechanickým homogenizátorem s aditivou proběhlo na filtrační aparatuře s rozdílem v použité digitální váze. Pro toto měření byla využita přesnější váha Kern 440-49A s chybou 0,1 g, tyto váhy bylo možné připojit k PC a snímat tak váhu prošlé kapaliny v závislosti na čase (průběh permeability na čase). Permeabilita membrán byla hodnocena při filtraci demineralizované vody. Měření membrán probíhalo 15 min se snímkovacím časem 2 s, z rozdílů hmotnosti po 2 minutách byla vypočtena permeabilita membrán v daném čase.

3.3 Měření účinnosti odstranění organického znečištění

Stanovení selektivity membrán bylo provedeno určením obsahu organických látek metodou CHSK_{Cr} neboli chemickou spotřebou kyslíku, kde index Cr značí využití dichromanu draselného jako oxidačního činidla. Při testech byly použity následující sety od společnosti Hach-Lange: kyvetový test 5-60 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ O_2 , LCK 414; kyvetový test 0-150 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ O_2 , LCK 614 a kyvetový test 100-2 000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ O_2 , LCK 514. Koncentrace CHSK_{Cr} byly stanoveny na spektrometru Hach-Lange DR 6000. Na testování byla použita voda z ČOV Liberec (nátok = voda z nitrifikační nádrže, odtok = voda, která opouští ČOV).

Jako alternativa k metodě CHSK_{Cr} byla využita i metoda TOC, ta je založena na stanovení celkového organického uhlíku. Toto měření bylo provedeno na CXI (TUL) v laboratoři chemických sanačních procesů.

3.4 Mikroskopické hodnocení

Struktura membrán byla hodnocena pomocí rastrujícího elektronové mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus (dále jen SEM). Charakterizace probíhala na lomech membrán i površích membrán. Zlomení membrán bylo prováděno v kapalném dusíku. Vzorky povrchů a lomů byly před mikroskopickou charakterizací umístěny do povlakovací komory, kde byla na povrch vzorků nanášena tenká vrstva zlata (z důvodu vodivosti vzorků).

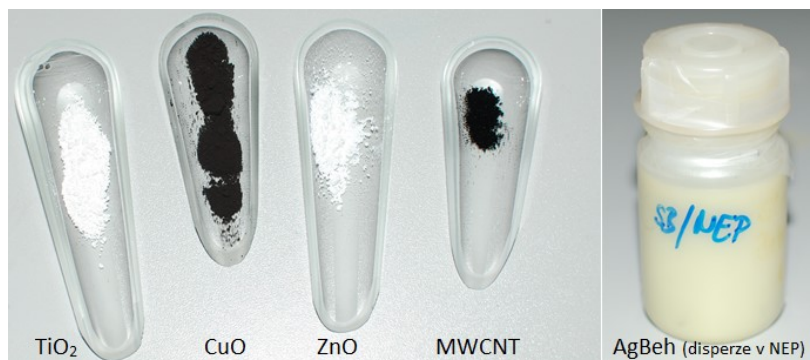
Pro charakterizaci homogenity membrán s přidavkem aditiv byla provedena chemická analýza EDS (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) na detektoru (X-MAX 20) od firmy OXFORD Instruments, který je vestavěn v SEM. Tyto vzorky nebyly kvůli zachování chemického kontrastu povlakovány zlatem.

3.5 Metodika přípravy membrán se smíšenou maticí a použité materiály

3.5.1 Charakterizace použitých aditiv

Do membrán se smíšenou maticí byla vybrána na základě jejich specifických vlastností (viz kapitola 2.6.3) následující aditiva Obr. 3.4):

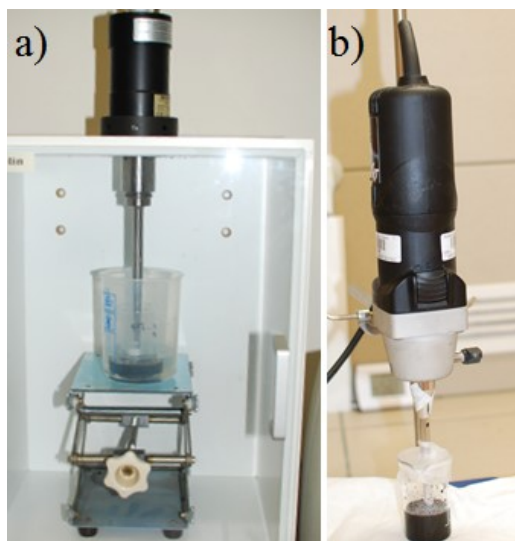
- TiO_2 (oxid titaničitý) – nanoprášek < 100 nm, směs rutilu a anatasu (634662, Sigma-Aldrich)
- CuO (oxid měďnatý) – nanoprášek < 50 nm, (544868, Sigma-Aldrich)
- ZnO (oxid zinečnatý) – nanoprášek < 100 nm, (544906, Sigma-Aldrich)
- vícevrstvé karbonové nanotrubičky NC3150 (short thin multi-wall carbon nanotubes, MWCNT, NanocylTM) – průměr 9,5 nm, délka < 1 μm
- behenát stříbrný ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$) v NEP (N-ethyl-2-pyrrolidon) – disperze 5 hm. % (Ústav makromolekulární chemie AV ČR, dále jen AgBeh)



Obr. 3.4: Fotografie aditiv použitých pro přípravu membrán se smíšenou maticí

3.5.2 Zavádění nanočástic do NMP

Pro zavádění nanočástic do polymerního roztoku byly použity dva přístroje: ultrazvukový homogenizátor Sonopuls HD 3100 s nastavcem KE 76 a mechanický MICCRA D-9 Homogenizer s nastavcem Pico (s možností otáček 10 000 – 39 000 za minutu, s volbou stupně A – E) viz Obr. 3.5. Intenzivní míchání roztoků bylo prováděno na vortexu (Heidolph D91126).



Obr. 3.5: Homogenizátory použité pro zavádění nanočástic do polymerního roztoku – a) ultrazvukový homogenizátor Sonopuls HD 3100, b) mechanický homogenizér MICCRA D-9 Homogenizer

Vzorky roztoků aditiv v NMP a polymerních roztoků s aditivou byly hodnoceny na otickém mikroskopu ZEISS Axio Imager.M2.

3.5.3 Zetasizer Nano ZS

Při stanovení optimální doby dispergace bylo využito přístroje Zetasizer Nano ZS – ZEN3601, kterým byly měřeny velikosti částic v připravovaných disperzích. Zetasizer pracuje na principu dynamického rozptylu světla. Nejpresnější výsledky tedy podává v hodnotách průměru částic v závislosti na intenzitě rozptýleného světla (větší částice odráží více světla – vykazují větší intenzitu). Následné přepočty vztažené např. na počet částic či objem jsou už pouze softwarově vypočtené hodnoty, které jsou zatíženy chybami (např. předpoklad dokonale kulatých

částic). Z toho důvodu jsou v této práci uvedeny pouze základní měření závislosti intenzity světla na průměru částic.

Měření na Zetasizeru probíhalo vždy v triplikátu s automatickým nastavením času měření, ve skleněných kyvetách (PCS 1115). Do přístroje byly vloženy refrakční konstanty pro NMP (1,4684) a průměr hodnot anatasu a rutilu, které byly k dispozici v knihovně přístroje TiO₂ (2,58), ostatní hodnoty již obsahovala zdrojová knihovna přístroje.

Velikost částic byla měřena ve vzorcích připravených z 24,5 ml NMP a 0,06 g daných nanočástic (tj. TiO₂, CuO, ZnO). Velikostní měření MWCNT na Zetasizeru nebylo provedeno, jelikož tento přístroj je určen pro částice kulového tvaru, což tyto trubičky nejsou. Měření probíhalo pro čerstvě připravené vzorky 5 min míchané na vortexu a změřeny. Vzorky byly posléze ponechány 24 h v klidu. Poté byly opět 5 min promíchány na vortexu a znovu změřeny na Zetasizeru – hodnota uvedená jako 0 min. Dále byly vzorky míchány po dobu 10 a 20 minut mechanickým homogenizátorem na výkon (značený C – střední výkon).

3.5.4 Postup přípravy membrán se smíšenou maticí

Metodika přípravy membrán se smíšenou maticí byla postavena na metodě přípravy PES membrán s přídavkem PVP, kde bylo vybráno vhodné složení základního roztoku ve tvaru 10 hm. % PES, 6 hm. % PVP (40 kDa) s 84 hm. % NMP. Byla zvolena koncentrace 2 hm. % aditiv z hmotností použitého PES. Pro roztok 3 g PES, 1,8 g PVP, 24,5 ml NMP tedy 0,06 g aditiv. Pro 5% disperzi AgBeh v NEP tedy 1,2 g této disperze s 23,3 ml NMP.

Na základě testování o dispergaci roztoků byl zvolen následující postup přípravy polymerního roztoku pro přípravu membrán se smíšenou maticí. Roztok NMP s aditivou byl homogenizován 15 min mechanickým homogenizátorem (střední výkon (C)), k tomuto roztoku bylo přidáno PVP a vzniklá suspenze byla umístěna na 24 h na horizontální míchačku s otáčkami v rozmezí 200 – 250 rpm. Takto připravený roztok byl mixován znovu 15 min (střední výkon (C)) a následně k němu byl přidán polymer PES, tato směs byla znovu do druhého dne umístěna na třepačku. Posledním krokem byla 5 min homogenizace polymerního roztoku (na nejnižší výkon (A)). Takto připravený roztok byl znovu umístěn na třepačku minimálně na 30 min, tak aby se odstranily případně vzniklé bublinky. Následně byl roztok ponechán minimálně 30 min v klidu. K testu byl připojen i referenční roztok bez přídavku aditiv, který prodělal stejný proces přípravy jako roztoky s aditivou.

Paralelně k tomuto testu probíhala také příprava membrán bez homogenizace pomocí mechanického homogenizátoru. Roztok NMP s aditivou byl míchán 10 min na vortexu a na 30 min byl umístěn do ultrazvukové lázně (Ultrasonic cleaner VGT2013QT, frekvence 40 kHz) o teplotě 60 °C, k tomuto roztoku bylo přidáno PVP a vzniklá suspenze byla umístěna na 24 h na horizontální míchačku s otáčkami v rozmezí 200 – 250 rpm. Následně byl připravený roztok umístěn na 30 min (60 °C) do ultrazvukové lázně a míchán znovu 10 min na vortexu. Následovalo přidání polymeru PES, tato směs byla znovu do druhého dne umístěna na třepačku. V posledním kroku byl roztok umístěn na 30 min (60 °C) do ultrazvukové lázně a následně 10 min míchán na vortexu. Takto připravený roztok byl znovu umístěn na třepačku minimálně na 30

min, tak aby se odstranily případně vzniklé bublinky a vychladl. K testu byl připojen i referenční roztok bez přísady, který prodělal stejný proces přípravy jako roztoky s aditivem.

Samotná syntéza membrán probíhala dle postupu uvedeného v kapitole 3.1 s parametry: 1 min vynášecí čas; 5 min v koagulační lázni, 2 min relaxace na vzduchu.

3.6 Měření kontaktního úhlu

Měření kontaktního úhlu bylo provedeno tzv. kapkovou metodou, spočívající v měření úhlu, který svírá kapička definované kapaliny na testovaném povrchu. Kontaktní úhel menší než 90° v tomto testu pak znamená, že povrch je hydrofilní. Měření proběhlo na přístroji See System E (Advex Instruments). Při testování se naněsly 2 μl demineralizované vody pipetou na povrch membrány upnuté na podložce přístroje. Pomocí kamery s nastaveným časem snímání (0,5 s) došlo k pořízení fotografií kapek na povrchu membrány. Vyhodnocení kontaktního úhlu pak proběhlo pomocí softwaru přístroje.

3.7 Stanovení stability aditiv v membráně

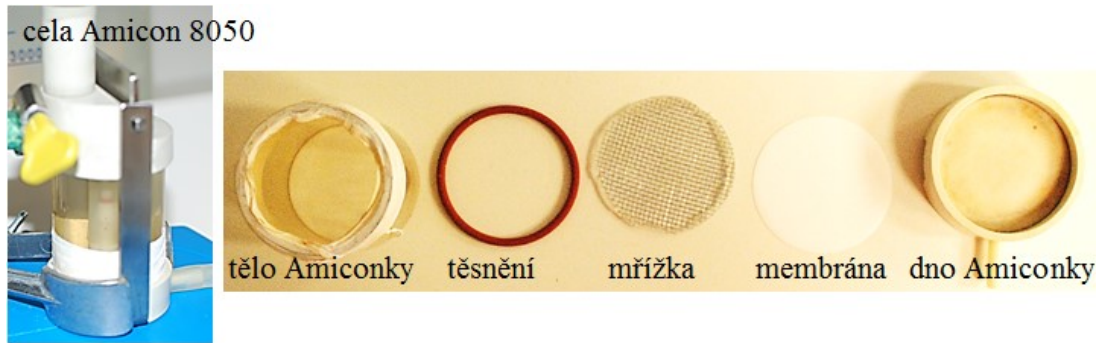
Pro ověření stability aditiv v připravených membránách (homogenizované mechanickým homogenizátorem), byly membrány podrobeny testování. Test byl navržen pro 2 sady membrán, v první sadě byla proměřena krátkodobá kinetika vymývání aditiv z membrán, v druhé sadě pak dlouhodobější vymývání. Obě sady obsahovaly membrány se všemi aditivem i referenční membránu bez aditiv, od každého typu membrány byly testovány dva vzorky. První vzorek byla nefiltrovaná membrána a druhá filtrovaná (15 min demineralizovanou vodou). Membrány měly kruhový tvar o poloměru 4,1 cm.

Připravené membrány byly ponořeny do 100 ml demineralizované vody a umístěny na horizontální třepačku. První sada (krátkodobá kinetika) byla vzorkována v časech: 1, 3, 7, 24, 48, 72, 96 a 168 h. Vzorkování probíhalo odběrem 5 ml vzorku, který se okyselil 0,17 ml 65% HNO_3 , a dolil 5 ml demineralizované vody. Takto připravené vzorky se nechávaly analyzovat na spektrometru ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100 DV s mezí detekce: Zn $<0,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; Ti $<0,005 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, Cu $<0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, Ag $<0,005 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Chyba měření je 15 %, u koncentrací blízkých detekčnímu limitu 20 %. V takto připravených vzorcích je možné detekovat jak uvolněné částice, tak i ionty těchto kovů uvolněné do roztoku. Do obou testů bylo také zahrnuto testování membrán s MWCNT, kdy se analýza prováděla na neředěných vzorcích stanovením TOC.

Dlouhodobé testování probíhalo taktéž ponořením připravených membrán do 100 ml demineralizované vody. Tato druhá sada pak byla vzorkována v časech: 7, 14, 21, 28 dní. Vzorkování probíhalo odběrem 3,335 ml vzorku, který se okyselil 0,17 ml 65% HNO_3 , a doplnil 6,67 ml demineralizované vody. Takto připravené vzorky se nechávaly analyzovat také na spektrometru ICP-OES.

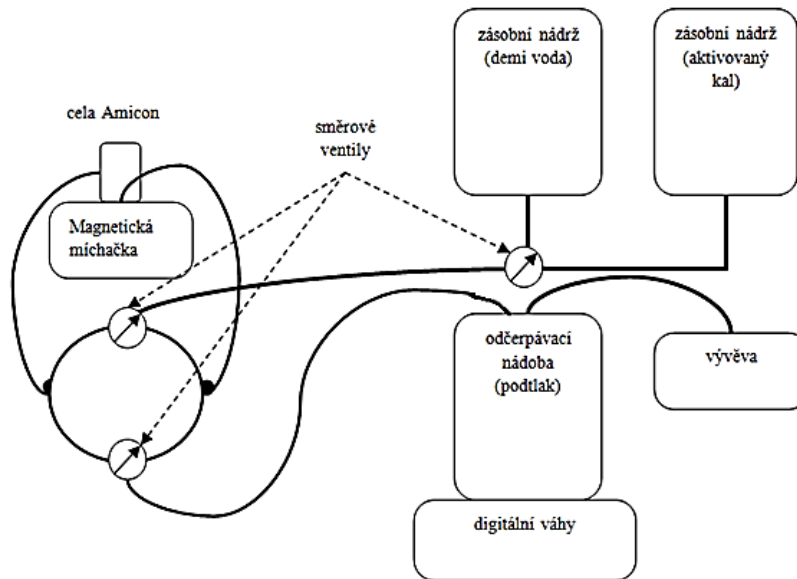
3.8 Popis zařízení pro zpětnou reverzaci a metoda testování

Funkčním prvkem sestavy byla modifikovaná cela Amicon 8050, zapojena v *dead-end* filtraci. Tato cela umožňuje míchání nátoku nad membránou, tudíž nedochází k rychlé tvorbě filtračního koláče. Pro použití zpětné reverzace bylo nutné mechanicky zajistit membránu při otočení toku, k tomu byla použita kovová mřížka se začištěnými okraji pomocí polymeru z tavné pistole. Ta byla umístěna na membránu a zajišťovala tak mechanickou stabilitu, viz Obr. 3.6.



Obr. 3.6: Modifikovaná cela Amicon 8050

Filtrační testování potom probíhalo na filtrační sestavě uvedené na Obr. 3.7, kde byla použita stejná vývěva jako pro testy permeability.



Obr. 3.7: Filtrační sestava pro reverzaci toku – schéma

Jako odčerpávací nádoba byla použita 5 litrová lahev se dvěma vstupy, ta byla z důvodu bezpečnosti umístěna do kartonových krabic, mezi které byly umístěny kusy molitanu, a na fotografii tedy není vidět, viz Obr. 3.8.



Obr. 3.8: Filtrační sestava pro reverzaci toku – reálná sestava

Testování membrán probíhalo tak, že nejdříve byly membrány 2 hodiny filtrovány pouze demineralizovanou vodou, následně byly přepnuty ventily a začala filtrace naředěného aktivovaného kalu, posléze byl na 1 minutu otočen tok skrz membránu (reverzace), kde byla membrána čištěna demineralizovanou vodou. Následně se opět pokračovalo ve filtraci aktivovaného kalu (2 hodiny).

Aktivovaný kal pro testování byl připraven v jeden den tak, že cca 1 litr hustého aktivovaného kalu (odebraného z ČOV) byl umístěn na hodinu do ultrazvukové lázně. Takto upravený kal se následně skladoval v lednici. Před použitím kalu na filtraci bylo potřebné množství odebráno a promícháno na vortexu a umístěno na 20 min do ultrazvukové lázně. Toto množství se posléze smíchalo s demineralizovanou vodou (ředěno 25 krát) a bylo používáno pro filtraci. Před každou filtrací byla ve vodě s aktivovaným kalem změřena hodnota CHSK_{Cr} [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$].

3.9 Mikrobiologické testy

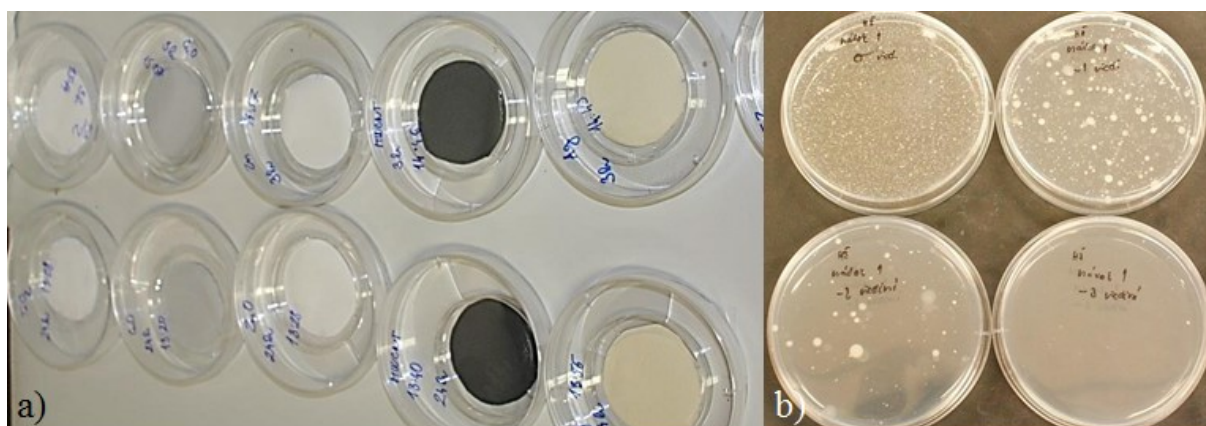
3.9.1 Metodika testu otisků membránových povrchů

Metoda otisků membránových povrchů byla použita na syntetizované membrány s přísádkem aditiv, dle normy SN EN ISO 6222 (Stanovení kultivovatelných mikroorganismů) [64]. Testování začalo nejdříve orientačním stanovením obsahu $\text{KTJ}\cdot\text{ml}^{-1}$ v odebrané vodě ČOV (odtok z ČOV). Podstata zkoušky spočívala v přípravě ředící řady, kterou byl určen obsah $\text{KTJ}\cdot\text{ml}^{-1}$. Ředící řada byla připravena do desátého ředění (0. ředění = bez ředění vzorku; 1. ředění – 1 ml 0. ředění + 9 ml fyziologického roztoku ($8\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl), 2. ředění – 1 ml 1. ředění + 9 ml fyziologického roztoku atd.) Připravené roztoky se vždy dávkovaly po 1 ml do Petriho misky s rozehřátým agarem (Plate Count Agar – $20\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ demineralizované vody, vysterilizovaný). Vzniklý roztok byl důkladně promíchán a po zatuhnutí agarů se misky obrátily dnem vzhůru, aby agar nevyschl. Takto připravená sada byla kultivována při teplotě $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 44 h. Vyhodnocení bylo provedeno ihned po vyjmutí Petriho misek z inkubátoru. Z prvního testu byla určena koncentrace $113\text{-}120\cdot 10^3\text{ KTJ}\cdot\text{ml}^{-1}$ pro vodu z ČOV.

Testy s membránami byly provedeny na předčištěných membránách, tzn. 15 min filtrované demineralizovanou vodou. Promytí membrán bylo prováděno z důvodu, aby z membrán byly vymyty případné zbytky NMP nebo přístupných (vyplavitelných) aditiv z přípravy. Následné antimikrobiální testy by tak neměly být ovlivněny toxicitou těchto látek. Zvolený obsah KTJ, který by měl ulpět na membránovém povrchu, byl zvolen na přibližně 3000 KTJ. Tj. množství mikroorganismů, které by se měly po filtraci vody uchytit na membránovém povrchu, tak aby se prokázaly případné antimikrobiální vlastnosti povrchu.

Další experiment byl proveden s již patřičně naředěnou vodou z ČOV, která byla naředěna sterilním fyziologickým roztokem. V neředěné vodě z ČOV byl stanoven přesný obsah $\text{KTJ} \cdot \text{ml}^{-1}$, který byl vyhodnocen souběžně s otiskem membrán. Výsledná koncentrace dosahovala $167 \cdot 10^3 - 179 \cdot 10^3 \text{ KTJ} \cdot \text{ml}^{-1}$, v 3750 krát zředěné vodě, tedy $45 - 48 \text{ KTJ} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Testování membrán proběhlo přefiltrováním 100 ml 3750 krát naředěné vody z ČOV. Na membránový povrch bylo tedy naneseno množství mikroorganismů odpovídající cca 4750 KTJ. Zfiltrované membrány byly (filtrovanou stranou vzhůru) po danou dobu, tj. 0, 3, 6, 24 h umístěny do Petriho misky, která byla vložena do větší Petriho misky s víčkem. Do vzniklého mezikruží byla nalita demineralizovaná voda a tento komplet byl přetažen parafilmem, aby se zabránilo vysychání membránových povrchů (Obr. 3.9)



Obr. 3.9: a) uskladnění membrán – kontaktní čas, b) ukázka z koncentrační řady na stanovení KTJ

Po dané kontaktní době (0, 3, 6, 24 h) byly membrány otisknuty filtrovanou stranou na předem připravené agarové plotny. Po 30 min kontaktu byly membrány sejmuty a plotny byly umístěny dnem vzhůru do inkubátorů, kde byly kultivovány při teplotě 22 °C po dobu 72 h. Následně byl proveden odečet KTJ na ploše vzorků.

3.9.2 Metodika testu paralelních linií

Metoda paralelních linií je relativně rychlou, snadno proveditelnou metodou pro stanovení antibakteriální aktivity difuzních antimikrobiálních látek a takto ošetřených materiálů. Test byl proveden podle normy „AATCC Test Method 147-2004 Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method“ s tím rozdílem, že místo textilie byly testovány vzorky membrán [65].

Test byl proveden tak, že se na povrch agaru zaočkuje definovaný rod bakterie, a to v několika pruzích. Tento způsob je užitečný pro získání hrubého odhadu aktivity v tom, že růst kultury organismu se snižuje z jednoho konce každé linie na druhý, což má za následek zvyšující se stupeň citlivosti. Velikost zóny inhibice a zúžení linií způsobených přítomností antibakteriálního činidla, tak umožňují odhad antibakteriální aktivity. Test byl proveden se vzorky membrán, včetně odpovídající kontroly (membrána označena „BEZ“). Vzorky membrán byly předem sterilizovány etanolem a po důkladném promytí demineralizovanou vodou byly umístěny na 24 h do UV-boxu. Membrány byly umístěny v Petriho miskách naplněných demineralizovanou vodou, aby nevyschly. Vzorky měly tvar obdélníku o rozměrech 25 x 50 mm. Délka 50 mm umožňovala vzorky položit přes 5 paralelních linií bakteriální kultury. Pro tyto testy byly použity bakterie *Escherichia Coli* (gramnegativní) a *Micrococcus Luteus* (grampozitivní), u kterých byl detekován vliv použitých aditiv [49, 52, 54, 56]. Bakterie pro tento test byly napěstovány v sóje, tak aby měly co nejvyšší absorbanci, použitý roztok měl absorbanci 1,589.

Příprava misek s bakteriálními koloniemi byla provedena sterilní mikrobiologickou kličkou, na kterou byla nabrána bakteriální suspenze, s níž se na agaru v Petriho misce vytvořilo 5 vodorovných čar přibližně 60 mm dlouhých a vzdálených od sebe 10 mm. Na jeden náběr kličky se vytvořilo všech pět paralelních čar. Vznikly tak pruhy o různé koncentraci bakterií (jednoduchá metoda ředění). Přes tyto linie byl položen připravený vzorek (aktivní vrstvou na agar) a misky byly inkubovány při $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ po dobu 48 hodin.

3.9.3 Metodika testu „live/dead“

K těmto testům byla použita sada LIVE/DEAD[®] BacLight[™] kit, která se využívá pro sledování a hodnocení životaschopnosti populací bakterií a hodnocení funkce membránové integrity buněk.

Vzorky referenční membrány (BEZ) bez přídavků aditiv, pro test byly připraveny zfiltrováním naředěné vody z ČOV (obdobně jako pro test s otisky membrán) a na jejich povrch bylo aplikováno fluorescenční barvivo „live/dead“. Takto připravené vzorky membrán byly hodnoceny pomocí fluorescenčního mikroskopu ZEISS Axio Imager.M2 s kamerou AxioCamICc1 a s fluorescenční lampou Colibri.2. Nastavení odpovídalo filtru 62 HE B/G/HR, tj. vlnovým délkám 365 nm, 470 nm a 590 nm.

3.9.4 Metodika testu měření respirační aktivity

Vzorky pro tuto metodu byly připraveny v souladu s normou ČSN EN ISO 9408 „Jakost vod - Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí stanovením spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru „ [66]. Do speciální lahve pro měření na respirometru (o objemu 50 ml) bylo nadávkováno 20 ml sterilního fyziologického roztoku a vložen vzorek membrány kulatého tvaru o průměru 4,1 cm (vysterylizován obdobně jako v metodě paralelních linií). Před umístěním membrány do respirometrické cely bylo přes membránu nejprve přefiltrováno 10 ml bakteriální suspenze *E. Coli* o absorbanci $A(600\text{ nm})=0,206$, což odpovídá koncentraci cca $2,06 \cdot 10^8$ buněk v 1 ml [67].

Kontrolní vzorek měření byl tvořen 10 ml bakteriální suspenze a 10 ml fyziologického roztoku, referenční vzorek k membránám zastupovala membrána bez aditiv (BEZ), která byla připravena identicky jako ostatní membrány. Měření bylo provedeno na přístroji Columbus Instruments Micro-Oxymax s intervalem vzorkování 8 min, kdy byly měřeny koncentrace kyslíku a oxidu uhličitého.

4 Výsledky a diskuze – příprava membrán metodou inverze fází

Experimentální část této práce spočívala v návrhu a přípravě membrán se smíšenou maticí, u kterých by byl díky přidaným aditivům minimalizován proces zanášení. Výsledný produkt (membrána se smíšenou maticí) by měl být navržen tak, aby splňoval požadavky použití při filtraci aktivovaného kalu v ČOV. Samotné přípravě membrán se smíšenou maticí však musí předcházet návrh vhodné matrice, která může být dále upravována. Nejprve tedy musí být navržena membrána bez aditiv, která splňuje kladené požadavky: vysoká výkonost filtrace a selektivita na pomezí mikro a ultrafiltrace (vhodné pro separaci aktivovaného kalu).

Za nejvhodnější materiál pro návrh membrán byl vybrán polyethersulfon (PES) s přídavkem polyvinylpyrrolidonu (PVP), jako pórovacího činidla. Přítomnost PVP v PES membránách také pozitivně ovlivňuje jejich hydrofilnost [16], což minimalizuje biologické zanášení membránových povrchů. PES membrány jsou velmi rozšířené ve filtracích odpadních vod, především pro jejich nízkou cenu a mechanickou stabilitu, viz kapitola 1.3.1.1, kde jsou rovněž zmíněny různé možnosti příprav PES membrán pomocí fázové inverze. Za nejvhodnější metodu pro přípravu membrán v laboratorních podmínkách byla vybrána metoda inverze fází – koagulace ve srážecí lázni, která nevyžaduje drahé technické vybavení ani složitou kontrolu provozních podmínek. Lze ji tedy poměrně kvalitně provozovat i v laboratorním měřítku. Nespornou výhodou výroby PES membrán ve srážecí lázni je možnost použití koagulační lázně ve formě demineralizované vody, u které nehrozí toxické ohrožení, jako u většiny organických rozpouštědel.

Návrh ideální membrány PES spočíval v nalezení nejvhodnějšího poměru PES a PVP tak, aby byl připravený polymerní roztok filmotvorný a permeabilita vzniklé membrány byla co možná nejvyšší. Z důvodu syntézy membrány, která by co nejlépe odolávala zanášení, bylo přihlédnuto k faktu, že PVP se v PES maticí chová velice hydrofilně, což má za následek hydrofilní vlastnosti vzniklé membrány, která lépe odolává zanášení [16]. Také bylo prokázáno, že PVP je stabilní v PES maticí [63], z těchto důvodů bylo při návrhu dbáno na vyšší množství PVP.

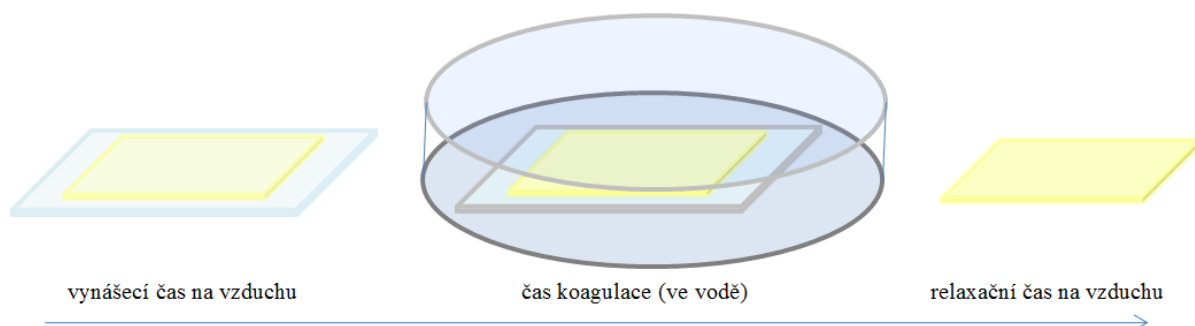
V průmyslu se obvykle přidávají 4 hm. % PVP k 16 hm. % PES a 80 hm. % NMP (N-methyl-2-pyrrolidonu), sloužícího jako rozpouštědlo [12]. Pro návrh připravovaných membrán byla zvolena vyšší koncentrace PVP z důvodu hydrofilizace membrán a nižší koncentrace PES z důvodu vysoké tendence k „zhutnění“ PES membrán s přídavkem PVP za vyšších tlaků. S menším obsahem PES se vytvoří tenčí membrána (menší podíl PES na rozpouštědlo) a tenčí zhutněný materiál, tak neztratí tolik na výkonosti. Společně s vyšším podílem PVP se vytvoří větší póry, které se při kompresi zcela neuzavřou [63]. Při návrhu bylo také bráno v potaz, že při hmotnostních koncentracích PVP přesahující hmotnostní procenta PES, klesá obvykle permeabilita membrán [17], z tohoto důvodu se nepřekračovala hm. % PVP nad hm. % PES.

4.1 Závislost permeability na procesních časech

Při hledání ideální membrány pro další modifikace bylo úkolem nalézt membránu, která by splňovala jak požadavky filtrační (výkonost, selektivita), tak i požadavky splňující mechanickou stabilitu, ale i jednoduchost a především opakovatelnost daného postupu syntézy. Požadované vlastnosti lze měnit na základě různých proměnných, které v tomto případě přípravy membrán zahrnovaly tloušťku membrány (dle vynášecího nože), složení polymerního roztoku, ale i dobu relaxace polymerního filmu na vzduchu nebo ve vodě. Jako hlavní ukazatel pro následný výběr parametrů přípravy membrán byla vybrána permeabilita. Společně s praktickou zkušeností např. při vynášení polymerního filmu nebo mechanické stabilitě membrán při manipulaci s nimi. Na základě těchto parametrů byla volena membrána, která bude modifikována pomocí dalších aditiv.

Různé procesní časy při přípravě membrán mohou mít značný vliv na jejich charakter. Z tohoto důvodu byly zahrnuty jako jeden z nastavitelných parametrů přípravy. Pro polymerní roztoky může být významný vliv vlhkosti vzduchu, ve kterém se s nimi pracuje [68], tudíž hraje roli čas setrvání v tomto prostředí. Obzvláště to platí pro roztoky, které nějakým způsobem reagují s vodou, což je případ PES v NMP, kde voda působí jako koagulační činidlo. Dle informací z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR může vyšší vzdušná vlhkost při přípravě PES membrán zaslepovat jejich póry, čímž následně klesá jejich hydraulická výkonost.

Zkoumán byl tedy vliv času vynesení, vliv koagulačního času (tj. čas membrány v koagulační lázni) a vliv relaxačního času (obsahující nutné procedury po syntéze membrány – např. jejich označení). Ilustrativně jsou tyto časy vyznačeny na Obr. 4.1.



Obr. 4.1: Diagram procesních časů (syntéza membrán)

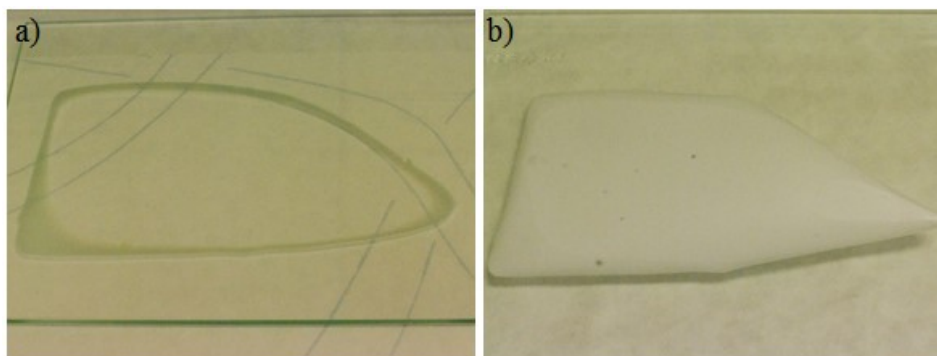
Vynášecí čas by měl být teoreticky nejvíce závislý na vlhkosti okolí, kde se vynáší membrána, a to hlavně z předpokladu difundace vzdušné vlhkosti do polymerního filmu, který může tím pádem na svrchní vrstvě koagulovat do pevného stavu. Závislost permeability na vynášecím čase byla zkoumána pro vlhkosti, které se přirozeně vyskytovaly při vylévání membrán v digestoři. Vlhkost v digestoři během lití membrán se pohybovala v rozmezí 23 – 29 %. Pro testy tak byly vybrány dva dny, první s vlhkostí v rozmezí 23 – 25 % a další s vlhkostí 27 – 29 %. Pro toto testování byly použity různě koncentrované roztoky dle toho, který byl aktuálně připravený (příprava roztoku trvá 3 dny).

Membrány byly vytvořeny dle základní metodiky. Vzniklé membrány byly vystříženy na požadovaný průměr (4,1 cm) a zfiltrvány dle základního postupu, viz kapitola 3.1, kde je uveden i vztah a konstanty pro výpočet permeability.

Tab. 4.1: Závislost permeability na vynášecím čase; membrána: tloušťka 0,2 mm, 5 min v koagulační lázni, 2 min relaxace na vzduchu

složení	vlhkost vzduchu	vynášecí čas na vzduchu [min]	permeabilita [$l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$]	
			10 min	15 min
12 hm. % PES; 8 hm. % PVP (40 kDa)	23-25 %	0,5	268	265
		1	263	258
		2	277	271
		5	277	274
		10	512	507
12 hm. % PES; 7 hm. % PVP (40 kDa)	27-29 %	0,5	756	740
		1	818	804
		2	799	788
		5	751	730
		7	732	708

V Tab. 4.1 je uvedena závislost permeability na vynášecím čase pro dvě odlišná složení: a) 12 % PES; 8 % PVP (40 kDa) a b) 12 % PES; 7 % PVP (40 kDa), společně s rozdílnou vlhkostí vzduchu. Je zřejmé, že závislost vynášecího času v intervalu 0,5 – 5 min při daných vlhkostech neměla zásadní vliv na permeabilitu membrán. Zprůměrováním hodnot permeabilit při různých vynášecích časech a zvláště pro jednu i pro druhou hodnotu vlhkosti bylo zjištěno, že permeability se lišily maximálně o 5 % vzhledem k tomuto průměru. Vliv vynášecího času v závislosti na vzdušné vlhkosti se zde tedy projevil pouze v rozptylu odpovídajícímu statistické chybě, tj. 7 % (vypočtena pro tuto metodu přípravy membrán, kapitola 4.3). Pro vlhkost 27 – 29 % bylo možné do celkového průměru zahrnout i hodnotu 7 minut na vzduchu, který se pak od permeabilit nelišil více jak o 5 %. Mimo hodnoty byl zjištěn pouze čas 10 min na vzduchu, a to pro vlhkost 23 – 25 %. Tento čas se negativně projevil již na samotné kvalitě a struktuře membrány, viz Obr. 4.2, kde je patrné „oschnutí“ okrajů membrány i otvory ve struktuře membrány v koagulační lázni.



