



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

# Vývoj iontovýměnných membrán s antimikrobiálními aditivy

## Diplomová práce

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





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

# Development of ion exchange membrane with antimicrobial additives

## Master thesis

*Study programme:* N3942 – Nanotechnology

*Study branch:* 3942T002 – Nanomaterials

*Author:* **Bc. Kateřina Keslerová**

*Supervisor:* Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.



## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Kateřina Keslerová**  
Osobní číslo: **M16000160**  
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Vývoj iontovýměnných membrán s antimikrobiálními aditivy**  
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 možnostmi a problematikou využití iontovýměnných membrán v praxi.
2. Zpracovat literární rešerši zaměřenou na iontovýměnné membrány.
3. Zaměřit se na antimikrobiální aditiva a možnosti potlačení procesu zanášení.
4. Připravit iontovýměnné membrány o různém složení matrice s přísadkami vybraných antimikrobiálních aditiv.
5. Určit základní charakteristiky připravených iontovýměnných membrán, tj. určit hydraulické, separační a antimikrobiální vlastnostmi.
6. Vyhodnotit výsledky dosažených testů a experimentů vyvodit odpovídající závěry.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Rozsah pracovní zprávy: **40 - 60 stran**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:

- [1] MULDER, J. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1996.  
[2] MENG, F., CHAE, S.R., DREWS, A., KRAUME, M., SHIN, H.S., YANG, F. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. Water Research, 43, 14891512, 2009.  
[3] NOVÁK, L. Elektromembránové procesy. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2014.  
[4] JELÍNEK, L. a kol., Desalinační a separační metody v úpravě vody. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2008.  
[5] YOSHINOBU, T. Ion Exchange Membranes (Second Edition): Fundamentals and Applications, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.  
[6] CATALINA MARAMBIO-JONES, C., HOEK, E. M. V. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. Journal of Nanoparticle Research, 12(5), 15311551, 2010.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.**  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Eliška Stránská**  
Membrain s.r.o.  
Datum zadání diplomové práce: **19. října 2017**  
Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2018**

prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D.  
děkan



Ing. Josef Novák, Ph.D.  
vedoucí ústavu



V Liberci dne 19. října 2017

## 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: 10. 5. 2018

Podpis: 

# Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce panu Mgr. Ing. Lukášovi Dvořákovi, Ph.D. za cenné rady, připomínky a korektury v odborném textu. Dále bych ráda poděkovala své konzultantce paní Ing. Elišce Stránské za pomoc a rady při výrobě membrán a taktéž celému týmu firmy MemBrain s.r.o. za možnost využít prostory jejich laboratoří pro testy. Také bych ráda poděkovala Ing. Magdě Nechanické a Ing. Tomášovi Dvořákovi za pomoc s testy a své rodině za trpělivost a podporu při celém studiu.

Nakonec bych ráda poděkovala projektu LO1418 “Progressive development of Membrane Innovation Centre” podporovaného projektem NPU I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR a projektu LM2015073 NanoEnviCz, díky kterým byla tato práce uskutečněna.

# Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu elektrodialyzačních membrán s antimikrobiálními aditivami, charakterizaci základních vlastností a jejich porovnání s referenčním (neupraveným) vzorkem. Byly připraveny vzorky se dvěma různými komerčními antimikrobiálními aditivami. Konkrétně se jednalo o anionvýměnné membrány s přídavkem komerčního aditiva Sanitized® BC A 21-41 (SANITIZED AG), a to ve dvou koncentracích 0,2 a 0,6 % (hm.) vzhledem k membránové směsi. Dále byly připraveny membrány s přídavkem aditiva Sanafor™ PO-5 (Janssen PMP – Preservation and Material Protection), rovněž ve dvou koncentracích 1 a 4 % (hm.). Jako referenční vzorek byla připravena anionvýměnná membrána o stejném složení, ovšem bez přídavku antimikrobiálních aditiv.

Byly provedeny testy mechanických, fyzikálně-chemických vlastností a antibakteriální aktivity (tj. tahové testy, měření odporu, perms selektivity, iontovýměnné kapacity, izolace DNA, inhibiční testy) s cílem charakterizovat nové vlastnosti antimikrobiálně modifikovaných anionvýměnných membrán.

Jako nejvhodnější modifikace se dle výsledků diplomové práce jeví přidání aditiva Sanafor™ PO-5 v koncentraci 4 % (hm.) vzhledem k membránové směsi. Membrána modifikovaná tímto aditivem vykazovala nejnižší elektrický odpor společně s nejvyšší antibakteriální aktivitou oproti referenčnímu vzorku. Manipulaci s aditivem navíc značně usnadňuje jeho granulátová forma.

## Klíčová slova

Antimikrobiální aditiva, elektrodialýza, elektromembránové procesy, inhibiční zóny, izolace DNA, membrány, zanášení, modifikace.

## **Abstract**

This diploma thesis is focused on the preparation of electro dialysis membranes with antimicrobial additives, the characterization of their basic properties and mutual comparison with the reference (unmodified) sample. Samples with two different commercially available antimicrobial additives were prepared. Specifically, anion-exchange membranes with the additive of Sanitized<sup>®</sup> BC A 21-41 (SANITIZED AG) in two concentrations of 0.2 and 0.6 wt% (related to the weight of membrane matrix), and membranes with additive of Sanafor<sup>™</sup> PO-5 (Janssen PMP - Preservation and Material Protection) also in two concentrations of 1 and 4 wt% were tested. As a reference, anion-exchange membrane of the same composition, however without antimicrobial additives, was used.

To characterize newly modified membranes, their mechanical, physicochemical and antibacterial properties as tensile tests, resistance measurements, permselectivity, ion exchange capacity, DNA isolation, inhibition tests were performed and evaluated.

As the most appropriate modification, the Sanafor<sup>™</sup> PO-5 additive at a concentration of 4 wt% seems to be a most promising option of performed tests. The membrane modified with this additive exhibited the lowest electrical resistance along with the highest antibacterial activity compared to the reference sample. Moreover, handling with this additive is very easy due to its granular form.

## **Keywords**

Antimicrobial additives, electro dialysis, electromembrane processes, inhibition zones, DNA isolation, membranes, fouling, modification.



# Obsah

1	Úvod.....	13
2	Teoretická část .....	14
2.1.	Membránové separační procesy .....	14
2.2.	Elektrodialýza .....	14
2.2.1.	Princip elektrodialýzy .....	15
2.2.2.	Elektrodialyzační svazek .....	16
2.3.	Základní vlastnosti membrán .....	18
2.3.1.	Iontovyměnná kapacita .....	18
2.3.2.	Botnavost .....	18
2.3.3.	Elektrický odpor .....	19
2.3.4.	Permselectivita.....	19
2.4.	Zanášení membrán .....	19
2.5.	Antibakteriální modifikace membrán .....	22
3	Experimentální část.....	24
3.1.	Složení elektrodialyzačních membrán .....	24
3.1.1.	Iontovyměnné pryskyřice (ionexy).....	24
3.1.2.	Polymerní matrice .....	25
3.1.3.	Aditivum Sanafor.....	25
3.1.4.	Aditivum Sanitized .....	25
3.2.	Příprava membrán .....	26
3.2.1.	Promývka a sušení ionexu .....	26
3.2.2.	Mletí.....	27
3.2.3.	Homogenizace a extruze .....	28
3.3.	Antibakteriální modifikace.....	29
3.4.	Testování vlastností membrán.....	29
3.4.1.	Mechanické vlastnosti.....	30

3.4.2.	Fyzikální a elektrochemické vlastnosti.....	30
3.4.3.	Antimikrobiální testy .....	35
4	Výsledky a diskuze .....	39
4.1.	Membrány .....	39
4.1.1.	Referenční vzorek anexové membrány.....	39
4.1.2.	Membrány s aditivem Sanitized .....	40
4.1.3.	Membrány s aditivem Sanafor .....	41
4.2.	Mechanické vlastnosti .....	42
4.2.1.	Anexové membrány standard .....	42
4.2.2.	Anexové membrány Sanitized MIN .....	43
4.2.3.	Anexové membrány Sanitized MAX.....	44
4.2.4.	Anexové membrány Sanafor MIN.....	45
4.2.5.	Anexové membrány Sanafor MAX .....	46
4.2.6.	Porovnání mechanických vlastností.....	47
4.3.	Fyzikálně-chemické vlastnosti .....	48
4.3.1.	Botnavost .....	48
4.3.2.	Elektrický odpor .....	49
4.3.3.	Permselectivita.....	49
4.3.4.	Iontovýmienná kapacita .....	50
4.4.	Antibakteriální aktivita.....	50
4.4.1.	Stanovení koncentrace DNA .....	51
4.4.2.	Otisky membrán s kultivací .....	51
4.4.3.	Inhibiční zóny .....	52
5	Závěr .....	54
	Reference .....	55

## Seznam obrázků

<b>Obr. 1:</b> Schéma elektrodialýzy [4].....	15
<b>Obr. 2:</b> Schéma elektrodialyzačního svazku [5].....	16
<b>Obr. 3:</b> Schéma procesu zanášení iontovýměnných membrán v elektrodialýze [8].....	21
<b>Obr. 4:</b> Schéma cyklu tvorby biofilmu [8]; spodní obrázky znázorňují mikroskopické snímky biofilmu v jednotlivých fázích .....	22
<b>Obr. 5:</b> Schéma PDA modifikované membrány v ED svazku [17].....	22
<b>Obr. 6:</b> Schéma měření botnacíh změn .....	31
<b>Obr. 7:</b> Schéma cely pro měření odporu: A, B – kónické nádobky pro umístění 0,5 M roztoku NaCl; 1 - vzorek membrány; 2a, 2b – referenční elektrody; 3a, 3b – Pt elektrody; 4a, 4b – teploměry nebo teplotní čidla; 5 – zdroj stejnosměrného proudu....	32
<b>Obr. 8:</b> Jednotka EDR-Z: přední náhled (vlevo), zadní náhled (vpravo) .....	35
<b>Obr. 9:</b> Zjednodušené schéma postupu při izolaci DNA (upraveno autorem DP) [30].	37
<b>Obr. 10:</b> SEM snímky – membrána Standard (zvětšení 500× vlevo, 1000× vpravo)....	39
<b>Obr. 11:</b> SEM snímky – membrána s aditivem Sanitized MIN (A: 500×, B: 1000×)...	40
<b>Obr. 12:</b> SEM snímky – membrána s aditivem Sanitized MAX (A: 500×, B: 1000×,) .....	40
<b>Obr. 13:</b> SEM snímky – membrána s aditivem Sanafor MIN (A: 500×, B: 1000×) .....	41
<b>Obr. 14:</b> SEM snímky – membrána s aditivem Sanafor MAX (A: 500, B:1000×).....	41
<b>Obr. 15:</b> Výsledky tahových testů: Referenční membrána Standard.....	42
<b>Obr. 16:</b> Výsledky tahových testů: AM Sanitized MIN .....	43
<b>Obr. 17:</b> Výsledky tahových testů: AM Sanitized MAX.....	44
<b>Obr. 18:</b> Výsledky tahových testů: AM Sanafor MIN.....	45
<b>Obr. 19:</b> Výsledky tahových testů: AM Sanafor MAX .....	46
<b>Obr. 20:</b> Srovnání výsledků tahových testů .....	47
<b>Obr. 21:</b> Koncentrace DNA detekovaná na povrchu jednotlivých membrán .....	51
<b>Obr. 22:</b> Výsledky kultivací na agarových plotnách po otisku membrán: a) AM Standard, b) AM Sanitized MIN, c) AM Sanitized MAX, d) AM Sanafor MIN, e) Sanafor MAX.....	52
<b>Obr. 23:</b> Inhibiční zóny pro <i>E. coli</i> : a) AM Standard, b) AM Sanitized MIN, c) AM Sanitized MAX, d) AM Sanafor MIN, e) Sanafor MAX .....	53
<b>Obr. 24:</b> Inhibiční zóny pro <i>S. Aureus</i> : a) AM Standard, b) AM Sanitized MIN, c) AM Sanitized MAX, d) AM Sanafor MIN, e) Sanafor MAX.....	53

## Seznam tabulek

<b>Tab. 1:</b> Vybrané vlastnosti anexových ionexů [21, 22] .....	24
<b>Tab. 2:</b> Vybrané vlastnosti katexových ionexů [19, 20] .....	25
<b>Tab. 3:</b> Shrnutí – promývka, sušení .....	27
<b>Tab. 4:</b> Přehled a značení testovaných membrán .....	29
<b>Tab. 5:</b> Složení membrán s aditivem Sanitized .....	40
<b>Tab. 6:</b> Složení membrán s aditivem Sanafor .....	41
<b>Tab. 7:</b> Tahový test - shrnutí výsledků .....	48
<b>Tab. 8:</b> Botnací změny anexových membrán .....	48
<b>Tab. 9:</b> Vypočtené hodnoty odporů .....	49
<b>Tab. 10:</b> Vypočtené hodnoty permselektivity .....	49
<b>Tab. 11:</b> Iontovýmienná kapacita testovaných membrán .....	50

## Seznam použitých zkratk

AM	anion výměnná membrána
BSE	zpětně odražené elektrony
CM	kation výměnná membrána
DES	DNA eluční roztok
DNA	deoxyribonukleová kyselina
ED	elektrodialýza
KTJ	kolonie tvořící jednotka
LDPE	polyethylen s nízkou hustotou
PCA	agar pro kultivaci ( <i>plate count agar</i> )
PDA	polydopamin
PPS	precipitační činidlo pro bílkoviny
SED	Sanitized
SEWS-M	promývací roztok při izolaci
SOR	Sanafor

# 1 Úvod

Membránové procesy jsou nedílnou součástí našich životů, pomáhají např. zlepšovat kvalitu životního prostředí, jsou využívány v potravinářském a chemickém průmyslu apod.