Obr. 4.2: Membrána: vynášecí čas 10 min, a) vzduchu, b) v koagulační lázni

Z dosažených výsledků vyplynulo, že sledované vlhkosti vzduchu i délka (do cca 5 min) setrvání polymerního filmu v tomto prostředí neměla zásadní vliv na syntézu membrán. Při překročení času 5 min, jak dokládá i membrána s vynášecím časem 10 min, byl již pozorován negativní vliv na strukturu membrány. Ovšem není zcela jasné, zda byly „oschlé“ okraje membrány byly z důvodu odpaření rozpouštědla (NMP), nebo vlivem koagulace polymeru způsobené difundací vzdušné vlhkosti. Jako optimální vynášecí čas byla zvolena 1 minuta, a to jak z pohledu přípravy membrán, tak z pohledu minimalizace možného negativního vlivu vzdušné vlhkosti na finální strukturu membrán.

Dalšími procesními časy, které mají vliv na strukturu membrány, byl čas setrvání v koagulační lázni a čas relaxace membrány po jejím vyjmutí z koagulační lázně a setrvání na vzduchu. Minimální čas v koagulační lázni byl určen časem, kdy se membrána samovolně uvolnila z vynášecí destičky. Pro zvolenou koncentraci roztoku 12 hm. % PES, 8 hm. % PVP (40 kDa) byl minimální čas stanoven na 1 min. Čas relaxace na vzduchu byl do testů zahrnut především z důvodu nutnosti další práce s membránou ihned po její koagulaci, tj. označení a manipulace/skladování.

Tab. 4.2: Závislost permeability na čase v koagulační lázni a čase relaxace na vzduchu, membrána: tloušťka 0,2 mm, vynášecí čas – 1 min, vlhkost vzduchu: 23-25 %

složení	parametr	čas ve vodě [min]	relaxace na vzduchu [min]	permeabilita [$l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$]	
				10 min	15 min
12 hm. % PES; 8 hm. % PVP (40 kDa)	závislost času v koagulační lázni	1	2	215	217
		3	2	220	220
		5	2	234	233
		10	2	297	281
	závislost času relaxace na vzduchu	5	0	210	207
		5	2	234	233
		5	5	249	242
		5	10	349	338

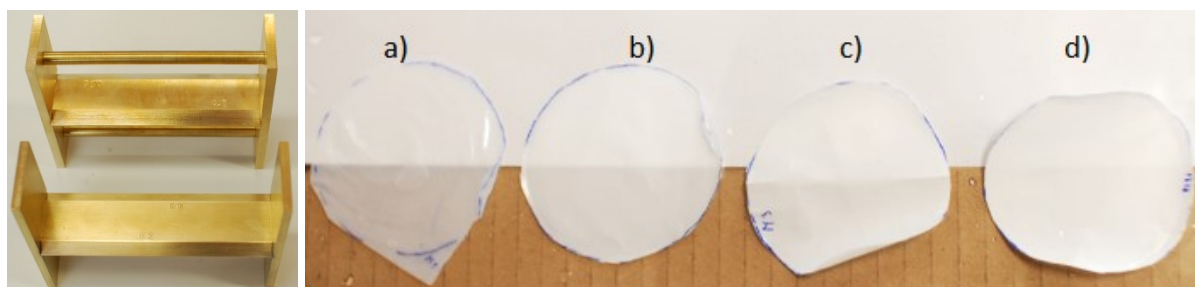
Z dosažených výsledků (Tab. 4.2) je patrné, že delší čas v koagulační lázni měl kladný vliv na permeabilitu připravené membrány. Důvodem je patrně účinnější vymytí NMP a přístupného PVP z membránové struktury. Faktem je, že významnou roli mělo právě toto první „vymývání“, protože membrány byly posléze umístěny znovu do vodní lázně, a to se zvýšenou teplotou pro další odstranění rozpustných reziduí z polymerního roztoku. Koagulační lázeň měla tedy zásadní vliv na formaci póru (struktury), tedy i na permeabilitu membrány. S ohledem na přípravu membrán a zjištěný vliv závislosti času v koagulační lázni, byl pro další syntézy zvolen čas 5 min.

Relaxace na vzduchu měla podle uvedených výsledků také mírně pozitivní vliv na permeabilitu membrány. Pro tento fakt však nebylo nalezeno teoretické objasnění. Jedním z možných důvodů by mohla být například rozdílná tenze par vody a NMP, která je o dva řády vyšší pro vodu [62]. V nově připravené membráně umístěné po určitou dobu na vzduchu by mohlo dojít k odpaření vody rychleji než zbytků NMP, což by mohlo určitým způsobem

pozměnit formování, a tedy i strukturu pórů. Jedná se ovšem pouze o hypotézu, pro kterou nejsou k dispozici žádná potvrzující data (např. SEM snímky membrán). Z obavy z neřízeného vyschnutí membrány (nevratné ztuhnutí [63]) byl relaxační čas stanoven na 2 min.

4.2 Závislost permeability na tloušťce membrány

Pro asymetrické membrány platí, že hlavní hydraulický odpor tvoří aktivní vrstva membrány. Se snižující se tloušťkou membrány by tedy neměla markantně klesat tloušťka aktivní vrstvy. Tím pádem by se neměla příliš měnit permeabilita membrán. U membrán PES je však prokázána vysoká tendence hutnění při vyšších transmembránových tlacích (pokles na 80 % původního toku). PES membrány s obsahem PVP tento jev výrazně zvyšují (15 hm. % PES s 10 hm. % PVP pokles na 35 % původního toku) [63]. Filtrační aparatura používaná při testování membrán v této práci nemá regulaci tlaku, tím pádem jsou všechny membrány vystavené vysokému transmembránovému tlaku a jev ztuhování zde sehrál významnou roli. U asymetrických PES membrán s přídavkem PVP bylo tedy očekáváno určité snížení permeability v závislosti na vzrůstající tloušťce membrán.



Obr. 4.3: Vynášecí nože na různé tloušťky; membrány (14 hm. % PES, 8 hm. % PVP (40 kDa)) o různých tloušťkách – a) 0,05 mm, b) 0,1 mm, c) 0,2 mm, d) 0,3 mm.

Ověření teorie závislosti vynášecí tloušťky membrán bylo provedeno na dvou koncentracích polymerních roztoků (14 hm. % PES, 8 hm. % PVP (40 kDa) a 10 hm. % PES, 2 hm. % PVP (360 kDa), při měření byl brán zřetel i na jednoduchost manipulace s membránami.

Tab. 4.3: Závislost permeability na vynášecí tloušťce, membrána: tloušťka 0,2 mm, vynášecí čas – 1 min; 5 min v koagulační lázni, 2 min relaxace na vzduchu

složení	tloušťka [mm]	permeabilita [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	
		10 min	15 min
14 hm. % PES, 8 hm. % PVP (40 kDa)	0,05	756	746
	0,1	813	804
	0,2	550	558
	0,3	311	313
10 hm. % PES, 2 hm. % PVP (360 kDa)	0,05	2875	-
	0,1	1607	1553
	0,2	1349	1304
	0,3	1139	1072

Výsledky měření permeability jsou shrnuty v Tab. 4.3. Pro 10 hm. % PES membránu a permeabilitu v 10 minutách je vidět předpokládaný trend zvyšování permeability se snižující se tloušťkou membrány. Pro tuto koncentraci však vynášecí tloušťka 0,05 mm společně s nízkým obsahem PES matrice vytvořila mechanicky nestabilní membránu, kterou nebylo možné téměř ani vystříhnout a její velmi vysoká permeabilita tak byla nejspíše způsobena mechanickým poškozením. Pro obě testované koncentrace byly vynášecí tloušťky 0,05 a 0,1 mm natolik mechanicky nestabilní, že bylo velmi obtížné s nimi pouze manipulovat a mohlo velice snadno dojít k jejich poškození. Z tohoto důvodu nebyl na hodnoty těchto permeabilit brán přílišný zřetel.

Takovéto membrány by bylo nutné již při jejich vynášení ukotvit na mechanickou podporu, např. na vysoce porézní nosič. Ovšem zmíněná procedura je technologicky náročná a přesahuje rámec této práce. Příkladem takovýchto membrán jsou komerční Nadir[®] PMUP150 test A4, které byly otestovány a také vykazovaly snížení permeability při použití vyššího transmembránového tlaku a to i přesto, že jejich tloušťka je pouze 50 μm oproti membránám syntetizovaných v této práci (200 μm). Problematice poklesu permeability je věnována kapitola 5.11.

Z naměřených dat a s ohledem na mechanickou stabilitu byla pro další přípravy membrán zvolena vynášecí tloušťka 0,2 mm.

4.3 Statistické ověření navržené metodiky

Z předchozích testů byly zvoleny parametry, které nejvíce vyhovovaly z hlediska permeability, mechanických vlastností a optimální přípravy membrán. Pro ověření zvolené metodiky bylo provedeno statistické měření na membráně s parametry: 1 min vynášecí čas; 5 min v koagulační lázni, 2 min relaxace na vzduchu pro membránu o složení 12 hm. % PES, 9 hm. % PVP (40 kDa). Měření bylo provedeno na 10 vzorcích přípravných se zmíněnými parametry.

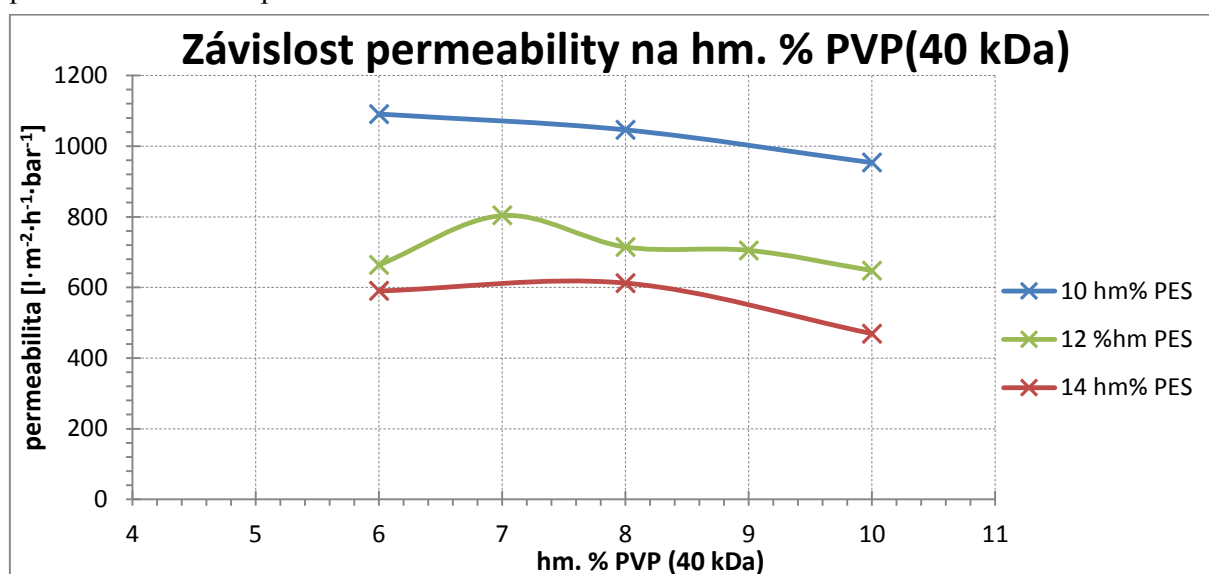
Statistické výpočty byly provedeny podle klasických vzorců (příloha C), nejdříve z metody pro výpočet chyb přímého měření pro odhad chyby hmotnosti permeátu. Následně s použitím metod pro nepřímé měření pro odhad chyb permeability, kde byly plocha membrány a transmembránový tlak vzaty jako konstanty nezátížené chybou. Plochu membrán bylo možné považovat za konstantní, jelikož byla vždy použita totožná filtrační sestava o dané užité filtrační ploše, která byla stejná i pro odlišně vystřížené vzorky. Transmembránový tlak ve skutečnosti konstantní nebyl, navíc určitou dobu trvalo vyčerpání filtrační cely na deklarovaný tlak laboratorní vývěvou. S ohledem na tato fakta se permeabilita měřila až po delším časovém intervalu (tj. 10 a 15 min), kdy se již předpokládal ustálený transmembránový tlak. Nepřímé měření tak obsahovalo pouze chybu v podobě přesnosti laboratorních vah.

Z naměřených hodnot byla vypočtena chyba hmotnosti pro 10 min – 4,0 %, pro 15 min filtrace – 3,9 %, celková chyba pro permeabilitu pak 5,6 % pro 10 min filtrace a 7 % pro 15 min filtrace. Všechny výpočty jsou shrnuty v příloze v Tab. A.3. Při přihlédnutí na postup přípravy membrán, kdy byly použity pouze ruční vynášecí nože, kterými se nedá regulovat ani rychlost, ani tlak vynášení, je 7% chyba pro danou metodu se zvolenými parametry dostatečná, a to jak z hlediska opakovatelnosti přípravy, tak i z hlediska přípravy modifikovaných membrán a jejich dalšího testování.

4.4 Závislost permeability na složení polymerního roztoku

Při hledání optimální membrány pro další modifikace byly zvoleny dva pórovací polymery, resp. dvě molekulové hmotnosti PVP, a to 40 a 360 kDa. Pro každý typ PVP bylo navrženo a syntetizováno 11 koncentrací. Byly zvoleny koncentrační řady pro různé procentuální zastoupení PES v roztoku s účelem zjištění jejich závislostí s permeabilitou, ale také mechanickou stabilitou, u které se předpokládá její snižování s úbytkem „nosného“ polymeru PES.

Závislost permeability na hm. % PVP (40 kDa) pro hmotnostní koncentrace PES 10, 12 a 14 ilustruje Graf 4.1. Jednotlivé body grafu představují průměr tří hodnot, zdrojové hodnoty jsou uvedeny v Tab. A.1. Výsledky měření pro hm. % PES potvrdily teoretické předpoklady, tedy že s nižším obsahem PES v základním roztoku vzroste permeabilita. Vynášena byla stále stejná tloušťka membrán, ve které bylo tedy více NMP (rozpouštědla). Tudíž byla výsledná matrice více porézní z důvodu odplavení většího množství NMP.



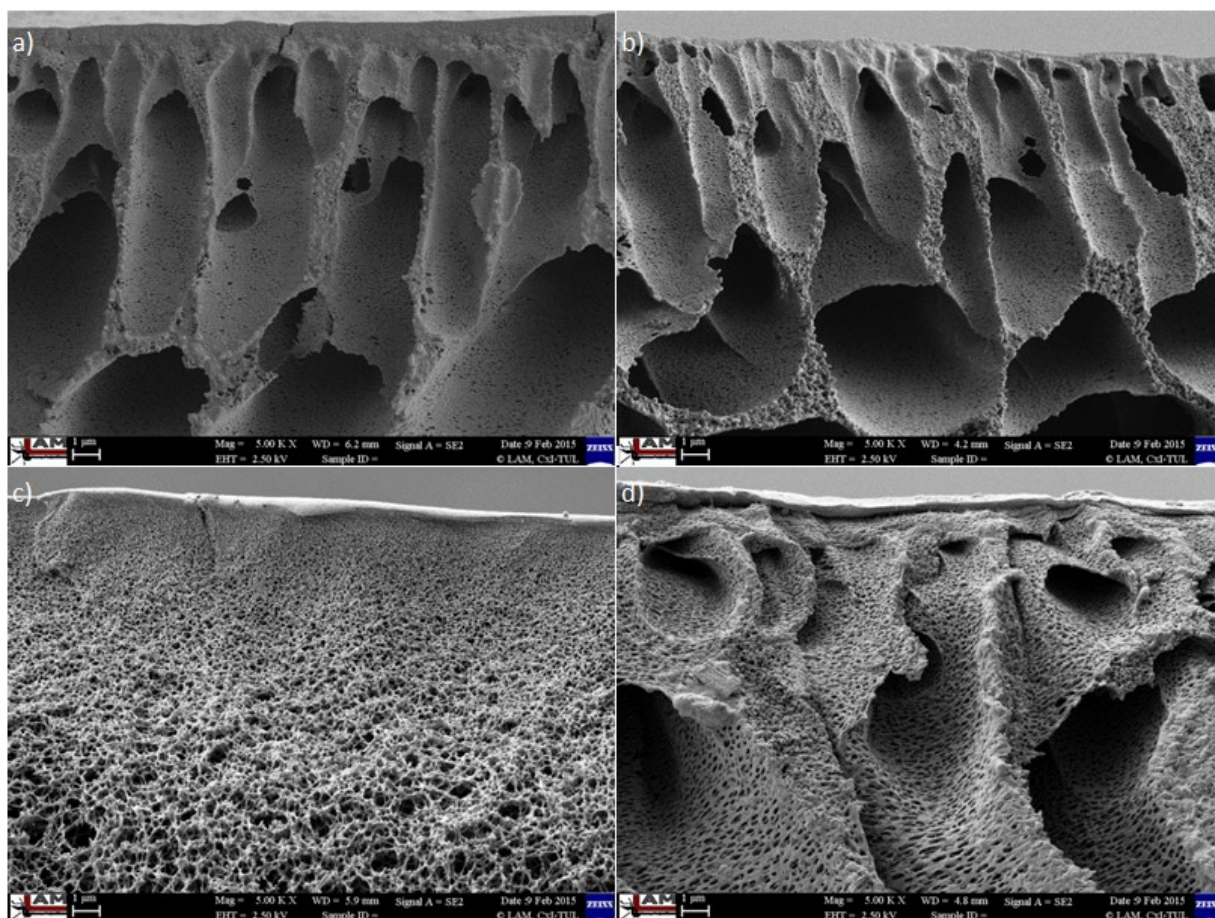
Graf 4.1: Závislost permeability na hm. % PVP (40 kDa)

Další závislost zde tvořil obsah PVP v připravených membránách. Je zde vidět určitý trend, kdy se zvyšujícím se obsahem PVP permeability roste až do určité limitní koncentrace PVP, od které hodnota permeability začne znovu klesat. Nejlépe je tento trend vidět na křivce pro 12 % hm. PES, kde je zachyceno i okolí limitního bodu. Tato tendence byla již publikována v různých pracích [17, 69]. Obvykle se limitní koncentrace PVP pohybuje okolo stejné hodnoty PES (pokud se jedná o polymery s přibližně stejnou molekulovou hmotností). V tomto konkrétním případě bylo použito PES o vyšší molekulové hmotnosti (51 kDa) než PVP (40 kDa). Mnohem větší rozdíl byl ale patrný pro další měření s 360 kDa PVP, kde je již limitní koncentrace posunuta do mnohem nižších hodnot, viz další odstavce.

Dle teorií uvedených v literatuře [17, 69] je vznik limitní koncentrace PVP souhrou více vlivů. PVP prokazatelně tvoří póry v PES matici, a to díky jeho rozpustnosti jak v NMP, tak ve vodě (srážecí lázni), tudíž se jeho určitá část z matrice vyplaví. Jeho další a nejspíš i mnohem důležitější vliv je, že usnadňuje difundaci vody do polymerního filmu. Právě z důvodu vyšší

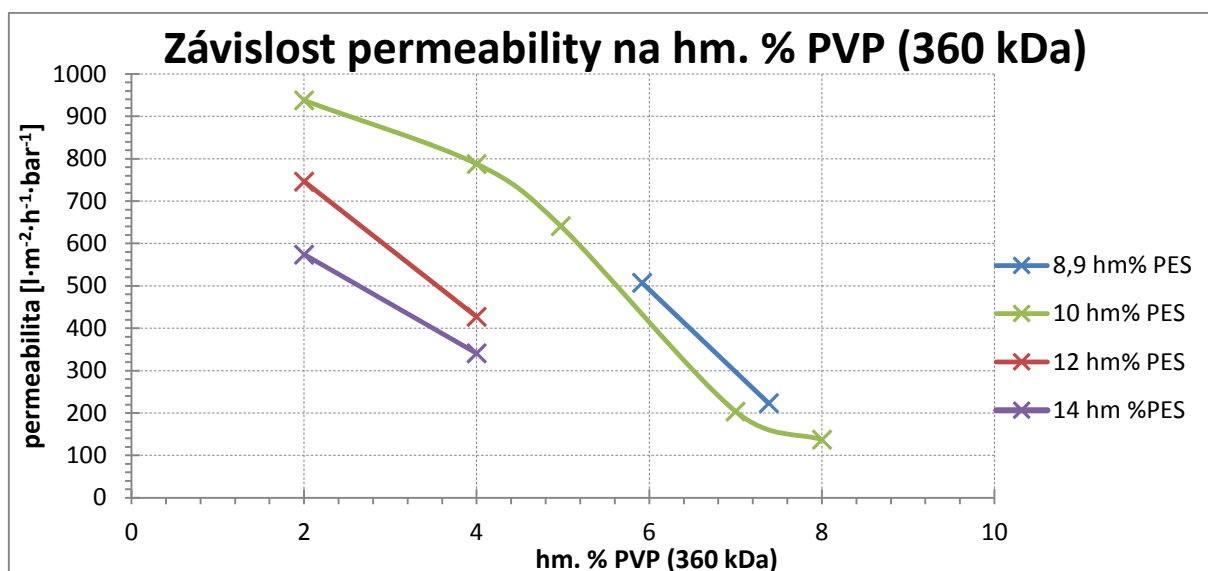
hydrofilicity než má PES byl také přidáván do těchto membrán. Svoji hydrofilicitou tedy usnadňuje propustnost membrán pro vodu a tím usnadňuje i vymývání NMP, tedy vznik pórů.

Při vyšších přídávkách PVP se výrazně zvyšuje viskozita roztoků, tento vliv je ještě umocněn přidávkem PVP o vyšší molekulové hmotnosti, jak se projevilo u roztoků s PVP (360 kDa). Například roztok 10 hm. % PES a 8 hm. % PVP (360 kDa) byl již tak viskózní, že bylo problematické ho vynést v podobě filmu bez trhlin. Tato zvýšená viskozita byla pravděpodobně zapříčiněna vznikem nových mezimolekulárních vazeb, které jsou obzvláště výrazné u polymerů, kde se na dlouhých řetězcích jejich síla kumuluje (viz kapitola 1.1.1). Takto viskózní roztok pak pravděpodobně zhoršoval prostupnost vody do struktury. To naznačovala i zbytnělá horní (aktivní) vrstva u vyšších koncentrací a membrán s PVP (360 kDa), viz Obr. 4.4 a) oproti b); c) oproti d), (příprava vzorků pro SEM je popsána v kapitole 4.6).



Obr. 4.4: SEM: struktura membrán v řezu – měřítko 1 µm
a) 12 % PES, 7 % PVP (40 kDa), b) 10 % PES, 6 % PVP (40 kDa), c) 12 % PES, 4 % PVP (360 kDa), d) 12 % PES, 2 % PVP (360 kDa)

Vyšší podíl PVP tedy znamenal vyšší koncentraci roztoků (z hlediska obsahu polymerů), která po překročení limitní koncentrace zapříčinila zbytnění aktivní vrstvy membrány. Tento jev se následně projevil snížením permeability dané membrány, což bylo pozorováno při experimentální měření permeabilit koncentračních řad 12 a 14 hm. % PES s PVP (40 kDa). Stejně chovály i koncentrační řady s PVP (360 kDa) viz Graf 4.2, kde však nebyla proměřena limitní koncentrace PVP. Tyto roztoky (i jejich nejnižší zvolené koncentrace) vesměs vykazovaly velice viskózní chování, což způsobovalo obtížnou manipulaci.



Graf 4.2: Závislost permeability na hm. % PVP (360 kDa)

Membrány s PVP (360 kDa) vykazovaly tedy mnohem horší vlastnosti při jejich syntéze, společně s nižší mechanickou stabilitou (snadno se trhaly). Jejich permeabilita (nižší koncentrace PVP (360 kDa)) však dosahovala srovnatelných hodnot s koncentracemi s PVP (40 kDa). Požadavkem však bylo, aby membrány obsahovaly co nejvíce PVP, a to z důvodu zvýšení jejich hydrofility. To by ve své podstatě splňovaly i nižší než zvolené koncentrace PVP (360 kDa), ve srovnání s 9 krát větší molekulovou hmotností oproti PVP (40 kDa) společně s předpokládaným zvýšením permeability se snížením koncentrace PVP (360 kDa). Pro přípravu membrán byl však vybrán PVP (40 kDa), a to ze dvou hlavních důvodů. Vzniklé membrány vykazovaly lepší mechanické vlastnosti. Hlavní důvod ale spočíval v obavě, že při použití PVP (360 kDa) nebude možné řádně rozmíchat aditiva v polymerním roztoku, a to právě díky přítomnosti polymeru s vysokou molekulovou hmotností, tedy i velmi dlouhým řetězcem.

4.5 Testování membránové selektivity

Testování selektivity membrán může být prováděno v podstatě dvěma způsoby. První způsob je stanovení pomocí přímého měření a charakterizace pórů (mikroskopie, rtuťová porozimetrie atd.), kde se určí velikost pórů membrány. Druhý způsob je využití filtrace a tzv. retenčních molekul, kdy se filtrují speciální roztoky obsahující přesně definované látky o určité koncentraci a přesně dané velikosti (velikost, molekulová hmotnost).

Snímky povrchů membrán byly pořízeny na rastrujícím elektronovém mikroskopu (dále jen SEM), který však pracoval ve vakuu. To kladlo určité nároky na vzorek, např. zbavení obsahu vody. Z toho důvodu jsou snímky povrchů membrán pořízeny na vysušených vzorcích membrán. Jak již bylo řečeno, PES membrány s obsahem PVP se při sušení extrémně smršťují. Z toho důvodu na snímcích ze SEM nejsou vidět žádné póry v aktivní vrstvě. Selektivita tak musela být změřena metodou vyžívající retenčních vlastností membrány.

Syntetizované membrány mají být použity pro separaci aktivovaného kalu (viz kapitola 1.4), zde tudíž stačí pouze síťový efekt membrán, tedy oddělení složek nerozpustných od rozpustných. Aktivovaný kal je z většiny tvořen organickými látky, které jsou určitým

způsobem oxidovatelné. Na základě tohoto předpokladu byla k ověření dostatečné selektivity, respektive pro stanovení retence organických látek použita sumární metoda měření koncentrace organických látek ve vzorku $CHSK_{Cr}$ neboli chemická spotřeba kyslíku.



Obr. 4.5: Vzorky vody ČOV (nátok z nitrifikační nádrže, odtok z dosazovací nádrže)

Na testování byla použita voda z ČOV Liberec (nátok = voda z nitrifikační nádrže, odtok = voda, která opouští ČOV, viz Obr. 4.5), aby se odzkoušela účinnost separace na reálné vodě. Odpadní voda má každý den mírně odlišný charakter, proto jsou v Tab. 4.4 uvedeny hodnoty pro 3 různé vody (2 dny).

Tab. 4.4: Hodnocení selektivity/separační schopnosti membrán – koncentrace $CHSK_{Cr}$ v permeátu

		permeabilita [l·m ⁻² ·hod ⁻¹ ·bar ⁻¹]		ČOV voda nátok 1	ČOV voda nátok 2	ČOV voda odtok
hm. % PES	hm. % PVP (40 kDa)	10 min	15 min	$CHSK_{Cr}$ [mg·l ⁻¹]	$CHSK_{Cr}$ [mg·l ⁻¹]	$CHSK_{Cr}$ [mg·l ⁻¹]
10	6	1095	1091	9,68	13,8	4,66
10	8	1062	1046	8,78	chyba [mg·l ⁻¹] ± 0,8	
10	10	966	954	9,06		
12	7	818	804	8,81	15,6	4,9
hm. % PES	hm. % PVP (360 kDa)	10 min	15 min	$CHSK_{Cr}$ [mg·l ⁻¹]	$CHSK_{Cr}$ [mg·l ⁻¹]	$CHSK_{Cr}$ [mg·l ⁻¹]
10	2	952	938	11,1	14,1	4,78
10	4	794	788	10,2	15,0	3,15
12	2	746	746	9,51	chyba [mg·l ⁻¹] ± 0,8	
12	4	431	427	7,78		
referenční filtr – velikost pórů 0,20 μm				10,7 ± 0,8	13,1 ± 0,8	4,71 ± 0,8
$CHSK_{Cr}$ [mg·l⁻¹] před filtrací				585 ± 9,3	111 ± 2,0	26,2 ± 0,8

Jako reference byl v tomto testu brán filtr s velikostí pórů 0,20 μm (Nylonový membránový filtr s porozitou 0,2 μm od Macherey Nagel - Porafil®), který je na pomezí mikro a ultrafiltračních membrán, tedy nejvhodnější pro porovnání s připravenými membránami. V Tab. 4.4 je uvedena rovněž koncentrace $CHSK_{Cr}$ použitých vod v tomto testu, tedy před filtrací i po filtraci na referenčním filtru společně s vybranými membránami z koncentračního testu. Při porovnání všech membrán s referenčním filtrem (se zahrnutím chyby měření) bylo zjištěno,

že všechny vybrané membrány vykazovaly buď stejnou nebo mírně lepší selektivitu/retenci organických látek. Na základě výsledků těchto testů lze konstatovat, že připravené membrány dosahovaly minimálně stejně dobrých dělicích vlastností, jako filtr s 0,2 μm póry. Metoda CHSK_{Cr} byla zvolena jako technicky rychlá a dostupná metoda vhodná pro základní zjištění separačních vlastností membrán. Tato metoda ovšem nevypovídá o velikosti a distribuci pórů v připravených membránách.

4.6 Charakterizace struktury membrán

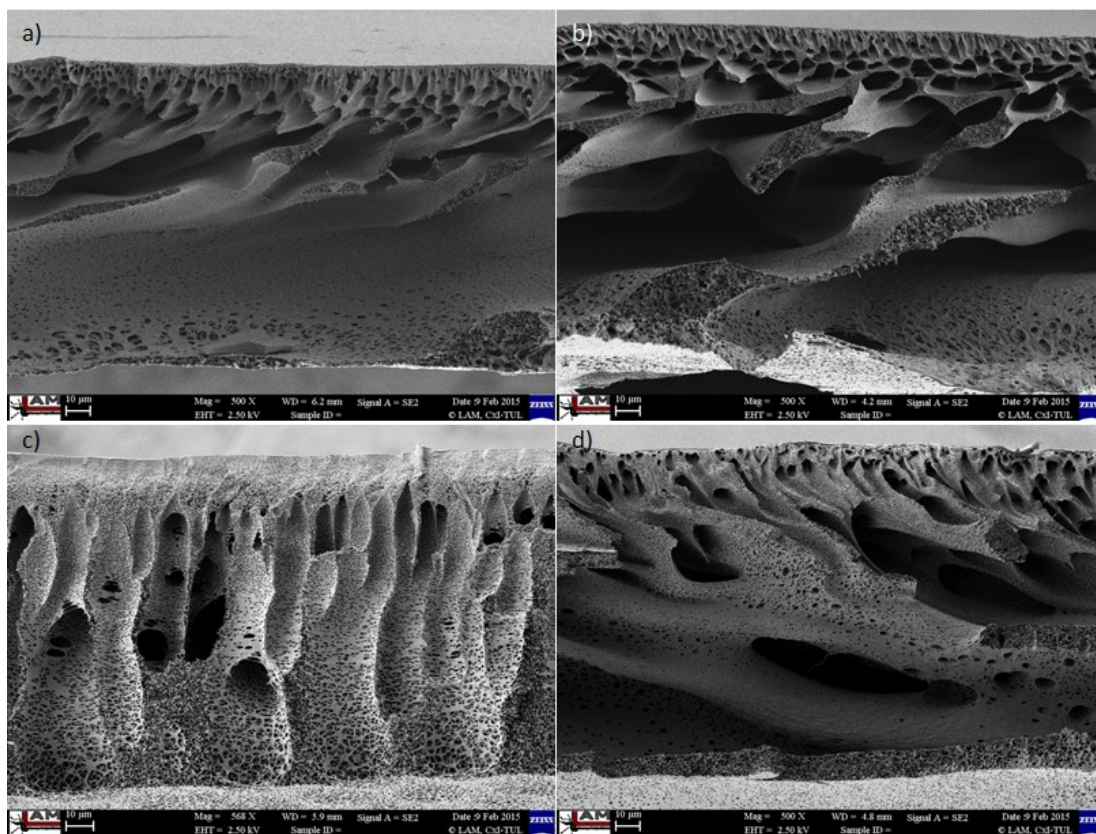
Struktura membrán byla hodnocena pomocí SEM. Charakterizace probíhala na lomech membrán. Zlomení membrán bylo prováděno v kapalném dusíku, kdy membrány vlivem velmi nízkých teplot dostatečně zkrěhly a následně je bylo možné zlomit. Navíc tento lom nedeformoval strukturu membrány, jak by tomu bylo např. při stříhu nůžkami za normální teploty. Membrány byly do kapalného dusíku vloženy přímo z nádob s vodou, kde byly uchovávány. Předsušení membrán nebylo možné, jelikož by došlo k významnému smrštění, a tedy i ke změně jejich struktury [17].



Obr. 4.6: Lámání membrán v kapalném dusíku

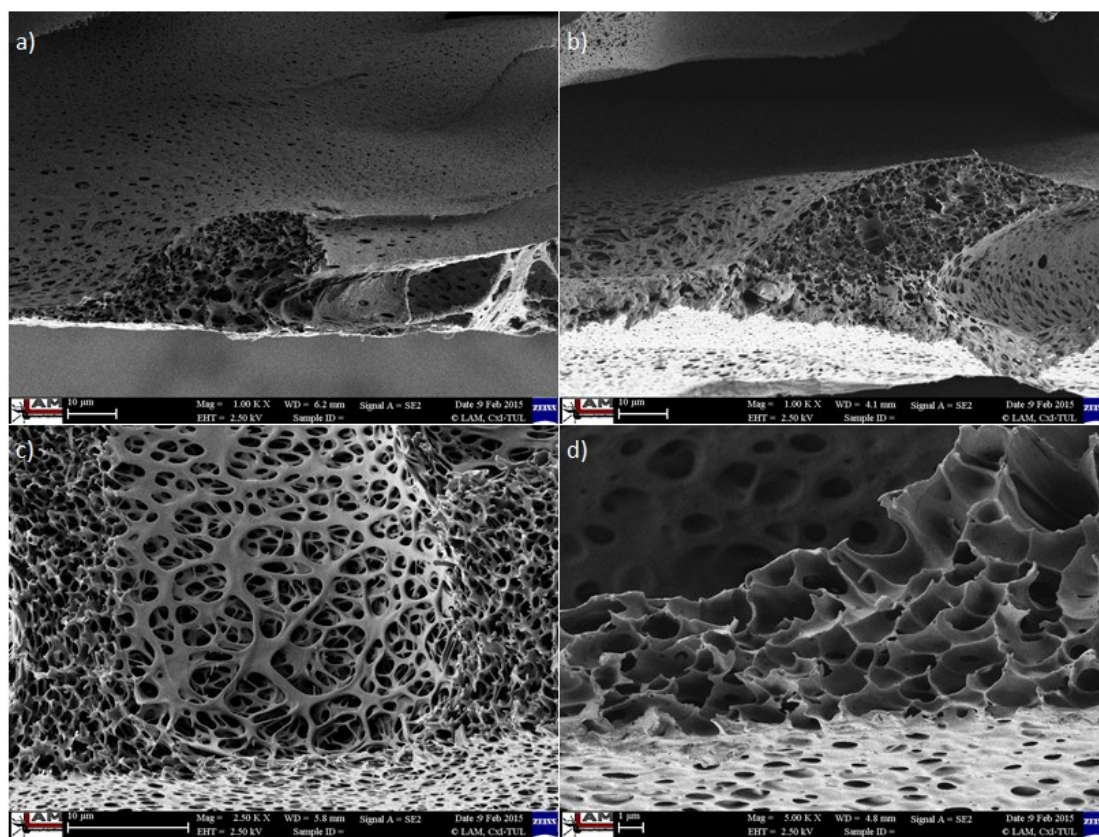
Na snímcích ze SEM (Obr. 4.7) je patrná asymetrická struktura, charakteristická pro PES membrány. Tloušťka membrán o složeních: 12 hm. % PES, 7 hm. % PVP (40 kDa); 10 hm. % PES, 6 hm. % PVP (40 kDa); 12 hm. % PES, 4 % PVP (360 kDa); 12 hm. % PES, 2 hm. % PVP (360 kDa) se pohybovala v rozmezí 100 – 150 μm , což mohlo být způsobeno rozdílným množstvím nosného polymeru PES, nebo manipulacemi s membránami při přípravě vzorků na SEM. U membrán z PES s PVP je však známa jejich tendence se smršťovat, čehož se využívá právě k přípravě velmi malých pórů [70]. To tedy vysvětluje menší hodnotu, než byla nastavena polymernímu filmu při vynášení (0,2 mm).

Na snímcích membrán ze SEM je patrná jak aktivní vrstva, která je závislá na tzv. limitní koncentraci PVP, viz kapitola 4.4, Obr. 4.4, kde je tento jev nastíněn, tak i vysoce porézní strukturu. Ta nemá funkci separační, ale podpůrnou a jen malou měrou se účastní na hydraulickém odporu membrány, viz kapitola 1.2. Snímek vysoce porézní struktury spodní strany membrány je uveden na Obr. 4.8 Aktivní vrstva byla vždy vytvořena na svrchní straně membrány, vysoce porézní struktura je tedy spodní strana a vytvářena byla na vynášecím skle. Vzniklé póry tvořily soustavu kapilár, nikoliv uzavřených „bublin“, utvořily se totiž vymytím rozpouštědla NMP, nebo PVP, což je dobře patrné na snímku spodních stran membrán. Doplňující snímky struktur membrán jsou uvedeny v příloze 0.



Obr. 4.7: SEM – struktura membrán – měřítko 10 µm

a) 12 hm. % PES, 7 hm. % PVP (40 kDa), b) 10 hm. % PES, 6 hm. % PVP (40 kDa), c) 12 hm. % PES, 4 hm. % PVP (360 kDa), d) 12 hm. % PES, 2 hm. % PVP (360 kDa)



Obr. 4.8: SEM – struktura membrány – spodní strana: měřítko a), b), c) 10 µm; d) 1 µm

a) 12 hm. % PES, 7 hm. % PVP (40 kDa), b) 10 hm. % PES, 6 hm. % PVP (40 kDa), c) 12 hm. % PES, 4 hm. % PVP (360 kDa), d) 12 hm. % PES, 2 hm. % PVP (360 kDa)

4.7 Shrnutí výsledků připravených membrán

Na připravované membrány byly kladeny požadavky v podobě vysoké hydraulické výkonnosti filtrace a selektivity na pomezí mikro a ultrafiltrace (vhodné pro separaci aktivovaného kalu) společně s dostatečnou mechanickou odolností při práci a užívání membrán. Při návrhu těchto membrán byla kladena podmínka na vyšší obsah PVP, jak pro vznik větších pórů, tak za účelem zvýšení hydrofilních vlastností PES membrán, které by tak již v základním složení odolávaly lépe biologickému zanášení. Větší póry samozřejmě snižují selektivitu syntetizovaných membrán, což je ale do určité míry kompenzováno faktem, že u PES membrán s PVP je prokázána vysoká smrštivost při jejich syntéze. Velikost pórů tak i se zvýšeným obsahem PVP může stále splňovat kladené požadavky, jak bylo prokázáno při testování membránové selektivity pomocí $CHSK_{Cr}$ na reálné vodě z ČOV.

Důležitým parametrem při samotné přípravě membrán byla viskozita polymerního roztoku a jeho „filmtvornost“. Především z tohoto důvodu byly pro další syntézu vybrány polymerní roztoky s PVP o molekulové hmotnosti 40 kDa. U těchto roztoků bylo možné snáze předpovědět jejich chování a navíc práce s nimi byla mnohem jednodušší než s roztoky s PVP o molekulové hmotnosti 360 kDa. Pro polymerní roztoky s PVP (360 kDa) je také mnohem užší interval s ideálním zastoupením PVP, a to evidentně z důvodu vyšší molekulové hmotnosti. Při přípravě malých množství roztoků, které byly používány, byl právě tento užší interval do určité míry limitující. Bylo by však velice zajímavé odzkoušení nižších koncentrací v blízkých hodnotách pro větší připravované množství. Tento polymer by tak mohl nabídnout zajímavé aplikace ve větších průmyslových měřících příprav roztoků a membrán.

Po zvážení všech faktorů byla vybrána koncentrace 10 hm. % PES s 6 hm. % PVP (40 kDa), která dosahovala permeability $1091 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ v 15 minutách filtrace a viskozita roztoku byla velmi nízká, což bylo určeno jako dobrý základ pro snadnější přimíchávání aditiv pro následnou syntézu membrán se smíšenou maticí. Nižší obsah PES sice snižoval mechanickou stabilitu membrán, ale v návrhu pro další využití membrán se smíšenou maticí se předpokládalo využití nosného prvku (např. PE porézní vrstvy, která je často využívána pro průmyslové membrány). PES membrána s PVP tak bude sloužit jako selektivní vrstva fixovaná na mechanicky odolném nosiči.

Na základě ověřovacích testů pro volbu vhodných parametrů byl vybrán následující postup přípravy membrán, který nejvíce vyhovoval z hlediska hydraulické výkonnosti (permeability), mechanických vlastností a přípravy membrán: Jednalo se o: 1 min vynášecí čas; 5 min v koagulační lázni, 2 min relaxace na vzduchu a vynášecí šířka 0,2 mm. Tyto parametry byly ověřeny statistickou zkouškou pro 10 vzorků, u kterých byla změřena váha permeátu a následně vypočtena permeabilita se zahrnutím chyby vah. Stanovená hodnota chyby permeability vyšla na 7 % hodnoty v 15 minutách, což potvrdilo opakovatelnost přípravy membrán a vhodnost navrženého postupu.

Pro volbu nejvhodnější membrány by bylo také zajímavé brát zřetel na „smrštivost“ membrán, podíl PVP, který zůstal ve struktuře membrány např. pomocí IR (infračerveného spektrometru), nebo rozdíly v hydrofilitě v závislosti na přídatku PVP. Některé z těchto testů byly

provedeny až pro membrány se smíšenou maticí, v ostatních otázkách se vycházelo z publikované literatury, kde jsou dané závislosti diskutovány [16, 17, 31, 63, 69, 70].

5 Výsledky a diskuze – příprava membrán se smíšenou maticí

Tato experimentální část práce je již zaměřena na přípravu membrán se smíšenou maticí. Jako aditiva, která byla přidána do navržené membrány (10 hm. % PES s 6 hm. % PVP (40 kDa)), jsou nanočástice TiO_2 , CuO , ZnO , MWCNT a disperze behenátu stříbrného. Při užití nanočástic musí být brán zřetel na jejich možnou toxicitu jak pro mikroorganismy, tak především pro osoby s nimi pracujícími. Nanočástice ve formě prášku jsou považovány za nejnebezpečnější formu nanočástic a proto je nutné plnit základní bezpečnostní pokyny k práci (práce pouze v digestoři a použití ochranných pomůcek, tedy dodržování bezpečnostních pokynů pro práci v chemické laboratoři) [55, 71].

Toxicita nanočástic je většinou zprostředkována jejich tvarem a velikostí, společně s chemickým složením. Proto jsou nejnebezpečnější nanočástice připravené ve formě prášku, kdy dochází k snadnému úniku do ovzduší. Zavedením nanočástic do roztoku nebo pevné matrice se jejich možná toxicita výrazně snižuje. Využití nanočástic do membrán se smíšenou maticí je tedy s ohledem na možnou toxicitu částic výhodné z důvodu, že budou inkorporovány do polymerní struktury, což by mělo zabránit jejich úniku [55, 71].

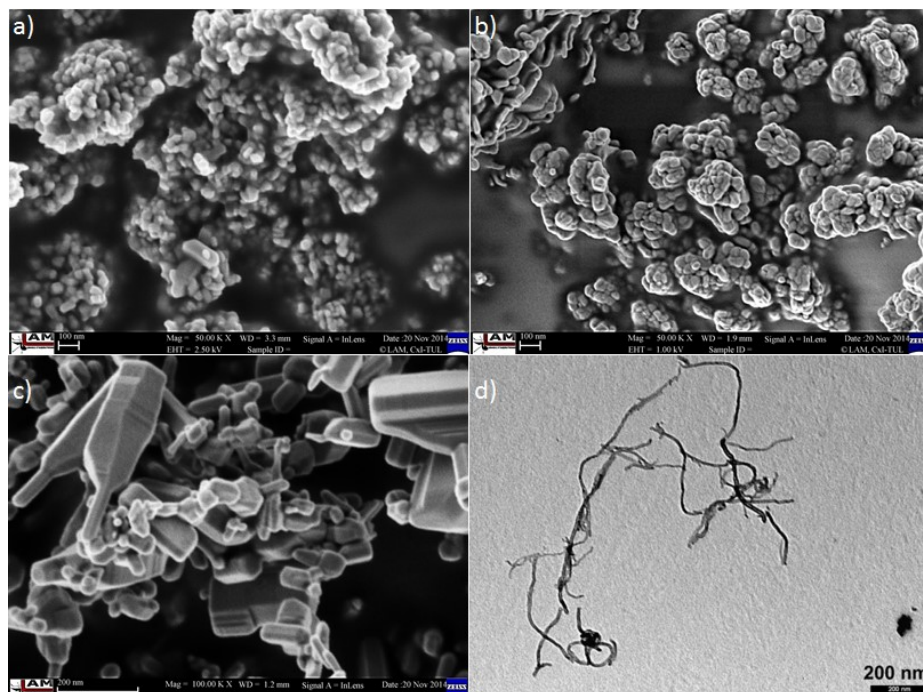
Tato kapitola se tedy bude věnovat přípravě membrán se smíšenou maticí. Pro jejich přípravu je zásadní otázka homogenního rozmístění aditiv v membráně, kterého lze docílit pouze skrze homogenní vynášecí roztok. Tomu tedy bude věnována část této kapitoly společně s přípravou membrán se smíšenou maticí. V další části pak obsahují charakterizaci připravených membrán (permeabilita, charakterizace struktury, selektivita, smáčivost povrchů, stabilita použitých aditiv či antimikrobiální vlastnosti). V poslední části se pak nachází experimentální test membrán s využitím zpětné reverzace.

5.1 Charakterizace použitých aditiv

Používané nanočástice oxidů kovů byly dodány ve formě drobných krystalků (Obr. 5.1). Jednalo se celkem o pět aditiv, z nich čtyři byly ve formě nanočástic (TiO_2 , CuO , ZnO , MWCNT) a páté ve formě disperze (AgBeh). Tato aditiva byla vybrána na základě jejich chování, které by v membráně pomohlo snížit zanášení povrchu. Oxid titaničitý je znám svými fotokatalytickými účinky při hubení bakterií, kdy vyšší účinnost je prokázána pro krystalovou modifikaci anatasu oproti rutilu [72]. Fotokatalýza se ale v membránových technologiích uplatnit nedá nebo jen velmi těžce (nedostatek světla). Do membrán tedy nebyl oxid titaničitý vybrán z důvodu fotokatalytických vlastností, ale za účelem použití jako plniva pro zvýšení hydrofility membrán. Z těchto důvodů tedy postačovala levnější varianta ve formě směsi rutilu a anatasu.

Dalším aditivem, které nebylo zvoleno na základě jeho antimikrobiálních vlastností, jsou uhlíkaté nanotrubičky (CNT) v podobě MWCNT. I zde je prokázán určitý antibakteriální vliv, ten

je ovšem přisuzován především mechanickým interakcím CNT v roztoku (obdoba azbestu) [55, 73] nikoliv pevně vázaným trubičkám v matrici. MWCNT tak byly voleny z důvodu zlepšení mechanických vlastností membrány (viz kapitola 5.7), která tak může být vystavena vyšší intenzitě následného čištění. Ostatní aditiva již byla zvolena z důvodů antimikrobiálních vlastností, které by se měly uplatnit i v membránách se smíšenou matricí.



Obr. 5.1: SEM snímky použitých aditiv – a) TiO₂, b) CuO, c) ZnO, d) MWCNT [74]; měřítko: a), b) 100 nm, c), d) 200 nm

Pro využití nanočástic při syntéze membrán je nutné je převést do kapaliny a zajistit vznik disperze. Připravená disperze však nemusí být příliš stabilní, částice v ní mohou mít tendenci se shlukovat a disperze tak může zaniknout, což vede k rozdělení na kapalinu a aglomeráty částic. Tento fakt tak velmi ovlivňuje skutečnost, zdali je vůbec možné homogenní disperzi připravit a případně čas, po který musí být připravená disperze zpracována.

Ukazatelem, kterým lze charakterizovat disperzní soustavy může být např. ζ -potenciál (zeta-potenciál), který charakterizuje fázové rozhraní. Pro něj platí, že pokud mají částice v roztoku vysoký záporný nebo kladný ζ -potenciál, budou se odpuzovat a taková disperze bude stabilní. Za interval pro nestabilní disperze je považována hodnota od +30 do -30 mV. Pokud se ζ -potenciál nachází v uvedeném intervalu, adhezní síly převládnu nad odpudivými elektrostatickými silami a částice se začnou shlukovat a tvořit aglomeráty, viz kapitola 2.1.1 [6].

Příprava PES membrán se smíšenou matricí vycházela z přípravy PES membrán, u kterých bylo jako rozpouštědlo použito NMP. Z toho důvodu byla stanovována stabilita disperze nanočástic TiO₂, CuO, ZnO, MWCNT právě v NMP. Zkušební roztoky na měření ζ -potenciálu byly připraveny z 24,5 ml NMP a 0,06 g daných nanočástic. Tento poměr odpovídal zastoupení NMP a částic při zvolené přípravě membrán se smíšenou matricí, tj. 10 hm. % PES, 6 hm. % PVP (40 kDa) a 2 hm. % aditiv vypočtených z použité hmotnosti PES. Disperze se připravovaly pomocí mechanického homogemizátoru po dobu 5 minut. Takto připravené vzorky byly ihned

změřeny přístrojem Zetasizer, který obsahoval celu na měření ζ -potenciálu. Zjištěné průměrné hodnoty ζ -potenciálu jsou uvedeny v Tab. 5.1.

Tab. 5.1: Průměrné hodnoty ζ -potenciálu použitých nanočástic

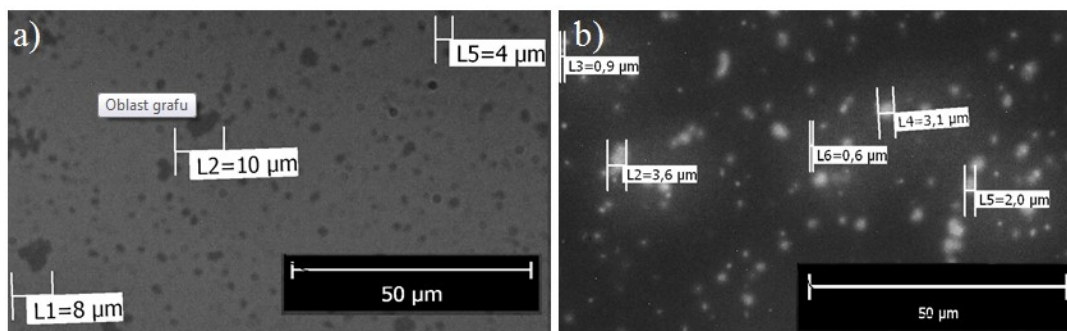
částice v NMP	CuO	ZnO	TiO ₂	MWCNT
ζ -potenciál [mV]	-19,9	-17,3	-17,8	-13,7

Z naměřených hodnot vyplývá, že nejstabilnější ze všech namíchaných disperzí byla disperze CuO, poté následovala disperze TiO₂ a ZnO. Nejméně stabilní byla disperze MWCNT. Všechny hodnoty ζ -potenciálu byly však v intervalu +30 až -30 mV, který indikuje nestabilní disperze. Se všemi připravenými disperzemi se tedy muselo pracovat velmi rychle, jelikož vykazovaly vysokou tendenci ke koagulaci částic. Poslední použitou disperzí byl AgBeh v NEP, který byl již dodán ve formě disperze. Ta měla být dle informací od dodavatele stabilní a před přímým použitím ji tedy stačilo pouze intenzivně promíchat.

5.2 Zavádění nanočástic do polymerního roztoku

Příprava membrán s přidávkem aditiv v podobě nanočástic skýtala zásadní problém, a to v podobě homogenity roztoku. Jak již bylo popsáno výše, disperze použitých nanočástic v NMP nebyly stabilní (částice měly tendenci aglomerovat), což mohlo následně způsobit významné nehomogenity v připravovaných polymerních roztocích. Při nedostatečné dispergaci částic také mohlo dojít k příliš velkým aglomerátům, které by mohly v krajním případě zabránit i vnesení polymerního filmu.

Při hledání ideálního postupu zavádění nanočástic do polymerního roztoku byly použity dva přístroje: ultrazvukový a mechanický homogenizátor. Použití ultrazvukové dispergace by mělo být účinnější oproti dispergaci mechanické. Při užití ultrazvukové sondy však dochází k lokálnímu přehřívání roztoku, což prokázaly i zkušební testy. Vzorky pro ultrazvukovou sondu tak musely být umístěny do chladicí lázně a homogenizace musela být často přerušována, aby byl vzorek dostatečně promíchán a zchlazen. Porovnání obou metod (ultrazvuková sonda vs. mechanický homogenizátor) proběhlo na vzorcích složených z 24,5 ml NMP a 0,06 g CuO, které byly před samotnou dispergací 5 min intenzivně míchány na vortexu. Posléze byl jeden vzorek 5 min homogenizován pomocí ultrazvukové sondy a druhý vzorek byl 5 min homogenizován pomocí mechanického homogenizátoru. Oba vzorky byly následně porovnány na otickém mikroskopu, viz Obr. 5.2. Je patrné, že obě metody měly téměř stejný vliv na rozmíchání velkých aglomerátů, které je možno pozorovat optickým mikroskopem.



Obr. 5.2: Disperze CuO v NMP homogenizovaná 5 min a) ultrazvukovou sondou, b) mechanickým homogenizátorem

Při dalších pokusech bylo do roztoku CuO v NMP přidáno také PVP, následně i PES. Pro takto vzniklé roztoky však již nebylo možné provést homogenizaci pomocí ultrazvukové sondy, protože roztoky se nekontrolovatelně lokálně přehřívaly. Tomu nešlo zabránit ani umístěním roztoků do chladicí lázně společně s velmi krátkými intervaly homogenizace (30 s), mezi kterými navíc probíhalo promíchávání roztoků. Při zvýšení teploty se také z roztoků nekontrolovatelně uvolňovalo rozpouštědlo a zároveň hrozila také degradace zahřátých polymerů. Z těchto důvodů nebyla ultrazvuková sonda nadále nepoužívána a pro přípravu roztoků byl použit mechanický homogenizátor.

Při stanovení optimální doby dispergace bylo využito přístroje Zetasizer, kterým byly měřeny velikosti částic v připravovaných disperzích. Velikost částic byla měřena ve vzorcích připravených z 24,5 ml NMP a 0,06 g daných nanočástic (tj. TiO₂, CuO, ZnO). Měření probíhalo pro čerstvě připravené vzorky 5 min míchané na vortexu. Vzorky byly posléze ponechány 24 h v klidu. Poté byly opět 5 min promíchány na vortexu a znovu změřeny na Zetasizeru – hodnota uvedená jako 0 min (Tab. 5.2). Dále byly vzorky míchaný po dobu 10 a 20 minut mechanickým homogenizátorem.

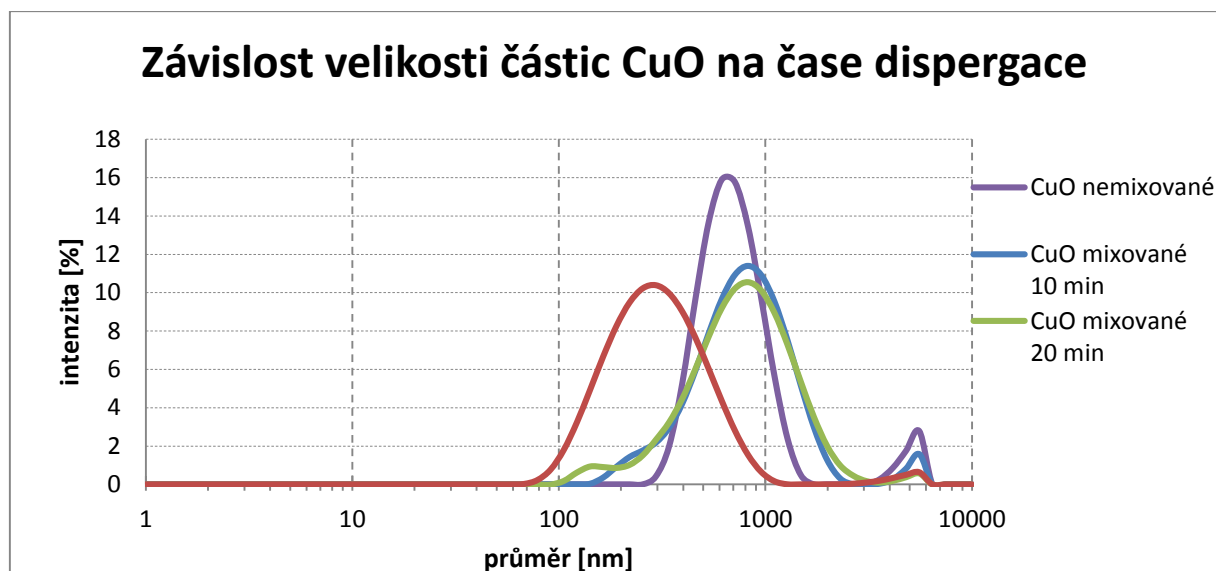
Tab. 5.2: Průměrná velikost částic v nm v závislosti na čase míchání

	čerstvě připravené *	24 h stání + homogenizované		
		0 min *	10 min	20 min
TiO ₂	457,6	789	733	732
CuO	268	732	708	654
ZnO	1080	1923	1307	1117

* 5 min mícháno na vortexu

Graf 5.1 ukazuje, že čerstvě připravená disperze obsahovala nejmenší částice, ale také poměrně širokou distribuci ostatních velikostí. Po 24 h stání se distribuce velikostí částic v disperzi (CuO nemixované) rozpadla do dvou frakcí o výrazně užších distribucích, což naznačuje aglomeraci nejmenších částíček na velikost cca 750 nm a hrubějších částic (cca 5 μm). Počet hrubých částic byl však zanedbatelných vůči počtu částic v první frakci (větší částice se zobrazují s vyšší intenzitou). Mechanickým homogenizováním se v disperzi objevují jak jemnější částice, tak i částice hrubší a distribuční křivka se tak rozšiřuje. Z výsledků lze tedy usoudit, že disperzi s nejmenší průměrnou hodnotou částic obsahovala čerstvě připravená disperze

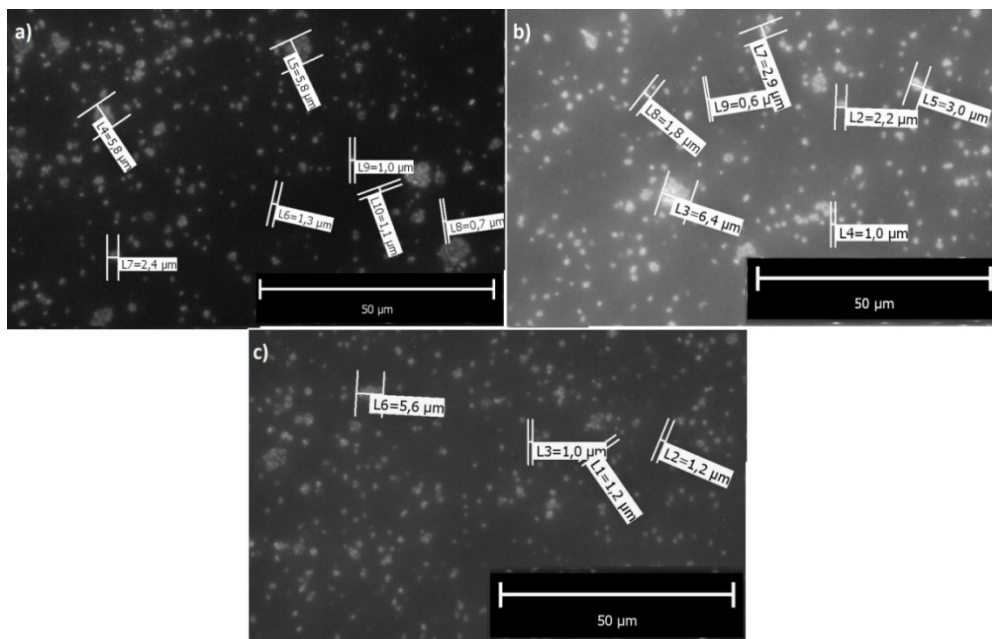
a z odstátého roztoku již srovnatelně malé částice připravit nešlo. Pro přípravu disperzí k syntéze polymerních roztoků tak byla vybrána varianta, čerstvě připravené disperze homogenizované mechanickým homogenizátorem po dobu 15 min. Částice v polymerní membráně totiž mohou sloužit jako disperzní zpevnění, z tohoto důvodu je vhodné mít částice co nejmenší. Výsledky pro ostatní aditiva jsou uvedeny v příloze B (Graf B.1, Graf B.2, Graf B.3)



Graf 5.1: Závislost velikosti částic CuO na čase dispergace

Měření velikosti částic v polymerním roztoku již nešlo provést z důvodu neznámých refrakčních vlastností připravených roztoků. Bylo však provedeno snímkování na otickém mikroskopu v různých časech homogenizace. Daným optickým mikroskopem nebylo možné rozeznat částice menší jak $0,7 \mu\text{m}$, proto toto měření vypovídalo pouze o vzniku či zániku větších aglomerátů. Ilustrativně je zde uveden Obr. 5.3, z kterého je zřejmé, že dispergace měla určitý vliv na rozpad velkých aglomerátů. Disperze s polymery jsou však pravděpodobně mnohem více stabilní (vyšší viskozita), než disperze částic s NMP. Pravděpodobně tedy nejvíce závisí na velikosti částic v základní disperzi (částice NMP), do které jsou následně přidávány polymery.

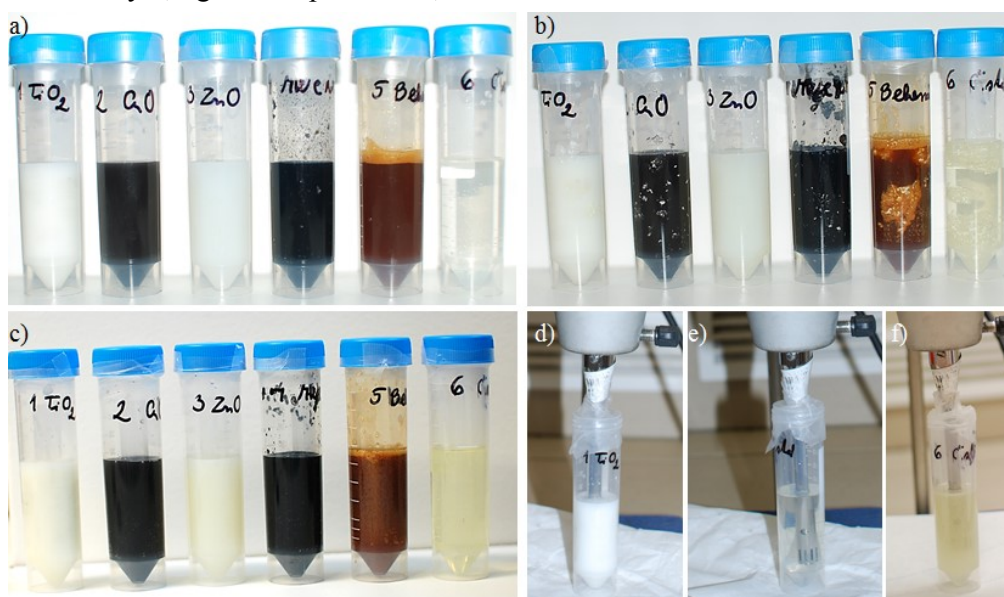
Roztoky s polymery byly připraveny ve složení 10 hm. % PES, 6 hm. % PVP (40 kDa) a 12 hm. % PES, 4 hm. % PVP (360 kDa) společně s 2 hm. % (váhy PES) CuO. Snímky těchto testů poskytovaly stejné závěry jako ilustrační snímek, a proto zde nejsou uvedeny.



Obr. 5.3: Snímky disperze CuO v NMP s přidavkem PVP (40 kDa), a) po sejmutí z třepačky, b) 5 min mixování, c) 10 min mixování

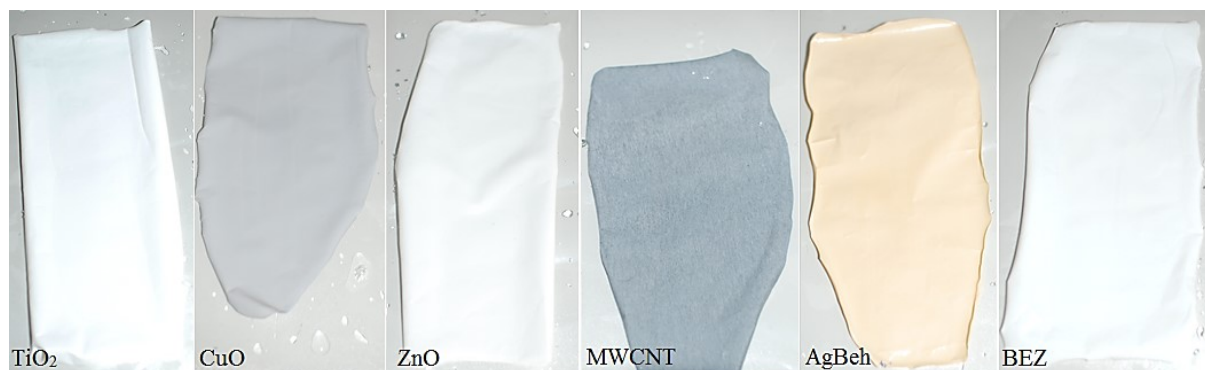
5.3 Příprava membrán se smíšenou maticí

Metodika příprava membrán se smíšenou maticí byla postavena na metodice přípravy PES membrán s přidavkem PVP bez aditiv, kde bylo vybráno vhodné složení základního roztoku ve tvaru 10 hm. % PES, 6 hm. % PVP (40 kDa) s 84 hm. % NMP. Tento roztok byl modifikován pouze přidavkem aditiv. Na základě publikací [48, 51], teoretického výpočtu o projevech mechanických vlastností nanočástic ve struktuře (kapitola 5.7) a představě o chování částic v NMP získané v předchozích testech byla zvolena koncentrace 2 hm. % aditiv z hmotnosti použitého PES. Pro roztok 3 g PES, 1,8 g PVP, 24,5 ml NMP tedy 0,06 g aditiv. Pro 5% disperzi AgBeh v NEP tedy 1,2 g této disperze s 23,3 ml NMP.

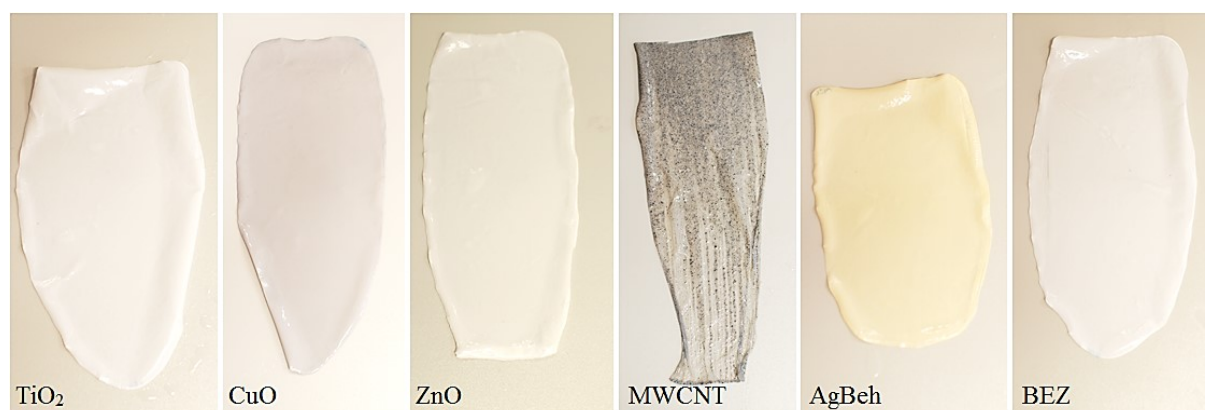


Obr. 5.4: Příprava polymerních roztoků s aditivem, a) homogenizovaná roztok aditiv v NMP a PVP, b) přidavek PES do roztoku, c) homogenizované směs aditiva, NMP, PVP a PES, d) homogenizace roztoku TiO₂, NMP, PVP, e) homogenizace roztoku NMP, PVP bez aditiva, f) homogenizace roztoku NMP, PVP, PES bez aditiva

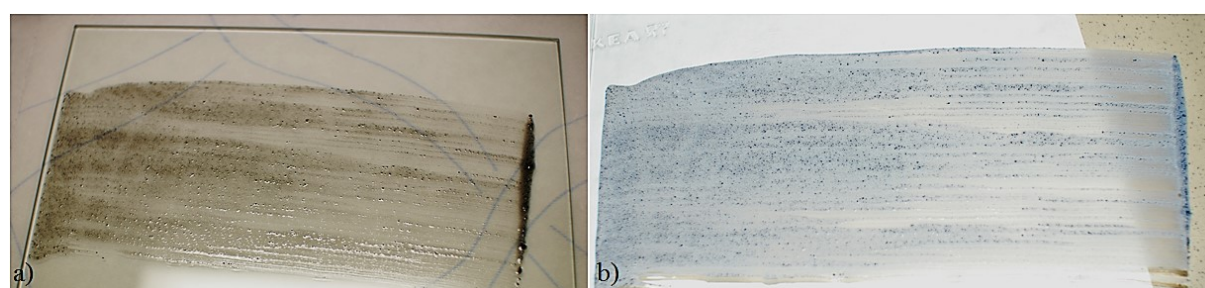
Obr. 5.4 ilustruje přípravu polymerních roztoků s aditivy. Připravené membrány homogenizované mechanickým homogenizátorem i membrány mixované vortexem (kromě membrány s aditivem MWCNT), nebyl problém vynést a vizuálně se jevily homogenně (Obr. 5.5 a Obr. 5.6).



Obr. 5.5: Membrány homogenizované mechanickým homogenizátorem



Obr. 5.6: Membrány mixované vortexem



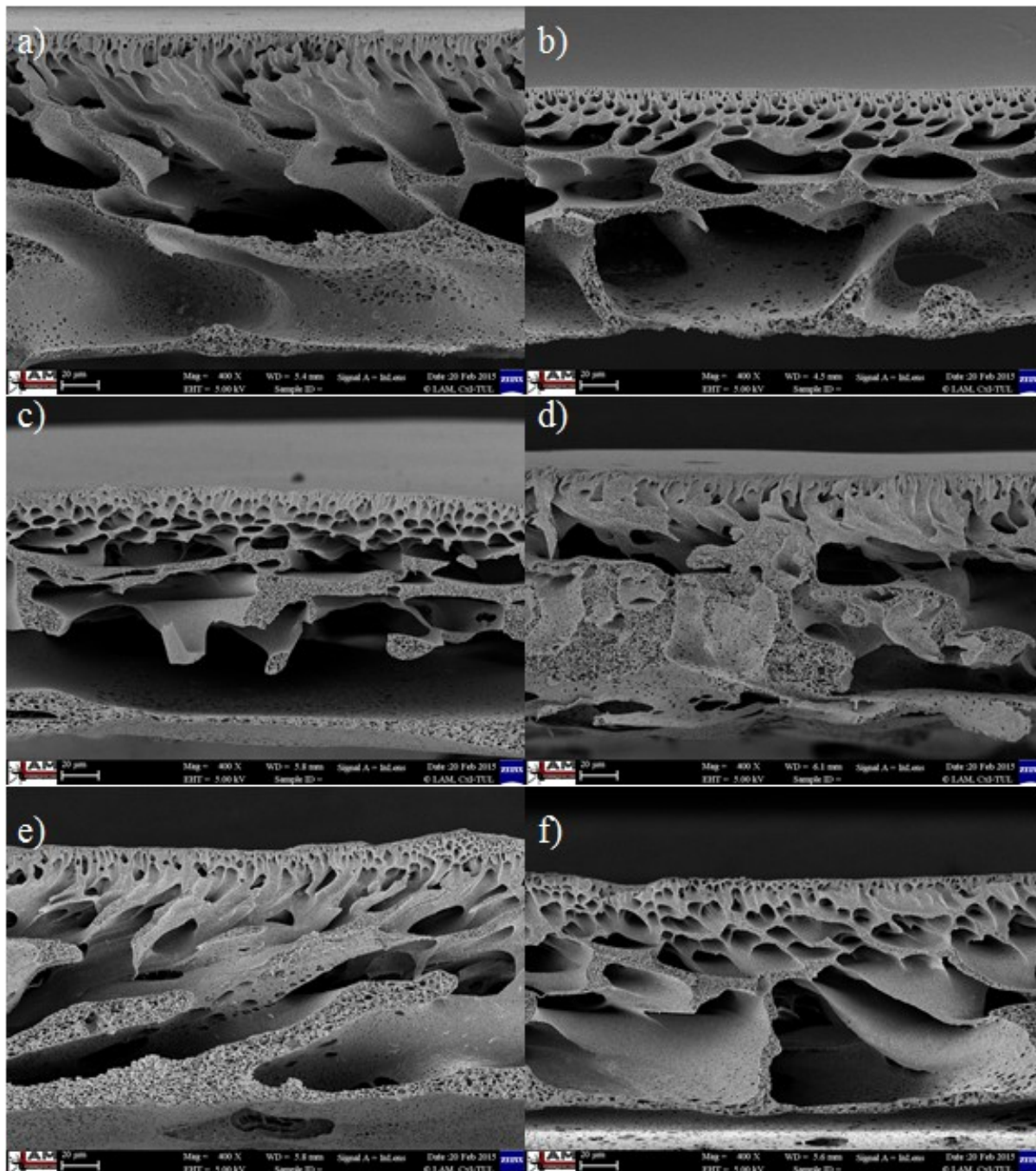
Obr. 5.7: Membrány MWCNT mixované vortexem, a) nanesení, b) koagulace v lázni

Při mixování roztoků pouze vortexem, zůstaly v polymerním roztoku s MWCNT velké shluky, membrána s MWCNT tak nešla vynést v kvalitě na změření permeability, viz Obr. 5.7.

5.4 Charakterizace struktury membrán se smíšenou maticí

Struktura membrán byla hodnocena pomocí SEM. Charakterizace probíhala na lomech membrán i površích membrán. Na snímku Obr. 5.8 jsou uvedeny snímky z SEM lomů membrán homogenizovaných mechanickým homogenizátorem s aditivem, v porovnání s membránou bez

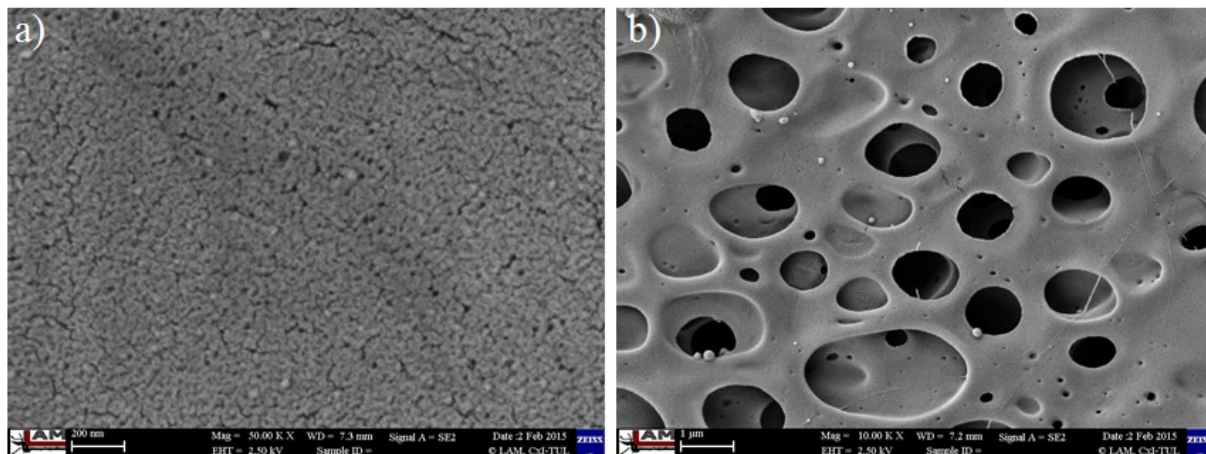
aditiv (f – BEZ) na snímcích lze vidět, že membrány s přidavkem aditiv vykazují charakteristické vlastnosti jako membrána referenční. Tedy aktivní vrstvu vytvořenou na vrchní straně membrány, vysoce porézní nosič i charakteristickou asymetrickou strukturu pórů, která vzniká při syntéze membrán pomocí fázové inverze. Snímky s detaily struktury těchto membrán jsou uvedeny v příloze B.1 (Obr.B.3, Obr. B.4).