Membránové procesy lze klasifikovat podle řady kritérií, nejčastěji jsou však děleny podle hnací síly procesu, tedy na tlakové membránové procesy (reverzní osmóza, nanofiltrace, mikrofiltrace, ultrafiltrace), elektromembránové procesy (elektrodialýza, elektrodeionizace), separace plynů a par. Využívají se v mnoha praktických aplikacích, jako je odsolování vodných roztoků a s tím spojená příprava velmi čisté vody, oddělování vysokomolekulárních látek od nízkomolekulárních nebo oddělování směsi plynů či plynů a par.

Mezi základní elektromembránové procesy se řadí elektrodialýza a elektrodeionizace. Hnací silou v elektromembránových procesech je gradient elektrického potenciálu, při této metodě se tedy využívá elektrického pole a iontovýměnných membrán.

Na elektromembránové procesy jsou kladeny vysoké nároky. V první řadě je to minimální spotřeba energií s co nejvyšší účinností. Nemalý důraz je také kladen na, pokud možno co nejnižší provozní náklady a zároveň dobrou zpracovatelnost odpadních látek.

Při pracovním procesu dochází, a to nejen v elektromembránových procesech, k zanášení membrán organickými i anorganickými sloučeninami, což vyžaduje provádění pravidelné údržby, popřípadě i výměnu celého elektrodialyzačního modulu. Časově i finančně náročnou operaci je možné předcházet modifikací membrán vhodnými antimikrobiálními aditivami, které omezí tvorbu biofilmu na povrchu membrány.

Cílem této diplomové práce byla příprava antimikrobiálně modifikované anexové elektrodialyzační membrány, její otestování a porovnání jejích nových vlastností vůči referenční, tj. nemodifikované membráně. Práce byla provedena ve spolupráci s Membránovým inovačním centrem MemBrain s.r.o.

## 2 Teoretická část

### 2.1. Membránové separační procesy

Pojmem membránové procesy se označují separační metody, které pro oddělování jednotlivých složek využívají částečně propustné membrány. Tyto procesy jsou obvykle děleny na tlakové membránové procesy, elektromembránové procesy a procesy umožňující separaci plynů a par [1].

**Tlakové membránové procesy** využívají jako hnací sílu rozdíl tlaků nad a pod polopropustnou membránou. Tato membrána poté rozděluje pracovní kapalinu (nástrík) do dvou proudů: proud, který projde membránou (permeát) a proud, který je membránou zadržen (retentát). Podle velikosti separovaných částic se tato metoda dělí na mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu.

**Elektromembránové procesy** využívají jako hnací sílu transportu gradient elektrického potenciálu. Při těchto procesech jsou oddělovány kladně a záporně nabitě částice z pracovního roztoku. Mezi elektromembránové separační procesy patří elektrodialýza, elektrodeionizace, membránová elektrolýza a elektroforéza.

**Separace plynů a par** je uskutečňována pomocí porézních i neporézních membrán. V průmyslu nachází tento typ separace využití při oddělování helia, oxidu uhličitého, dusíku od jiných plynů a dále také pro separaci vodních par či organických látek.

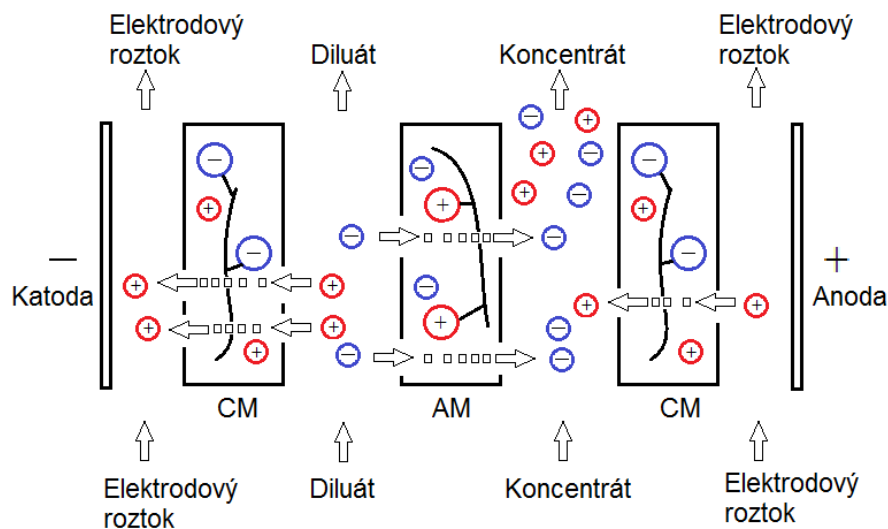
### 2.2. Elektrodialýza

Elektrodialýza (ED) je nejvýznamnějším a zároveň v praxi nejčastěji využívaným elektromembránovým procesem. Využití nachází při odsolování či zakoncentrovávání roztoků elektrolytů. Na rozdíl od tlakových membránových procesů, kde je hnací silou procesu tlakový rozdíl před a za membránou, proces elektrodialýzy je založen na využití gradientu stejnosměrného elektrického pole. Při elektrodialýze je využíváno propustnosti iontově selektivních membrán, kdy dochází k separaci tzv. nástríku do dvou koncových proudů: koncentrátu a diluátu [2, 3].

### 2.2.1. Princip elektrodialýzy

Elektrodialýza se v základním uspořádání používá k odsolování a koncentrování především vodných roztoků elektrolytů pomocí iontově selektivních membrán. Hnací silou procesu je gradient elektrického pole vytvořený přivedením napětí na elektrody ve stahovacích deskách membránového svazku. Kolem elektrod proudí tzv. elektroodový roztok, který zabraňuje vzniku usazenin na elektrodách a odvádí plyny vznikající při elektroodových reakcích ( $H_2$ ,  $O_2$ ). Elektroodový roztok musí být elektrochemicky inertní, aby nepodléhal rozkladným reakcím [2, 3].

Ve svazku se pravidelně opakují aniontové a kationtové komory, do kterých je přiveden pracovní roztok. Od sebe jsou odděleny membránami. Kationtově selektivní membrána se běžně značí CM, aniontově selektivní AM. Působením elektrického pole dochází k selekci iontů z roztoku do dvou proudů – koncentrátu a diluátu, jak je patrné z Obr. 1. Diluátový proud je proudem odsoleným, ionty z něj přecházejí do koncentrátového proudu. Ten poté svazek opouští s vyšší koncentrací iontů, než původní [2].



Obr. 1: Schéma elektrodialýzy [4]

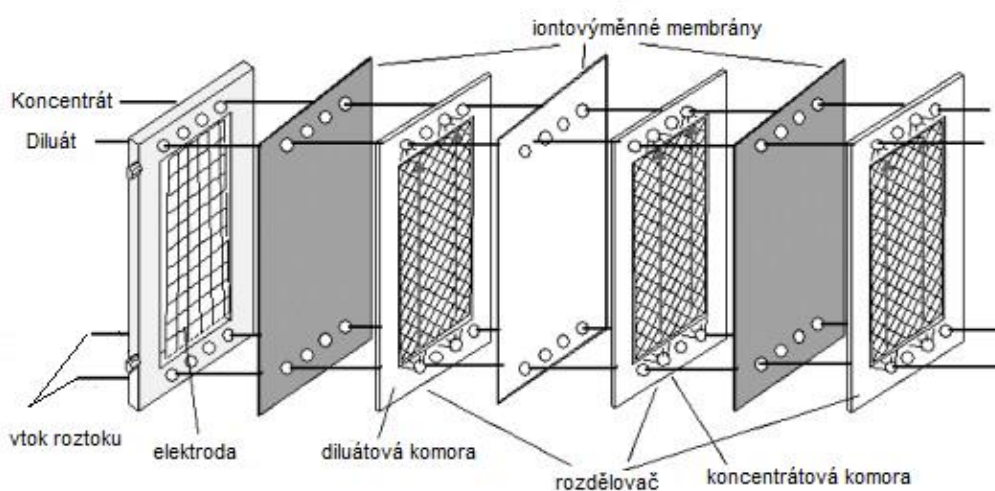
Procesní kapacita elektromembránového svazku závisí na počtu membránových párů. Membránovým párem rozumíme dvojici katex-anex, které jsou od sebe odděleny plastovým rámečkem a vytvářejí pracovní komoru. Čím více párů tvoří svazek, tím větší je jeho procesní kapacita. Počet membránových párů ve svazku je omezen konstrukcí elektrodialýzéry a také vlastnostmi jednotlivých částí tvořící svazek [2, 3].



## 2.2.2. Elektrodialyzační svazek

Elektrodialyzační svazek se zpravidla skládá ze střídajících se iontovýměnných membrán, konkrétně katexu a anexu<sup>1</sup>. Jednotlivé membrány jsou od sebe odděleny plastovými rámečky, které vytvářejí tzv. pracovní prostor pro proudící roztok. V tomto prostoru jsou navíc instalované mřížky (*spacer*), které zajišťují vhodné proudění pracovní kapaliny ve svazku a její rovnoměrné rozvedení po celé aktivní ploše membrán. Kapalina ve svazku neproudí laminárně, ale proudění je díky mřížce turbulentní, čímž dochází ke zdržení kapaliny uvnitř pracovního prostoru. Je prokázáno, že díky přítomnosti této mřížky dochází k vyššímu stupni odsolení roztoku.

Uspořádané membrány jsou sevřeny do stahovacích desek s elektrodami vytvářejícími ve svazku elektrické pole. Membránové svazky se dělí podle typu jednotky, pro kterou jsou určeny [2]. Schéma svazku je zobrazeno na Obr. 2.



Obr. 2: Schéma elektrodialyzačního svazku [5]

### ***Ionově selektivní membrány***

Na ionově selektivní membrány jsou kladeny vysoké nároky, a to hned z několika hledisek. Prvním parametrem pro posuzování kvality membrány je selektivní permeabilita. Ta udává schopnost separovat jednotlivé proudy – koncentrát a diluát. Dále musí mít membrána nízký elektrický odpor, aby se zamezilo ztrátám v elektrickém poli. Na odpor membrány mají vliv nejen fixované iontovýměnné skupiny, ale také např. tloušťka membrány. Membrány by měly být dostatečně chemicky stabilní, vyžaduje se

<sup>1</sup> Katex, anex (souhrnný název ionex) vychází z anglického **cation exchange** (anion exchange, ion exchange), jedná se o zkrácený název membrány podle typu částic, pro které je selektivní

odolnost proti kyselinám a zásadám a co nejvíce inertní povrch. Rovněž jsou nezbytné dostatečné mechanické vlastnosti. Při vývoji membrán je testována pevnost v tahu, a to jak v suchém, tak ve zbotnaném stavu [2].

Iontově selektivní membrány se dělí na dva typy: membrány homogenní a heterogenní. Homogenní membrány obsahují polymerní matici, na kterou jsou přímo navázány iontovýměnné funkční skupiny. Tato membrána může být zpevněna armující textilií [4]. Transportní cesty jsou určeny přítomností rozpouštědla. V homogenní membráně mohou částice procházet celým profilem membrány, přičemž transport částic je řízen uspořádáním funkčních skupin a jejich koncentrací [2].

Heterogenní membrány pro elektrodialyzační svazky se skládají ze dvou systémů. Základem je směs ionexu a polymerní matrice, druhou částí je armující textilie, která zajišťuje mechanické vlastnosti membrány. Ionex je látka s nábojem na svém povrchu, který je dán funkčními skupinami v ionexu obsaženými. Tyto funkční skupiny mohou být navázány jak na organické, tak i anorganické látky. Podle typu funkčních skupin poté rozlišujeme katexovou (kationtově selektivní) a anexovou (aniontově selektivní) membránu. V heterogenních membránách se z makroskopického měřítka nacházejí fázově zcela oddělené materiálové struktury iontově selektivního polymeru a inertního nosiče. To limituje transport částic na průchod jen iontově funkčních částí [2].

Katexové membrány mají obecný vzorec  $R_pX^-$ , kde  $R_p$  je polymerní matrice obsažená v membráně a  $X^-$  je záporně nabitá funkční skupina, která zajišťuje průchod kladně nabitých iontů z roztoku. Záporně nabitou funkční skupinou může být např.  $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$  a další.

Anexová membrána musí naopak zajistit průchod záporně nabitých iontů. Obecný vzorec anexové membrány je  $R_pX^+$ . Funkční skupiny jsou v případě anexu většinou kvartérní amoniové skupiny.

Funkční skupiny iontově výměnné membrány ovlivňují její chemické, fyzikální i mechanické vlastnosti. Mají vliv nejen na selektivitu, botnavost, teplotu degradace ionexu, ale také např. i na elektrický odpor a tím i na elektrické napětí potřebné pro elektrodialýzu [6]. Materiál pro výrobu membrány je volen podle typu procesu, pro který je membrána určena.

## **2.3. Základní vlastnosti membrán**

Pro výrobu iontově výměnných membrán se ve valné většině využívají polymerní materiály, a proto je polymerní chemie výchozím oborem pro osvojení si procesu výroby. Na transportní vlastnosti membrány má vliv především složení membránové matrice, její funkcionalizace či morfologie. U funkcionalizace záleží nejen na tom, jaké funkční skupiny jsou na povrch membrány zaváděny nýbrž i to, jaké výsledné uspořádání tyto skupiny zaujmají a jak jsou koncentrované. Vliv má např. také smáčivost (hydrofobicita vs. hydrofilita) povrchu determinovaná velikostí kontaktního úhlu. Hydrofobicita nebo hydrofilita povrchu membrány má významný vliv na transportní schopnosti membrány. Pokud je povrch membrány nesmáčivý (tj. hydrofobní), tzn., že tekutinu odpuzuje, je transport skrz membránu ztížen [2].