Obr. 5.8: Lom – membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem s aditivou a) TiO_2 , b) CuO , c) ZnO , d) MWCNT, e) AgBeh, f) BEZ; měřítko: 20 μm

Příklad struktury povrchů horní a spodní strany membrány homogenizované mechanickým homogenizátorem je uveden na Obr. 5.9 pro membránu s TiO_2 . Vidíme zde hladkou svrchní stranu membrány bez rozeznatelných pórů (měřítko 200 nm), na snímku spodní

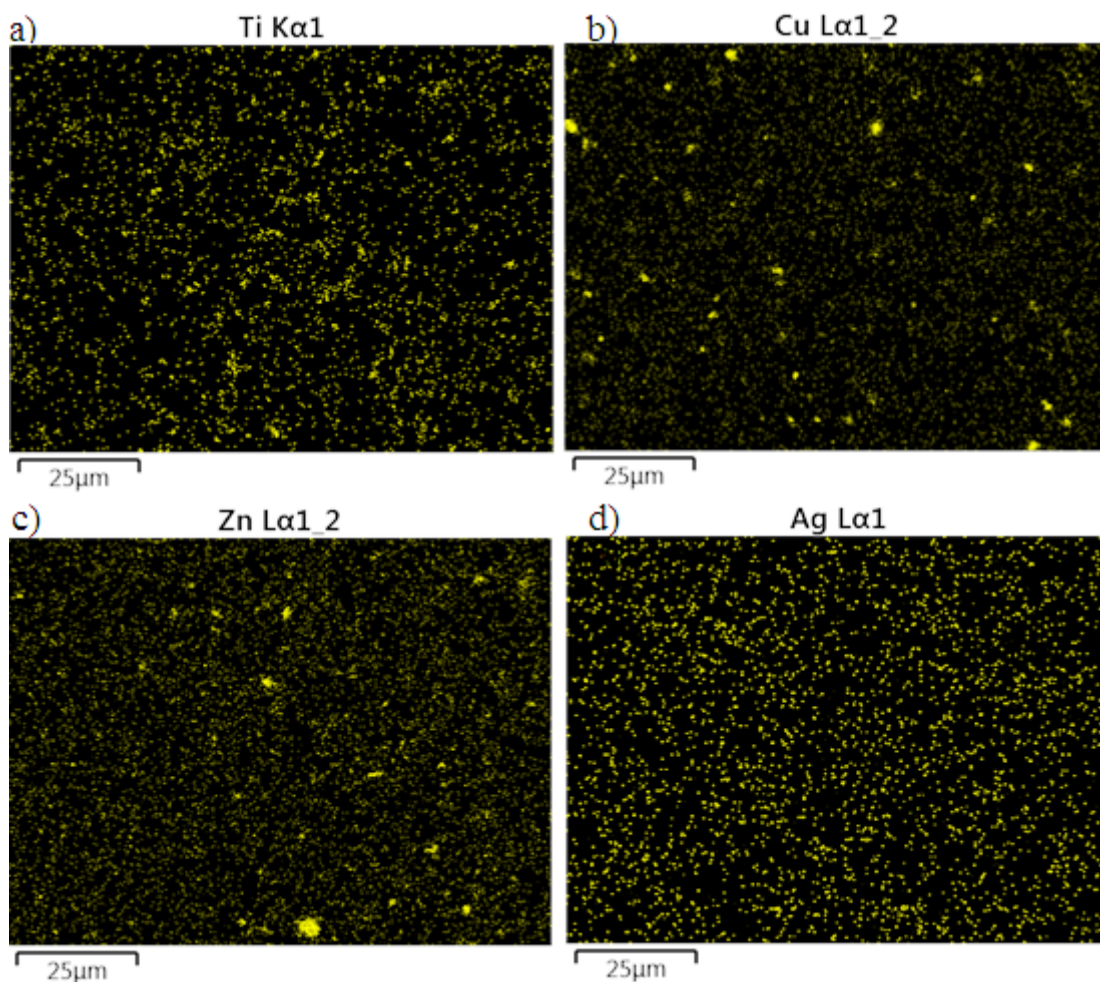
strany již rozeznáváme póry velikosti v měřítku 1 μm . Snímky membrán s ostatními aditivy jsou uvedeny v příloze B.1 (Obr. B.1, Obr. B.2), které mají obdobnou strukturu povrchu jako uvedený příklad s TiO_2 . Jak již bylo řečeno ze snímku povrchů aktivní vrstvy nejde vyvozovat závěry o velikosti pórů napovrchu membrány a to z důvodu, že při přípravě vzorků (lomy v tekutém dusíku) není znám poměr smrštění membrán před a po lomu membrány.



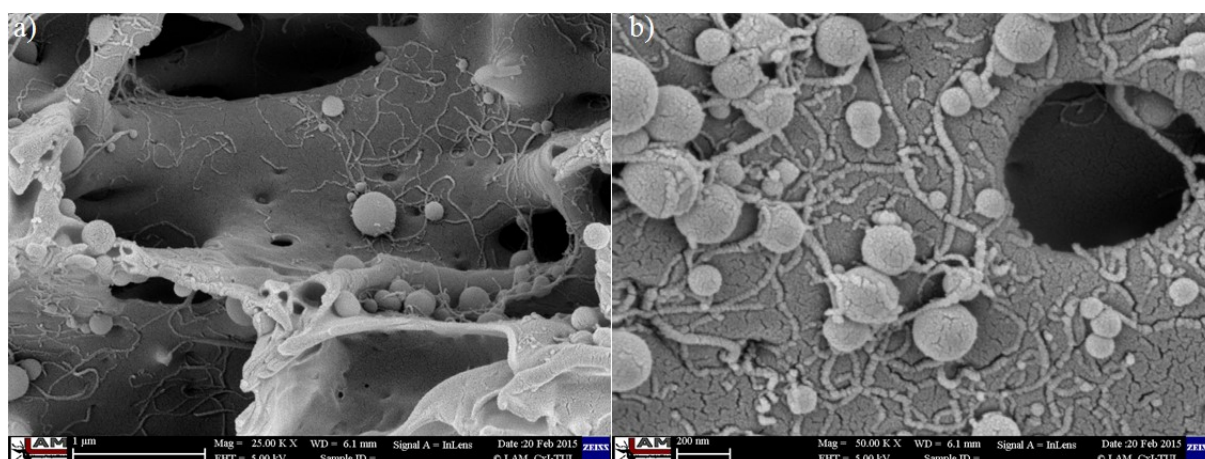
Obr. 5.9: Membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem s TiO_2 , a) vrchní strana, b) spodní strana; měřítko: a – 200 nm c, b – 1 μm

Pro membrány byla také provedena charakterizace chemického složení pomocí EDS analýzy, viz Obr. 5.10 a Obr. 5.12. Z těchto výsledků lze získat přehled o homogenitě membrány z pohledu chemického složení, tedy i rozmístění částic aditiv. Z provedené EDS analýzy však nelze získat informace o koncentraci aditiv v membráně, protože tato metoda nebyla kalibrována pomocí etalonů. U těchto snímků je nutné brát zřetel na fakt, že membrány jsou vysoce porézní a vysoké urychlovací napětí elektronů v primárním svazku se tak dostává do větší hloubky struktury membrány. Výsledky povrchů, tak nevypovídají pouze o tenké vrstvě membrány, ale do jisté míry i jejich vnitřní struktury, kde je již rozmístění částic závislé na charakteru porézní struktury. Na Obr. 5.10 pak lze vidět snímky povrchů membrán s TiO_2 , CuO , ZnO a AgBeh , které ukazují poměrně homogenní rozložení aditiv v membráně, pouze s několika shluky o velikostech maximálně několika μm (pro aditiva TiO_2 , CuO , ZnO). To odpovídá snímkům z optického mikroskopu při testování homogenity připravených polymerních roztoků (Obr. 5.2). V membráně s aditivem AgBeh se tyto shluky nevyskytují, protože aditivum nebylo ve formě částic, ale stabilní homogenní disperze. Pro membránu s obsahem MWCNT nemá analýza EDS, vypovídající hodnotu, protože uhlíkové nanotrubičky splynou s polymerní matricí (není zde chemický kontrast), z tohoto důvodu zde tato analýza není zahrnuta. Jako důkaz o poměrně dobré homogenitě membrán s tímto aditivem svědčí ale Obr. 5.11, kde jsou v řezu membrány vidět vlákna o průměru cca 25 nm (změřeno pomocí programu v SEM). Na snímku jsou také vidět drobné kuličky, které se ovšem nacházejí ve všech membránách (s i bez aditiv, v homogenizovaných mechanickým homogenizátorem i pouze mixovaných na vortexu). Rozmístěny jsou v celé šíři membrány, viz snímky v příloze B, kde jsou uvedeny detaily struktury těchto membrán. Tento jev je však nedílnou součástí přípravy membrán pomocí metody inverze

fázi a nachází se jak v membránách bez aditiv tak i s nimi jak dokládají různé publikace [16, 17, 48, 52].

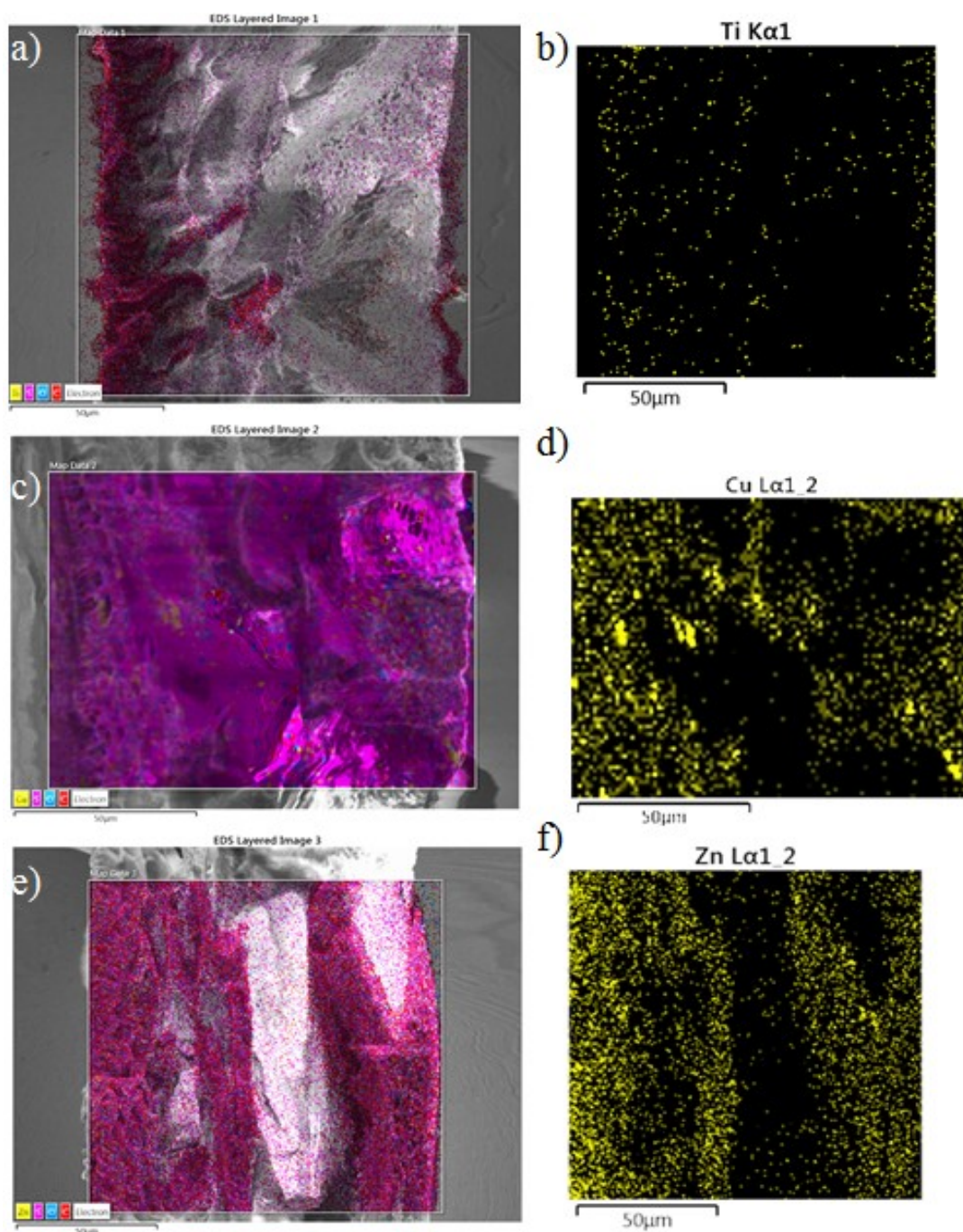


Obr. 5.10. Chemická analýza povrchu membrány (homogenizovaná mechanickým homogenizátorem) a) TiO_2 , b) CuO , c) ZnO , d) AgBeh , měřítko: 25 μm



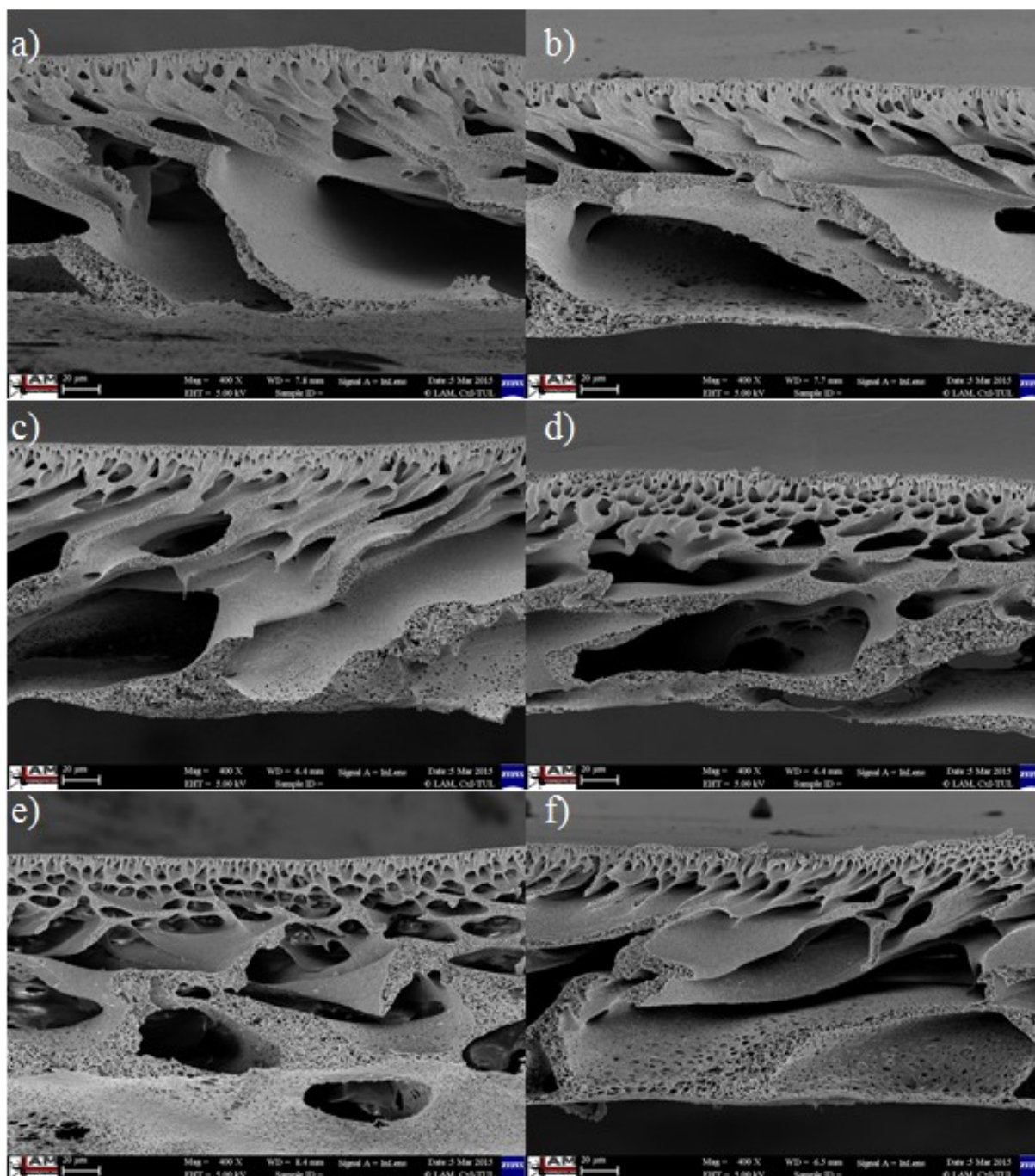
Obr. 5.11: Membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem s MWCNT, měřítko: a) 1 μm, b) 200 nm

Charakterizace chemického složení v membránách byla také provedena pro lomy membrán s obsahem aditiv (TiO_2 , CuO , ZnO), která je uvedena na Obr. 5.12. Tyto snímky tak nabízejí ukázkou homogenity rozmístění částic skrz celý průměr membrány.



Obr. 5.12: Chemická analýza řezu membrány (homogenizovaná mechanickým homogenizátorem) a) TiO_2 , b) CuO , c) ZnO , měřítko: $50 \mu m$, legenda prvky: žlutá – aditivum, fialová – sira, modrá – kyslík, červená – uhlík

Snímkování pomocí SEM bylo také provedeno pro membrány mixované pouze vortexem, z důvodů porovnání vlivu procesu homogenizace na jejich strukturu. Snímky lomů membrán jsou uvedeny na Obr. 5.13, při porovnání se strukturami membrán homogenizovaných mechanickým homogenizátorem nejsou nalezeny zásadní rozdíly. Tyto membrány se také skládají z aktivní i vysoce porézní nosné vrstvy s asymetrickými póry napříč membránovou strukturou. Zajímavé ovšem je, že toto uspořádání vzniklo dokonce i pro membránu s MWCNT (Obr. 5.13 d), kterou nešlo vynést do plné délky. Pro analýzu byl brán vzorek ze začátku vynesené membrány, kde vizuálně ještě nebyla membrána výrazně poškozena.



Obr. 5.13: Lom – membrána míchaná vortexem s aditivy a) TiO_2 , b) CuO , c) ZnO , d) MWCNT, e) AgBeh , f) BEZ; měřítko: 20 μm

5.5 Testování membránové selektivity

Stejně jako pro membrány bez aditiv (kapitola 4.5) byla i pro membrány se smíšenou maticí (s obsahem aditiv) testována jejich selektivita pomocí metody založené na metodě vyživující retenčních vlastností membrány. V případě membrán homogenizovaných mechanickým homogenizátorem kyvetovou metodou CHSK_{Cr} , pro membrány míchané pomocí vortexu byla z provozních důvodů laboratoře využita metoda TOC, která splňuje požadavky na testování selektivity membrán obdobně jako CHSK_{Cr} .

Tab. 5.3: Hodnocení selektivity/separační schopnosti membrán se smíšenou maticí (homogenizované mechanickým homogenizátorem) – koncentrace $CHSK_{Cr}$ v permeátu

ČOV - odtok	$CHSK_{Cr}$ [$mg \cdot l^{-1}$]			ČOV - nátok	$CHSK_{Cr}$ [$mg \cdot l^{-1}$] chyba $\pm 0,8 mg \cdot l^{-1}$		
	1	2	průměr		1	2	průměr
TiO ₂	3,86´	3,27´	3,57´	TiO ₂	18,4	19,5	19,0
CuO	3,14´	2,49´	2,82´	CuO	17,6	17,1	17,4
ZnO	3,70´	4,20´	3,95´	ZnO	17,3	16,7	17,0
CNT	4,98´	3,93´	4,46´	CNT	18,4	19,3	18,9
AgBeh	4,28´	4,35´	4,32´	AgBeh	18,3	18,6	18,5
BEZ	4,38´	2,96´	3,67´	BEZ	17,0	18,4	17,7
referenční filtr *	1,56´	2,89´	2,23´	referenční filtr *	15,5	16	15,75
$CHSK_{Cr}$ [$mg \cdot l^{-1}$] před filtrací; chyba měření $\pm 0,75 mg \cdot l^{-1}$	33,6	32	32,8	$CHSK_{Cr}$ [$mg \cdot l^{-1}$] před filtrací; chyba měření $\pm 1,9 mg \cdot l^{-1}$	78,9	76	77,45

* velikost pórů 0,20 μm

´ hodnoty pod detekčním limitem testu (5 $mg \cdot l^{-1}$)

V Tab. 5.3 je srovnání výsledků hodnot z $CHSK_{Cr}$ pro membrány homogenizované mechanickým homogenizátorem pro dva různé vzorky vod odebraných z ČOV Liberec (nátok = voda z nitrifikační nádrže, odtok = voda, která opouští ČOV), měření proběhlo v duplikátu. Pro vzorek odtoku vyšla všechna data pod detekčním limitem kyvetového testu a nelze tedy provést porovnání s referenčním filtrem. Toto srovnání nabízí až měření pro vzorek vody nátoku, kde jsou všechny hodnoty vyšší ve srovnání s referenčním filtrem. Zajímavé zde je, že i membrána bez přísad (BEZ) vyšla hůře než referenční filtr. Membránová selektivita byla měřena již pro membrány bez aditiv (kapitola 4.5), kde membrána o stejném složení jako membrána bez obsahu aditiv (BEZ) v tomto testu, vyšla srovnatelně s filtrem referenčním. Tento jev by mohl být zapříčiněn homogenizováním membrány pomocí mechanického homogenizátoru, které pro předešlý test nebylo použito. S ohledem na toto zjištění by bylo vhodné prodloužit čas odstátí polymerních roztoků po míchání na delší dobu, tak aby i menší bublinky, které nejsou vizuálně vidět, zmizely. Tento jev tak mohl zapříčinit i horší selektivitu pro membrány s přísadkou, které se však zásadně nezhoršila a separační schopnost membrán s aditivy je tak v průměru o 13 % horší než pro membránu s póry velikostí 200 nm. S ohledem na chybu měření tento pokles selektivity ovšem není zásadní.

Tab. 5.4: Hodnocení selektivity/separační schopnosti membrán se smíšenou maticí (míchané vortexem) – koncentrace TOC v permeátu

ČOV - odtok	TOC [mg·l ⁻¹]	ČOV - nátok	TOC [mg·l ⁻¹]
TiO ₂	7,9	TiO ₂	4,8
CuO	9,4	CuO	4,9
ZnO	8,0	ZnO	5,9
AgBeh	9,2	AgBeh	5,3
BEZ	9,1	BEZ	4,4
referenční filtr *	9,3	referenční filtr *	5,5
TOC [mg·l ⁻¹] před filtrací	14,35	TOC [mg·l ⁻¹] před filtrací	14,45

*velikost pórů 0,20 μm; chyba měření 15 %

Permeát membrán mixovaných pomocí vortexu byl změřen pomocí metody TOC, z výsledků v Tab. 5.5 vychází, že požití membrány, při zohlednění chyby měření (15 %), dosahují úrovně selekce srovnatelné jako referenční membrána s velikostí pórů 0,20 μm a to jak pro vzorek vody odtoku, tak i vzorek nátoků ČOV.

5.6 Testování smáčivosti povrchu membrán

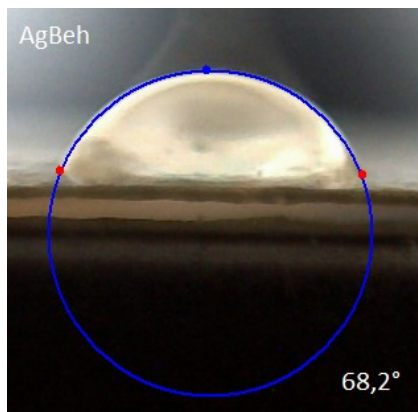
Testování smáčivosti membránového povrchu proběhlo pomocí měření kontaktního úhlu (Obr. 5.14). Výsledky z měření jsou uvedeny v Tab. 5.5.

Tab. 5.5: Výsledky kontaktních úhlů membrán se smíšenou maticí

měření	TiO ₂ [°]	CuO [°]	ZnO [°]	CNT [°]	AgBeh [°]	BEZ [°]
1	45,7	44,4	56,3	48,1	62,0	63,2
2	60,8	53,9	47,8	40,9	63,4	68,6
3	56,3	51,0	61,2	43,0	62,5	67,2
4	61,3	59,5	49,8	46,3	61,6	63,6
5	47,7	57,6	57,3	57,7	68,2	66,4
arit. průměr [°]	54,4	53,3	54,5	47,2	63,5	65,8
krajní chyba arit. prům. [°]	9,0	7,4	6,9	8,1	3,3	2,9

Z hodnot měření tedy vyplývá, že všechny membrány s aditivou mají menší kontaktní úhel než referenční membrána (BEZ) bez přísad. Nejmenším úhlem (tedy nejvíce hydrofilním chováním) se v testu projevil povrch membrány s přísadou MWCNT (průměrně 47,2 °), následovaným povrchy membrán s přísadami CuO (53,3 °), TiO₂ (54,4 °) a ZnO (54,5 °). Nejméně se zmenšil kontaktní úhel smáčení pro membránu s AgBeh, to potvrdilo teoretické předpoklady, že na hydrofilnosti se nepodílí jenom chemický charakter aditiv, ale především změna drsnosti povrchu membrán. Ta může být vyvolána právě aditivou ve formě nanočástic, tento předpoklad by se mohl např. ověřit proměřením povrchu membrán pomocí AFM (mikroskopie atomárních sil),

čímž by se identifikovala struktura povrchu membrán (hrubost). Tento předpoklad již byl ale potvrzen u obdobných membrán [52, 70].



Obr. 5.14: Fotografie kapky na povrchu membrány AgBeh

Z měření tedy vyplynulo, že použití nanočástic má zásadní vliv na změnu smáčivosti povrchu. Velkou roli zde nejspíše bude hrát tvar těchto částic, který se určitou měrou pravděpodobně odráží ve struktuře povrchu membrán. Pro membrány s částicemi CuO, TiO₂, ZnO smáčivost dosahovala téměř stejných hodnot, u těchto částic lze předpokládat obdobné kulovité aglomeráty. Podporu této teorie lze pak nalézt v mnohem nižší hodnotě kontaktního úhlu pro membránu s MWCN, kde nanotrubičky díky svému specifickému tvaru mohou jinak ovlivňovat strukturu povrchu membrány. Z výsledků měření je tedy zřejmé, že TiO₂ nenaplnilo očekávání ve smyslu výrazného zvýšení hydrofility oproti jiným nanočásticovým aditivům a je tedy lepší využít aditiv, která do membrány přinesou ještě jiné vlastnosti (např. antibakteriální ZnO, viz kapitola 2.6.3).

5.7 Výpočty Youngova modulu a mezi pevnosti membrány

Následující část je zaměřena na teoretické stanovení vlastností PES membrány s nanočásticemi (CuO, ZnO, TiO₂) a MWCNT (multiwall carbon nanotube), která byla připravena metodou inverze fází, kde jako „pórovací“ činidlo bylo použito PVP. Z důvodu, že není znám přesný poměr vyplavení PVP v koagulační lázni je pro výpočty bráno 100 % vyplavení PVP, tedy že v matici místo něj zaujmou pozici póry plněné vzduchem.

Tab. 5.6: Mechanické vlastnosti polymerů a nanočástic [60, 61, 73, 74, 75]

	PES	PVP	CuO	ZnO	TiO ₂	vzduch (póry)	MWCNT		
ρ [g·cm ⁻³]	1,37	1,2	6,4	5,606	4,065	0,001276	1,3	d [nm]	9,5
E [GPa]	2,7	-	81,6	112	65	-	800	l [nm]	1000
S _u [%]	6,7						10	štíhlost	105,3
R _{ut} [GPa]	0,09						60	štíhlost = l/d	

Použitím vzorců 5.1 – 5.8, lze snadno vypočítat teoretickou hodnotu Youngova modulu porézní membrány se sférickými nanočásticemi.

Vysvětlivky k následujícím rovnicím:

index $x - x \in (m, k, p, d, CNT, kp)$ hodnoty pro: m – matrici, p – póry, k – kompozit, d – disperzi (nanočástice), CNT – uhlíkové nanotrubičky, kp – porézní kompozit;

V_x – objem; v_x – objemový podíl; ρ_x – hustota; E_x – Youngův modul; l – délka vlákna; d – průměr vlákna

$$v_m = \frac{V_m}{V_k} \quad 5.1$$

$$v_d + v_m + v_p = 1 \quad 5.2$$

$$\rho_k = \rho_d \cdot v_d + \rho_m \cdot v_m + \rho_p \cdot v_p \quad 5.3$$

K výpočtu Youngova modulu pro sférickou disperzi lze použít Halpin-Tsai model, se specifickými konstantami η a ξ , a odlišným značením $f = v_d$.

$$\xi = 2 + 40f^{10} \quad 5.4$$

$$\eta = \frac{\frac{E_d}{E_m} - 1}{\frac{E_d}{E_m} + \xi} \quad 5.5$$

$$E_k = E_m \cdot \frac{1 + \xi \cdot \eta v_d}{1 - \eta v_d} \quad 5.6$$

Pórovitost φ je definována jako objem pórů ku objemu kompozitu, následující rovnice je pak základní aproximací pro výpočet Youngova modulu porézního kompozitu. Index kp zde označuje porézní kompozit. [76]

$$\varphi = \frac{V_p}{V_k} [77] \quad 5.7$$

$$E_{kp} = E_m \cdot (1 - \varphi) [77] \quad 5.8$$

V tabulce Tab. 5.7 jsou vypočteny hodnoty E_{kp} pro membránu s nanočásticemi i bez nich. Vidíme zde, že při koncentraci nanočástic odpovídající 0,5 hmotnostních procent PES se zvýšil modul o jednotky MPa. Navýšením na 2 hm. % nanočástic, pak modul vzrostl o stovky MPa. Teoretická hodnota je zde pouze přibližná, jelikož uvažované částice nejsou zcela sférické, což platí především pro nanokrystalky ZnO (Obr. 5.1), které jsou spíše drobnými destičkami, než dokonalou sférou.

Tab. 5.7: Youngův modul porézního kompozitu s nanočásticemi

nanočástice	CuO	ZnO	TiO ₂	bez nanočástic
hm. % nanočástic	E _{kp} [GPa]			
0,5	1,6242	1,6248	1,6261	1,6207
2	1,63479	1,6371	1,6424	

Membránu s uhlíkatými nanotrubičkami lze díky velké štíhlosti $\left(\frac{l}{d}\right)$ nanotrubiček považovat za vláknový kompozit s nespojitými vlákny a řešit ho tak speciální úpravou Halpin – Tsai modelu pro vláknovou disperzi (rovnice 5.9 – 5.11).

$$c = 2 \cdot \left(\frac{l}{d}\right) \quad [78] \quad 5.9$$

$$\eta = \frac{\frac{\alpha E_{CNT} - 1}{E_m}}{\frac{\alpha E_{CNT} + c}{E_m}} \quad [78] \quad 5.10$$

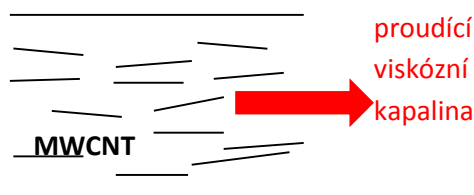
Koeficient α zohledňuje rozložení nespojitých vláken (prostorovou orientaci) v kompozitu. Bereme v úvahu dvě možnosti, první pro délku vlákna větší než tloušťka vzorku ($l >$ tloušťka vzorku), vlákna jsou tedy uspořádána ve 2D náhodné struktuře a koeficient bude $\alpha = \frac{1}{3}$. Druhou možností je, že délka vlákna je menší než tloušťka vzorku ($l <$ tloušťka vzorku), vlákna se tedy uspořádají v náhodné 3D struktuře, koeficient $\alpha = \frac{1}{6}$ [78].

$$E_k = E_m \cdot \frac{1 + c \eta v_{CNT}}{1 - \eta v_{CNT}} \quad [78] \quad 5.11$$

Tab. 5.8: Youngův modul a pevnost porézního kompozitu s MWCNT

uspořádání	2D	3D	ve směru vláken	bez MWCNT	
hm. % MWCNT	E_{kp} [GPa]		R_{kp} [MPa]	E_{kp} [GPa]	R_{kp} [MPa]
0,5	1,967	1,826	243,03	1,621	53,85
2	3,005	2,440	802,95		

V tabulce Tab. 5.8 je patrný nárůst Youngova modulu pro 2D strukturu, která je oproti 3D struktuře uspořádanější. V podstatě to znamená, že ve 2D struktuře, v daném směru zatížení, leží více vláken $\left(\frac{1}{3}\right)$. Pro 3D uspořádání vláken přejímá výztuhu jenom $\frac{1}{6}$ trubiček, proto je zde modul o poznání menší., oproti kompozitu bez nanotrubiček se zde modul pružnosti zvedl až o jednotky GPa (pro koncentraci MWCNT 2 % hm.). I zde platí, že tyto hodnoty jsou teoretické, pro reálnou membránu by se hodnota mohla pohybovat někde mezi těmito výsledky. Je zde totiž složité rozhodnout, zda jsou nanotrubičky orientované ve 2D díky tažení polymeru nebo 3D struktuře. Při vynášení membrány totiž nastane v roztoku polymeru určitý tok, ve kterém by se nanotrubičky měly alespoň částečně zorientovat (Obr. 5.15). Tyto předpoklady by spíše naznačovaly hodnotu vyšší než pro 3D orientaci, avšak při dispergaci MWCNT do polymeru zůstane vždy určité množství trubiček ve shlucích, čímž se začnou chovat pravděpodobněji jako částice nežli vlákna. Faktem ale zůstává, že by měly MWCNT mít kladný vliv na hodnotu Youngova modulu ve směru zatížení pro orientované nanotrubičky [40, 46, 76].



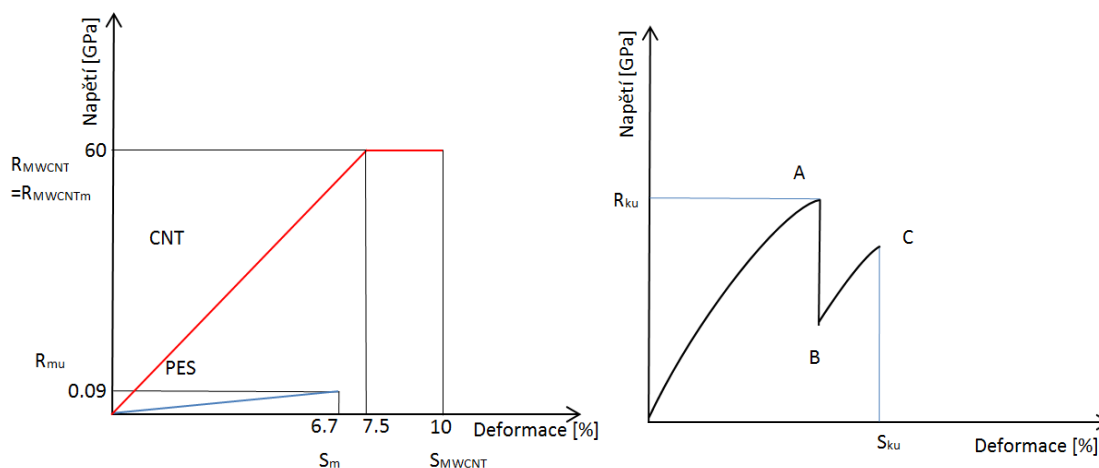
Obr. 5.15: Orientace MWCNT v proudící viskózní kapalíně

Rovnice 5.12 uvádí výpočet fiktivní napětí v kompozitu, kde člen $R_p \cdot v_p = 0$, protože vzduch (pór vyplněný vzduchem) nepřenáší napětí (R_{ku} - mez pevnosti kompozitu).

$$R_{ku} = R_d \cdot v_d + R_m \cdot v_m + R_p \cdot v_p \quad 5.12$$

$$R_{ku} = R_{CNTm} \cdot v_d + R_m \cdot v_m \quad 5.13$$

Membrána PES ($S_{ut} = 6,7 \%$) s MWCNT ($S_{ut} = 10 \%$), je kompozit s tažnějšími vlákny a méně tažnou maticí, s pevnějšími vlákny než je matrice. Rovnice 5.13 popisuje tento typ kompozitu pro malé (podtranzitní) množství vláken, teoretické výpočty viz Tab. 5.8, při vyšším podílu vláken, pak rovnice přechází do tvaru pevnosti kompozitu závislém pouze na počtu vláken (objemovém podílu) a jejich pevnosti. Deformace z pohledu jednotlivých fází probíhá následovně, viz Obr. 5.16 vpravo. Maximální deformace dosáhne nejdříve matrice, začne se tedy porušovat první. V místech poškození matrice se začnou MWCNT protahovat až na jejich mez pružnosti a následně prasknou. Praskání kompozitu postupuje dle pracovního diagramu, viz Obr. 5.16 vlevo, kdy se v bodě A poruší matrice, tím poklesne napětí v kompozitu (bod B), následně zátěž nesou jen vlákna (MWCNT). Při dalším zvyšování napětí se vlákna dostanou na svoji mez pevnosti a prasknou [40, 46, 76].



Obr. 5.16: Pracovní diagramy

vpravo: pro jednotlivé fáze kompozitu, vlevo pro kompozit (podtranzitní množství)

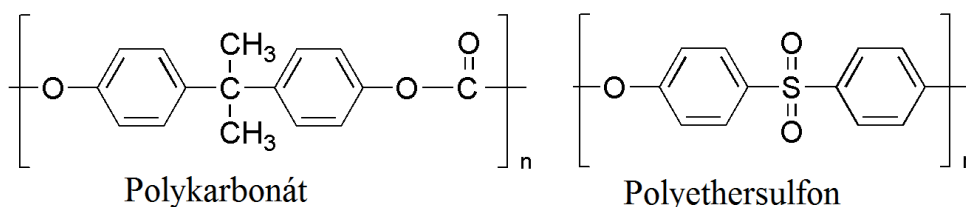
Pro doklad toho, že je možné počítat s MWCNT jako s dlouhými nespojitými vlákny, je vhodné vypočítat také kritickou délku vlákna. Tato délka nám udává hranici mezi přetržením a vytržením vlákna z matrice. Vlákna s větší délkou než je kritická, budou přetržena, proto s nimi lze uvažovat, jako o výztuze matrice. Oproti tomu krátká vlákna ($l < l_k$) se nemohou vůbec projevit v pevnosti kompozitu, protože budou vytržena (na pevnosti se projeví pouze síla potřebná na jejich vytažení nikoliv přetržení). Vyjdeme-li z modelu dokonale plastických vláken i matrice

v 1D uspořádání. Celková síla bude do vlákna přenášena pouze adhezními (tečnými) silami z matrice. Výsledný vzorec pro kritickou délku vlákna pak bude ve tvaru rovnice 5.14 [40], kde τ_p je tečné napětí mezi maticí a vláknem. Jako tečné napětí lze dosadit hodnotu meze kluzu matrice ($R_{0,2}$). Ta ovšem není pro polymer PES výrobcí zveřejněna, dle podobnosti mechanických vlastností polymerů PES a PC (polykarbonát), viz Tab. 5.9 a jejich podobné chemické struktury (Obr. 5.17), bude pro hodnotu $\tau_p = R_{0,2}$, brána jako odhad hodnota $R_{0,2}$ polykarbonátu, tedy $R_{0,2} = 4,5$ MPa.

$$l_k = \frac{R_{CNT} * d}{2 * \tau_p} \quad 5.14$$

Tab. 5.9: Podobnost PES s PC [76, 60]

	ρ [g·cm ⁻³]	E_m [GPa]	S_{ut} [%]	R_{ut} [MPa]	$R_{0,2}$ [MPa]
PC	1,2	2,4	6	66	4,5
PES	1,37	2,7	6,7	90	-



Obr. 5.17: Struktura PC a PES [76, 60]

Kritická hodnota délky MWCNT v PES matici je 32 nm, takže nanotrubičky projeví v kompozitu svůj pozitivní vliv na jeho pevnost. MWCNT tedy v PES membráně zvýší Youngův modul pružnosti a také výrazně zvýší její pevnost (Tab. 5.8).