### **2.3.1. Iontovýmienná kapacita**

Iontovýmienná kapacita je veličinou určující množství kationtových nebo aniontových aktivních center membrány. Charakterizuje tedy množství pohyblivých iontů membrány, které jsou dostupné pro transport iontů skrz membránu. Aktivní centra by měla být v objemu rozmístěna statisticky, což je zajištěno dostatečnou homogenizací membránové směsi při výrobě. Na iontovýmiennou kapacitu má vliv především chemické složení membrány a také rozmístění aktivních center a jejich koncentrace v membráně.

Iontovýmienná kapacita nepatří mezi transportní vlastnosti membrány. Slouží především k určení kvality membrány, případně pro modifikované nebo nové typy membrán jako porovnání se zavedenými standardy. Obecně platí, že čím větší je iontovýmienná kapacita, tím lépe [2, 7].

### **2.3.2. Botnavost**

Botnavost membrány určuje množství rozpouštědla, které je schopna membrána přijmout do svého objemu. S botnavostí je přímo spojena změna fyzikálních vlastností membrány, jako je změna délky, šířky a tloušťky membrány. Botnavost musí být rovnoměrná, jelikož není vhodné, aby v každém místě botnala membrána rozdílně.

Pokud není botnání rovnoměrné, dochází ke zkroucení či stočení membrány, což vede k řadě provozních problémů. Je tedy nutné zajistit přístup pro rozpouštědlo ze všech stran membrány. Použití armující textilie<sup>2</sup> v membránách zajišťuje menší botnání do délky a šířky, ovšem větší do tloušťky [2].

### **2.3.3. Elektrický odpor**

Elektrický odpor membrány je dalším ukazatelem kvality membrány. Vysoký odpor je v elektromembránových procesech nežádoucí jev. Čím větší je odpor membrán, tím menší je účinnost odsolovacího procesu, jelikož dochází ke snížení pohyblivosti volných nosičů náboje. Zvýšení odporu vede ke snížení výkonu membrány a zvýšení provozních nákladů [2].

### **2.3.4. Permselectivita**

Výkonnost membrány je určena hodnotou permselectivity, která je velmi často zaměňována s iontovýmennou kapacitou. Zatímco iontovýmenná kapacita určuje množství aktivních iontovýmenných center, permselectivita vyjadřuje schopnost membrány zvýhodnit selekci jedné složky nad druhou (kladné nad zápornou/záporné nad kladnou). Tato schopnost nezávisí jen na chemickém složení iontovýmenné pryskyřice, ale také např. na velikosti pórů v membráně [2].

## **2.4. Zanášení membrán**

Zanášení membrán (též *fouling*) je proces, kdy se na povrchu membrány usazují látky, původně obsažené v roztoku proudícím kolem membrán. Fouling se dělí podle typu materiálu, který se na membráně usazuje, a to na: zanášení koloidy, organickou hmotou, anorganickými látkami nebo biologickým materiálem [8, 9]. Na zanášení se většinou podílí více složek současně.

Koloidy jsou malé částice nerozpustných pevných látek vyskytující se ve formě jílovitých minerálů, koloidního oxidu křemičitého, oxidu železitého, oxidu hlinitého a dalších. Velikost koloidních částic se pohybuje v rozmezí od 1 nm do 1000 nm. Většina koloidních částic nacházejících se v přírodních vodách jsou hlinitokřemičité jíly

---

<sup>2</sup> Armující textilie, tj. textilie vlisovaná do membrány, používá se pro zpevnění finální struktury [2]

o velikosti 0,3-1,0  $\mu\text{m}$ . Náboj na povrchu vytváří kolem částice Sternovu a difúzní vrstvu (elektrická dvojrůstka), která jim zabraňuje v agregaci, ale také může být příčinou usazování koloidního znečištění na membráně. Při elektrodialytických procesech se pozornost obvykle zaměřuje na koloidní usazeniny na anexové membráně (AM), protože většina koloidů přicházejících do styku s elektrodialýzou (ED) je negativně nabitá, což vede k interakcím s pozitivně nabitými skupinami v anexu [8, 10–12]. Např. E. Korngold [13] se zabýval vlivem chlorování vody na usazování alginátu a humátu sodného na membránách. Bylo zjištěno, že se zvýšenou mírou chlorace klesá znečištění.

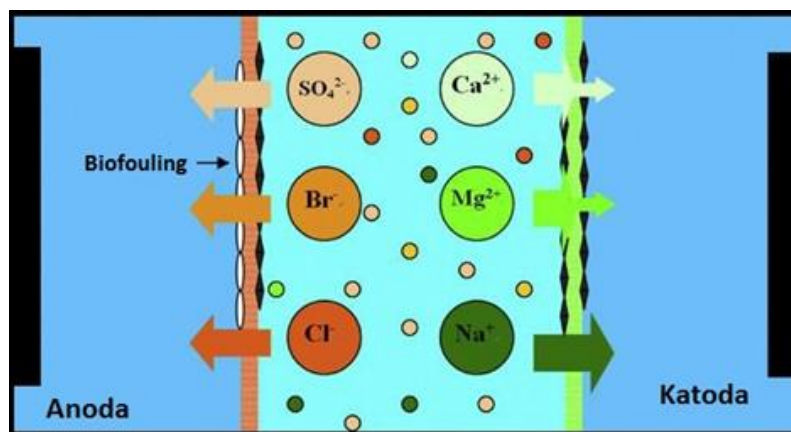
Organické znečištění vzniká, když zpracovávaný roztok obsahuje organické látky např. sacharidy, bílkoviny, protipěňivé látky a mnohé další [14]. Fixace organických látek na povrchu membrány je značně ovlivňována elektrostatickými a hydrofobními interakcemi, jejichž míra závisí jak na vlastnostech jednotlivých složek přítomného znečištění, tak na vlastnostech membrány, jako je např. její složení nebo struktura.

Anorganické zanášení (tzv. *scaling*) vzniká v důsledku usazování a akumulace solí na povrchu membrány či v jejích pórech. K vysrážení solí z roztoku dochází vlivem změny teploty, změny hodnoty pH nebo změny koncentrace iontů v pracovním roztoku nad bod rozpustnosti za daných podmínek [14].

Biofouling neboli zanášení membrány způsobené biologickým materiálem (mikroorganismy a jejich produkty metabolismu) je problémem, který je spojován se všemi membránovými procesy, elektrodialyzačními svazky nevyjímaje. Mnoho studií se doposud zabývalo modifikací povrchu různých typů membrán s cílem zabránit či zmírnit usazování biologického materiálu na povrchu různých typů membrán např. [9, 15].

Na biofouling jsou citlivé především anion selektivní membrány, a to z důvodu silné elektrostatické interakce mezi povrchem membrány a buňkami mikroorganismů, resp. bakterií. Většina biologických látek obsažených v přírodních vodách je totiž negativně nabitá, zatímco membrány pro výměnu aniontů jsou kladně nabitě (odpuzují kationty a tím přednostně přenášejí přes membrány anionty) [5].

Na Obr. 3 je uveden schematický náčrt elektromembránového svazku, kde je anexová membrána zanášena biologickým materiálem, zatímco na katexové membráně se vytváří především anorganická vrstva tvořená solemi [14].

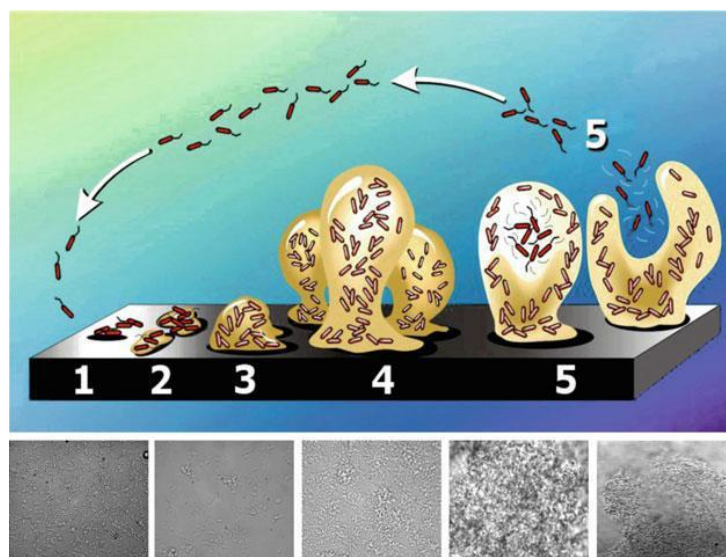


**Obr. 3:** Schéma procesu zanášení iontovýměnných membrán v elektrodialýze [8]

Záporný náboj na povrchu bakterií je způsoben zejména elektrostatickými jevy, např. přítomností povrchového náboje. Náboj na povrchu mikroorganismů vzniká protonací či disociací karboxylových, fosfátových nebo aminových skupin. Převaha karboxylových a fosfátových skupin nad aminovými skupinami vede při neutrální hodnotě pH ke vzniku záporného náboje přítomného na povrchu mikroorganismů [16].

Bakterie v prostředí adherují na povrch membrány a vytvářejí postupem času souvislou vrstvu tzv. biofilm. Na Obr. 4 jsou znázorněny jednotlivé fáze tvorby biofilmu. Počáteční interakce bakterií s povrchem je reverzibilní (část 1), následná adheze je nevratná (část 2). Po adhezi k membránovému povrchu začnou bakterie produkovat vyšší množství tzv. extracelulárních polymerů, které zajistí jejich pevnější adhezi k povrchu membrány.

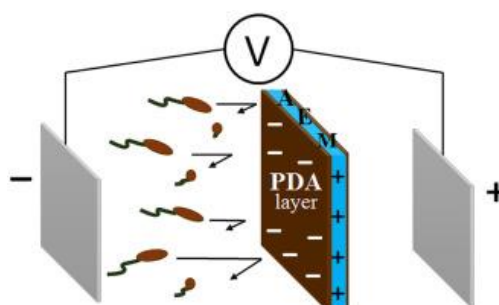
Další růst populace bakterií vede k vývoji mikrokolonií (část 3). Vzhledem k tomu, že mikrokolonie stále zvětšují svou velikost (část 4), buňky nacházející se uvnitř mikrokolonií čelí snížené dostupnosti živin a kyslíku, a naopak jsou vystaveny zvýšeným koncentracím vlastních odpadních produktů. Dochází k porušení hranice kolonie a díky tomu se bakterie uvolňují do okolí (část 5), čímž dochází k novému započetí cyklu [8].



**Obr. 4:** Schéma cyklu tvorby biofilmu [8]; spodní obrázky znázorňují mikroskopické snímky biofilmu v jednotlivých fázích

## 2.5. Antibakteriální modifikace membrán

Problematika zanášení elektrodialyzačních membrán biologickým materiálem nebyla doposud důkladně prozkoumána. Touto problematikou se zabývá např. výzkumná skupina Mahboobeh Vasselbehagh. Ta využila pro vytvoření antibakteriálního efektu anion výměnných membrán polydopanimového (PDA) povrstvení. V předchozích studiích tohoto týmu působila PDA vrstva příznivě na omezení zanášení membrán způsobené anorganickými složkami. PDA na povrchu membrány navíc vytvořil záporně nabitou vrstvu, čímž zamezil adhezi bakterií a jejich metabolických produktů, včetně extracelulárních polymerů, na povrch membrány. Na Obr. 5 je uvedeno schéma elektrodialyzačního svazku s membránou modifikovanou PDA a způsobem její ochrany.



**Obr. 5:** Schéma PDA modifikované membrány v ED svazku [17]

Modifikace PDA zvýšila jak hustotu záporného náboje, tak hydrofilitu povrchu membrány. Byly také prokázány mírné antibakteriální účinky. Testy proběhly na bakterii *Pseudomonas Putida*, která dobře adheruje na membrány, v koncentraci mnohonásobně převyšujících koncentrace v přírodních vodách. Byly provedeny také antiadhezní a antibiofoulingové testy a bylo zjištěno, že optimální koncentrace pro membránové využití je  $0,1 \text{ kg PDA} \cdot \text{m}^{-3}$  polymeru pro přípravu membrány. Při takovéto koncentraci nebyly pozorovány žádné negativní změny ve funkčnosti membrán [17].



## 3 Experimentální část

### 3.1. Složení elektrodialyzačních membrán

#### 3.1.1. Iontovyměnné pryskyřice (ionexy)

Pro přípravu anexových membrán byly použity silné ionexy se sulfonovou či kvartérní aminovou skupinou. Jako anexový ionex byl použit mix ionexů Purolite A420S (*Purolite*) a Amberjet 4200Cl (*The Dow Chemical Company*) v objemovém poměru 1:1, které byly dodány ve formě nažloutlých kuliček s distribucí velikostí částic ve zbotnalém stavu 425 - 1200  $\mu\text{m}$ . Jednalo se o gelové polystyreny zesíťované divinylbenzenem. Funkční skupinou anexového ionexu byla kvartérní aminová skupina [19]. V Tab. 1 jsou shrnuty stěžejní vlastnosti anexových ionexů použitých pro výrobu membrán.

**Tab. 1:** Vybrané vlastnosti anexových ionexů [21, 22]

Ionex (anex)	Purolite A420S	Amberjet 4200Cl
Funkční skupiny	Kvartérní amoniové	Kvartérní amoniové
Matrice	Gelový polystyren-DVB	Gelový polystyren-DVB
Velikost částic	425 – 1200 $\mu\text{m}$	600 – 800 $\mu\text{m}$
Maximální operační teplota	60 °C	60 °C
Iontovyměnná kapacita	0,8 eq·l <sup>-1</sup>	>1,3 eq·l <sup>-1</sup>

Pro úplnost jsou v Tab. 2 uvedeny vlastnosti katexového ionexu. Katexový ionex byl využit pro výrobu párových membrán do svazku zátěžových testů. Jednalo se o směs ionexů typu Purolite C120ELT (*Purolite*) a Dowex HCR-S/S (*The Dow Chemical Company*) [20, 21].

Pro výrobu membrány bylo nutné dodaný kuličkový ionex upravit – promýt, vysušit a namlít na velmi jemný prášek. Teprve poté bylo možné ionex použít pro extruzi membrány za přítomnosti polymerní matrice.

**Tab. 2:** Vybrané vlastnosti katexových ionexů [19, 20]

<b>Ionex (katex)</b>	Purolite C120ELT	Dowex HCR-S/S
<b>Funkční skupiny</b>	Sulfonové	Sulfonové
<b>Matrice</b>	Gelový polystyren-DVB	Gelový polystyren-DVB
<b>Velikost částic</b>	Nebylo uvedeno	300 – 1 200 $\mu\text{m}$ (> 90 %)
<b>Maximální operační teplota</b>	120 °C	120 °C
<b>Iontovyměnná kapacita</b>	1,5 eq·l <sup>-1</sup>	1,9 eq·l <sup>-1</sup>

### 3.1.2. Polymerní matrice

Jako polymerní matrice byl použit LDPE 605BA (*low density polyethylen*). LDPE byl dodán ve formě bílého granulátu. Granulát byl při výrobě taven a do něj přimícháván ionex, tato hmota byla homogenizována a dále z ní extrudována membránová folie, která sloužila jako funkční základ membrán.

### 3.1.3. Aditivum Sanafor

Jako první testované antimikrobiální aditivum byl použit přípravek s komerčním názvem Sanafor<sup>TM</sup> PO-5 (Janssen PMP – Preservation and Material Protection). Toto aditivum bylo vybráno pro účely této práce, jelikož vykazuje silné antimikrobiální účinky vůči širokému spektru (mikro)organismů. Mezi ně patří např. grampozitivní i gramnegativní bakterie, houby, plísně i řasy. Bylo prokázáno, že použití tohoto antibakteriálního přípravku snižuje celkovou hladinu organismů na povrchu výrobku téměř o 99,9 % [22]. Aditivum Sanafor je dodáváno ve formě polyethylenového granulátu. Jeho aktivní složkou je pyrithion zinečnatý. Vhodné rozmezí koncentrací uváděné výrobcem je 1–4 % (hm.) vzhledem k matrici [23].

### 3.1.4. Aditivum Sanitized

Druhé testované aditivum byl přípravek s komerčním názvem Sanitized<sup>®</sup> BC A 21-41 (SANITIZED AG). Je vhodný pro polymery, textilie a další materiály. Je dodáváno ve formě stříbrno-skleněného prášku a aktivní složkou je fosforečnan hlinitohořečnatostříbrný. Doporučená koncentrace tohoto aditiva je 0,2-0,6 % (hm.) vzhledem k použité matrici [24].

## 3.2. Příprava membrán

### 3.2.1. Promývka a sušení ionexu

Promývka a sušení kuličkového ionexu jsou nezbytnou částí výrobního procesu a podléhají pracovnímu postupu „Předúprava ionexu“ firmy MemBrain s.r.o. [25]. Oba procesy byly provedeny v průmyslové fluidní sušárně.

Promývka byla provedena při teplotě vody 40 °C po dobu celkem 40 minut (napouštění, promývka, vypuštění), během kterých byl ionex zbaven nečistot, prachu, zbytků monomerů a nedostatečně zesíťených kuliček bez funkcionalizace pocházející z výroby.

Nejprve byl zbotnalý ionex umístěn do promývacího prostoru, který byl poté kontinuálně zaplněn vodou o teplotě 40 °C. Po napuštění byla směs vody a ionexu probublávána tlakovým vzduchem, čímž docházelo k promývání. Po 15 minutách byla voda vypuštěna. Tento postup byl zopakován 2krát, aby bylo dosaženo vyšší čistoty. Ionex byl ponechán v nádrži a následovalo jeho sušení.

Sušení ionexu (max. 50 l) probíhalo taktéž ve fluidní sušárně po dobu cca 50 minut (záleží na naplnění sušárny). V horní části fluidní sušárny byl plný poklop nahrazen za otevřené víko opatřené separační tkaninou zabraňující úletu částic během sušení. Nejprve byl zapnut přívod vzduchu, který uvedl částice do vznosu. Až když byly částice nadnášeny vzduchem, bylo zapnuto topení. Pokud by topení bylo zapnuto dříve, mohlo by dojít k přehřátí topných zón či případné degradaci ionexu teplem. Sušení probíhalo vzduchem o vstupní teplotě 130 °C až do doby, kdy teplota na výstupu vzduchu dosáhla 114 °C. Při této teplotě by měla být vlhkost ionexu dostatečně nízká pro další zpracování.

Po vysušení bylo nutné stanovit vlhkost ionexu (z důvodu následného mletí ve vibračním mlýnu), botnavost a iontovýmennou kapacitu nemletého kuličkového ionexu.

Měření vlhkosti bylo provedeno podle postupu práce PP201 schváleném firmou MemBrain s.r.o. Měření bylo uskutečněno na dvou různých zařízeních, aby se předešlo zatížení hrubou chybou měření. Prvním přístrojem byl KERN MRS 120-3 (1), druhým přístrojem byla Precisa 310M (váhy) v kombinaci s Precisa HA 300 (2). Na každé z jednotek probíhalo měření 2krát a hodnoty byly zprůměrovány. Úroveň vlhkosti ionexu nesmí překročit hranici 2 %, aby mohl být materiál dále zpracováván. Pokud je vlhkost

vyšší, částice nejsou dostatečně křehké, a tím dochází k prodlužování doby mletí a obtížnému vysypávání mletého ionexu z mlýna. Kromě toho dochází ke korozi mlecích válečků. Proces je shrnut v Tab. 3.

**Tab. 3:** Shrnutí – promývka, sušení

<b>Ionex</b>	<b>Navážka</b>	<b>Doba promývky + vypouštění</b>	<b>Teplota sušení</b>	<b>Doba sušení</b>
Anex	4,3 kg	15 + 15 + 20 min	130/114 °C	52,7 min
Katex	7,3 kg	15 + 15 + 20 min	130/114 °C	46,5 min

Měření botnavosti ionexu bylo provedeno podle pracovního postupu PP210 firmy MemBrain s.r.o. „Botnavost ionexu“ [26]. Odebraný vzorek byl ponechán ke zbotnění v demineralizované vodě po dobu 12 h. Poté byl zbotnalý ionex převeden do odměrného válce o objemu 10 ml. Při převádění bylo nutné poklepávat válcem o pryžovou podložku, aby byl celý objem vyplněn zbotnalými kuličkami ionexu. Celý objem odměrného válce byl poté přesunut na filtrační papír a sušen v sušárně do konstantní hmotnosti (cca 1 h při 75 °C, poté při 105 °C po dobu 4 h) na předem vysušených a zvážených Petriho miskách. Vysušený ionex byl zvážen a poté byla určena botnavost ionexu v ml·g<sup>-1</sup>.

Hodnoty botnavosti se pro katex musí pohybovat nad stanovenou hranicí 2,1 ml·g<sup>-1</sup> a pro anex nad hranicí 2,9 ml·g<sup>-1</sup>. V situaci, kdy se hodnoty pohybují pod stanovenými limity, materiál není použit. Pokud je vlhkost dostatečně nízká a botnavost se pohybuje nad stanovenou hranicí, je ionex umístěn do hoboku a uložen před dalším zpracováním.

### **3.2.2. Mletí**

Dalším krokem ve výrobě membrány bylo mletí ionexu, které podléhalo pracovnímu postupu „Mletí“ firmy MemBrain s.r.o. Pro mletí ionexu byl použit vibrační mlýn firmy VIBROM plněný mlecími tělísky (ocelovými válečky).

Promytý a vysušený ionex byl umístěn do vibračního mlýnu mezi ocelové válečky. Poměr tělísek vůči ionexu (kg·kg<sup>-1</sup>) by se měl pohybovat okolo 20:1. Mletí probíhalo při 50 Hz a vypouštění 20 minut při 35 Hz. Po namletí ionexu bylo opakováno měření vlhkosti. Vlhkost ionexu byla stanovena stejně jako u nemletého vzorku na dvou zařízeních.

Dalším měřením bylo stanovení distribuce velikosti částic. Toto měření podléhalo pracovnímu postupu PP202 „Distribuce velikosti částic“ firmy MemBrain s.r.o. [27]. Velikost částic, ze kterých je membrána vyráběna, značně ovlivňuje její mechanické, chemické i fyzikální vlastnosti. Proto je stanoven standard, který musí být alespoň z 80 % dodržen. Pokud hodnoty nesplňují dané rozmezí ve více než 80 %, ionex je opětovně mlet.

Měření probíhalo v suchém stavu na zařízení MasterSizer: Scirocco 2000M (dávkovač) a MS2000 od firmy Malvern Instruments metodou laserové difrakce. Dostatečné množství suchého ionexu (malá lžička) bylo nadávkováno do přístroje a poté byl zapnut proud vzduchu. Dávkovač byl nastaven na tlak vzduchu 2,6 bar a vibrace na 45 %. Samotné měření je vhodné spustit, až když je dodávání do přístroje kontinuální a ustálené, tzn. cca po 2-3 sekundách. Výsledná křivka nesmí mít více než jeden vrchol (dva značí agregaci částic) a její distribuce musí odpovídat zvoleným standardům.

### **3.2.3. Homogenizace a extruze**

Homogenizace a extruze byla provedena z předupraveného ionexu (promývka, sušení, mletí) na zařízení PolyLab OS pro zpracování polymerních a dalších materiálů. Nejprve byl PolyLab použit v kombinaci s dvoušnekovým extruderem Rheomex PTW 24/28, pásovým dopravníkem a granulátorem pro homogenizaci membránové směsi, poté v kombinaci s jednošnekovým extruderem Rheomex 19/25 OS a víceválcovou odtahovou jednotkou pro samotnou extruzi membránové folie.

V první sestavě (PolyLab OS + Rheomex PTW 24/28 + pásový dopravník + granulátor) docházelo k dávkování přesně stanoveného množství ionexu a polymerní matrice do násypky extruderu. V extruderu byly materiály zhomogenizovány. Z hlavy byly vytlačeny nejprve 3 struny, které byly pásovým dopravníkem odváděny od hlavy extruderu ke granulátoru, přičemž docházelo k jejich vychladnutí a ztuhnutí. Na granulátoru byly struny nasekány na malé kousky, které byly následně použity pro další zpracování v druhé sestavě.

Ve druhé sestavě (jednošnekový extruder Rheomex 19/25 OS + víceválcová odtahová jednotka) docházelo k opětovnému znovu rozehrnutí granulátu, který vznikl v předchozím kroku. Z této taveniny byla poté extrudována membránová folie, která byla od hlavy

extruderu vedena pryč. Membránová folie byla rolována a připravena k použití či případnému přidání armovací textilie pro zvýšení mechanických vlastností membrány.

### 3.3. Antibakteriální modifikace

Pro antibakteriální modifikaci anexových membrán byly zvoleny dva různé typy antibakteriálních aditiv. Tato aditiva byla popsána výše v kapitole 3.1. Obě aditiva byla do procesu přípravy membrán přidána v kroku homogenizace.

Modifikace pomocí aditiva Sanitized (prášek) byla provedena smícháním aditiva a práškového ionexu při výrobě membrány. V homogenizátoru byla tato směs smíchána s roztaveným polyethylenem. Tímto postupem byly vyrobeny dva typy membrán: membrána s 0,2 % (hm.) a 0,6 % (hm.) aditiva vůči hmotnosti membránové směsi.

Aditivum Sanafor bylo dodáno ve formě granulátu (ve směsi s polyethylenem). Modifikace byla uskutečněna smícháním polyethylenového granulátu a granulátu s aditivem. Vyrobeny byly membrány o dvou různých koncentracích aditiva: 1 a 4 % (hm.) vůči hmotnosti membránové směsi, plnění anexových membrán ionexem zůstalo nezměněno, dosahovalo tedy 60 % (hm.) vůči membránové směsi. V Tab. 4 jsou shrnuty základní parametry připravených vzorků.

**Tab. 4:** Přehled a značení testovaných membrán

Označení vzorku	Aditivum	Koncentrace aditiva <sup>1</sup>
Standard	žádné	0
Sanitized MIN	Sanitized	0,2 % (hm.)
Sanitized MAX	Sanitized	0,6 % (hm.)
Sanafor MIN	Sanafor	1,0 % (hm.)
Sanafor MAX	Sanafor	4,0 % (hm.)

<sup>1</sup>Vzhledem k membránové směsi

### 3.4. Testování vlastností membrán

Vyrobené anexové membrány byly testovány a porovnávány s referenčním vzorkem označeným jako Standard. Tento typ membrány neobsahoval žádná aditiva. U membrán byly hodnoceny mechanické, fyzikální a antimikrobiální vlastnosti, které byly pro tuto práci klíčové.

### 3.4.1. Mechanické vlastnosti

Mechanickými vlastnostmi je myšlena pevnost membránových pásků v tahu. Mechanické vlastnosti byly měřeny ve firmě MemBrain s.r.o. na trhačce Tinius Olsen H5KT dle EN ISO 527-3.