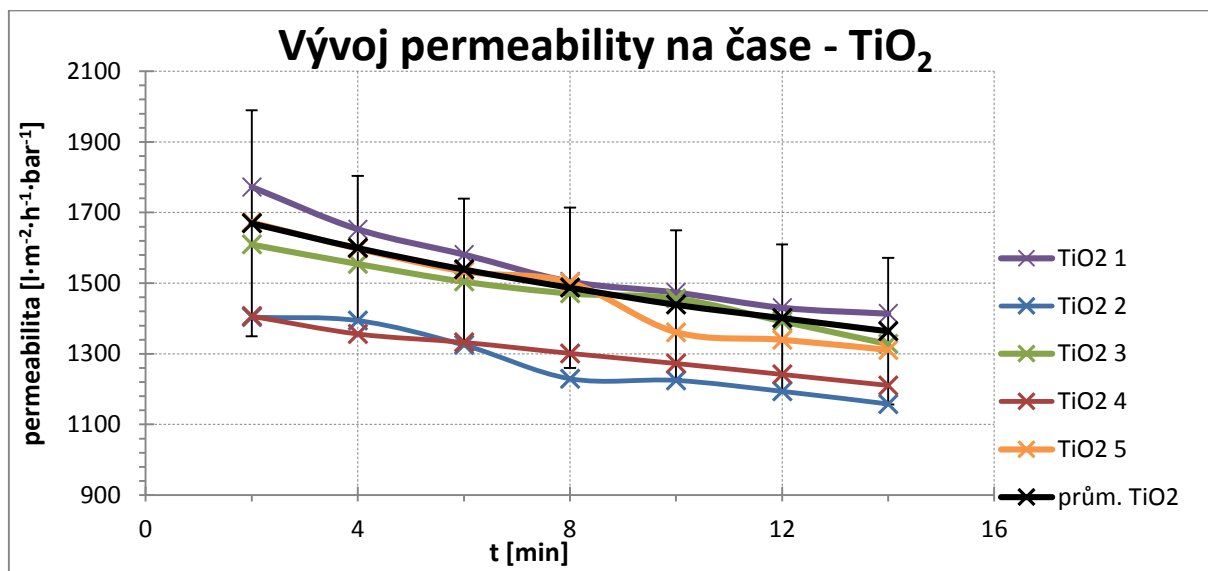
Aditiva v podobě tuhých částic by tedy měly teoreticky zvýšit mechanickou odolnost membrán, která by se mohla projevit u hutnění membrány při filtrování. Vyšší mechanická stabilita by byla také vhodná pro možnost intenzivnějšího čištění membrán. Tyto výpočty však nebyly ověřeny např. na mechanické trhačce, což by již bylo nad rámec této práce.

5.8 Závislost permeability na aditivu

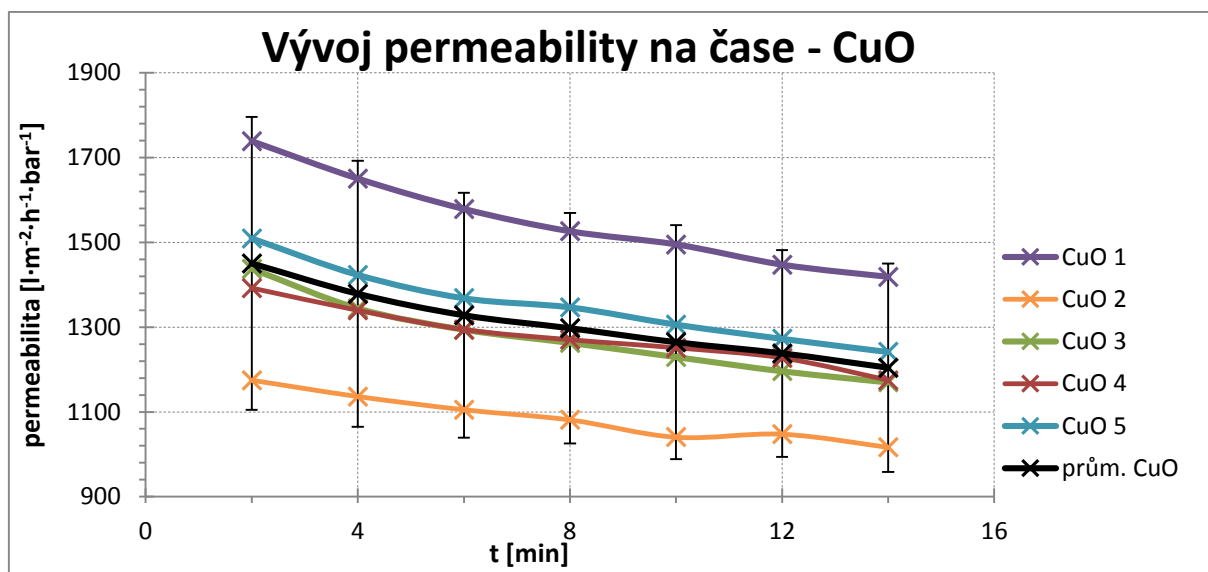
Testování permeability probíhalo vždy na pěti vzorcích membrán s daným aditivem, z výsledků byla pomocí statistiky (kapitola C) určena střední hodnota permeability v daném čase a chyba této hodnoty. Výsledky těchto měření jsou uvedeny na následujících grafech (Graf 5.2 – Graf 5.7). Graf 5.8 uvádí srovnání permeabilit všech aditiv, zdrojové hodnoty jsou uvedeny v příloze B v Tab. B.1.

Membrána bez přísad aditiv (BEZ) v čase 15 min dosahovala permeability průměrné hodnoty 1197 l·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ pro membránu identického složení připravenou v koncentračních testech (Graf 4.1) byla hodnota permeability 1091 l·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹, hodnoty se od sebe liší pouze o 9 %. Z tohoto výsledku lze předpokládat, že způsob přípravy (zahrnutí mechanického homogenizátoru) mění jen velmi málo základní vlastnosti membrány.

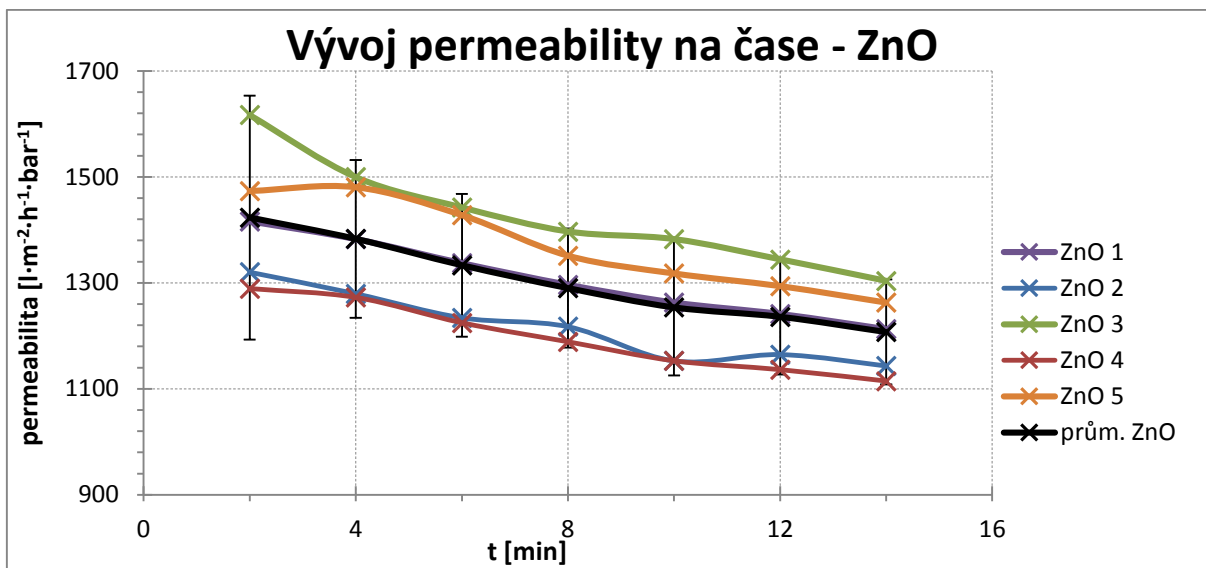
Tyto grafy (Graf 5.2 – Graf 5.7) závislosti permeability na čase také odhalují trend „zhutnění“ membrán při transmembránovém tlaku (cca 1 bar), kdy z důvodu tohoto jevu, membrány ztrácejí na výkonnosti. Tento jev je charakteristický pro membrány PES s přidavkem PVP, viz kapitola 3 a Graf 5.14 nebo Graf B.6, kde jsou tyto membrány proměřeny po dobu 2 hodin filtrace demineralizovanou vodou, téměř až do budu konstantního zhutnění membrány.



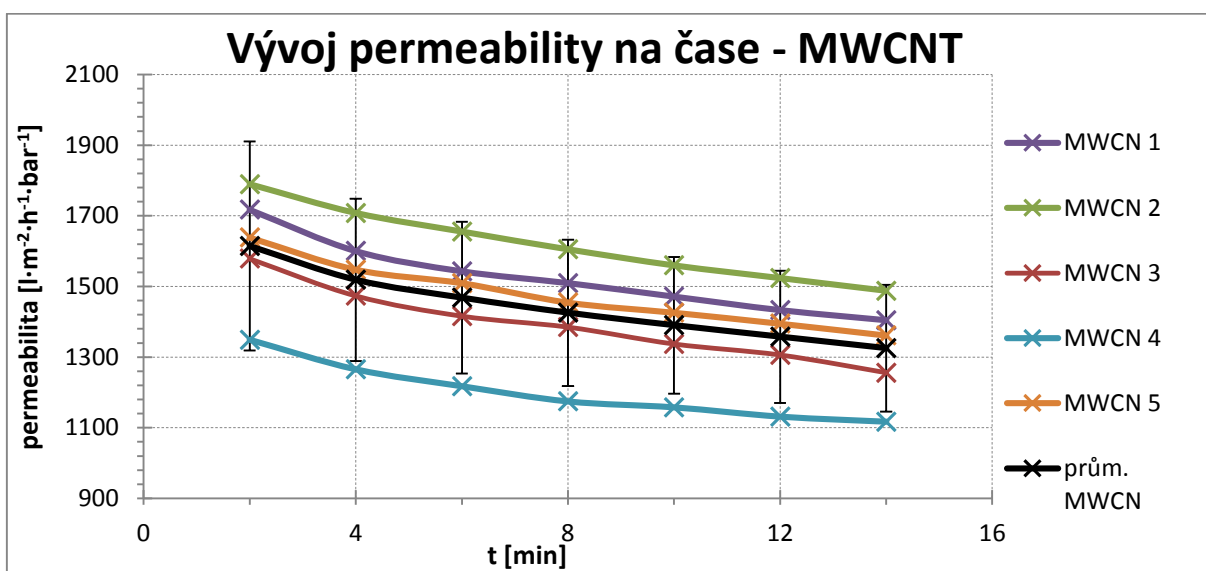
Graf 5.2: Vývoj permeability na čase - TiO₂



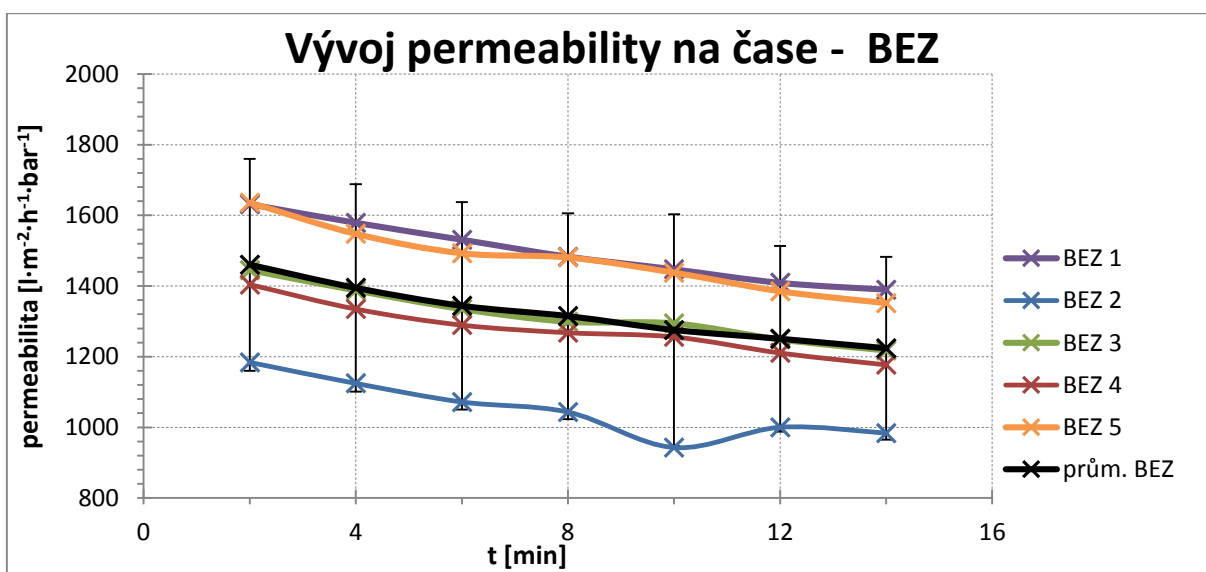
Graf 5.3: Vývoj permeability na čase - CuO



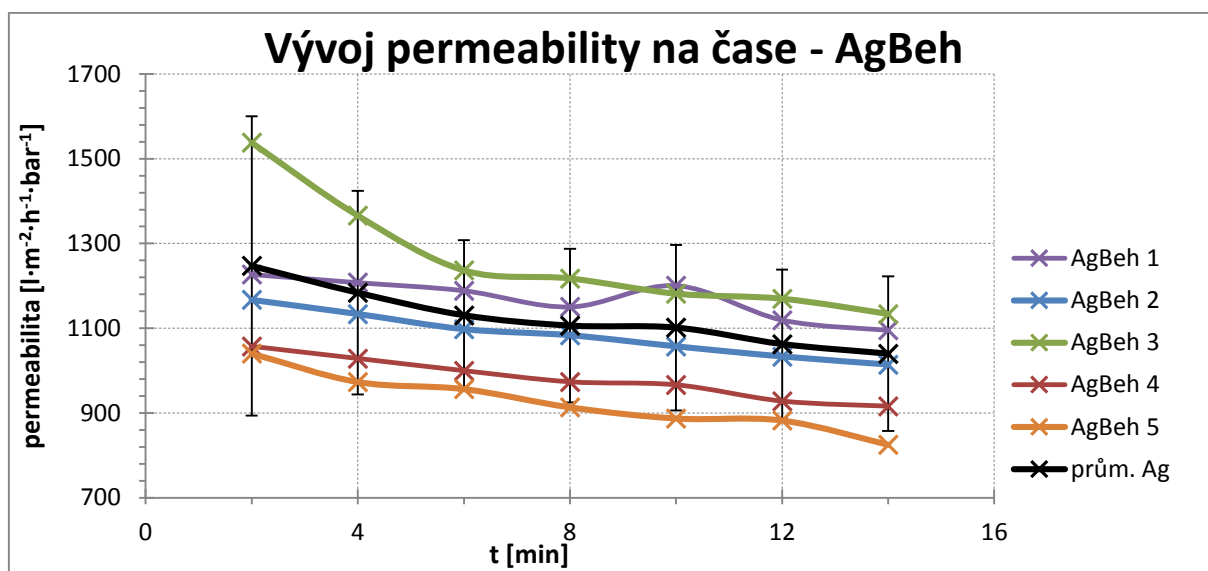
Graf 5.4: Vývoj permeability na čase - ZnO



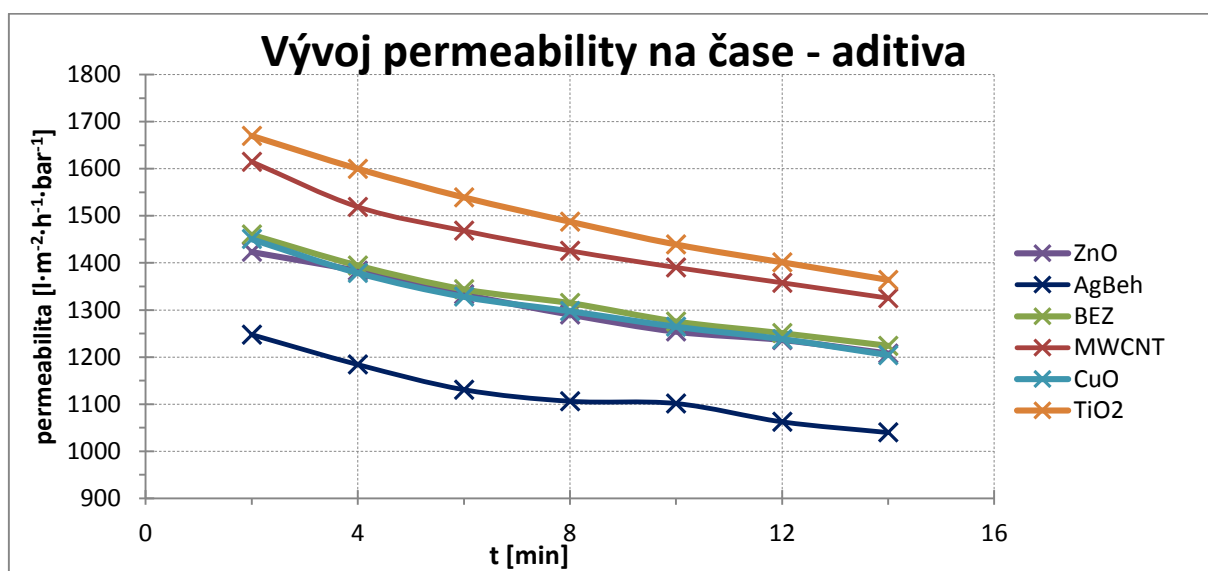
Graf 5.5: Vývoj permeability na čase - MWCNT



Graf 5.6: Vývoj permeability na čase - BEZ



Graf 5.7: Vývoj permeability na čase - AgBeh



Graf 5.8: Vývoj permeability na čase – aditiva

Z naměřených permeabilit pro membrány s různými aditivami i referenční membránou bez aditiv (BEZ), viz Graf 5.8, je patrné, že některá aditiva ovlivnila permeabilitu membrán a to jak pozitivně, tak i negativně. Nejvyšší permeability dosahovala membrána s aditivem v podobě TiO_2 , následovala membrána s MWCNT, další membrány pak dosahovaly hodnot srovnatelných s referenční membránou bez aditiv (ZnO, CuO). Nejnižší permeabilitou se projevila membrána s obsahem AgBeh. Permeabilita membrán při filtraci demineralizované vody je tvořena odporem membrány, který je dán tloušťkou aktivní vrstvy (velmi malý vliv), ale především velikostí a tvarem pórů (pro porézní membrány). Ve struktuře membrán (snímky SEM: Obr. 5.8, Obr. B.1 – Obr. B.4) nebyly nalezeny zásadní odlišnosti, které by přesvědčivě dokázaly objasnit rozdílnost permeabilit. Určitý vliv je dán i smáčivostí povrchu, kdy hydrofilní membrána klade vodě nižší odpor, než hydrofobní membrána. Zde již lze nalézt určitou shodu s naměřenými daty a to v kapitole 5.6, která se zabývala smáčivostí povrchů připravených membrán. Nejhydrofilnějším povrchem se projevila membrána s MWCNT následovaná téměř shodně CuO, TiO_2 , ZnO, nejhůře

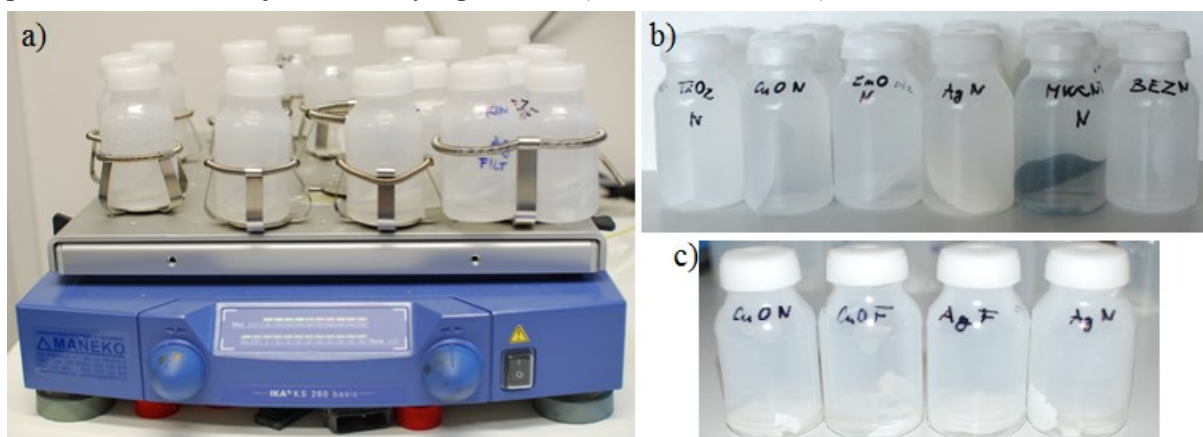
pak mezi membránami s aditivy AgBeh. Zde tedy nalzáme mírnou shodu (především MWCNT a AgBeh). Tato smáčivost je však ovlivněna strukturou povrchu a nevypovídá a hydrofilitě samotného materiálu matrice, který se také projevuje při průchodu kapaliny skrz membránu.

5.9 Stabilita aditiv v membráně

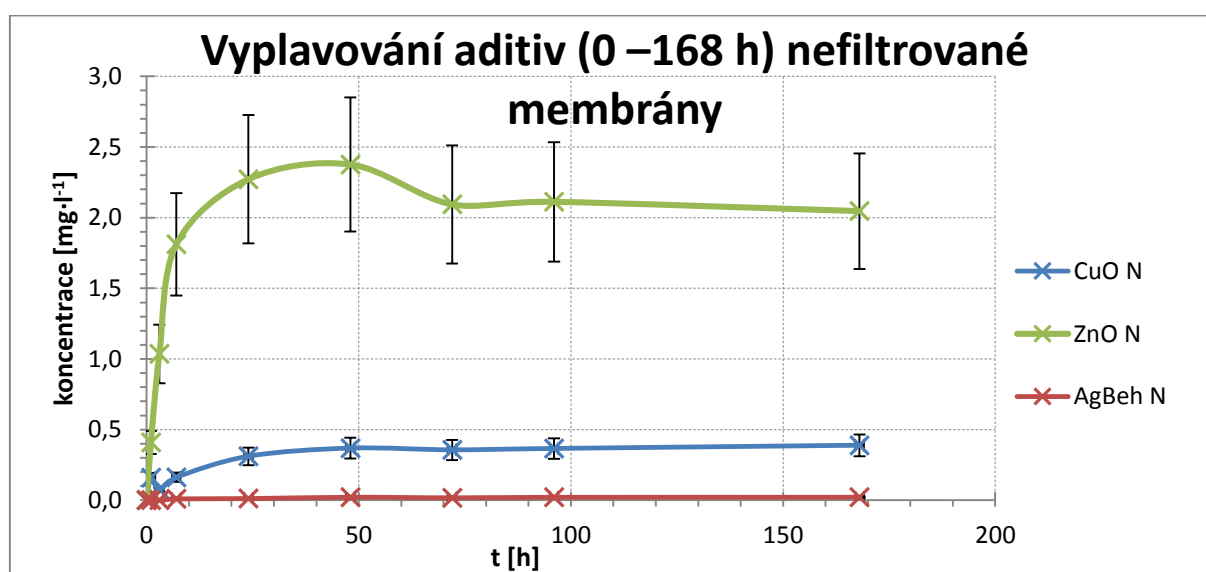
Charakterizujeme-li membrány se smíšenou maticí je důležitým parametrem stabilita aditiv v membráně. Pro ověření tohoto parametru byly připravené membrány (homogenizované mechanickým homogenizátorem) takto otestovány.

Hodnoty měření (z ICP) byly přepočítány dle ředění i s ohledem na odběry části kapaliny, a převedeny pomocí molekulových hmotností (detekovaných prvků) na hmotnost aditiv (resp. koncentraci), výsledky měření jsou uvedeny v grafech (Graf 5.9 – Graf 5.12). Všechny hodnoty měření pro titan byly pod mezí detekce, tudíž se do grafů neuváděly.

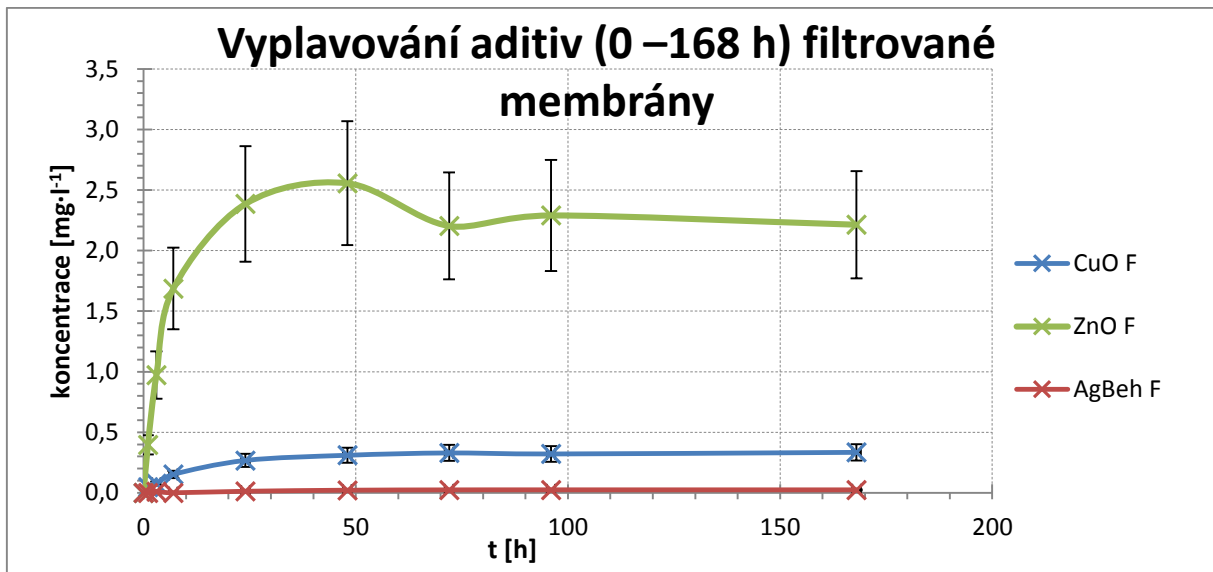
Pro každou sadu testů byly také testovány membrány bez aditiv, grafy s výsledky pro krátkou kinetiku jsou uvedeny v příloze B (Graf B.4, Graf B.5).



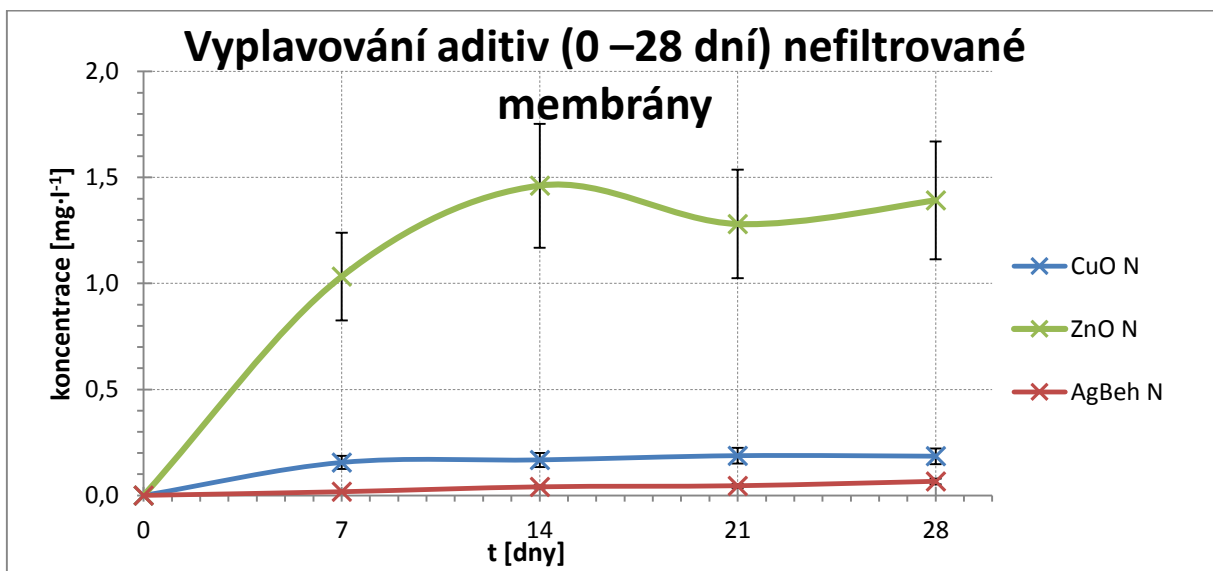
Obr. 5.18: Testování stability aditiv; a) umístění na třepačce, b) sada vzorků (membrána ve vodě), c) vymývání membrán v HNO₃



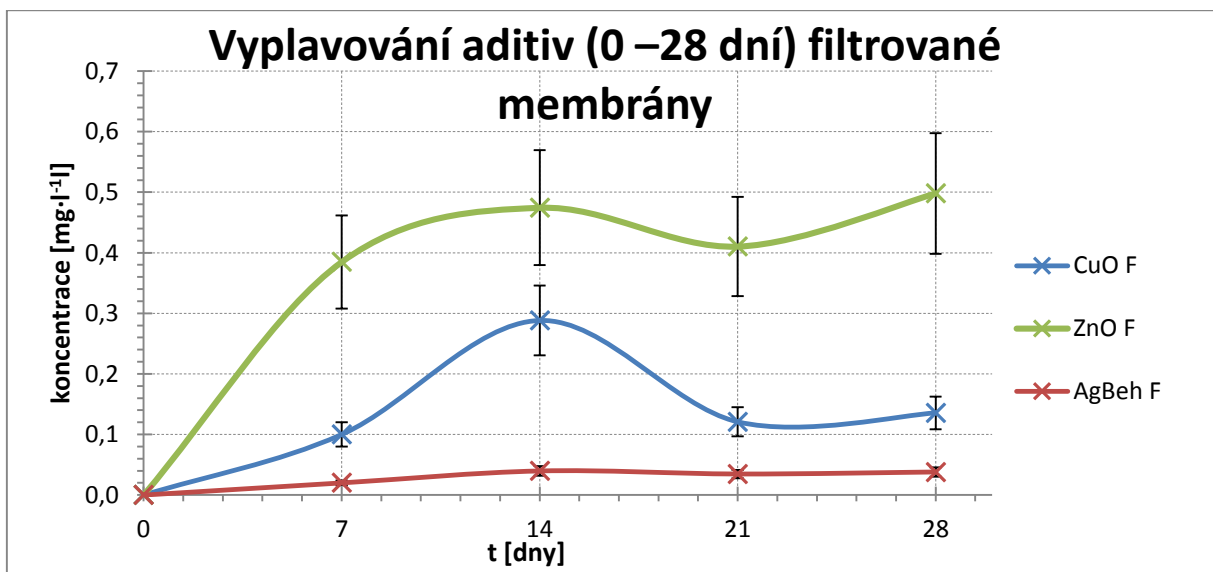
Graf 5.9: Vyplavování aditiv (0 – 168 h) nefiltrované membrány



Graf 5.10: Vyplavování aditiv (0 –168 h) filtrované membrány



Graf 5.11: Vyplavování aditiv (0 –28 dny) nefiltrované membrány



Graf 5.12: Vyplavování aditiv (0 –28 dny) filtrované membrány

Z grafů pro vyplavování aditiv (0 –168 h), (Graf 5.9, Graf 5.10) vyplývá, že vyplavování nastává ihned po započetí testu s rostoucí tendencí pro ZnO, CuO a AgBeh zaznamenalo růst do 24 h, posléze už se hodnota výrazně nemění. Základní hodnoty se bohužel pohybovaly blízko detekčních limitů přístroje a přepočtené hodnoty je tak nutné brát s rezervou i díky vysoké chybě (20 %, která se vztahuje na hodnoty blízko detekčního limitu). Příkladem může být nelogicky vyšší hodnota ZnO u filtrované membrány oproti nefiltrované. (Graf 5.9, Graf 5.10). Graf 5.11 a Graf 5.12 uvádějí vyplavování aditiv (0 –28 dní) nejvyšší vyplavování pro ZnO a nízké hladiny pro AgBeh a CuO, s pravděpodobně chybně stanovenou hodnotou pro 14 dní CuO pro filtrovanou membránu.

Již v průběhu testů tedy bylo jasné, že se hodnoty pohybují na hranici detekce, z tohoto důvodu byla první sada membrán (krátkodobá kinetika 0 - 168 h) ponechána až do doby 38 dnů po nasazení testu. Druhá sada (dlouhodobá kinetika 0 - 28 dní) byla ponechána až do doby 64 dní od nasazení testu. Na konci tohoto období se odebraly vzorky ze sad (identicky jako pro testy kinetik) a výsledky se nechaly znovu stanovit na ICP. Hodnoty byly přepočteny a výsledná data jsou uvedena v Tab. 5.10 jako vyplavené aditivum.

Tab. 5.10: Stabilita aditiv

	vyplavování po 38 dnech sada 1			vyplavování po 64 dnech sada 2		
	NEFILTROVANÉ membrány					
	CuO	ZnO	AgBeh	CuO	ZnO	AgBeh
vyplavitelné aditivum[mg]	0,396	0,220	0,067	0,308	0,104	0,065
vyplavené aditivum [mg]	0,046	0,216	0,013	0,016	0,101	0,009
vyplavené aditivum [%]	11,7	98,2	18,8	5,1	97,1	13,6
	vyplavování po 38 dnech sada 1			vyplavování po 64 dnech sada 2		
	FILTROVANÉ membrány					
	CuO	ZnO	AgBeh	CuO	ZnO	AgBeh
vyplavitelné aditivum[mg]	0,354	0,235	0,067	0,365	0,040	0,049
vyplavené aditivum [mg]	0,041	0,230	0,013	0,013	0,034	0,003
vyplavené aditivum [%]	11,6	98,2	18,7	3,7	84,0	6,7

Následně byla z nádobek, kde probíhaly testy, odstraněna zbylá voda, ale membrány zde byly ponechány. Do nádobek s membránami bylo přidáno 5 ml (65% HNO₃ – vznik rozpustných dusičnanových solí) a 20 ml demineralizované vody. Takto připravené roztoky byly umístěny na 24 h na vertikální míchačku, následně byl odebrán neředěný vzorek na stanovení na ICP. Tímto způsobem se z membrán odstranilo aditivum (ZnO, CuO, AgBeh), dostupné pro kyselinu

(reakce na rozpustné soli dusičnanů). Dle úvah totiž může existovat aditivum inkorporované do polymerní struktury takovým způsobem, že je nedostupné jak pro vymývání vodou, tak i kyselinou. Pro tento poslední krok byly využity nádoby, ve kterých probíhalo vymývání a to z důvodu možné sorpce na její stěny, tímto způsobem se tedy uvolnilo i aditivum, které mohlo nasorbovat na reakční nádobku.

Součet hodnot vyplaveného aditiva a aditiva z membrány uvolněného pomocí kyseliny je v tabulce nazván jako vyplavitelné aditivum. Z těchto hodnot je vypočtena procentuální hodnota vyplaveného aditiva z membrány (Tab. 5.10). Zde tedy můžeme porovnat stabilitu jednotlivých aditiv. Nejméně se vyplavuje CuO jen o něco více AgBeh a naprosto nejvíce se z membrán odplavuje ZnO, které jak se zdá není v membráně umístěných ve vodě vůbec stabilní.

Tyto data ale korelují s rozpustností daných aditiv ve vodě. TiO₂ je ve vodě nerozpustné [79], proto se pravděpodobně pro membrány přidávkem TiO₂ po celou neprojevila detekovatelná hodnota. Kvůli inertnosti TiO₂ na kyselinu dusičnou nebylo také možné vymytí TiO₂ z membrány. Alternativně by šlo TiO₂ z membrány získat vyvařením membrán s kyselinou sírovou a síranem sodný, až do uvolnění bílých dýmů z kyseliny, tento postup ovšem neumožňovalo vybavení laboratoře.

CuO v samotné vodě není rozpustné, ale za určitých podmínek může velmi malé množství přejít na hydroxokomplexy (při zásaditém pH) ve vodě rozpustných. ZnO ve vodě rozpustné je a to 1,6 mg·l⁻¹ [79]. Pro Behenát stříbrný (AgBeh) neexistují tabelovaná data rozpustnosti, ale z předpokladu, že se jedná o sůl organické kyseliny, jeho určitou rozpustnost ve vodě lze předpokládat. Jako paralelu lze uvést octan sodný s rozpustností 10,2 mg·l⁻¹, pro delší uhlíkový řetězec samozřejmě rozpustnost ve vodě klesá.

Z testování tak vyplývá, že ZnO je v membránách velmi nestabilní a v řádech dnů se téměř celý jeho obsah z membrán dostává pryč díky rozpuštění tohoto oxidu do vody. AgBeh se pravděpodobně také dostává z membrán rozpuštěním do vody, to je ale zřejmě sníženo díky interakcím uhlíkového řetězce s polymerními řetězci v polymerní matici. Z výsledků pro CuO a TiO₂ lze usoudit, že nanočástice jsou v polymerní matici pevně vázány a jejich uvolnění je tím pádem výrazně sníženo při pouhém míchání ve vodě. Z výsledků také není patrný zásadní vliv filtrace na membrány s málo rozpustnými nanočásticemi ve vodě, pro MWCNT nebyla experimentálně získána žádná data, lze však přepokládat že budou vázána obdobně jako částice TiO₂ či CuO.

5.10 Testování antimikrobiálních vlastností

Antimikrobiální chování membrán bylo testováno z důvodu pravděpodobného omezení zanášení membránového povrchu živými mikroorganismy. Antimikrobiální membránový povrch inhibuje aktivitu nebo přímo usmrcuje přisedlé mikroorganismy, což má za následek zmírnění procesu zanášení. Inhibované nebo usmrcené bakterie již nemohou tvořit extracelulární polymery, které mimo jiné umožňují i jejich fixaci k povrchu. Na antimikrobiální vlastnosti membrán jsou však kladeny určité specifika, které zahrnují především předpoklad inhibice aktivity či přímo usmrcení buněk při jejich přímém kontaktu s membránou. Membrány jsou totiž umístěny

v membránových bioreaktorech, kde nesmí svou přítomností zásadně ovlivňovat okolní mikrobiologické populace, či je dokonce usmrcovat. Antimikrobiální látky se tedy nesmí ve zvýšené míře uvolňovat do okolí, a to nejen z důvodu možného ovlivnění aktivity okolních mikroorganismů, ale také z důvodu postupné ztráty antimikrobiálních vlastností membránového povrchu či z důvodu možného znehodnocení permeátu. Antimikrobiální působení membrán na mikroorganismy je tedy požadováno pouze v jejich přímém kontaktu, ideálně aby se zabránilo adhezi (přisednutí) a proliferaci (růstu) mikrobiálních populací a následné tvorbě biofilmového nárůstu, viz kapitola 2.2.1.

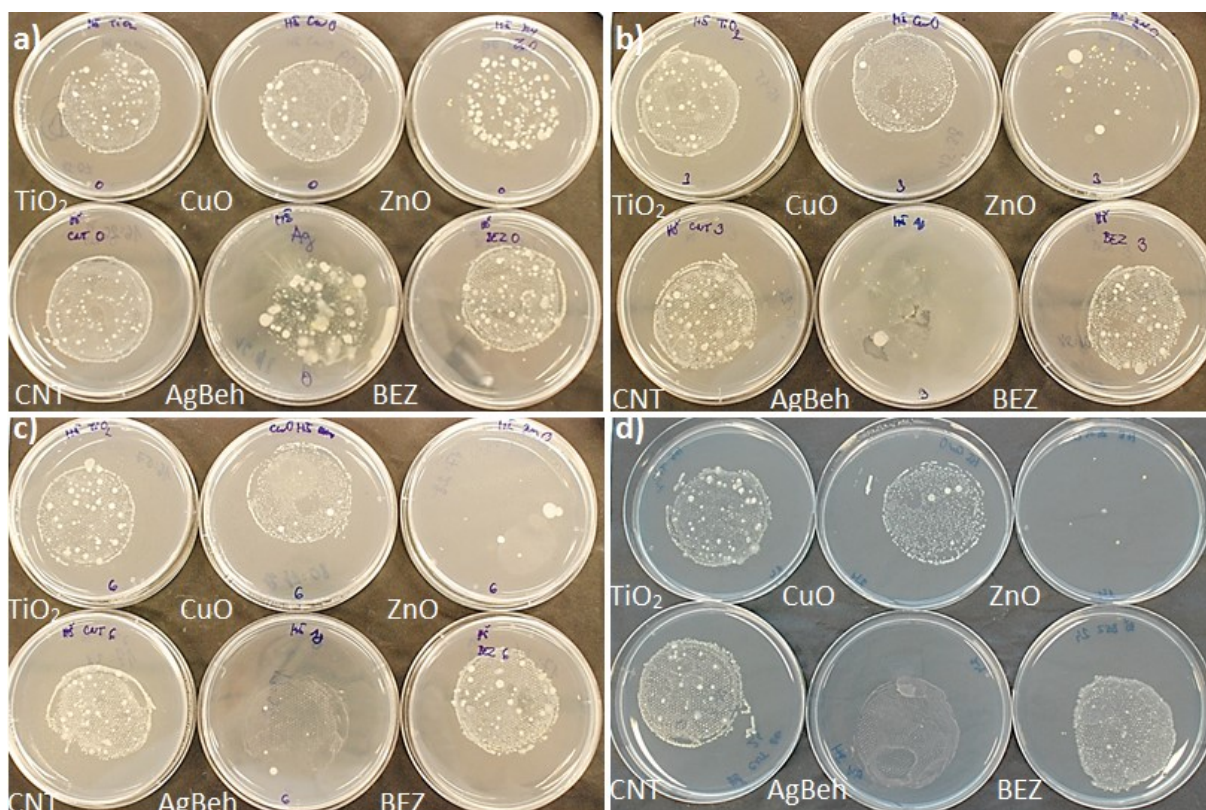
Antimikrobiální vlastnosti lze testovat mnoha způsoby. Pro mnoho z nich existují i příslušné legislativní doporučení v podobě norem. Pro membránové povrchy však neexistuje přímá směrnice ani jiné doporučení, které by zahrnovalo všechny specifika a nároky kladené na membrány. V této práci bylo tedy otestováno několik různých běžně používaných mikrobiálních testů, podle kterých by bylo možné alespoň do určité míry klasifikovat antimikrobiální vlastnosti membrán.

5.10.1 Metoda otisků membránových povrchů

Jednou z možností jak testovat antimikrobiální vlastnosti membránových povrchů je provedení jejich otisků na živném agarovém kultivačním médiu po filtraci roztoku s obsahem mikroorganismů. Tento test byl proveden podle normy SN EN ISO 6222 (Stanovení kultivovatelných mikroorganismů) [64], který spočívá ve vyhodnocení (součtu) kultivovatelných mikroorganismů po jejich kultivaci na živné půdě. Takto lze stanovit pouze mikroorganismy schopné tvořit kolonie, tzv. KTJ (kolonie tvořící jednotky). Testy založené na kultivačním principu jsou sice velmi rozšířené např. pro stanovení kvality vod, ale jejich nespornou nevýhodou je fakt, že pouze malá část bakterií je takto kultivovatelná. Z tohoto důvodu jsou tyto metody často prováděny pouze jako doplňkové či ověřovací.

Zvolený obsah KTJ, který by měl ulpět na membránovém povrchu, byl cca množství mikroorganismů, které by se měly po filtraci vody uchytit na membránovém povrchu, tak aby se prokázaly případné antimikrobiální vlastnosti povrchu. Zvoleno tedy by mělo přibližně 3000 KTJ.

Podle normy je stanoveno, že je-li více než 300 KTJ na misce, vyjadřuje se výsledek jako > 300 nebo pouze jako výsledek přibližný (řádový). S touto skutečností je pak nutné přihlížet k výsledkům uvedených v Tab. 5.11. V provedených testech bylo záměrně použito velmi vysoké množství KTJ, aby byl dokázán antimikrobiální vliv membrán. Výsledky pak shrnují kvalitativní hodnocení membrán, tedy prokazují-li antimikrobiální chování (ANO či NE), neposkytují tedy kvantitativní odpověď ve smyslu, do jaké míry jsou antimikrobiální.



Obr. 5.19: Otisky membránových povrchů – kontaktní čas a) 0 h; b) 3 h; c) 6 h; d) 24 h

Na Obr. 5.19 jsou uvedeny snímky otisků membránových povrchů v různých časech kontaktu mikroorganismů s membránovým povrchem. Výrazný vliv membrán s obsahem ZnO a AgBeh je ve srovnání s ostatními membránovými povrchy zřejmý. Přesné údaje o KTJ jsou uvedeny v Tab. 5.11.

Z uvedených výsledků plyne, že při krátkodobém kontaktu (0 h + 30 min otisku na agaru) není vliv aditiv v membránách rozpoznatelný. Při 3 hodinovém kontaktu je patrné, že přidavek ZnO měl vliv na růst bakterií a docházelo k inhibici růstu. Ve vzorku s přidavkem AgBeh vykazovaly KTJ plazivý růst, tudíž nebylo možné tento vzorek adekvátně vyhodnotit, jelikož plazivá kolonie má značný vliv na růst ostatních kolonií na agaru. Pro následující časy 6 a 24 h kontaktu, lze již jednoznačně konstatovat, že membrány s přidavkem ZnO a AgBeh vykazovaly negativní vliv na růst KTJ, a proto je lze považovat v porovnání s referenční membránou (bez aditiv, označeno jako „BEZ“) za antimikrobiální. Tento výsledek byl předpokládán, ovšem překvapující byl minimální vliv přidavku CuO, které dle dostupných informací mělo také vykazovat antibakteriální účinky. Možné příčiny mohly spočívat v uzpůsobení tohoto testu, kde jsou hodnoceny pouze KTJ, na které nemusí mít přidavek CuO tak výrazný vliv, jako na jiné mikroorganismy. Teoreticky byl také předpokládán vliv přidavku TiO₂ [55], kdy by počet KTJ mohl být větší ve srovnání s membránou bez přidavku aditiv, a to z důvodů možného snížení přilnavosti, tudíž přenesení většího počtu mikroorganismů při otisku na agar. V případě karbonových nanotrubiček jsou v literatuře rovněž zmiňovány antimikrobiální vlastnosti. Ovšem jejich vliv spočívá v přímém působení, a to spíše z mechanického hlediska, kdy dochází

k narušení buněčné membrány, které se však při zavedení do polymerní matrice membrány nepředpokládá [55].

Tab. 5.11: Výsledky KTJ po otiscích membránových povrchů pro různé kontaktní časy

čas kontaktu [h]	TiO ₂	CuO	ZnO	MWCNT	AgBeh	BEZ
0*	3600'	2800'	295	3500'	660'	2900'
3*	2960'	3500'	88	2500'	40 + plazivá	1400'
6*	1900'	2200'	10	2800'	76	2900'
24*	3700'	1700'	5	3900'	4	3600'

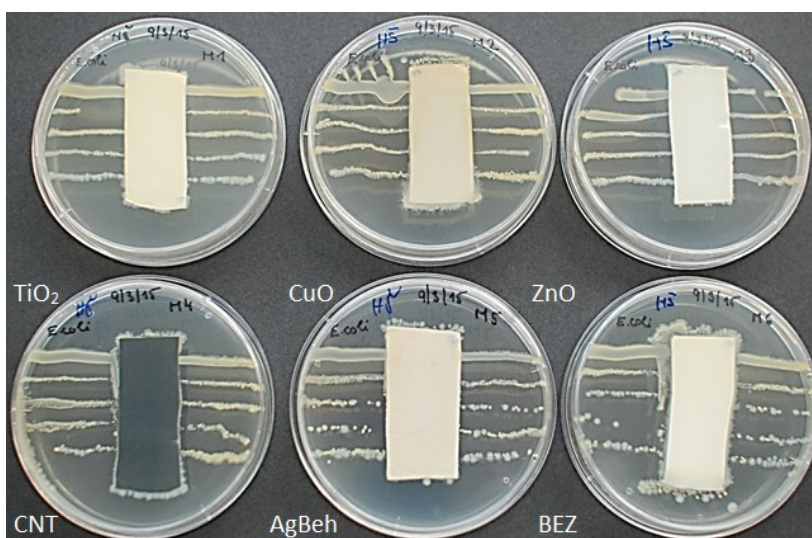
* čas před otiskem na živnou půdu (nezahrnuje 30 min otisku na půdě)

' výsledek je pouze orientační a vypovídá pouze o řádovém počtu

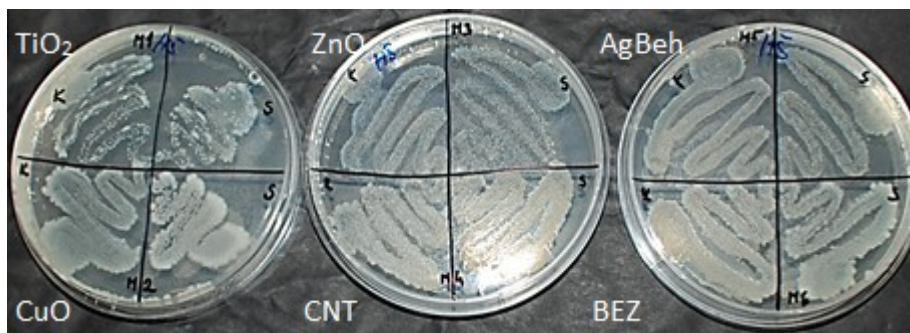
5.10.2 Metoda paralelních linií

Tato metoda je většinou používána pro textilie ošetřené antibakteriálními přípravky. V této práci však sloužila k rozlišení antibakteriální aktivity membrán z pohledu uvolňování částic do živného média od aktivity způsobené přímým kontaktem s membránovým povrchem. Hodnocení testů paralelních linií probíhalo v prověření zóny kolem vzorku a pod vzorkem, kde byl přerušen růst linií. Následně by měla být stanovena průměrná šířka zóny inhibice. Za prokazatelnou antibakteriální aktivitu by byl považován stav, kdy by nebyla žádná bakteriální kolonie přítomna přímo pod vzorkem ani v kontaktní oblasti (v blízkosti vzorku se vytvoří, tzv. halo efekt).

Po inkubaci připravených vzorků, byly vzorky s membránami podrobeny vizuální analýze, ta u většiny vzorků nepotvrdila antibakteriální vlastnosti, jelikož zde nedošlo k ovlivnění růstu bakteriální kultury. Pouze u vzorku s přidavkem AgBeh došlo v částech kontaktu membrány s povrchem agaru k ovlivnění růstu, ne však ve všech částech. Toto ovlivnění tak nelze chápat jako antibakteriální chování membrány s AgBeh dle podmínek tohoto testu. U ostatních vzorků zůstal růst bakterií neovlivněn.



Obr. 5.20: Vzorky – paralelní metoda linií



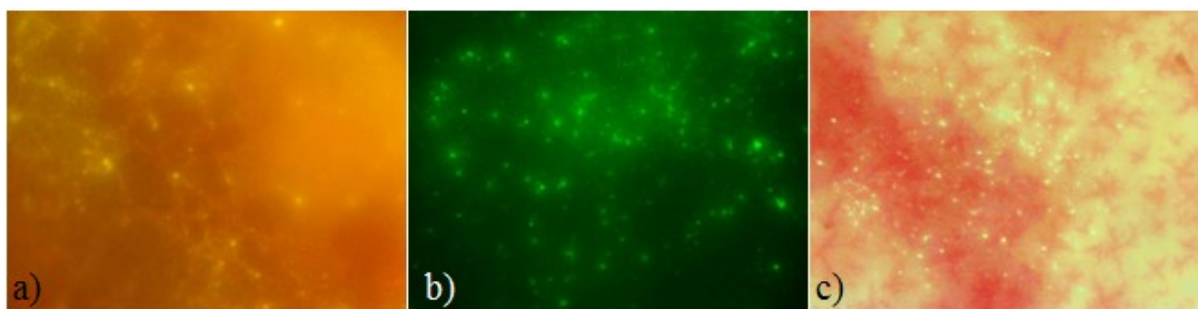
Obr. 5.21: Stěry z membrán po paralelním liniovém testu, vpravo K – kraj, vlevo S – střed

Z důvodu negativních výsledků testu paralelních linií, byla provedena kontrola spočívající v odběru vzorku bakteriální kultury z části membrány, která byla v kontaktu s agarem. Kontrolní stěry byly odebrány pomocí tyčinky s vatičkou. Takto odebrané bakteriální kultury byly vyočkovány na agar ztuhlý v Petriho miskách. Stěr byl proveden ze strany membrány, která byla v kontaktu s agarem a bakteriální kulturou, konkrétně ze středu membrány a z jejího kraje. Na Obr. 5.21 je uveden bakteriální nárůst ze stěrů. Důvodem kontroly bylo ověření nárůstu bakteriálních kolonií pod membránami v místech, kde by měla probíhat inhibice růstu. Kontrola odhalila, že membrány nevykazovaly antimikrobiální aktivitu při pouhém položení na agar, tedy při krátkém kontaktním čase s bakteriální kulturou. Bakteriální kolonie totiž vyrostly na všech kontrolních vzorcích, což znamená, že z membrán se neuvolňovala dané aditiva do okolí (agaru). Membrány tedy neměly negativní vliv na bakterie, které byly přítomny v jejím okolí a měly možnost růstu v živném médiu. Tento výsledek je pozitivní především s ohledem na fakt, že se z membránového povrchu neuvolňovaly aditiva do okolního prostředí. Agar nejspíše nebyl dostatečně vlhký, tak aby mohlo nastat rozpouštění ZnO, případně i AgBeh, které se projevilo v testech stability aditiv v membránách.

5.10.3 Metoda „live/dead“

Pokusy o charakterizaci membrán z antimikrobiálního pohledu proběhly i metodou „live/dead“, která dokáže odlišit mrtvé a živé mikroorganismy. Metoda spočívala v principu, že buňky s narušenou membránou, které jsou považovány za mrtvé nebo umírající se zbarví červeně, zatímco buňky s neporušenou membránou se zbarví zeleně. Tato metoda by byla ideální pro sledování monovrstvy mikroorganismů přítomných na membránovém povrchu, které jsou všechny v přímém kontaktu s povrchem. Touto metodou by se navíc dal hodnotit i časový vývoj interakce membrán s mikroorganismy na jejich povrchu.

Při testování metody „live/dead“ se však ukázalo, že nelze jednoznačně určit poměr živých a mrtvých bakterií na membránách z PES, a to ani při změně barevného spektra (vlnové délky) v různých oblastech. Membrána totiž sama fluoreskovala červeně i zeleně, což znemožňovalo přímou identifikaci bakterií (Obr. 5.22). Při různých variacích této metody se sice podařilo pozorovat bakterie zbarvené zeleně (živé), ovšem ty velice rychle zčervenaly a splynuly s pozadím. Takto nastavená metoda byla bohužel pro tyto membrány nevhodná a nebylo možné ji použít.

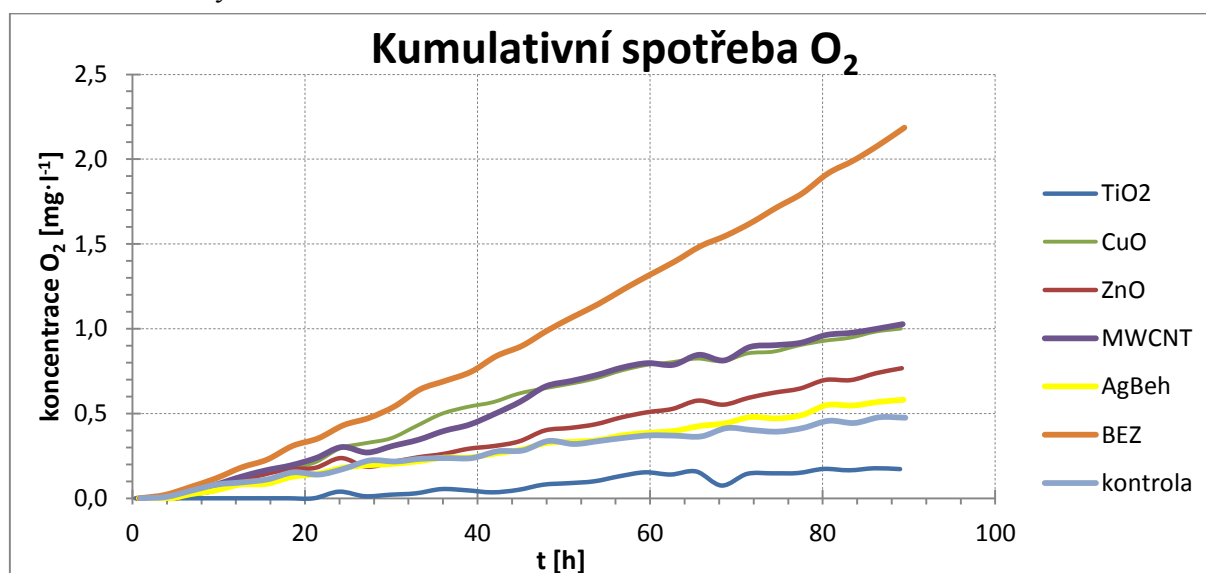


Obr. 5.22: Snímky membránového povrchu při využití metody „live/dead“ – fluorescence membrány, vlnové délky: a) 590 nm, b) 365 nm, c) 470 nm

5.10.4 Metoda měření respirační aktivity

K testování metabolické aktivity bakteriální populace, respektive její inhibice bylo využito také respirometrické metody. Tato metoda je založena na hodnocení spotřeby O_2 či produkce CO_2 , která ve srovnání s referenčním vzorkem (membrána bez přidavku aditiv) umožňovala porovnat rozdíly v aktivitách mikrobiálních kultur nanesených na membránových površích.

Použité množství bakteriální kultury (přefiltrováno 10 ml) mělo být dostatečně malé na to, aby na membráně ulpěla jen tenká vrstva bakterií. To z důvodu, že je nutné, aby na povrchu membrány byly přítomny jen bakterie, které jsou v přímém kontaktu s membránovým povrchem. Tak aby bylo možné měřit přímý vliv kontaktu mezi membránou a bakteriemi. Kontrolní vzorek měření byl tvořen 10 ml bakteriální suspenze a 10 ml fyziologického roztoku, referenční vzorek k membránám zastupovala membrána bez aditiv (BEZ), která byla připravena identicky jako ostatní membrány.



Graf 5.13: Kumulativní spotřeba kyslíku zjištěná v respirometrickém testu pro jednotlivé membrány

Jeden z výsledků měření znázorňuje Graf 5.13, ve kterém je vynesena kumulativní spotřeba kyslíku v průběhu testu. Naměřené hodnoty byly však velmi nízké. Respirometr měří způsobem zjištění procentuální koncentrace daného plynu v nádobě, posléze porovnává změnu daného plynu, z této změny je vyčítána změna v daném čase. Pro tento test se změny pohybovaly v setinách procentech (pro O_2), v určitých bodech byly hodnoty i záporné, z toho tedy

předpokládat, že měření bylo na hranici detekce. Proto z nich nelze vyvodit směrodatné závěry. Do respirometrických cel nebyl přidán žádný substrát, proto přítomné bakterie vykazovaly pouze endogenní respiraci, která je velmi nízká. Koncentrace kyslíku odpovídá stavu bakteriální kultury, v ideálním případě by z výsledků bylo možné usoudit, zda dané bakteriální kultury prosperují nebo jsou utlumeny díky vlivu membrány. To však při tak nízké koncentraci bakterií nebylo možné zcela věrohodně posoudit.

U tohoto provedení testů je také diskutabilní ponoření membrán přímo do roztoku. Hrozí zde totiž, že bakterie nejsou v přímém kontaktu s membránovým povrchem, a tudíž výsledky nemusí vždy reflektovat realitu, jelikož se bakterie mohou uvolňovat do okolního roztoku. Toto uspořádání se ukázalo jako vhodné např. pro obvazové materiály, kde se počítá s uvolňováním funkčních látek do roztoku.

Jak již bylo řečeno, výsledná kumulativní koncentrace kyslíku byla natolik nízká, že nebylo možné stanovit skutečný vliv membrán na aktivitu mikroorganismů a odlišit je od chyb měření. Membrány s různými aditivami mohou mít odlišný vliv na bakteriální kulturu. Např. membrány s vyšší hydrofilitou (s přídavkem MWCNT, CuO, TiO₂, ZnO) oslabují hydrofobní interakce mezi membránovým povrchem a mikroorganismy, což mohlo vést k jejich snadnějšímu uvolnění do roztoku a tím došlo k nemožnosti následné interpretace výsledků.

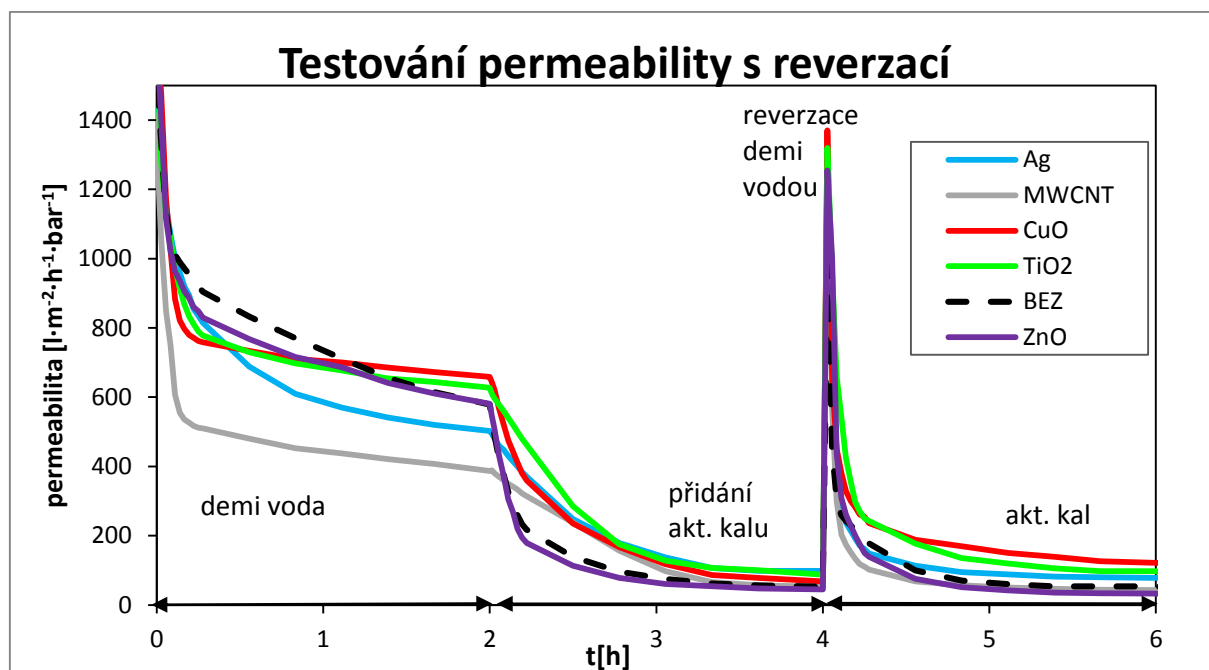
Toto uspořádání testu se tedy ukázalo jako nevhodné. Problém s nízkou odezvou respirometru, kdy se koncentrace kyslíku pohybovaly na hranici detekčního limitu, by mohl být vyřešen nasazením větších ploch membrán. Tím by bylo možné testovat vyšší počet bakterií a byla by tak detekována i vyšší respirace. Další modifikace by spočívala v umístění membrán v cele. Membrány by nebyly ponořené přímo do fyziologického roztoku, ale byly by umístěny do menší nádoby, která by se postavila do reakčních lahví respirometru naplněných do určité výšky vodou. Tak by kolem membrán vznikl vlhký prostor, ale už by nehrozilo odplavení bakterií z membránového povrchu. Toto uspořádání však z časových důvodů nebylo v rámci této práce otestováno.

5.11 Zkušební návrh a otestování zpětné reverzace

Na konci všech testů bylo vhodné určitým způsobem otestovat, zda se nové vlastnosti membrán (hydrofilita, vyšší permeabilita, antimikrobiálnosti) projeví také při procesu zanášení. Z tohoto důvodu byla zkonstruována jednoduchá filtrační sestava, která umožňovala reverzaci toku skrz membránu, tedy zpětný proplach. Testování probíhalo na zředěném a usmrceném aktivovaném kalu, k tomuto kroku bylo nutno přistoupit z důvodu homogenity a opakovatelnosti testů pro jednotlivé typy aditiv v membránách. Projevení vlivu živých organismů na zanášení membránového povrchu, by bylo nutné provádět filtraci mnohem delší dobu než je zde měřených 6 hodin.

Před každou filtrací byla ve vodě s aktivovaným kalem změřena hodnota CHSK_{Cr} [mg·l⁻¹]: AgBeh (64.3), MWCNT (59.6), CuO (63.2), TiO₂ (66.2), BEZ (58.5), ZnO (59.3). Tento test (Graf 5.14) měl tedy ukázat schopnost obnovení permeability membrán po zpětném proplachu, ale také ukázat vliv zhutnění membrán při dlouhodobé filtraci pouze demineralizovanou vodou. Zhutnění membrán (Graf 5.14, Graf B.6) nastávalo ihned po započetí testu, konstantní úrovně

dosáhlo po cca 1,5 hodině pro membrány s aditivy CuO, TiO₂, pro membrány s obsahem ZnO, AgBeh a referenční membránu bez aditiv mírný pokles permeability pokračoval i ve 2 hodinách testování. Z těchto dat je možné vidět vliv pevných částic, které se nerozpouští: CuO, TiO₂, ty zde tak mohou sloužit jako určitá výztuha membrán (odpovídá vypočtenému vlivu v kapitole 5.7). Oproti tomu membrány bez pevných nanočástic (BEZ, AgBeh) i ZnO s částicemi, které mají tendenci se rozpouštět, vykazují vyšší tendenci na ztuhnutí membrán a tedy i pokles permeability. Zajímavý je zde fakt, že membrány s obsahem MWCNT vykazovaly největší poměr ztuhnutí, tento jev pravděpodobně nastal díky uspořádání filtrace v *dead-end* uskupení, kdy je membrána namáhána kolmo na její povrch. Z předpokladu možné orientace MWCNT při přípravě filmů ve směru tažení filmu (uložení trubiček spíše horizontálně v příčném směru). Je toto zatížení ve směru nezpevnění trubičkami, pokud jsou tyto trubičky opravdu do určité míry uspořádané v předpokládaném směru, pak výsledná membrána by měla mít horší mechanické vlastnosti ve směru kolmém na její povrch, což se zde také potvrdilo. Uhlíkové nanotrubičky by tak tedy měly mít smysl, jako zpevnění membrány buď v jiném uskupení toku (*cross-flow*), nebo při jiné metodě syntézy membrány, která buď ponechá trubičky neorientované, nebo budou orientovány rovnoběžně ve směru zatížení.



Graf 5.14: Testování permeability s reverzací

Test probíhal tak, že po 2 hodinách filtrace demineralizované vody, byl přepnut ventil a začala filtrace aktivovaného kalu, z grafu (Graf 5.14, Graf B.7) je patrné snížení permeability, které z počátku testu nejvíc postihlo membrány ZnO a BEZ. Po zpětné reverzaci demineralizovanou vodou se membrány s CuO a TiO₂ ukázaly jako nejodolnější z testovaných membrán proti zanášení jejich povrchů, viz Graf B.8. V uskupení tohoto testu se nemohly projevit antimikrobiální vlastnosti membrán, protože zde nebyly použity živé organismy. Doba trvání testu ani netrvala dostatečně dlouho na to, aby se projevil vliv zanášení živými organismy. Pro získání více informací o připravených membránách by bylo určitě vhodné test zopakovat např. v jiném uskupení (*cross-flow*) s využitím živých mikroorganismů.

Závěr

Tato práce se zabývala přípravou a charakterizací polyethersulfonových (PES) membrán s přídavkem polyvinylpyrrolidonu (PVP) se smíšenou matricí. Za aditiva byly použity nanočástice oxidů kovů TiO_2 , CuO , ZnO , karbonové víceštěnné nanotrubičky (MWCNT) a disperze behenátu stříbrného (AgBeh).

Hlavním cílem této práce bylo nalezení vhodného aditiva a příprava nových membrán se smíšenou matricí, u kterých bude minimalizován proces zanášení prostřednictvím charakterizačních testů těchto membrán.

Oproti zadání musela být práce rozšířena o návrh a odzkoušení metodiky přípravy základní membrány, kterou by bylo možno modifikovat a připravit tak membránu se smíšenou matricí. Základní membrána totiž nebyla dle předpokladů navržena před započítáním této práce. Z tohoto důvodu pak musela být rozšířena i literární část práce, tak aby byl odůvodněn návrh a záměr používaných postupů a metod při hledání vhodné základní membrány. Nehledě na rozsáhlé rozšíření experimentální části, která obsahuje výsledky charakterizačních testů základní membrány bez aditiv. Z těchto důvodů byla práce nucena překročit doporučený rozsah.

Práce tedy probíhala ve dvou stádiích. V prvním kroku byl proveden návrh, charakterizace a výběr vhodné membrány pro přípravu membrán s aditivou. V druhém syntéza membrán se smíšenou matricí s vybranými aditivou.

Základní membrána byla připravena tak, aby splňovala kladené požadavky v podobě vysoké hydraulické výkonnosti filtrace a selektivity, společně s dostatečnou mechanickou odolností při práci a užívání membrán. Při návrhu ideální membrány byly otestovány dvě různé molekulové hmotnosti PVP (40 a 360 kDa), v koncentračních řadách obsahující 11 vzorků různých koncentrací PES a PVP. Následně proběhly testy vhodných parametrů přípravy membrán. Otestování časových parametrů (čas: vynášení, v koagulační lázni, relaxace na vzduchu) a vynášení šířky. Z těchto testů byla vybraná metodika, která byla úspěšně statisticky ověřena.

Příprava membrán se smíšenou matricí nejprve začala zaváděním aditiv do polymerního roztoku, kdy se volilo mezi ultrazvukovou a mechanickou homogenizací. Z výsledků a vhodnosti použití byla vybrána mechanická homogenizace. Membrány s aditivou byly připraveny dle metodiky navržené pro základní membránu se zahrnutím homogenizace polymerního roztoku. Připravené membrány byly podrobeny sérií testů vybraných vlastností (permeabilita, charakterizace struktury, selektivita, smáčivost povrchů, stabilita použitých aditiv či antimikrobiální vlastnosti) a zkušebnímu testu filtrace upravené vody z ČOV se zpětným proplachem.

Z výsledků vyplynulo, že membrány dosahovaly požadované selektivity se strukturou typickou pro daný typ membrán. Nejvyšší permeability dosahovala membrána s aditivem v podobě TiO_2 , následovala membrána s MWCNT, další membrány pak dosahovaly hodnot srovnatelných s referenční membránou bez aditiv (ZnO , CuO). Nejnižší permeabilitou se projevila membrána s obsahem AgBeh. Nejhydrofilnějším povrchem se projevila membrána s MWCNT následovaná téměř shodně CuO , TiO_2 , ZnO , nejhůře pak mezi membránami s aditivou dopadla

membrána s AgBeh, následovanou membránou bez aditiv. Z vyhodnocení výsledků stability aditiv v membráně vyplynulo, že data odpovídají rozpustnostem daných aditiv ve vodě. Stabilní jsou tedy aditiva CuO a TiO₂ a MWCNT. Antimikrobiální chování membrán bylo testováno různými metodami: otisků membránových povrchů, paralelních linií, metodou „live/dead“ a měřeními respirační aktivity. Interpretovatelné výsledky poskytla pouze metoda otisků membránových povrchů, z kterých vyplynulo, že pouze aditiva ZnO a AgBeh lze považovat v porovnání s referenční membránou za antimikrobiální. Zkušebním testem filtrace upravené vody z ČOV se zpětným proplachem se CuO a TiO₂ aditiva ukázaly jako nejodolnější z testovaných membrán proti zanášení jejich povrchů.

Dalším směrem výzkumu v této problematice by mohlo být otestování vlastností membrán v závislosti na různých koncentracích použitých aditiv, otestovat membrány v podmínkách bližších reálnému provozu (*cross-flow* filtrační jednotka) nebo provedení statistického ověření dosažených výsledků.

Citovaná literatura

- [1] MULDER, Marcel. Basic principles of membrane technology. 2nd ed. Boston: Kluwer Academic, c1996, 564 p. ISBN 07-923-4248-8.
- [2] PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. Membránové procesy. Vyd. 1. V Praze: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012, 282 s. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [3] HASAL, Pavel, Igor SCHREIBER a Dalimil ŠNITA. Chemické inženýrství I. 2. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 2007, 350 s. ISBN 978-80-7080-002-7.
- [4] MIKULÁŠEK, Petr. 2012. PRINCIP A TEORETICKÉ ZÁKLADY TLAKOVÝCH MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ [online]. Pardubice [cit. 2015-01-22]. Dostupné také z: <http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/215/prilohy/prezentace-seminartmppardubicemikulasek.pdf>.
- [5] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [6] BARTOVSKÁ, Lidmila. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [7] STEINHAUSER, Martin O. a Stefan HIERMAIER. A Review of Computational Methods in Materials Science: Examples from Shock-Wave and Polymer Physics. International Journal of Molecular Sciences [online]. 2009, vol. 10, issue 12, s. 5135-5216 [cit. 2015-02-22]. DOI: 10.3390/ijms10125135. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/10/12/5135/>.
- [8] ÚSTAV KOVOVÝCH MATERIÁLŮ A KOROZNÍHO INŽENÝRSTVÍ, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Stanovení viskozity roztoků – teoretická část [online]. Praha, 2011 [cit. 2015-02-23]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanove_ni_viskozity_roztoku/teorie.htm.
- [9] DOI, Masao. 2010-. Mesoscale simulation of line-edge structures based on polymer chains in development and rinse processes. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. 9(4): 041213. DOI: 10.1117/1.3530593. ISSN 1932-5150. Dostupné také z: <http://na.nolithography.spiedigitallibrary.org/article.aspx?doi=10.1117/1.3530593>.
- [10] POUCHLÝ, Julius. Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 205 s. ISBN 978-80-7080-674-6.
- [11] JELÍNEK, Luděk. Desalinační a separační metody v úpravě vody. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2008, 171 s. ISBN 978-80-7080-705-7.
- [12] MIKULÁŠEK, Petr. Tlakové membránové procesy. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013, 254 s. ISBN 978-80-7080-862-7.
- [13] HINKOVÁ, Andrea. VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE SACHARIDŮ. Separační, purifikační a izolační techniky: I. Membránové procesy II. Chromatografické separace [online]. 2013 [cit. 2015-01-30]. Dostupné z: http://sch.vsct.cz/materialy/stud_mgr/Hinkova_membrany_uvod_2013.pdf.
- [14] APEL, P. Track etching technique in membrane technology. Radiation Measurements [online]. 2001, vol. 34, 1-6, s. 559-566 [cit. 2015-03-03]. DOI: 10.1016/S1350-4487(01)00228-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350448701002281>.
- [15] ZENG, Xianfang a Eli RUCKENSTEIN. Control of Pore Sizes in Macroporous Chitosan and Chitin Membranes. Industrial [online]. 1996, vol. 35, issue 11, s. 4169-4175 [cit. 2015-03-03]. DOI: 10.1021/ie960270j. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie9>. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie960270j>.

- [16] VATSHA, Banele, Jane Catherine NGILA a Richard M. MOUTLOALI. Preparation of antifouling polyvinylpyrrolidone (PVP 40K) modified polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane for water purification. <i>Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. [online]. 2014, 67-69, s. 125-131 [cit. 2015-03-08]. DOI: 10.1016/j.pce.2013.09.021. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1474706513001472>.
- [17] AL MALEK, S.A., M.N. ABU SEMAN, D. JOHNSON a N. HILAL. Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone. *Desalination* [online]. 2012, vol. 288, s. 31-39 [cit. 2015-03-08]. DOI: 10.1016/j.d. esal.2011.12.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916411010265>.
- [18] BINDZAR, Jan. *Základy úpravy a čištění vod*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009, 251 s. ISBN 978-80-7080-729-3.
- [19] DVOŘÁK, Lukáš a Tomáš LEDERER. ČESKÁ MEMBRÁNOVÁ PLATFORMA. Membránové bioreaktory: Úvod do problematiky čištění odpadních vod MBR, aplikační potenciál. Benecko: Odborný seminář: Membránové bioreaktory (MBR), [cit. 2015-03-08]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/458/prilohy/1membranovebioreaktory.pdf>.
- [20] ASIO News: Čištění odpadních vod [online]. Brno, 2009, roč. 8, č. 47 [cit. 2015-03-13]. Dostupné z: www.asio.cz/?download=_/23/asionews47.pdf.
- [21] JUDD, Simon a Claire JUDD. *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewatertreatment*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2006, xv, 325 p. ISBN 978-185-6174-817.
- [22] MENG, Fangang, So-Ryong CHAE, Anja DREWS, Matthias KRAUME, Hang-Sik SHIN a Fenglin YANG. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*. 2009, vol. 43, issue 6, s. 1489-1512. DOI: 10.1016/j.watres.20. 08.12.044.
- [23] LE-CLECH, Pierre, Vicki CHEN a Tony A.G. FANE. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* [online]. 2006-11-01, vol. 284, 1-2, s. 17-53 [cit. 2015-03-19]. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.08.019. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738806005679>.
- [24] Chemagazín: časopis pro chemicko-technologickou a laboratorní praxi. Pardubice: Ing. Miloslav Rotrekl, 2011, XXI, č. 2. ISSN 1210-7409. Dostupné z: http://www.anamet.cz/sites/all/storage/Anamet_Suspenze.pdf.
- [25] Krystalografická společnost: Oddělení strukturální analýzy, katedra fyziky kondenzovaných látek MFF UK. Zeta potenciál zeta: Potenciál zeta a elektrická dvojvrstva [online]. Praha, 2008 [cit. 2015-03-27]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasize. r/zeta.htm>.
- [26] WARSINGER, David M., Jaichander SWAMINATHAN, Elena GUILLEN-BURRIEZA, Hassan A. ARAFAT a John H. LIENHARD V. Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. *Desalination* [online]. 2015, vol. 356, s. 294-313 [cit. 2015-. -03-22]. DOI: 10.1016/j.desal.2014.06.031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916414003634>.
- [27] GRYTA, Marek. Calcium sulphate scaling in membrane distillation process. *Chemical Papers* [online]. 2009-01-1, vol. 63, issue 2, s. - [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.2478/s11696-008-0095-y. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/chempap.2009.63.issue-2/s11. 696-008-0095-y.xml>.
- [28] BIXLER, G. D. a B. BHUSHAN. Biofouling: lessons from nature. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [online]. 2012-04-16, vol. 370, issue 1967, s. 2381-2417 [cit. 2015-03-19]. DOI: 10.1098/rsta.2. 011.0502. Dostupné z: <http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.2011.0502>.
- [29] Živa: Mikrobiální biofilmy 1. Všudypřítomný a přitom málo známý fenomén. Praha: Academia, Středisko společných činností AV ČR, v. v. i., 2012, roč. 2012, č. 3. ISSN 0044-4812. Dostupné z: <http://ziva.avcr.cz/files/ziva/pdf/mikrobialni-biofilmy-1-vsudyprit. omny-a-pritom-malo.pdf>.