Membránové pásky byly vyseknuty ze zbotnalých membrán pomocí šablony (šířka 25 mm × 150 mm upínací délka), poté byly upnuty v trhačce a zvyšováním napětí (rychlost posuvu příčnicku 5 mm·min<sup>-1</sup>) byly membrány zatěžovány do přetržení pásku. Napětí v momentu přetržení určuje pevnost membrány. Pevnost byla měřena pro všechny vzorky s aditivou a poté porovnána s referenčním vzorkem.

### 3.4.2. Fyzikální a elektrochemické vlastnosti

Mezi fyzikální a elektrochemické vlastnosti se řadí především botnavost membrán, permselktivita, iontovýměnná kapacita a plošný či specifický odpor.

#### **Botnavost**

Botnavostí se míní změny základních fyzikálních veličin: délek stran, tloušťky a hmotnosti. Měření bylo provedeno dle pracovního postupu PP203 společnosti MemBrain s.r.o. [28].

Z membránového pásku byl vystřižen čtverec o rozměrech 10 × 10 cm. Tento čtverec byl vysušen v sušárně při teplotě nižší než 75 °C do konstantní hmotnosti. Poté byla změřena délka, šířka (mezi středy stran) i tloušťka čtverce (ve čtyřech bodech) mezi body vyznačenými na membráně (Obr. 6). Membránový čtverec byl následně ponořen do demineralizované vody po dobu 24 h při laboratorní teplotě, kde došlo k jeho zbotnání. Zbotnaný čtverec byl osušen filtračním papírem, zvážen a znovu byly změřeny délky stran (mezi středy stran) a tloušťka čtverce (ve čtyřech bodech). Z těchto hodnot byly vypočteny rozměrové a hmotnostní změny v procentech podle vzorců (1) – (4). Veličiny označené indexem *s* znamenají hodnoty pro suché membrány, veličiny s indexem *z* znamenají hodnoty zbotnaných membrán. Při výpočtu změny tloušťky je nutné zohlednit všechny čtyři body a nejprve vypočítat průměrnou hodnotu tloušťky  $\bar{t}_l$  jak pro suchou, tak pro zbotnanou membránu.

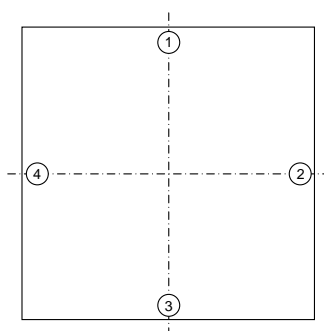
Vzorce pro výpočet délkových a hmotnostních změn

$$\text{Změna délky} \quad \Delta d = \frac{(d_z - d_s)}{d_s} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Změna šířky} \quad \Delta \check{s} = \frac{(\check{s}_z - \check{s}_s)}{\check{s}_s} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Změna tloušťky} \quad \Delta tl = \frac{(\bar{t}l_z - \bar{t}l_s)}{\bar{t}l_s} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Změna hmotnosti} \quad \Delta m = \frac{(m_z - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (4)$$



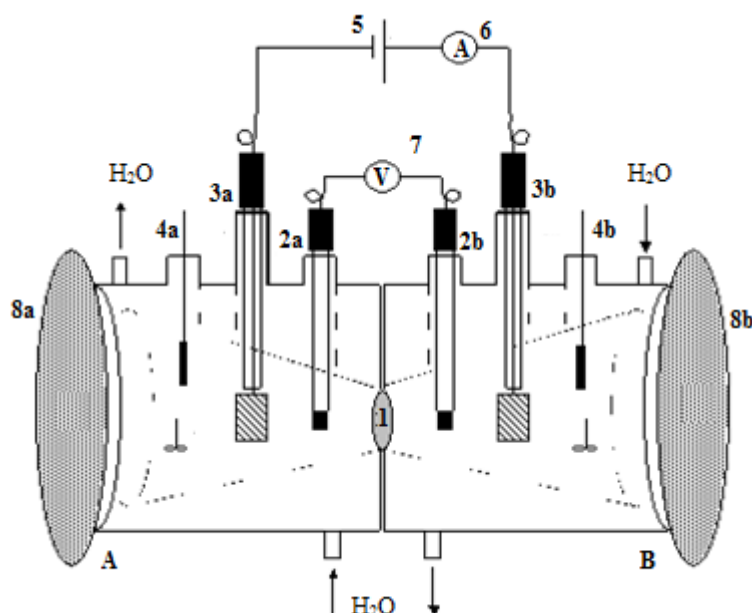
**Obr. 6:** Schéma měření botnacíh změn

### **Elektrický odpor**

Měření elektrického odporu membrán bylo prováděno na vzorcích membrány  $2 \times 2$  cm. Tyto vzorky byly ponechány ke zbotnění v demineralizované vodě po dobu 24 h při laboratorní teplotě. Dalším krokem byla tzv. kondicionace, tj. vzorky byly vyjmuty z demineralizované vody a ponořeny do 1 M roztoku HCl po dobu 1 h na třepačce. Vzorky byly poté opláchnuty demineralizovanou vodou a ponořeny na 1 h do 1 M roztoku NaOH umístěné na třepačce. Celý proces byl 2krát zopakován. Po posledním loužení byly vzorky opláchnuty demineralizovanou vodou a poté ponechány na třepačce v demineralizované vodě po dobu 24 h. Během této doby byla voda 5x vyměněna za čistou. Posledním bodem přípravy vzorků pro měření elektrického odporu byla ekvilibrace, kdy byly vzorky ponořeny do 0,5 M roztoku NaCl na 24 h. Před měřením byla z těchto vzorků vyseknuta kolečka odpovídajícího průměru 1 cm (plocha vzorku  $0,7655 \text{ cm}^2$ ).



Odpor membrány byl měřen kompenzační metodou, která spočívala ve vzájemné kompenzaci potenciálového spádu systému membrána/roztok. Tento spád byl snímán referenčními elektrodami (argentschloridové) v roztoku. Nejprve byla po vytemperování na 25 °C změřena referenční hodnota spádu v elektrolytu 0,5 M NaCl bez membrány  $U^r(1,2)$ , která byla při měření zohledněna. Následně byly elektrody vyjmuty, zasunuty do cely v opačných pozicích a odečet potenciálového spádu elektrolytu byl zopakován –  $U^r(2,1)$ . Poté byl do měřicí cely (Obr. 7) umístěna membrána a opět byl po vytemperování na 25 °C změřen potenciálový spád  $U^{r+m}(1,2)$  a  $U^{r+m}(2,1)$ . Měření probíhalo za konstantní hodnoty intenzity stejnosměrného proudu 10 mA na platinových elektrodách a za stálého míchání roztoku v cele.



**Obr. 7:** Schéma cely pro měření odporu: A, B – kónické nádoby pro umístění 0,5 M roztoku NaCl; 1 - vzorek membrány; 2a, 2b – referenční elektrody; 3a, 3b – Pt elektrody; 4a, 4b – teploměry nebo teplotní čidla; 5 – zdroj stejnosměrného proudu; 6 – ampérmetr; 7 – voltmetr; 8a, 8b – stahovací desky

Elektrický odpor byl vypočten podle vzorců (5) – (8). Jak již bylo výše uvedeno  $U^r$  je označení pro napětí elektrolytu v jednotlivých pozicích elektrod,  $U^{r+m}$  je označení pro napětí systému elektrolyt/membrána,  $I$  značí elektrický proud protékající celou. Z těchto hodnot byl poté vypočten plošný a specifický odpor, přičemž  $\bar{l}$  je průměrná tloušťka membrány a  $A_m$  je hodnota efektivní plochy membránového vzorku, která činí  $A_m = 0,7655 \text{ cm}^2$ .

Vzorce pro výpočet elektrického odporu

$$\begin{array}{l} \text{Odpor} \\ \text{elektrolytu} \end{array} \quad R^r = \frac{|U^r(1,2)| + |U^r(2,1)|}{2I} \quad (5)$$

$$\begin{array}{l} \text{Odpor systému} \\ \text{elektrolyt/} \\ \text{membrána} \end{array} \quad R^r = \frac{|U^{r+m}(1,2)| + |U^{r+m}(2,1)|}{2I} \quad (6)$$

$$\text{Plošný odpor} \quad R_A = (R^{r+m} - \bar{R}^r)A_m \quad (7)$$

$$\text{Specifický odpor} \quad R_s = (R^{r+m} - \bar{R}^r) \frac{A_m}{\bar{l}} \quad (8)$$

### **Permselectivita**

Příprava vzorků pro měření permselectivity membrán byla prováděna téměř stejným způsobem jako příprava vzorků pro měření odporu – viz výše. Při přípravě vzorků se liší až poslední krok - ekvilibrace. Vzorky byly ponořeny do 0,5 M roztokem KCl (při měření odporů byl použit NaCl) na 24 h. Před měřením byla z těchto vzorků vyseknuta kolečka odpovídajícího průměru.

Měření permselectivity bylo provedeno na stejné aparatuře jako měření odporu (Obr. 6). Princip spočíval v určení membránového potenciálu, který se ustavil mezi dvěma roztoky elektrolytu KCl s rozdílnou koncentrací bez vloženého napětí. Tyto roztoky byly od sebe odděleny membránou, roztoky o koncentracích 0,1 a 0,5 M byly nality každý do jedné z komor měřící cely. Měření bylo provedeno po vytemperování na 25 °C v bezproudovém stavu za stálého míchání. Během jedné hodiny od umístění membrány do cely byl na membráně vytvořen koncentrační profil. Kvůli semipermeabilitě membrány jsou ionty membránou částečně propouštěny a dochází ke změně koncentrací roztoků KCl v obou částech cely – koncentrace mají tendenci se po čase vyrovnat. Roztoky byly tedy těsně před měřením vyměněny za nové. Do čistých roztoků byly umístěny argenchloridové elektrody, poté bylo v rychlém sledu odečteno 10 hodnot elektrického potenciálu (vyhlazení rozdílů hodnot). Poté byly elektrody prohozeny a měření zopakováno.

Souvislost měřeného elektrického potenciálu  $\Delta E_M$  a permselectivity  $P_K^M$  vyplývá z rovnice (9). V této rovnici je  $t_K^M$  převodové číslo a součin aktivit  $a_{KA}$  lze nahradit

rovnici (10). Kde  $\gamma_{\pm}$  je střední aktivitní koeficient, který je závislý na koncentraci elektrolytu,  $m_S$  molalitu roztoku KCl a  $m_{st}$  je standardně rovno  $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-3}$ . Podle rovnice (9) byl určen potenciál při 100% permselectivitě, z této hodnoty byla poté poměrově určena hodnota permselectivity při naměřeném potenciálu.

$$\Delta E_M = -\frac{RT}{2F} (2t_K^M - 1) \ln \frac{a_{K,1} a_{A,1}}{a_{K,2} a_{A,2}} = -\frac{RT}{2F} P_K^M \ln \frac{a_{K,1} a_{A,1}}{a_{K,2} a_{A,2}} \quad (9)$$

$$a_K a_A = \frac{\gamma_{\pm}^2 m_S^2}{m_{st}^2} \quad (10)$$

### **Iontovýmienná kapacita**

Vzorky pro měření iontovýmienné kapacity byly nejprve ponechány po dobu 8 h ke zbotnění v demineralizované vodě. Dalším krokem byla kondicionace – 10 g anexové membrány bylo ponořeno do 1 M roztoku NaOH. Takto připravené vzorky byly umístěny na 8 h na třepačku při laboratorní teplotě. Po 4 h třepání byl roztok NaOH vyměněn za čerstvý. Po 8 h byly vzorky opláchnuty demineralizovanou vodou, ponořeny do 1 M roztoku HCl a opět umístěny na třepačku, tentokrát na 12 h. Po 6 h byl roztok vyměněn za čerstvý a následovalo opláchnutí demineralizovanou vodou. Poté byly vzorky ponořeny na 2 h do demineralizované vody a v ní vytřepávány. Po 2 h třepání byly vzorky vysušeny do konstantní hmotnosti.

Stanovení iontovýmienné kapacity anexových vzorků bylo provedeno pomocí titrace. Byly naváženy 2 g membrány. K navážce bylo přidáno 50 ml 4 % (hm.) roztoku  $\text{NaNO}_3$  a takto zalité vzorky byly umístěny na dobu 1 h na třepačku. Poté bylo z roztoku odpipetováno 10 ml roztoku, tento objem byl doplněn na 30 ml demineralizovanou vodou a bylo do něj přidáno 5-10 kapek indikátoru  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Připravený roztok byl titrován 0,1 M roztokem  $\text{AgNO}_3$  do změny barvy (žlutá se změní na oranžovou).

Výsledná iontovýmienná kapacita byla vypočtena podle vzorce (11), kde  $c_{\text{AgNO}_3}$  byla koncentrace titrovacího roztoku,  $V_{\text{NaNO}_3}^I$  odebrané množství roztoku k titraci (10 ml),  $V_{\text{NaNO}_3}$  přidané množství 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  (50 ml) a  $m_{\text{anexu}}$  hmotnost vysušeného anexu.

$$IEC_{\text{anexu}} = \frac{\left( \frac{c_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaNO}_3}^I} \right) \times V_{\text{NaNO}_3}}{m_{\text{anexu}}} \quad (11)$$

### 3.4.3. Antimikrobiální testy

Pro testování antimikrobiální aktivity modifikovaných membrán byly použity tři různé testy. Jednalo se o analýzu celkové bakteriální DNA přítomné na povrchu membrány, testy inhibičních zón a tzv. otisky s následnou kultivací a stanovení počtu kolonií (KTJ).

#### *Příprava vzorků – kontinuální test*

Pro kontinuální test byl zvolen nejmenší laboratorní modul firmy MEGA a.s. pro elektrodialýzu. Elektrodialyzér P EDR-Z se svazkem EDR-Z je zobrazen na Obr. 8 [29]. Modul byl složen z elektrodialyzačního svazku, zásobníků diluátu, koncentrátu, elektrodového roztoku, cirkulačních bezucpávkových čerpadel, rotametrů, potrubních propojí (hadičky), trojcestných ventilů, cel pro pH a vodivostní sondy a zdroje stejnosměrného napětí (3A, 30 V) [2, 29].



**Obr. 8:** Jednotka EDR-Z: přední náhled (vlevo), zadní náhled (vpravo)

Vzorky pro izolaci DNA byly připraveny zatížením membrán kontinuálním odsolovacím testem, kdy byl z testovaných membrán poskládán svazek, který byl zapojen do výše popsané jednotky EDR-Z. Jednotka byla upravena tak, aby odsolovaný roztok cirkuloval jednotkou. Jako odsolovaný roztok byla zvolena syrovátka, z důvodu jejího vysokého oživení a tím dostatečné tendence vytvářet biofilm. Kontinuální test byl prováděn po dobu 4 dnů. Použitá syrovátka byla testována na množství DNA před a po kontinuálním testu izolací DNA.

### **1. test – stanovení koncentrace DNA**

Po vyjmutí zatíženého membránového svazku z jednotky EDR-Z byly ze svazku vybrány vzorky pro testování. Jednalo se o 6 cm dlouhé a 6 cm široké pásky membrán, které byly opláchnuty 10 ml destilované vody z každé strany a vloženy společně se 2 ml destilované vody do uzavíratelného předem vysterilizovaného plastového sáčku. V tomto sáčku bylo provedeno po dobu 3 minut mechanické odstranění biofilmu z povrchu membrány do destilované vody (opatrné mnutí membrány prsty). Tento postup se ukázal jako nejvhodnější (z celé řady testovaných způsobů) pro testování membrán pro elektromembránové procesy, jelikož tyto membrány vykazovaly vysokou pevnost, tudíž bylo velmi obtížné je umístit do lyzačních zkumavek. Navíc vlastní mechanická lyze byla jen velmi málo účinná.

Izolace DNA byla provedena pomocí soupravy FastDNA Kit podle návodu výrobce. Ze sáčku byl odpipetován 1 ml destilované vody s rozpuštěným biofilmem a byl přenesen do kolonky Lysing Matrix E (kolonka s lyzační matricí), která je určena pro homogenizaci a lýzu vzorku. Ke vzorku bylo přidáno 122  $\mu$ l MT pufu a kolonka byla doplněna pufrem fosfátu sodného. Vzorek byl homogenizován a následně centrifugován. V kolonce Lysing Matrix E se centrifugací usadily pevné částičky na dně a tekutina nad usazeninou, ve které je rozptýlen obsah buněk (supernatant), byla přenesena do Eppendorfovy zkumavky (2 ml). K supernatantu bylo přidáno 250  $\mu$ l činidla PPS, které slouží k vysrážení proteinů z roztoku. Poté byla zkumavka 10x ručně promíchána a vzorek centrifugován.

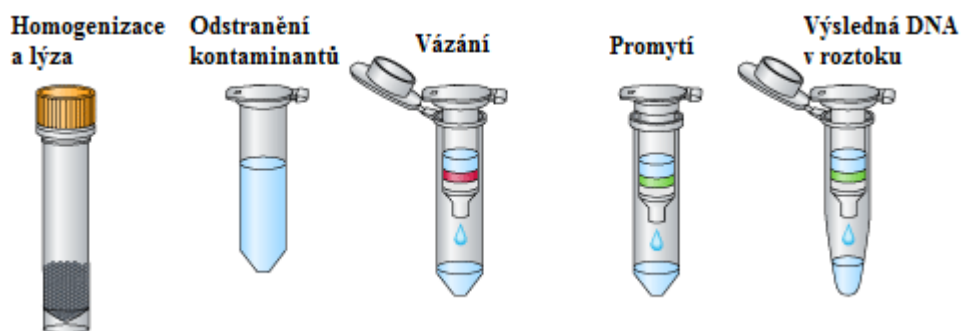
Dalším krokem bylo navázání DNA na Binding Matrix (vázací matrici), která obsahuje kuličky SiO<sub>2</sub>. Suspenze Binding Matrix byla zvortexována a ze suspenze byl odpipetován 1 ml do 15 ml zkumavek. K Binding Matrix byl poté přidán supernatant z předchozí centrifugace. Zkumavka byla umístěna na 2 minuty na kývačku k promíchání kuliček a vzorku. Po 2 minutách byly zkumavky umístěny do stojánku a 3 minuty ponechány v klidu, aby došlo k usazení kuliček na dno. Z vrchní části roztoku nad usazenými kuličkami bylo odebráno 600  $\mu$ l (odpad). Zkumavka se zbylým vzorkem byla poté zvortexována a bylo z ní odpipetováno 750  $\mu$ l do kolonky ve zkumavce s názvem SPIN filter. Zkumavka byla uzavřena a 1 minutu centrifugována. Během této doby byla kapalina přefiltrována přes filtr na dně kolonky, přičemž pevné částice s navázanou DNA byly zachyceny nad ním. Odpad na dně zkumavky byl vylit, znovu bylo do kolonky ve zkumavce napipetováno 750  $\mu$ l zvortexovaného vzorku, zkumavka byla uzavřena,

1 minutu centrifugována, nakonec odpad pod kolonkou vylit. Tento postup byl opakován do úplného přefiltrování zbylého vzorku.

Dalším krokem bylo promytí vzorku. Do kolonky SPIN filter ve zkumavce bylo napipetováno 500  $\mu$ l roztoku SEWS-M (promývací roztok, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), obsah kolonky byl velmi opatrně pipetou promíchán. Zkumavka s kolonkou byla uzavřena a 1 minutu centrifugována. Po centrifugaci byl odpad pod kolonkou vylit, zkumavka byla uzavřena a centrifugována. Na závěr byla kolonka ze zkumavky SPIN filter tube přemístěna do zkumavky CATCH tube a ta byla otevřena ponechána k sušení na stole po dobu 5 minut. Během této doby byl z kolonky odpařen zbytek ethanolu z promývacího roztoku.

Posledním krokem bylo ředění DNA. Do kolonky bylo přidáno 100  $\mu$ l DES a obsah kolonky byl opatrně, ale důkladně promíchán pipetou. Zkumavka CATCH tube byla vložena do inkubátoru zahřátého na 55 °C na dobu 5 minut. Po této době byla zkumavka vyjmuta a centrifugována. Izolovaná DNA byla obsažena ve zfiltrované DES ve zkumavce.

Na Obr. 9 je stručně zobrazen princip izolace DNA ze vzorku zahrnující kroky homogenizace a lýza (Lysing Matrix), odstranění kontaminantů, vázání DNA na Binding Matrix, filtrace v SPIN Filter tube, promytí a získání výsledné DNA v CATCH tube.



**Obr. 9:** Zjednodušené schéma postupu při izolaci DNA (převzato a upraveno autorem DP) [30]

Koncentrace izolované DNA byla změřena pomocí fluorometru Qubit® 2.0 a soupravy Qubit® dsDNA Assay Kit. Souprava obsahuje fluorescenční barvivo, které je aktivní po navázání na DNA, standardy pro zkalibrování fluorometru a roztok pro zředění vzorků. Nejprve byl vytvořen aktivační roztok smícháním  $n \times 199 \mu$ l ředícího roztoku s  $n \times 1 \mu$ l fluorescenčního barviva. Aktivační roztok byl 3 sekundy vortexován.

Pro zkalibrování fluorometru bylo ke 190 µl aktivačního roztoku přidáno 10 µl standardu (HS1 a HS2), roztok byl zvortexován, centrifugován a ponechán inkubovat. Poté byly zkumavky s inkubovanými roztoky vloženy postupně do fluorometru, nejprve HS1, poté HS2. Tím byl přístroj nakalibrován a připraven k měření vzorků.

Pro stanovení koncentrace DNA na vzorcích bylo ke 190 µl aktivačního roztoku přidáno 10 µl vzorku, roztok byl zvortexován, centrifugován a ponechán 2 minuty inkubovat. Poté byla zkumavka s inkubovaným roztokem vložena do fluorometru a odečtena hodnota koncentrace DNA.

## **2. test – otisky membrán s kultivací**

Otisky membrán s následnou kultivací byly provedeny na membránách ze zatíženého svazku kontinuálním testem. Po vyjmutí membránového svazku z jednotky byl svazek rozložen a z membrán odebrán vzorek o šířce 2 cm a délce 6 cm. Tento vzorek byl opláchnut 5 ml demineralizované vody z každé strany a poté přiložen na agarovou plotnu (PCA agar without dextrose) po dobu 1 h. Po odstranění membrány byly agarové plotny kultivovány po dobu 48 h při teplotě 22 °C a následně vyhodnoceny počítáním kolonií tvořících jednotku (KTJ).

## **3. test – inhibiční zóny**

Testy inhibičních zón spočívaly v pozorování účinků membrány na předem vybrané druhy bakteriálních suspenzí a jejich osídlení v okolí membránového pásku. Pro vytvoření suspenzí byly pro tento test zvoleny dva druhy bakterií, zástupce gramnegativních bakterií *Escherichia Coli* a grampozitivních bakterií *Staphylococcus Aureus*. Membrány byly nejprve v suchém stavu desinfikovány UV zářením. Následovalo jejich zbotnění v demineralizované vodě ve sterilních sáčcích z polyethylenu po dobu 24 h. Na agarové plotny (PCA agar without dextrose) byly rovnoběžně naneseny 4 linie bakteriální suspenze daného kmene, každá linie o jiné koncentraci (2; 1; 0,1; 0,01 McF). Přes tyto linie byly napříč položeny pásy testovaných membrán. Agarové plotny byly 48 h inkubovány při 37 °C, poté byly vyndány z inkubátoru a vyhodnoceny. Byla odečtena šíře inhibiční zóny, tj. šíře vlivu vzorku na bakteriální osídlení. U referenčního vzorku byla předpokládána nulová inhibiční zóna, a navíc podrůstání bakteriálního osídlení i pod membránou.

## 4 Výsledky a diskuze

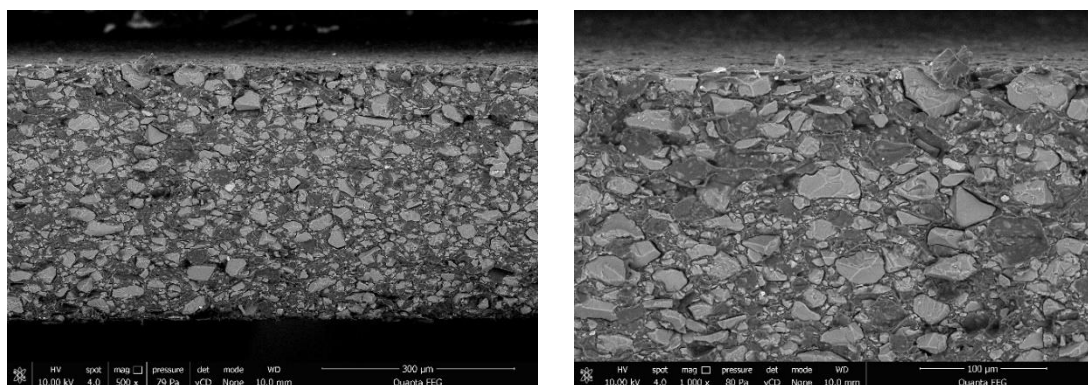
### 4.1. Membrány

Cílem této práce bylo modifikovat anexové membrány antimikrobiálními činidly za účelem potlačení biofoulingu. V rámci této diplomové práce byly připraveny anexové membrány s dvěma různými typy aditiv, od každého aditiva byly vytvořeny vzorky o dvou různých koncentracích. Obě aditiva byla zakomponována do původní matrice, aditivum Sanafor (ve formě polyethylenového granulátu) a aditivum Sanitized (ve formě prášku) na úkor polyethylenu. Pro kontrolu vlastností modifikovaných membrán byl připraven také nemodifikovaný referenční vzorek anexové membrány. Tento vzorek byl vyroben podle standardních výrobních postupů firmy MemBrain s.r.o. a neobsahoval žádná přidaná aditiva. Celkem bylo tedy připraveno a testováno pět různých typů anexové membrány.

#### 4.1.1. Referenční vzorek anexové membrány

Jak už bylo zmíněno výše, referenční vzorek byl vytvořen s cílem porovnání vlastností modifikovaných membrán. Postup přípravy vzorku byl popsán v kapitole 3.2 a bylo na ni využito 60 % (hm.) anexového ionexu a 40 % (hm.) LDPE.

Tato membrána byla analyzována pomocí skenovací elektronové mikroskopie, konkrétně pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE) ve dvou různých zvětšeních – 500× a 1000×. Výsledky této analýzy jsou uvedeny na Obr. 10. Na snímcích je patrný lom membrány, směs iontovýměnné pryskyřice (světlé oblasti) a polyethylenu (tmavé oblasti).