- [30] SUK, Daniel Eumine, Geeta CHOWDHURY, Takeshi MATSUURA, Roberto Martin NARBAITZ, Paul SANTERRE, Gerald PLEIZIER a Yves DESLANDES. Study on the Kinetics of Surface Migration of Surface Modifying Macromolecules in Membrane Preparation. *Macromolecules* [online]. 2002, vol. 35, issue 8, s. 3017-3021 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1021/ma011205a. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma011205a>.
- [31] ZHAO, Changsheng, Jimin XUE, Fen RAN a Shudong SUN. Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. *Progress in Materials Science* [online]. 2013, vol. 58, issue 1, s. 76-150 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.07.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642512000503>.
- [32] BHUSHAN, Bharat a Xuân Nam PHẠM. Biomimetics inspired surfaces for drag reduction and oleophobicity/philicity: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2011, vol. 2, s. 66-84 [cit. 2015-03-19]. DOI: 10.37. 62/bjnano.2.9. Dostupné z: <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/2/1/9>.
- [33] GENÇAL, Y., E.N. DURMAZ a P.Z. ÇULFAZ-EMECEN. Preparation of patterned microfiltration membranes and their performance in crossflow yeast filtration: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Journal of Membrane Science* [online]. 2015, vol. 476, s. 22. 4-233 [cit. 2015-03-25]. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.11.041. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738814008850>.
- [34] BLEHA, Miroslav. ČESKÁ MEMBRÁNOVÁ PLATFORMA O.S. MEMBRÁNY: PŘÍPRAVA A KONSTRUKČNÍ MATERIÁLY. 2013. [cit. 2015-01-27]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/429/prilohy/1.prezentacemleha.pdf>.
- [35] JAMSHIDI GOHARI, R., W.J. LAU, T. MATSUURA a A.F. ISMAIL. Effect of surface pattern formation on membrane fouling and its control in phase inversion process. *Journal of Membrane Science* [online]. 2013, vol. 446, s. 326-331 [cit. 2015-03-25]. DOI: 10.1016/. /j.memsci.2013.06.056. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738813005498>.
- [36] WON, Young-June, Dong-Chan CHOI, Jun Hee JANG, Jae-Woo LEE, Hee Ro CHAE, Inae KIM, Kyung Hyun AHN, Chung-Hak LEE a In-Chul KIM. Factors affecting pattern fidelity and performance of a patterned membrane. *Journal of Membrane Science* [online]. 2014, vol. 46. 2, s. 1-8 [cit. 2015-03-25]. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738814001902>.
- [37] HOEK, Eric M.V., Asim K. GHOSH, Xiaofei HUANG, Monty LIONG, Jeffrey I. ZINK a Rostam MORADIAN. Physicalchemical properties, separation performance, and fouling resistance of mixed-matrix ultrafiltration membranes: Study of magnetic field induced casting. . *Desalination*. 2011, vol. 283, issue 6, s. 89-99. DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.008.
- [38] DARAEI, Parisa, Sayed Siavash MADAENI, Negin GHAEMI, Mohammad Ali KHADIVI, Bandar ASTINCHAP a Rostam MORADIAN. Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: Study of magnetic field induced casting. *Separati. on and Purification Technology*. 2013, vol. 109, issue 6, s. 111-121. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.02.035.
- [39] RAI, Mahendra, Alka YADAV, Aniket GADE, Monty LIONG, Jeffrey I. ZINK a Rostam MORADIAN. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials: Study of magnetic field induced casting. *Biotechnology Advances*. 2009, vol. 27, issue 1,s. 76-83. DOI: 10.1. 016/j.biotechadv.2008.09.002.
- [40] DAŘOUREK, Karel. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. KATEDRA MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ. Kompozitní materiály: Adhezní síly [online]. 2008 [cit. 2015-01-13]. Dostupné z:http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/03adheze.pdf.
- [41] Ústav materiálové inženýrství: Fakulta strojní. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ. Nauka o materiálu: KOMPOZITNÍ MATERIÁLY [online]. [cit. 2015-01-8]. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/files/6_kompozitni-materialy.pdf.

- [42] DAŘOUREK, Karel. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. Kompozitní materiály: definice a rozdělení. [online]. 2008 [cit. 2015-01-13]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defrozd.pdf3 .
- [43] Co je „nanomateriál“? Evropská komise poprvé předkládá společnou definici. Evropská komise: zastoupení v České republice [online]. 2011, 9/10/2011 [cit. 2015-01-13]. Dostupné z: http://ec.europa.eu/ceskarepublika/press/press_releases/11_1202_cs.htm.
- [44] KOŠŤÁKOVÁ, Eva. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. Úvod do nanomateriálů a nanotechnologie: úvod do textilních nanomateriálů [online]. Katedra netkaných textilií [cit. 2015-01-06]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/predn%C3%A1%C5%A1ka%201_uv.od_do_nanomateriálu_na%20web.pdf.
- [45] K. SRIVASTAVA, V. a Shradha SINGH. A Micro-Mechanical Model for Elastic Modulus of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Resin Composites. International Journal of Composite Materials. 2012-4-31, vol. 2, issue 2, s. 1-6. DOI: 10.5923/j.composites.20120202.0. 01.html.
- [46] DAŘOUREK, Karel. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. KATEDRA MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ. Kompozitní materiály: Částice, vlastnosti a druhy [online]. 2008 [cit. 2015-01-11]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/04castice.pdf .
- [47] STEIDL, Josef. Materiálová řešení vodovodních fitinků. MM průmyslové spektrum: technický měsíčník pro Českou republiku a Slovensko. 2012, roč. 16, 1,2, s. 32-34. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/materialova-reseni-vodovodnich-fitinku.html>.
- [48] RICHARDS, Heidi Lynn, Priscilla G. L. BAKER a Emmanuel IWUOHA. 2012. Metal Nanoparticle Modified Polysulfone Membranes for Use in Wastewater Treatment: A Critical Review. Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology [online]. 02(03): 18. 3-193 [cit. 2015-04-13]. DOI: 10.4236/jsemat.2012.223029. ISSN 2161-4881. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/jsemat.2012.223029>.
- [49] ODZAK, Niksa, David KISTLER, Renata BEHRA a Laura SIGG. Dissolution of metal and metal oxide nanoparticles in aqueous media. Environmental Pollution [online]. 2014, 191: 132-138 [cit. 2015-03-17]. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.04.010. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026974911400150X>.
- [50] BAGHBANZADEH, Mohammadali, Dipak RANA, Takeshi MATSUURA a Christopher Q. LAN. Effects of hydrophilic CuO nanoparticles on properties and performance of PVDF VMD membranes. Desalination [online]. 2015, 369: 75-84 [cit. 2015-03-17]. DOI: 10.1016/j.desal.2015.04.032. ISSN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916415002878>.
- [51] NG, Law Yong, Abdul Wahab MOHAMMAD, Choe Peng LEO a Nidal HILAL. 2013. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. Desalination [online]. 308: 15-33 [cit. 2015-04-13]. DOI: 10.1016/j.desal.2010.11.033. IS. SN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916410008611>.
- [52] RAJABI, Hamid, Negin GHAEMI, Sayed S. MADAENI, Parisa DARAEI, Bandar ASTINCHAP, Sirius ZINADINI a Sayed Hossein RAZAVIZADEH. Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: Influence of nanofiller shape on characterization and fouling resist. ance. Applied Surface Science [online]. 2015, : - [cit. 2015-04-17]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.214. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215010806>.
- [53] DOLINA, Jan, Tomáš JIŘÍČEK a Tomáš LEDERER. Membrane Modification with Nanofiber Structures Containing Silver. Industrial [online]. 2013, 52(39): 13971-13978 [cit. 2015-04-17]. DOI: 10.1021/ie303120j. ISSN 0888-5885.
- [54] ASHARANI, P. V., Grace LOW KAH MUN, Manoor Prakash HANDE a Suresh VALIYAVEETIL. Cytotoxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells. ACS Nano [online]. 2009, 3(2): 279-290 [cit. 2015-

- 04-17]. DOI: 10.1021/nn800596w. ISSN 1936-0851. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn800596w>.
- [55] HAJIPOUR, Mohammad J., Katharina M. FROMM, Ali AKBAR ASHKARRAN, Dorleta JIMENEZ DE ABERASTURI, Idoia Ruiz de LARRAMENDI, Teofilo ROJO, Vahid SERPOOSHAN, Wolfgang J. PARAK a Morteza MAHMOUDI. 2012. Antibacterial properties of nanoparticles. Trends in Biotechnology [online]. 30(10): 499-511 [cit. 2015-04-10]. DOI: 10.1016/j.tibtech.2012.06.004. ISSN 01677799. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167779912000959>.
- [56] DASARI, Thabitha P., Kavitha PATHAKOTI a Huey-Min HWANG. 2013. Determination of the mechanism of photoinduced toxicity of selected metal oxide nanoparticles (ZnO, CuO, Co₃O₄ and TiO₂) to E. coli bacteria. Journal of Environmental Sciences [online]. 25(5): 882-888 [cit. 2015-04-10]. DOI: 10.1016/S1001-0742(12)60152-1. ISSN 10010742. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074212601521>.
- [57] SCHULZ, Matthias, Adekunle OLUBUMMO a Wolfgang H. BINDER. Beyond the lipid-bilayer: interaction of polymers and nanoparticles with membranes. Soft Matter [online]. 2012, 8(18): 4849- [cit. 2015-04-11]. DOI: 10.1039/c2sm06999g. ISSN 1744-683x. Dostupné z: . <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2sm06999g>.
- [58] RODRIGUEZ-YAÑEZ, Yury, Balam MUÑOZ a Arnulfo ALBORES. Mechanisms of toxicity by carbon nanotubes. Toxicology Mechanisms and Methods [online]. 2013, 23(3): 178-195 [cit. 2015-03-17]. DOI: 10.3109/15376516.2012.754534. ISSN 1537-6516. Dostupné z: <http://informahealthcare.com/doi/abs/10.3109/15376516.2012.754534>.
- [59] BUFFET-BATAILLON, Sylvie, Pierre TATTEVIN, Martine BONNAURE-MALLET a Anne JOLIVET-GOUGEON. Emergence of resistance to antibacterial agents: the role of quaternary ammonium compounds—a critical review. International Journal of Antimicrobial Agents [online]. 2012, 39(5): 381-389 [cit. 2015-04-17]. DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2012.01.011. ISSN 09248579. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924857912000520>.
- [60] BASF THE CHEMICAL COMPANY. Ultrason® E 6020 P: Polyethersulfone [Safety & Documentation]. 2013 [cit. 2015-01-13].
- [61] SIGMA-ALDRICH CO. PVP40 SIGMA-ALDRICH: Polyvinylpyrrolidone [Safety & Documentation]. 2013 [cit. 2015-01-11]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/pvp40?lang=en®ion=CZ>.
- [62] SIGMA-ALDRICH CO. 1-Methyl-2-pyrrolidinone: M6762 SIGMA [Safety & Documentation]. 2013 [cit. 11.1.2015]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/m6762?lang=en®ion=CZ>.
- [63] SUSANTO, Heru a Mathias ULBRICHT. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. Journal of Membrane Science [online]. 2009, vol. 327, 1-2, s. 125-135 [cit. 2015-04-02]. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.11.025. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738808009782>.
- [64] ČSN EN ISO 6222. Jakost vod - Stanovení kultivovatelných mikroorganismů - Stanovení počtu kolonií očkovaním do živného agarového kultivačního média. 2000. Praha: Český normalizační institut.
- [65] AATCC Test Method 147-2011. Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method. 2014. Research Triangle Park, N.C., USA: American Association of Textile Chemists and Colorists.
- [66] ČSN EN ISO 9408. Jakost vod - Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí stanovením spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru. 2000. Praha: Český normalizační institut.
- [67] EXPRESSION TECHNOLOGIES INC. 2003. Bacterial E.coli Growth Media: E.coli OD600, wet weight, dry weight, cell volume, cell number and cell density [online]. [cit. 2015-04-10]. Dostupné z:

- http://www.exptec.com/Expression%20Technologies/Bacteria%20growth%20media.htm#E.coli_OD600,_wet_weight,_dry_weight,_cell_number_and_cell_densit.
- [68] FASHANDI, H. a M. KARIMI. 2012. Characterization of porosity of polystyrene fibers electrospun at humid atmosphere. *Thermochimica Acta* [online]. 547: 38-46 [cit. 2015-04-05]. DOI: 10.1016/j.tca.2012.08.003. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603112003917>.
- [69] OMIDVAR, Maryam, Seyed MOUSAVI, Mohammad SOLTANIEH a Ali SAFEKORDI. 2014. Preparation and characterization of poly (ethersulfone) nanofiltration membranes for amoxicillin removal from contaminated water. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* [online]. 12(1): 18- [cit. 2015-04-06]. DOI: 10.1186/2052-336X-12-18. ISSN 2052-336x. Dostupné z: <http://www.ijehse.com/content/12/1/18>.
- [70] OCHOA, N.A, P PRÁDANOS, L PALACIO, C PAGLIERO, J MARCHESE a A HERNÁNDEZ. 2001. Pore size distributions based on AFM imaging and retention of multidisperse polymer solutes. *Journal of Membrane Science* [online]. 187(1-2): 227-237 [cit. 2015-04-07]. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00348-9. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738801003489>.
- [71] HANDY, R., M. WHITT, M. RODRIGUEZ a M.J. JACKSON. Environmental and occupational health issues with nanoparticles. *Emerging Nanotechnologies for Manufacturing* [online]. Elsevier, 2015, : 255 [cit. 2015-04-16]. DOI: 10.1016/B978-0-323-28990-0.00009-9. ISBN. 9780323289900. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323289900000099>.
- [72] LUTTRELL, Tim, Sandamali HALPEGAMAGE, Junguang TAO, Alan KRAMER, Eli SUTTER a Matthias BATZILL. 2014-2-10. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO2 films. *Scientific Reports* [online]. 4: - [cit. 2015-04-11]. DOI. : 10.1038/srep04043. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/srep04043>.
- [73] MATĚJKOVÁ, Jiřina a Ondřej JAŠEK. Ústav přístrojové techniky AV ČR. ÚSTAV PŘÍSTROJOVÉ TECHNIKY AV ČR. Depozice uhlíkových nanotrubeček metodou PECVD a jejich analýza [online]. [cit. 2015-01-13]. Dostupné z: <http://www.isibrno.cz/lem/akt/seminar04-05-06.pdf>.
- [74] Nanocyl: the carbon nanotubes specialist. NANOCYL S.A. Thin Multi-Wall Carbon Nanotubes [online]. 2014 [cit. 2015-01-13]. Dostupné z: <http://www.nanocyl.com/jp/Products-Solutions/Products/Research-Grades/Thin-Multi-Wall-Carbon-Nanotubes>.
- [75] VOHLÍDAL, Jiří. Chemické a analytické tabulky. 1. vyd. Praha: Grada, 1999, 647 s. ISBN 80-716-9855-5.
- [76] DAŘOUREK, Karel. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. Kompozitní materiály: definice a rozdělení. [online]. 2008 [cit. 2015-01-13]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defroz.pdf3.
- [77] KELLY, A, R CAHN a Michael B BEVER. Concise encyclopedia of composite materials. Rev. ed. Oxford, England ; New York: Pergamon, 1994, xxix, 349 p. ISBN 00-804-2300-0. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780080423005>.
- [78] ARASTEH, R., M. OMIDI, A. H. A. ROUSTA a H. KAZEROONI. A Study on Effect of Waviness on Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites Using Modified Halpin–Tsai Theory. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2011, vol. 50, iss. ue 12, s. 2464-2480. DOI: 10.1080/00222348.2011.579868. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00222348.2011.579868#tabModule>.
- [79] PITTEK, Pavel. Hydrochemie. 4. aktualiz. vyd. Praha: VŠCHT, 2009, viii, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [80] MACHONSKÝ, Lubor, Milan ČMELÍK a Lidmila BURIANOVÁ. Fyzikální laboratoře: návody k měření. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 46 s. ISBN 978-80-7372-530-3.

Přílohy

A Příprava základní PES membrány metodou inverze fází: dodatkové tabulky a grafy

Tab. A.1: Koncentrační řady PVP (40 kDa)

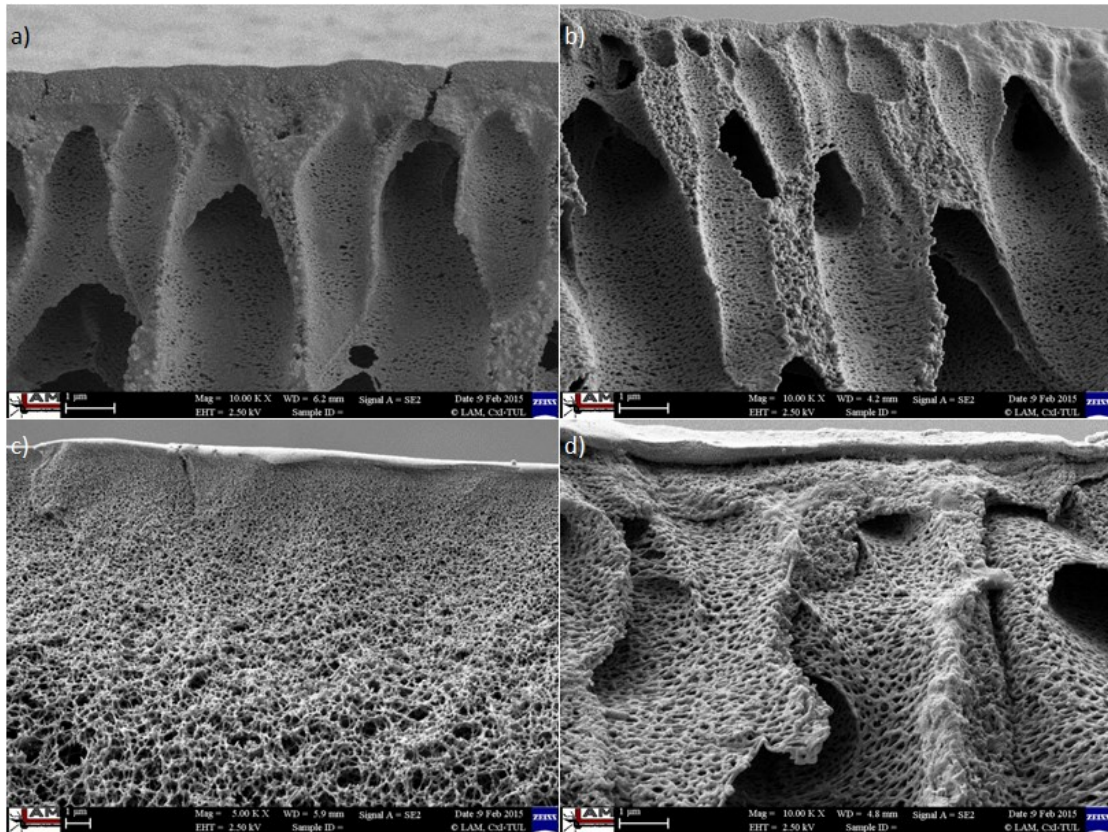
Koncentrační řady PVP (40 kDa) membrána: tloušťka 0,2 mm, vynášecí čas – 1 min, 5 min v koagulační lázni, 2 min relaxace na vzduchu		hmotnost filtrace [g]≈[ml]		permeabilita [$l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$]	
hm. % PES	hm. % PVP 40 kDa	10 min	15 min	10 min	15 min
10	6	229	342	1095	1091
	8	222	328	1062	1046
	10	202	299	966	954
12	6	141	208	675	663
	7	171	252	818	804
	8	152	224	727	714
	9	149	221	713	705
	10	136	203	651	647
14	6	122	185	584	590
	8	129	192	617	612
	10	99	147	474	469

Tab. A.2: Koncentrační řady PVP (360 kDa)

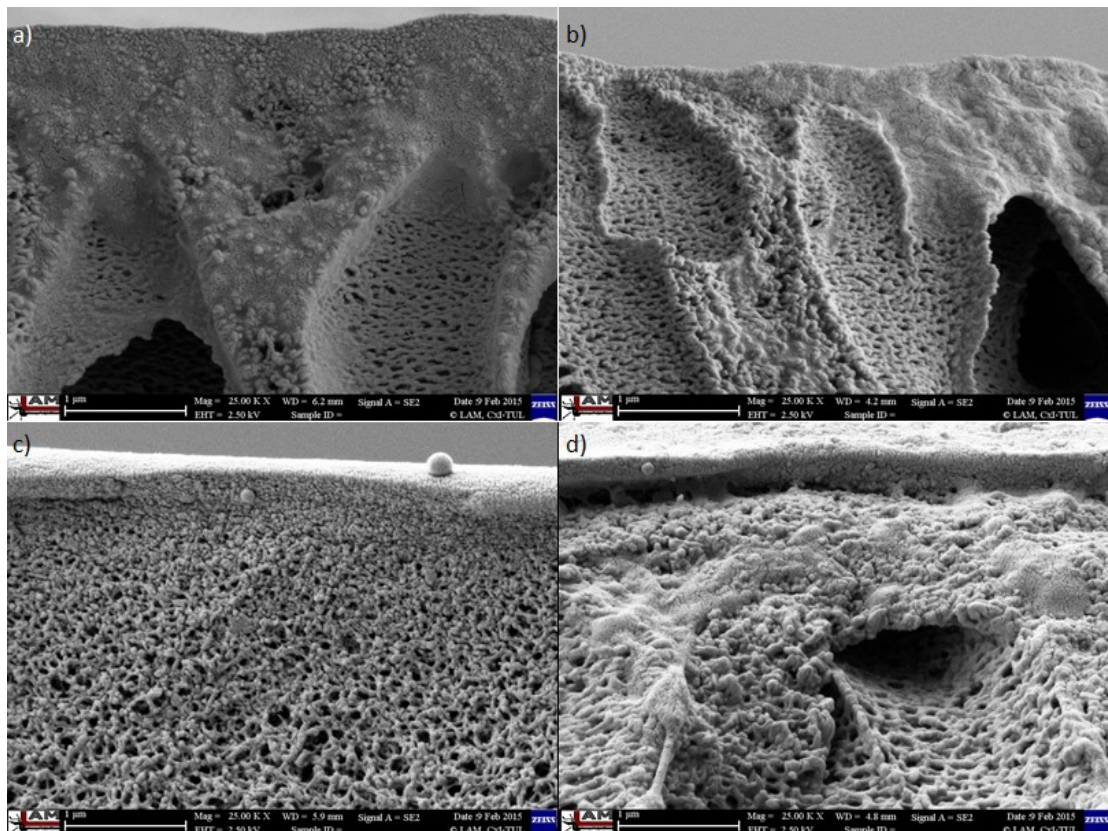
Koncentrační řady PVP (360 kDa) membrána: tloušťka 0,2 mm, vynášecí čas – 1 min, 5 min v koagulační lázni, 2 min relaxace na vzduchu		hmotnost filtrace [g]≈[ml]		permeabilita [$l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$]	
hm% PES	hm% PVP 360 kDa	10 min	15 min	10 min	15 min
8,9	6	110	159	526	507
	7	46	70	220	223
10	2	199	294	952	938
	4	166	247	794	788
	5	134	201	641	641
	7	41	64	196	204
	8	29	43	139	137
12	2	156	234	746	746
	4	90	134	431	427
14	2	122	180	584	574
	4	71	107	340	341

Tab. A.3: Statistické výpočty – syntéza membrán (závislost na permeující hmotnosti a permeabilitě)

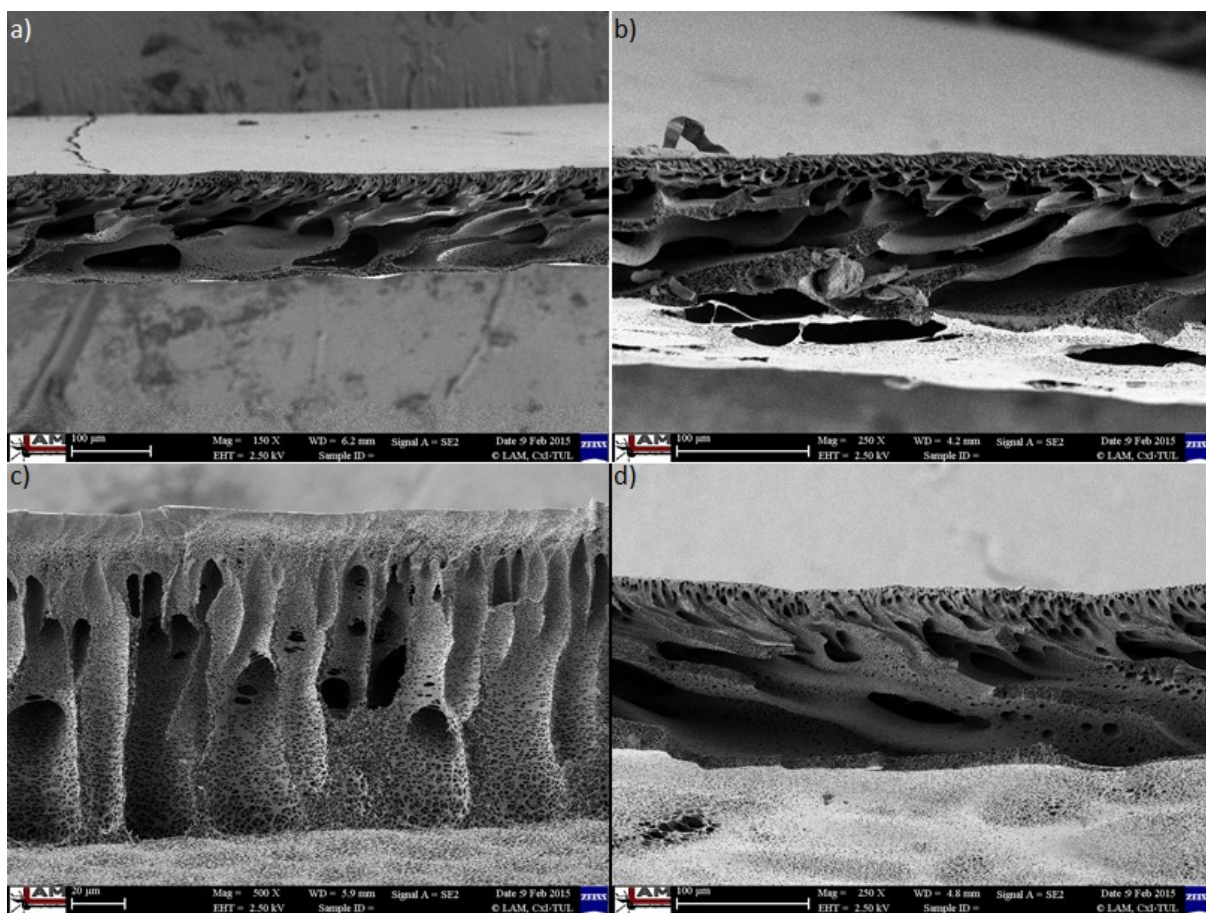
číslo vzorku	filtrace - m [g]=[ml]		číslo vzorku	permeabilita [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	
	10 min	15 min		10 min	15 min
1	148	219	1	708,0	698,4
2	141	209	2	674,5	667,0
3	150	223	3	717,6	711,0
4	140	207	4	669,7	660,2
5	143	211	5	684,1	673,0
6	149	221	6	712,8	705,0
7	130	191	7	621,9	609,1
8	127	190	8	607,5	606,0
9	143	212	9	684,1	676,1
10	147	215	10	703,2	685,7
STATISTICKÉ VÝPOČTY					
arit. průměr	141,80	209,80	arit. průměr	678,34	669,1
výběr. směrodatná odchylka	7,81	11,41	výběr. směrodatná odchylka	37,38	36,4
3s-kritérium	23,44	34,23	3s-kritérium	112,15	109,2
interval 3s kritéria	165,2	244,0	interval 3s kritéria	790,49	778
	118,36	175,57		566,19	559,9
střední kvadr. chyba arit. prům.	2,471	3,608	střední kvadr. chyba arit. prům.	11,821	11,51
pravděp. P	95%	95%	pravděp. P	95%	95%
student. součinitel	2,26	2,26	student. součinitel	2,26	2,26
krajní chyba arit. prům. [g]	5,59	8,16	krajní chyba arit. prům. [l/(h·m ² ·bar)]	26,7	26,0
chyba %	3,94	3,89	chyba %	3,94	3,89
chyba vah [g]	1	1	chyba m ≈V [kg≈ l]	27,17	39,34
celková chyba [g]	5,68	8,22	celková chyba [l/(h·m ² ·bar)]	38,12	47,17
celková chyba %	4,0	3,9	celková chyba %	5,6	7,0



Obr. A.1: SEM: struktura membrán (lom) – měřítko 1 μm
 a) 12 hm. % PES, 7 hm. % PVP (40 kDa), b) 10 hm. % PES, 6 hm. % PVP (40 kDa), c) 12 hm. % PES, 4 hm. % PVP (360 kDa), d) 12 hm. % PES, 2 hm. % PVP (360 kDa)



Obr. A.2 SEM – struktura membrán – aktivní vrstva, měřítko: 1 μm
 a) 12 hm% PES, 7 hm% PVP (40 kDa), b) 10 hm% PES, 6 hm% PVP (40 kDa), c) 12 hm% PES, 4 hm% PVP (360 kDa), d) 12 hm% PES, 2 hm% PVP (360 kDa)

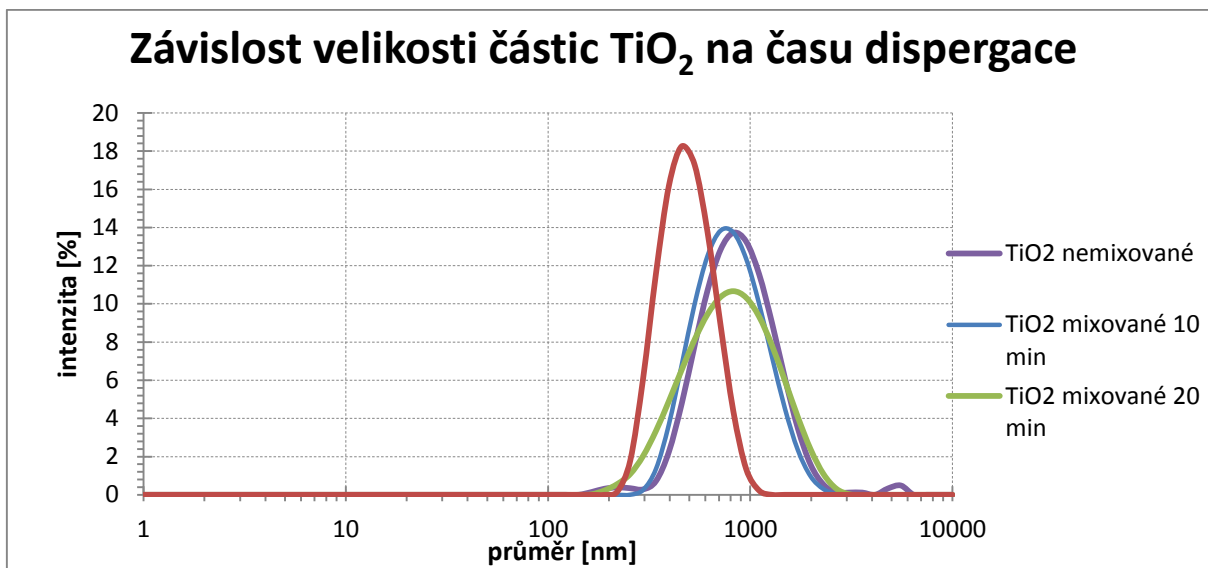


Obr. A.3: SEM: struktura membrán – celkový pohled
 a) 12 hm% PES, 7 hm% PVP(40 kDa), b) 10 hm% PES, 6 hm% PVP(40 kDa), c) 12 hm% PES, 4 hm% PVP(360 kDa), d) 12 hm% PES, 2 hm% PVP(360 kDa)

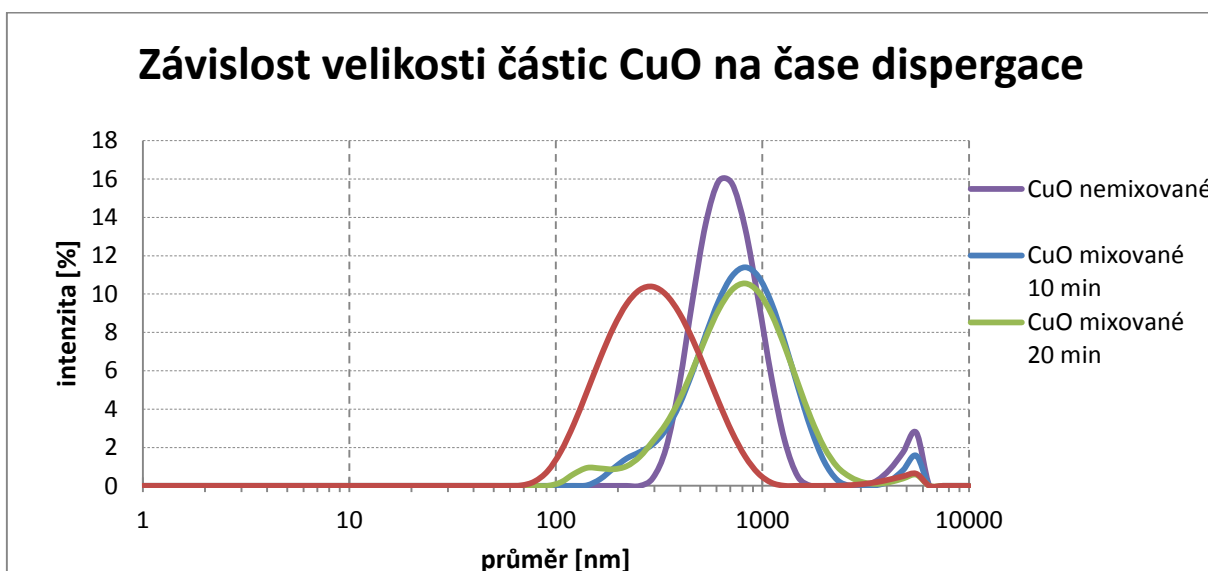
B Příprava membrán se smíšenou maticí metodou inverze fází: dodatkové tabulky a grafy

Tab. B.1: Vývoj permeability na čase – aditiva

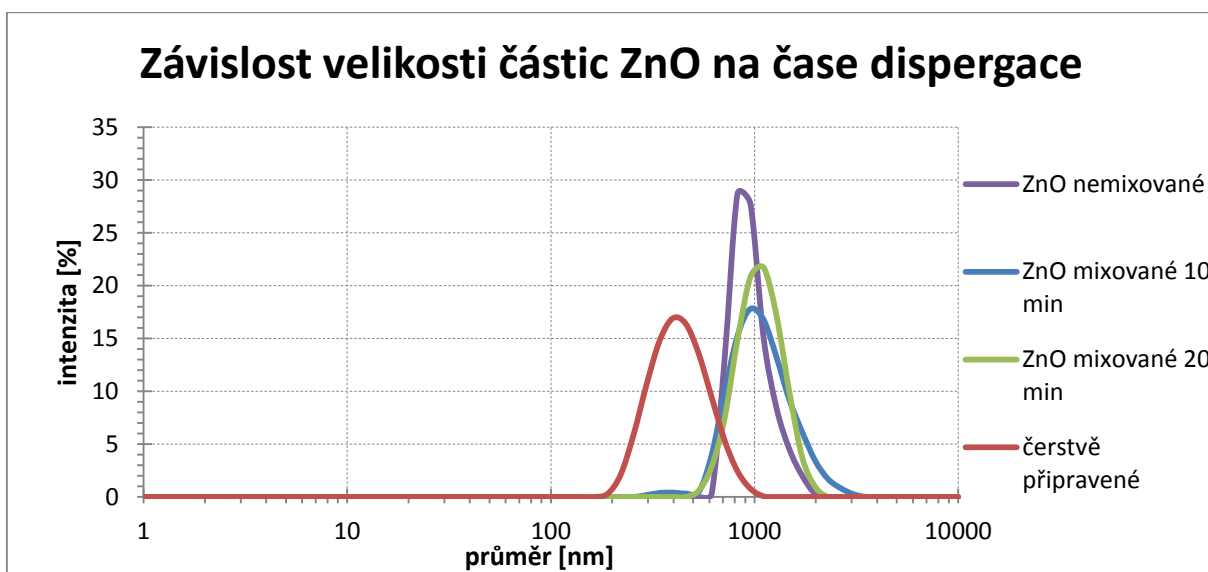
	čas [min]	2	4	6	8	10	12	14
arit. průměr permeability [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	TiO ₂	1669,5	1599,7	1538,9	1487,3	1439,0	1401,2	1363,9
chyba	[l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	320,3	204,2	200,2	227,0	211,1	208,7	207,6
	[%]	19,2	12,8	13,0	15,3	14,7	14,9	15,2
arit. průměr permeability [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	CuO	1450,4	1378,7	1328,0	1297,4	1264,3	1238,0	1204,1
chyba	[l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	345,2	313,6	288,7	272,1	276,0	243,8	246,0
	[%]	23,8	22,7	21,7	21,0	21,8	19,7	20,4
arit. průměr permeability [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	ZnO	1423,2	1383,0	1333,2	1290,2	1253,8	1236,1	1207,4
chyba	[l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	230,0	148,9	134,9	112,2	128,4	109,3	99,3
	[%]	16,2	10,8	10,1	8,7	10,2	8,8	8,2
arit. průměr permeability [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	MWCNT	1614,5	1518,8	1468,1	1425,6	1390,2	1357,6	1325,1
chyba	[l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	295,7	229,7	214,9	207,1	193,4	187,2	179,7
	[%]	18,3	15,1	14,6	14,5	13,9	13,8	13,6
arit. průměr permeability [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	AgBeh	1247,4	1184,0	1130,8	1106,2	1101,5	1062,6	1039,9
chyba	[l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	353,1	240,2	177,0	181,5	195,4	175,5	182,5
	[%]	28,3	20,3	15,7	16,4	17,7	16,5	17,5
arit. průměr permeability [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	BEZ	1460,0	1394,5	1343,8	1314,6	1275,4	1250,5	1223,7
chyba	[l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]	299,8	293,4	293,7	291,4	327,9	262,9	258,5
	[%]	20,5	21,0	21,9	22,2	25,7	21,0	21,1



Graf B.1: Závislost velikosti částic TiO₂ na času dispergace

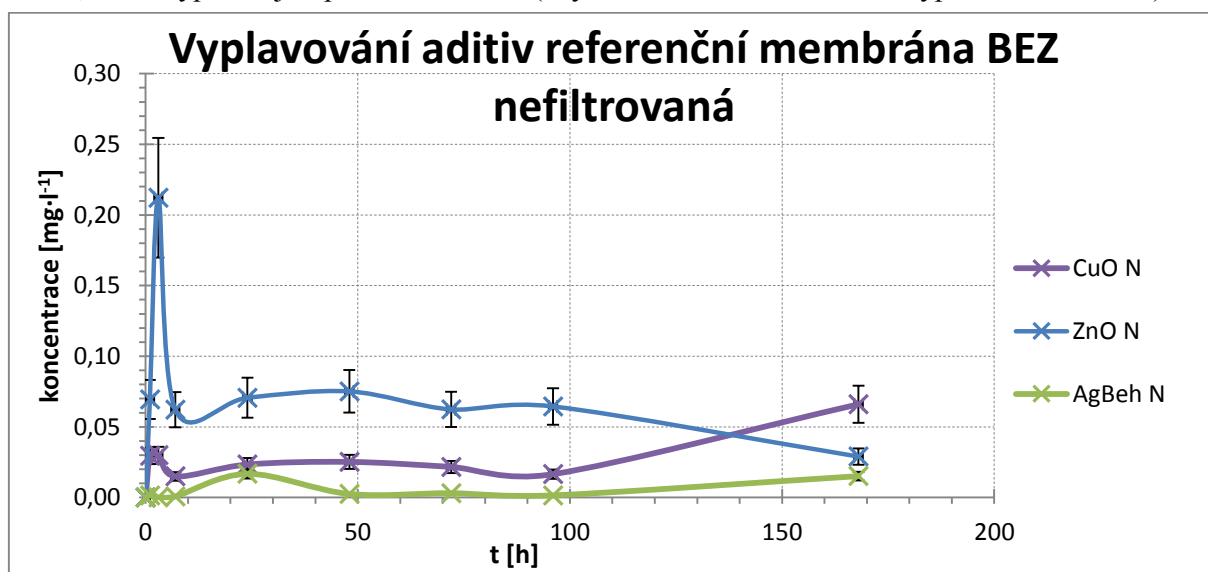


Graf B.2: Závislost velikosti částic CuO na času dispergace

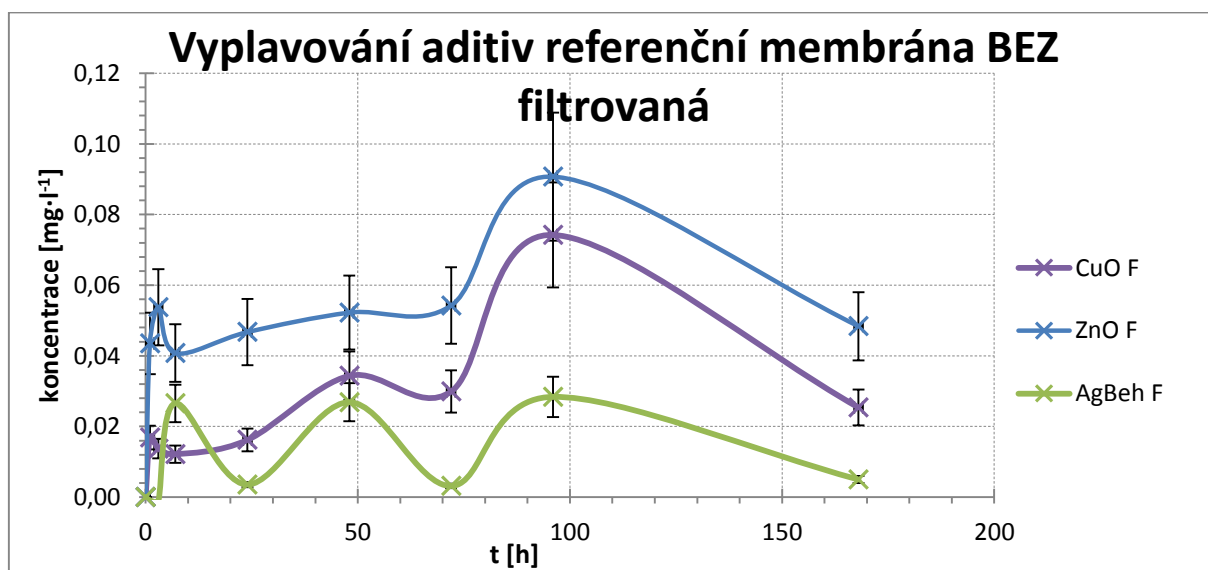


Graf B.3: Závislost velikosti částic ZnO na času dispergace

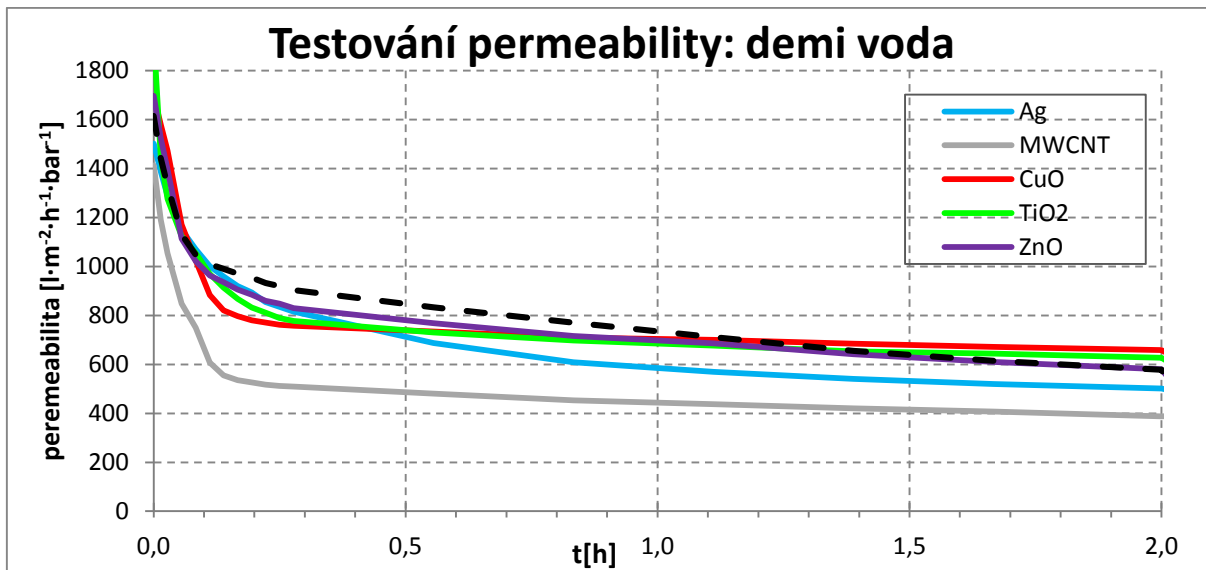
Pro každou sadu testů kinetiky vyplavování aditiv byly také testovány membrány bez aditiv, které vypovídají o pozadí testování (chybě stanovení koncentrace vyplaveného aditiva).



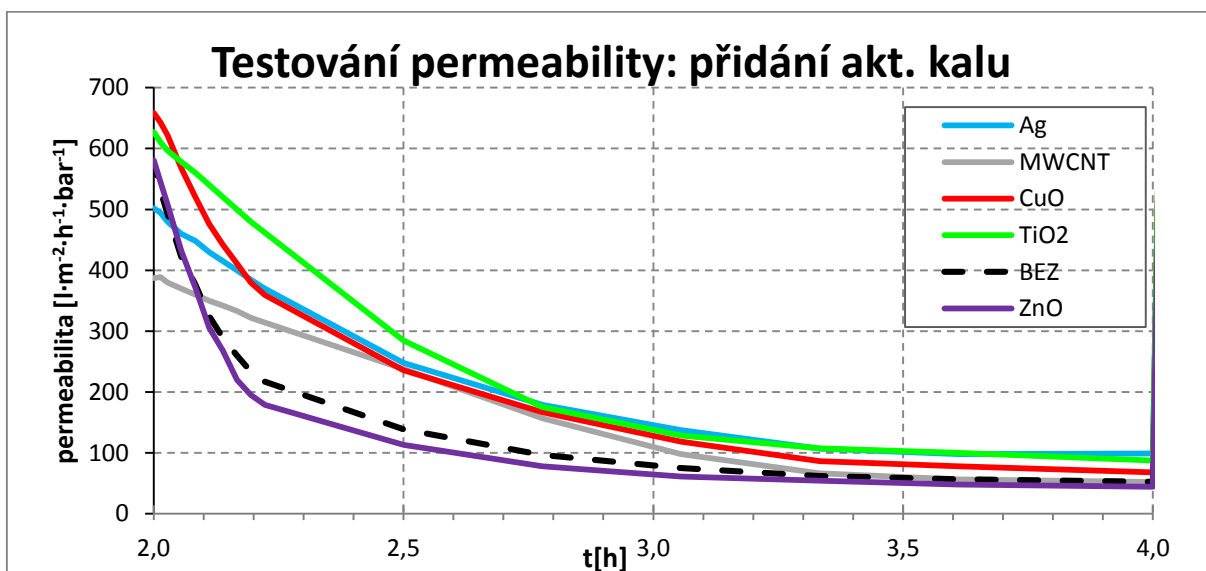
Graf B.4: Vyplavování aditiv referenční membrána BEZ nefiltrovaná



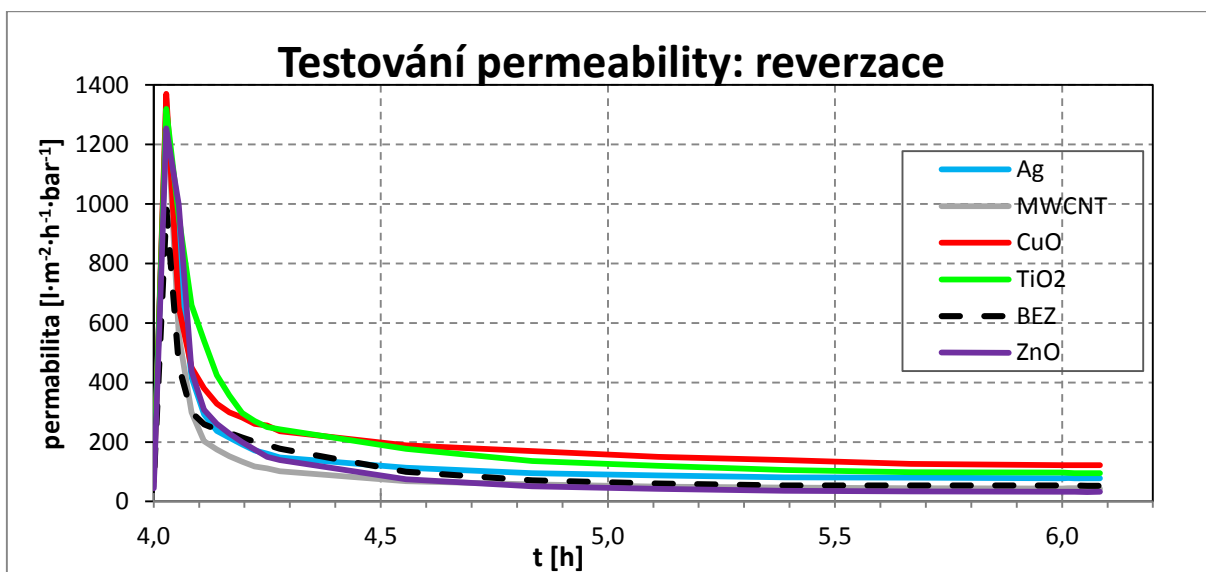
Graf B.5: Vyplavování aditiv referenční membrána BEZ filtrovaná



Graf B.6: Testování permeability: demineralizovaná voda

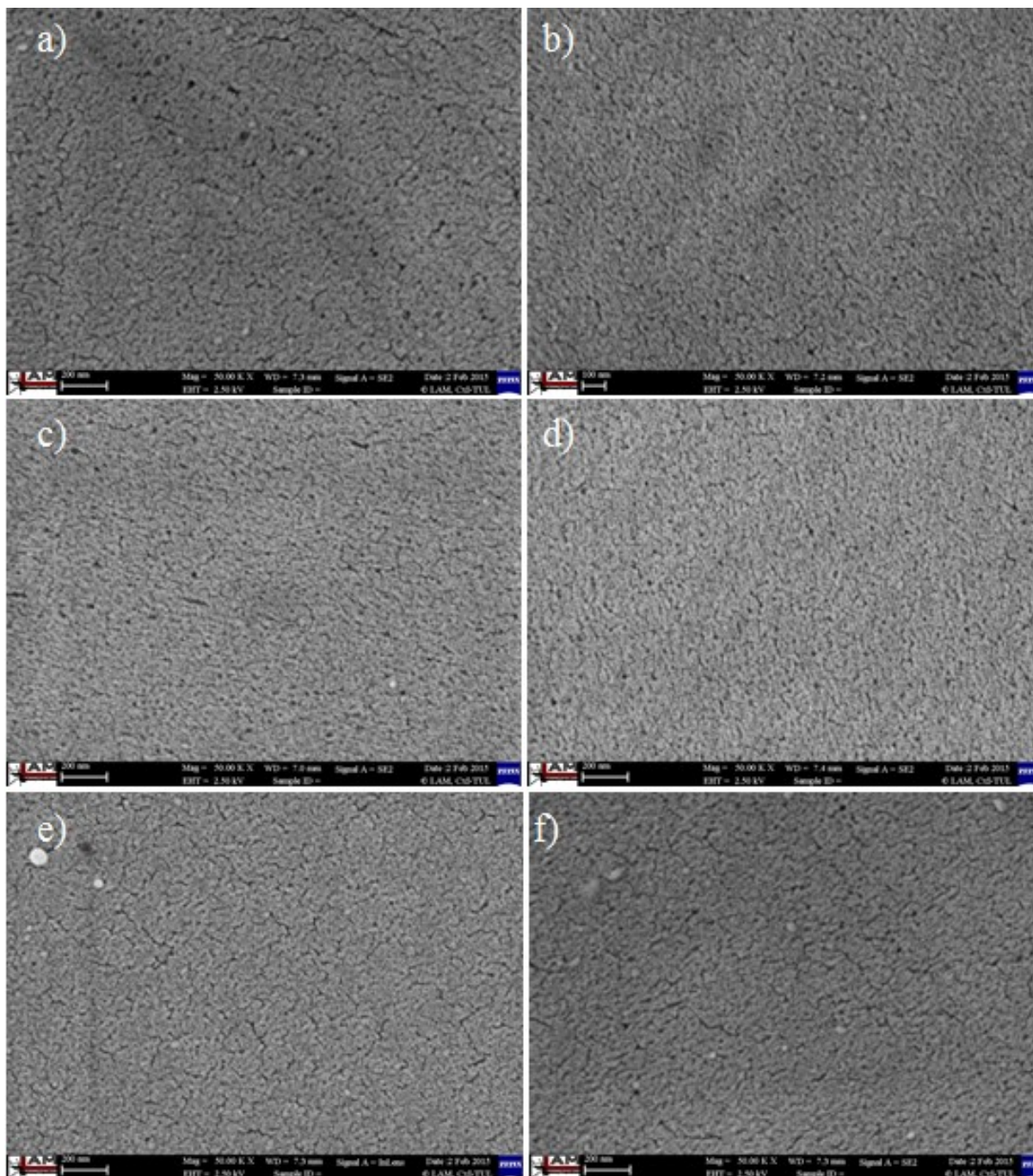


Graf B.7: Testování permeability: přidání akt. kalu

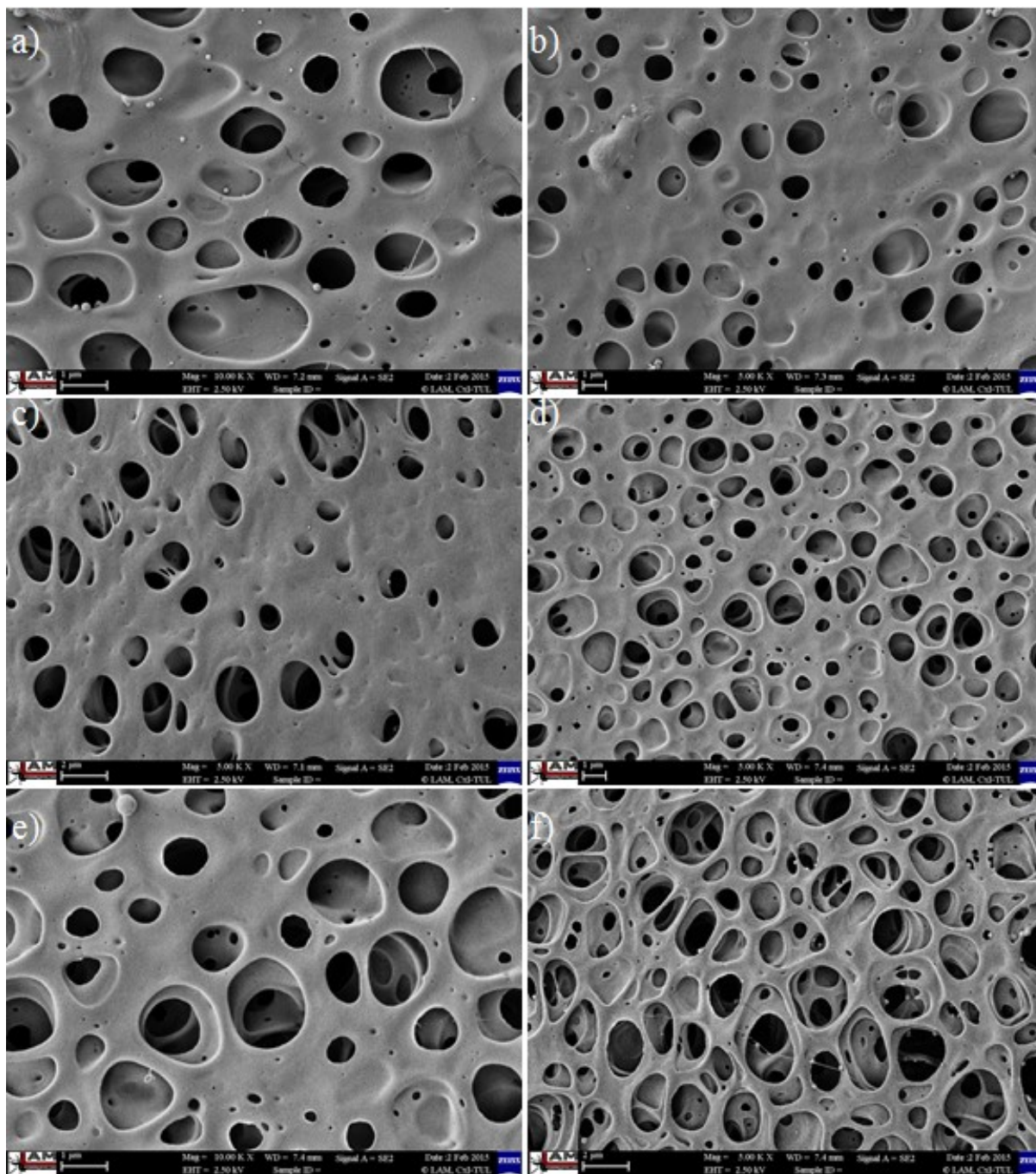


Graf B.8: Testování permeability: zpětný proplach

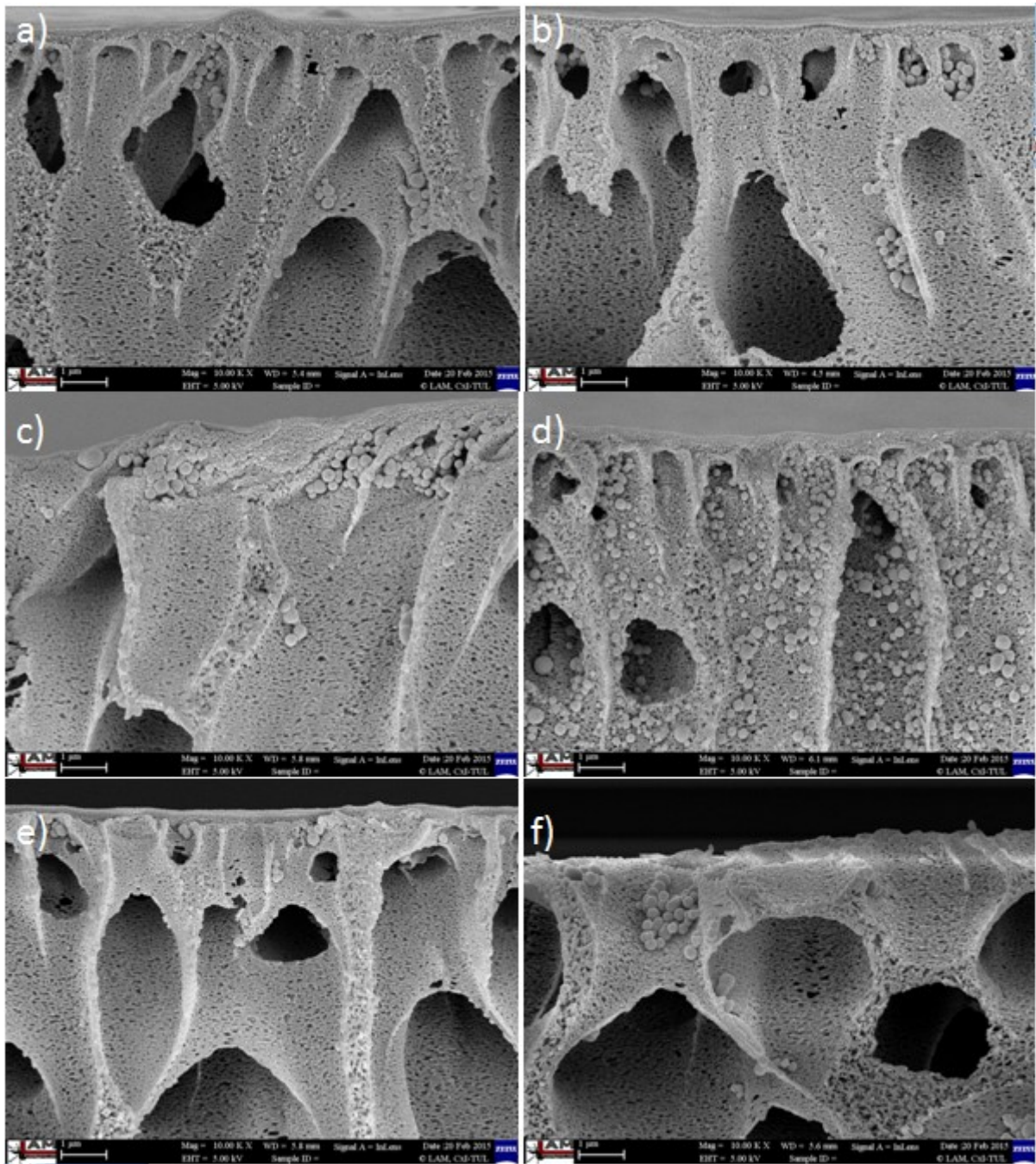
B.1 Příprava membrán se smíšenou maticí metodou inverze fází: dodatkové ilustrace



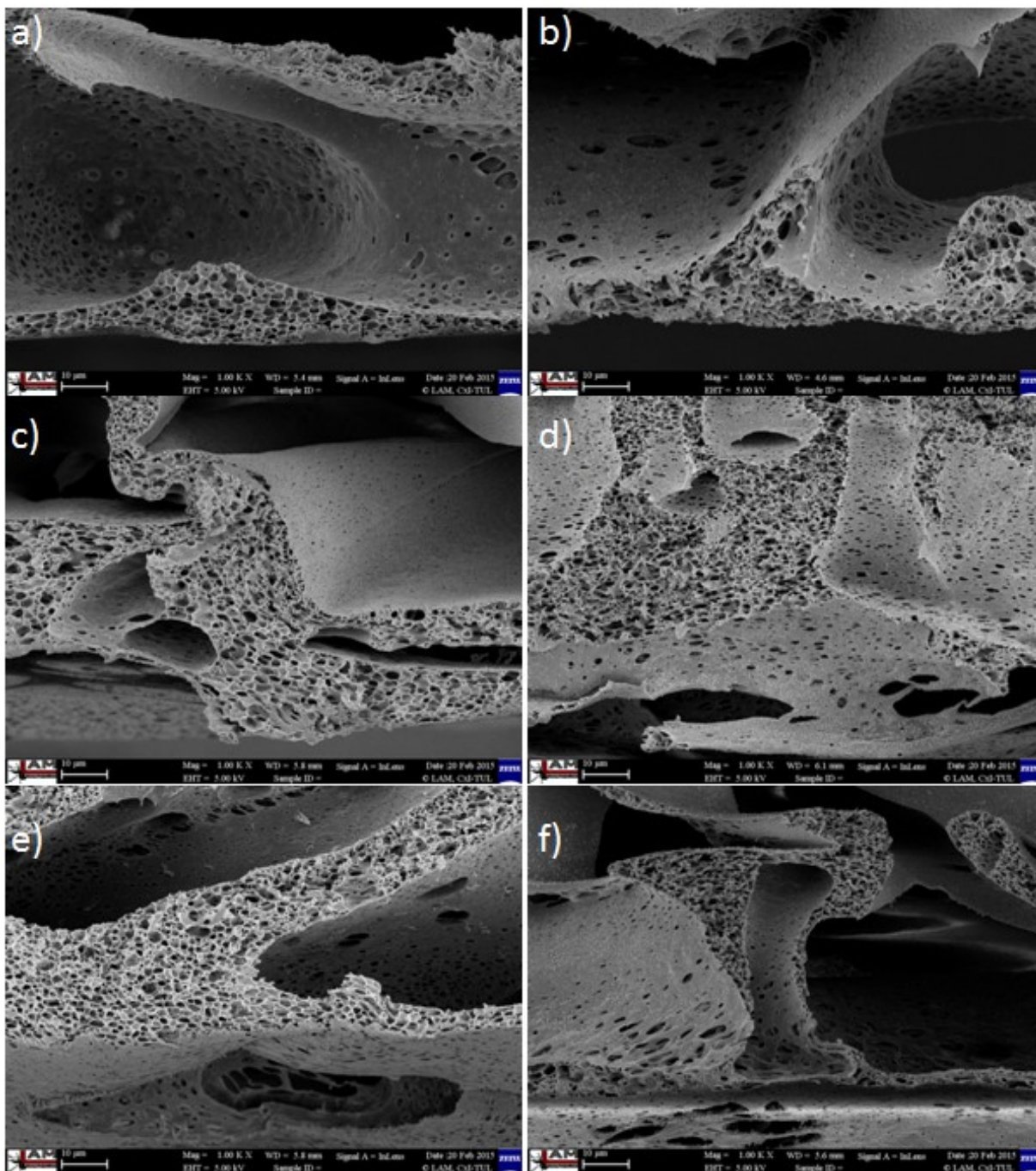
Obr. B.1: Membrána s aditivou vrchní strana, a) TiO_2 , b) CuO , c) ZnO , d) MWCNT, e) AgBeh, f) BEZ; měřítko: a, c, d, e, f – 200 nm, b – 100 nm



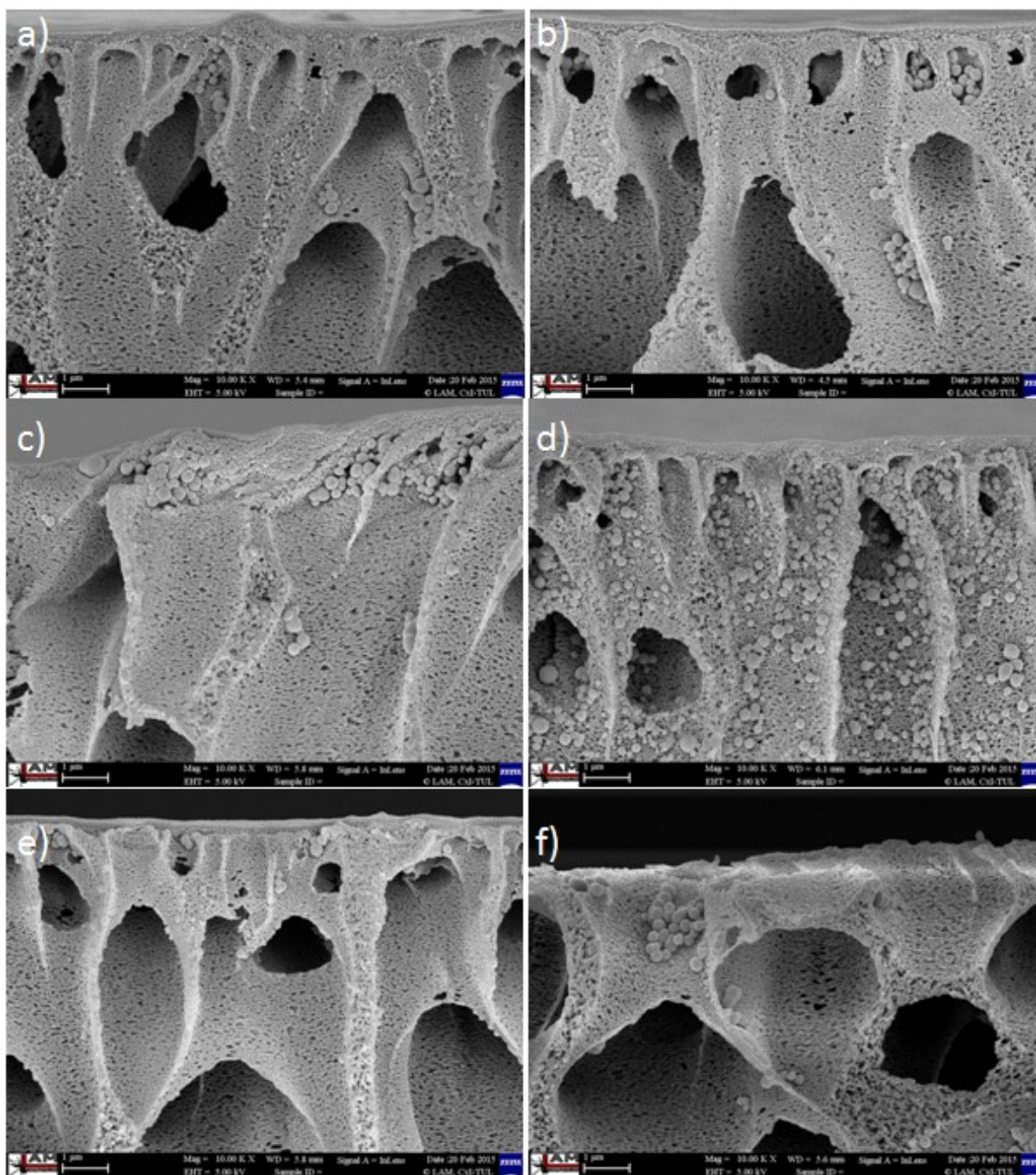
Obr. B.2 Membrána s aditivy spodní strana, a) TiO_2 , b) CuO , c) ZnO , d) MWCNT, e) AgBeh , f) BEZ; měřítko: a, b, d, e – 1 μm c, f – 2 μm



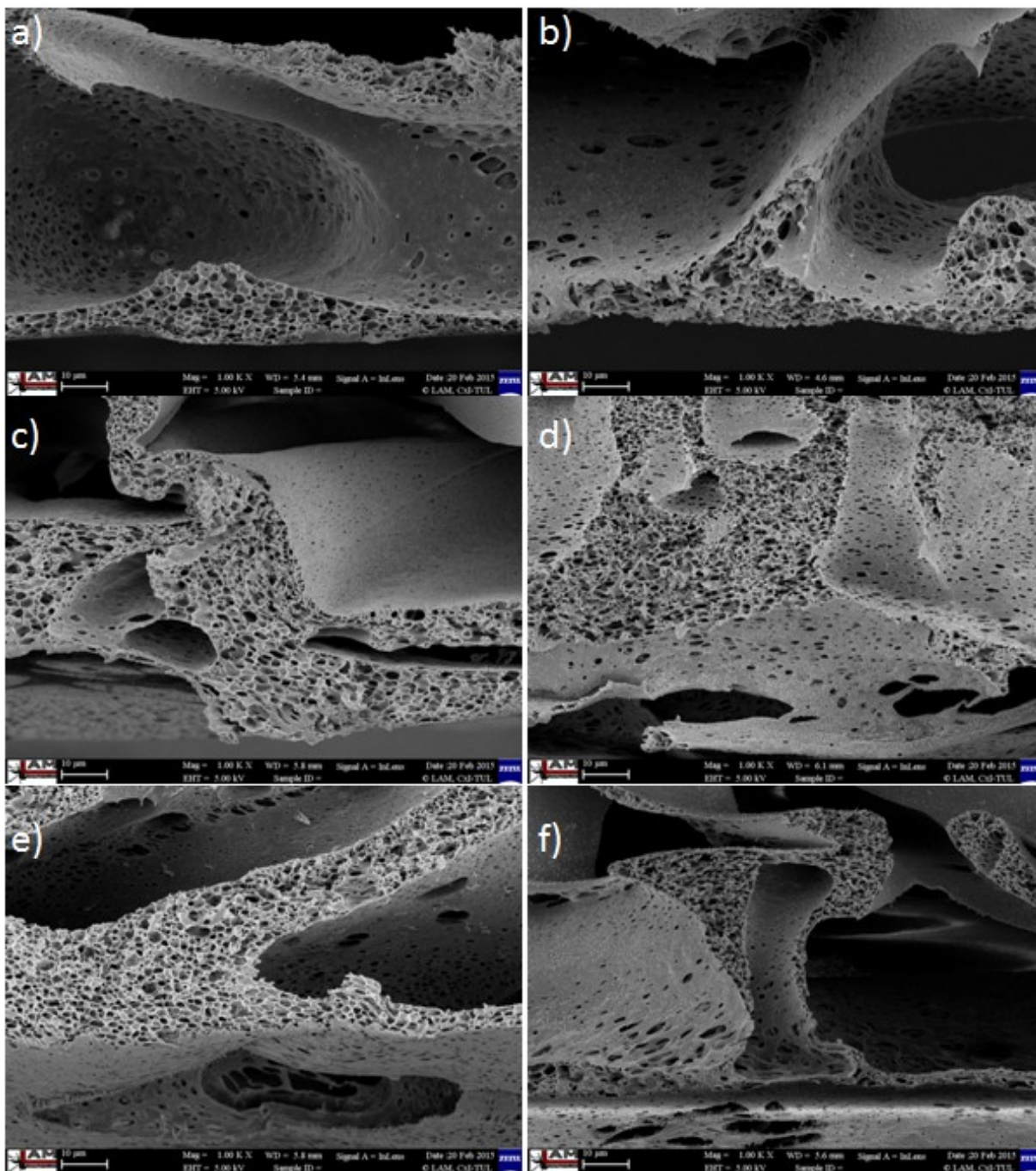
Obr.B.3: Lom: aktivní vrstva – membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem s aditivou a) TiO₂, b) CuO, c) ZnO, d) MWCNT, e) AgBeh, f) BEZ; měřítko: 1 µm



Obr. B.4: Lom: porézní nosič – membrána homogenizovaná mechanickým homogenizátorem s aditivou a) TiO_2 , b) CuO , c) ZnO , d) MWCNT, e) AgBeh , f) BEZ; měřítko: 10 μm



Obr. B.5: Lom: aktivní vrstva – membrána míchaný vortexem s aditivou a) TiO_2 , b) CuO , c) ZnO , d) MWCNT, e) AgBeh, f) BEZ; měřítko: $1\ \mu\text{m}$



Obr. B.6: Lom: porézní nosič – membrána míchaný vortexem s aditivy a) TiO₂, b) CuO, c) ZnO, d) MWCNT, e) AgBeh, f) BEZ; měřítko: 10 µm

C Výpočty chyb

Zpracováno podle literatury [80].

Statistický soubor o n – hodnotách získáme různým měřením. Pravděpodobná hodnota výskytu dat se určí **aritmetickým průměrem**:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Pro výpočet chyb následuje další krok, a to je výpočet **střední kvadratické chyby aritmetického průměru**:

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)}}$$

Při strojovém zpracování dat se spíše využívá **výběrovou směrodatnou odchylku (jednoho měření)**, kterou obsahuje ve volbě většina statistických programů:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} = \sqrt{n} \cdot \sigma_{\bar{x}}$$

Odstranění hrubých chyb měření může být provedeno např. **3s – kritériem**. Za hrubou chybu je považována hodnota, která neleží v intervalu:

$$(\bar{x} - 3 \cdot \sigma_{n-1}; \bar{x} + 3 \cdot \sigma_{n-1})$$

Krajní chyba je dána vzorcem:

$$t_{p,n} \cdot \sigma_{\bar{x}}$$

$t_{p,n}$ – Studentův součinitel (P- pravděpodobnost, n – počet měření), hodnoty pro různé kombinace lze vypočítat pomocí statistických programů, ale jsou běžně i k nalezení v tabulkách.

Variační koeficient (relativní směrodatná odchylka) – určuje charakteristiku variability souboru a používá se pro porovnání variability dvou nebo více souborů a je dán vztahem:

$$\frac{\sqrt{n} \cdot \sigma_{\bar{x}}}{\bar{x}} = \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{x}}$$

Chyba nepřímého měření se vztahuje na takové veličiny, které přímo neměříme, ale jsou spočteny z naměřených hodnot dle různých matematických (fyzikálních vztahů). Naměřené veličiny jsou zatíženy vlastní chybou (chyba přímého měření), hodnota z nich následně vypočtená tedy bude také zatížena chybou a to takovou, že bude záviset na naměřených veličinách.

Určujeme-li hodnotu veličiny X , závislou na N veličinách q_1, q_2, \dots, q_N s odchylkami $\sigma_{q_1}, \sigma_{q_2}, \dots, \sigma_{q_N}$, kterou lze zapsat jako $X = f(q_1, q_2, \dots, q_N)$, její chybu lze spočítat z parciálních derivací:

$$\sigma_X = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial q_1} \cdot \sigma_{q_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial q_2} \cdot \sigma_{q_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial q_N} \cdot \sigma_{q_N}\right)^2}$$

D Příložené CD

CD obsahuje plný text diplomové práce.