Obr. 10: SEM snímky – membrána Standard (zvětšení 500× vlevo, 1000× vpravo)



#### 4.1.2. Membrány s aditivem Sanitized

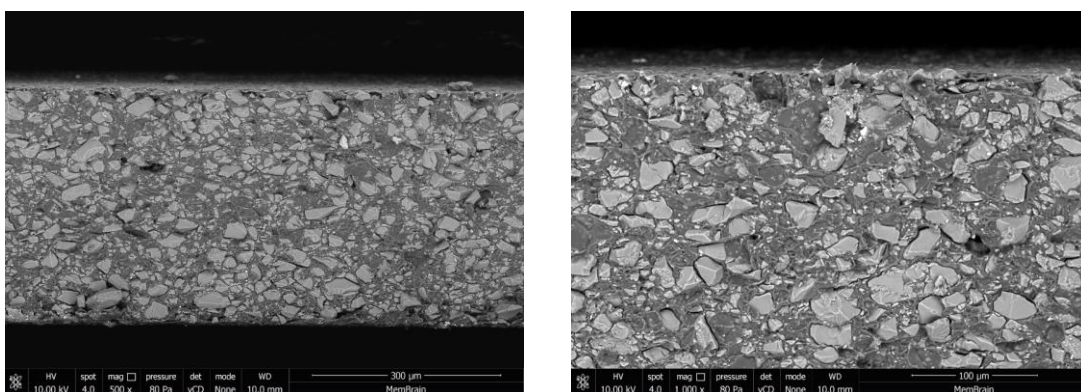
Anexové membrány s aditivem Sanitized byly připraveny smísením s ionexem vzhledem k jejich práškové formě. V aditivem modifikované membráně bylo sníženo procento plnění polyethylenem. Složení membrány pro obě koncentrace je uvedeno v Tab. 5.

Tab. 5: Složení membrán s aditivem Sanitized

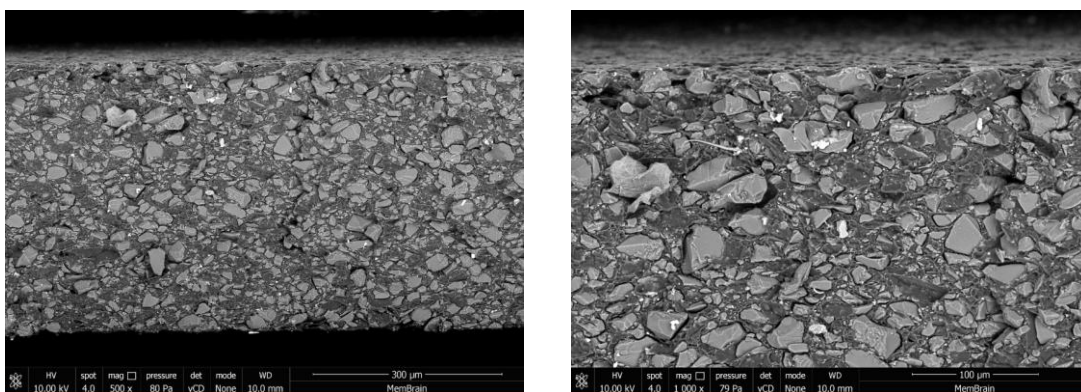
Název vzorku	Koncentrace aditiva <sup>2</sup>	Koncentrace ionexu <sup>2</sup>	Koncentrace LDPE <sup>2</sup>
Sanitized MIN	0,2 % (hm.)	60 % (hm.)	39,8 % (hm.)
Sanitized MAX	0,6 % (hm.)	60 % (hm.)	39,4 % (hm.)

<sup>2</sup> Vůči membránové směsi

Také tyto membrány byly analyzovány pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE) ve dvou různých zvětšeních – 500×, 1000×. AM byla zmrazena v kapalném dusíku a následně zlomena. Snímky lomu jsou uvedeny na Obr. 11 (Sanitized MIN) a Obr. 12 (Sanitized MAX). Na snímku jsou zobrazeny i vločky aditiva (bílé), u vzorku membrány Sanitized MIN jsou méně viditelné než u vzorku Sanitized MAX.



Obr. 11: SEM snímky – membrána s aditivem Sanitized MIN (A: 500×, B: 1000×)



Obr. 12: SEM snímky – membrána s aditivem Sanitized MAX (A: 500×, B: 1000×,)

### 4.1.3. Membrány s aditivem Sanafor

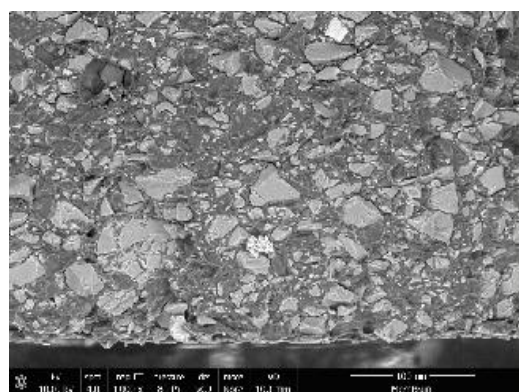
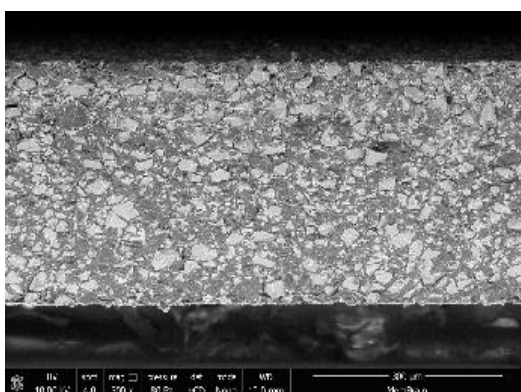
Anexové membrány s aditivem Sanafor byly připraveny smícháním granulátu aditiva s polyethylenem, vzhledem k jejich granulátové formě. Přesné složení membrán pro obě koncentrace je uvedeno v Tab. 6.

**Tab. 6:** Složení membrán s aditivem Sanafor

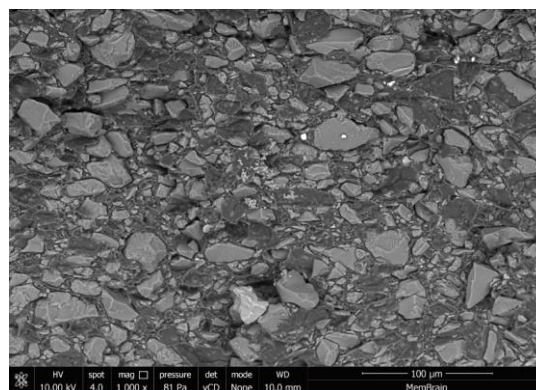
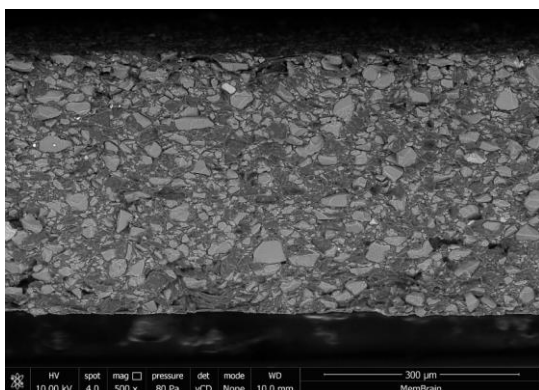
Název vzorku	Koncentrace aditiva <sup>1</sup>	Koncentrace ionexu <sup>1</sup>	Koncentrace LDPE <sup>1</sup>
Sanafor MIN	1 % (hm.)	60 % (hm.)	39 % (hm.)
Sanafor MAX	4 % (hm.)	60 % (hm.)	36 % (hm.)

<sup>1</sup> Vůči membránové směsi

Tyto membrány byly také analyzovány pomocí detektoru zpětně odražených elektronů (BSE) ve dvou různých zvětšeních (500×, 1000×). Snímky lomu membrány jsou uvedeny na Obr. 13 (Sanafor MIN) a Obr. 14 (Sanafor MAX).



**Obr. 13:** SEM snímky – membrána s aditivem Sanafor MIN (A: 500×, B: 1000×)



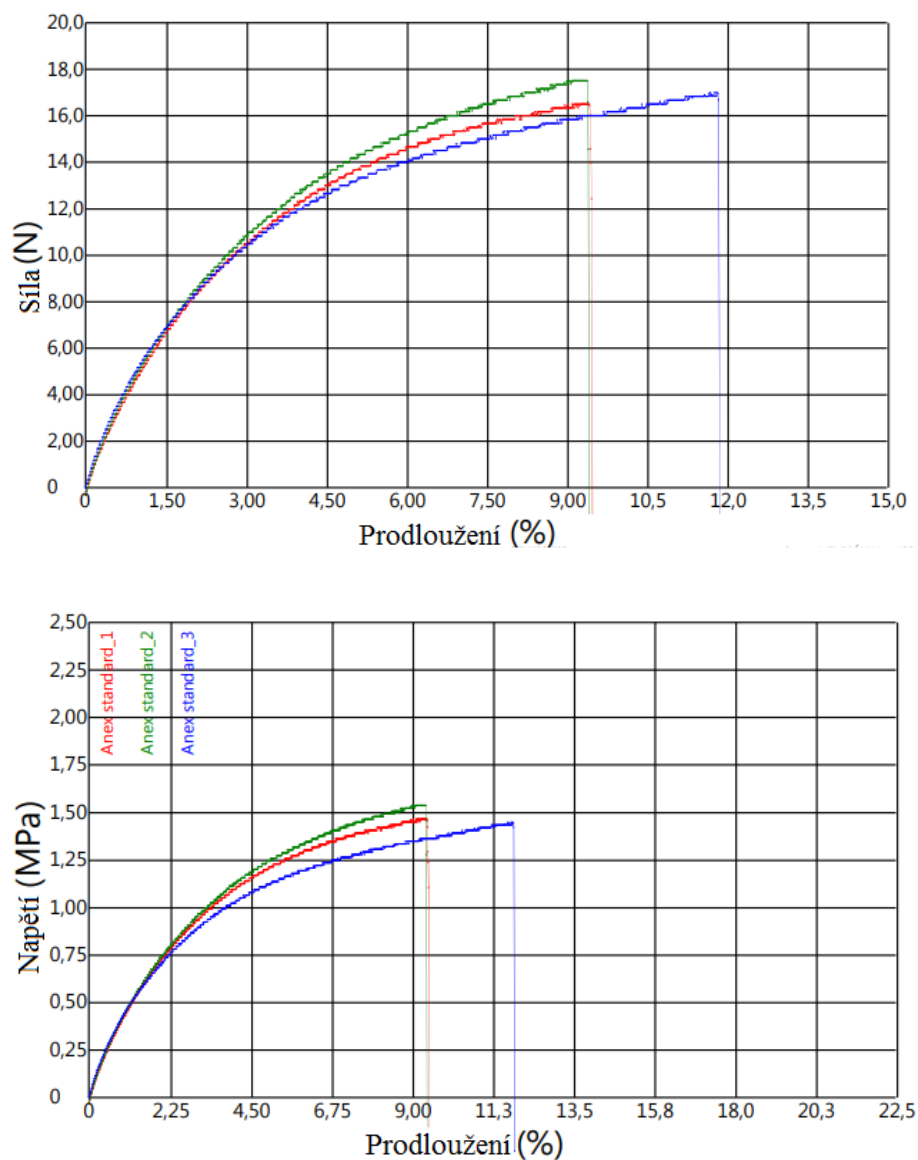
**Obr. 14:** SEM snímky – membrána s aditivem Sanafor MAX (A: 500, B:1000×)

## 4.2. Mechanické vlastnosti

Výsledky trhacích testů byly zaznamenány do grafů, pro každý materiál byly vyneseny dvě závislosti. Jednalo se o závislost napětí (MPa) na prodloužení (%) a závislost vyvinuté síly (N) na prodloužení (%). Membrány byly rovněž porovnány mezi sebou.

### 4.2.1. Anexové membrány standard

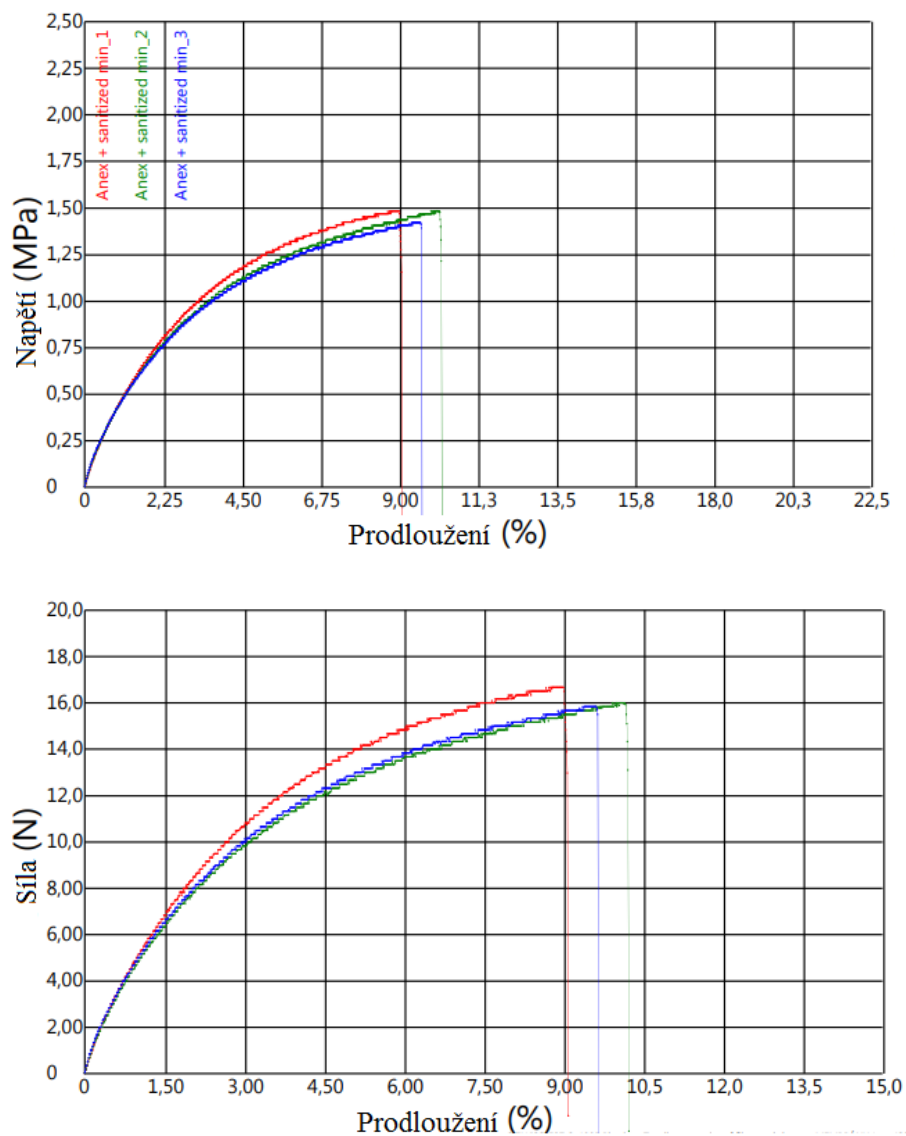
Na Obr. 15 jsou zobrazeny výsledky trhacích testů pro anexové membrány bez přidaného aditiva. Maximální napětí bylo  $(1,485 \pm 0,047)$  MPa a maximální prodloužení bylo  $(9,92 \pm 1,54)$  %. Youngův modul pružnosti dosahoval hodnoty  $(59,9 \pm 1,6)$  MPa.



**Obr. 15:** Výsledky tahových testů: Referenční membrána Standard

#### 4.2.2. Anexové membrány Sanitized MIN

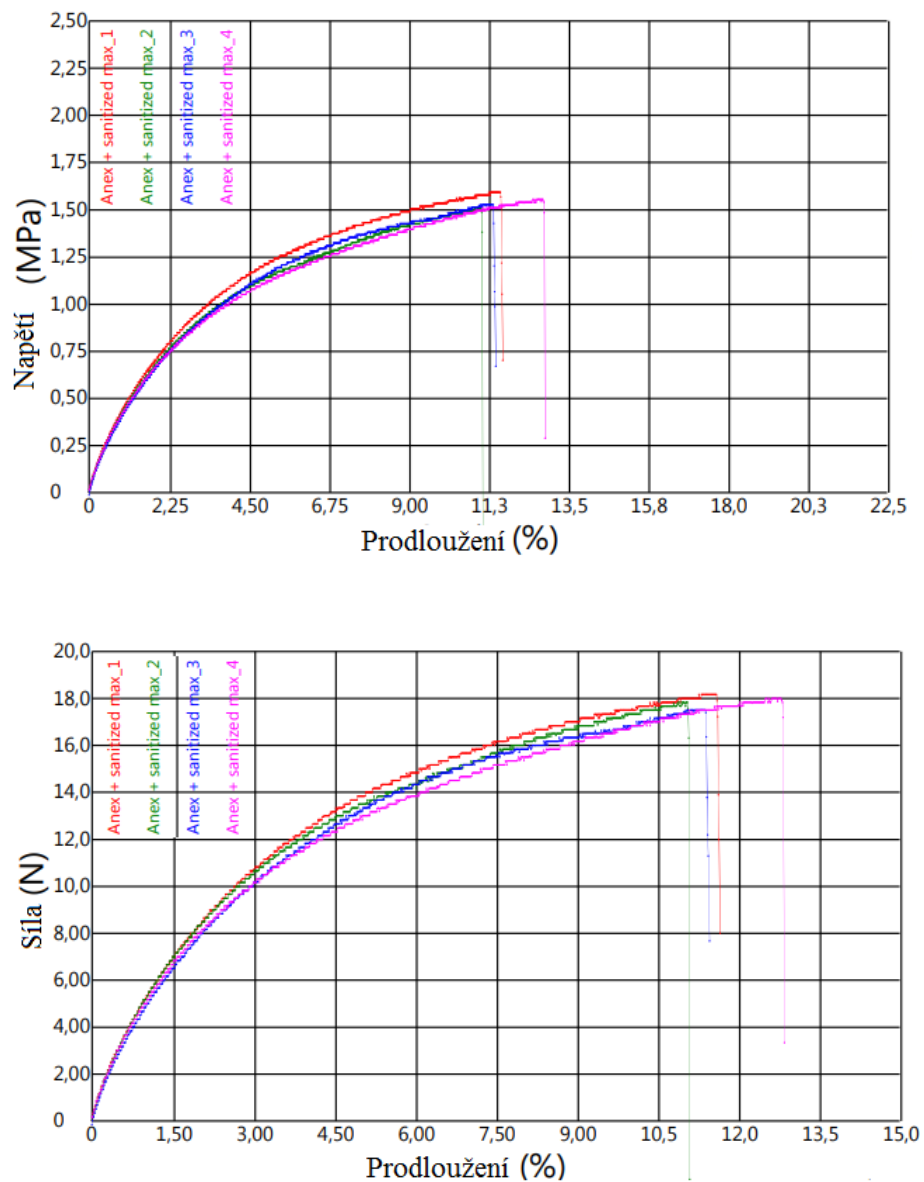
Na Obr. 16 jsou zobrazeny výsledky trhacích testů pro anexové membrány s 0,2 % (hm.) aditiva Sanitized. Průměrná hodnota maximální působící síly u standardní membrány byla  $(16,2 \pm 0,4)$  N, průměrná hodnota maximálního napětí byla  $(1,454 \pm 0,036)$  MPa a průměrná hodnota maximálního prodloužení byla  $(9,34 \pm 0,59)$  %. Hodnoty jsou shrnuty v Tab. 7 a vyhodnoceny na konci kapitoly. Výsledný Youngův modul pružnosti dosahoval hodnoty  $(58,6 \pm 0,8)$  MPa.



**Obr. 16:** Výsledky tahových testů: AM Sanitized MIN

### 4.2.3. Anexové membrány Sanitized MAX

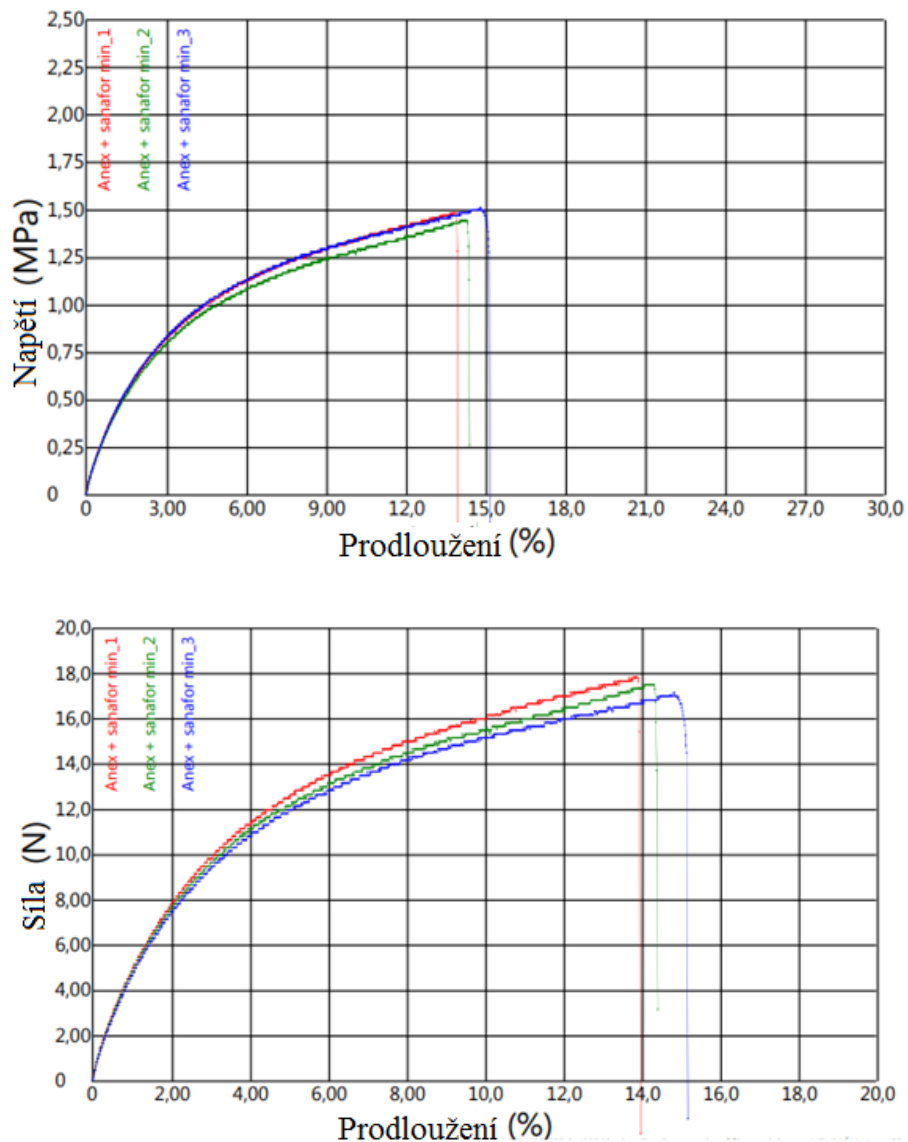
Na Obr. 17 jsou zobrazeny výsledky trhačích testů pro anexové membrány s 0,6 % (hm.) aditiva Sanitized. Průměrná hodnota maximální působící síly u standardní membrány byla  $(17,9 \pm 0,3)$  N, průměrná hodnota maximálního napětí byla  $(1,547 \pm 0,036)$  MPa a průměrná hodnota maximálního prodloužení byla  $(11,43 \pm 0,74)$  %. Hodnoty jsou shrnuty v Tab. 7 a vyhodnoceny na konci kapitoly. Výsledný Youngův modul pružnosti dosahoval hodnoty  $(56,9 \pm 1,7)$  MPa.



**Obr. 17:** Výsledky tahových testů: AM Sanitized MAX

#### 4.2.4. Anexové membrány Sanafor MIN

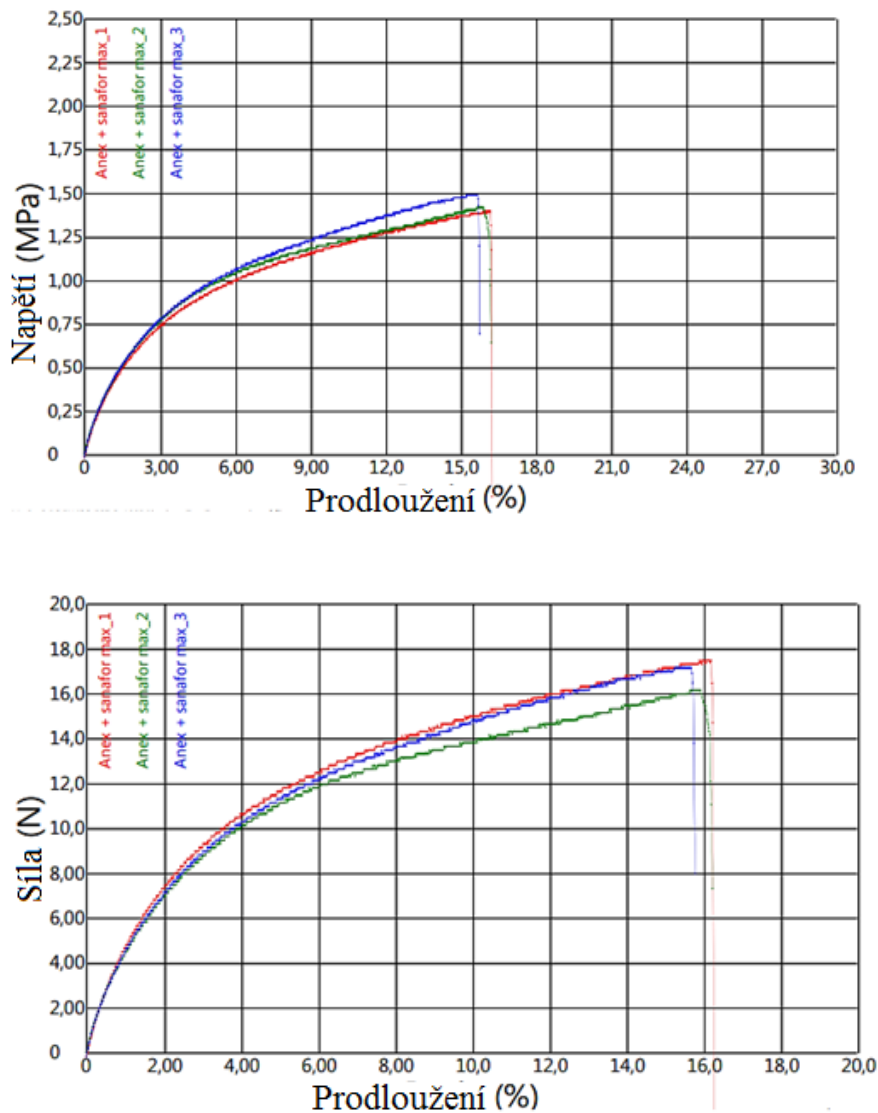
Na Obr. 18 jsou zobrazeny výsledky trhacích testů pro anexové membrány s 1 % (hm.) aditiva Sanafor. Průměrná hodnota maximální působící síly u standardní membrány byla  $(17,5 \pm 0,3)$  N, průměrná hodnota maximálního napětí byla  $(1,483 \pm 0,035)$  MPa a průměrná hodnota maximálního prodloužení byla  $(14,21 \pm 0,58)$  %. Hodnoty jsou shrnuty v Tab. 7 a vyhodnoceny na konci kapitoly. Výsledný Youngův modul pružnosti dosahoval hodnoty  $(52,2 \pm 0,3)$  MPa.



Obr. 18: Výsledky tahových testů: AM Sanafor MIN

#### 4.2.5. Anexové membrány Sanafor MAX

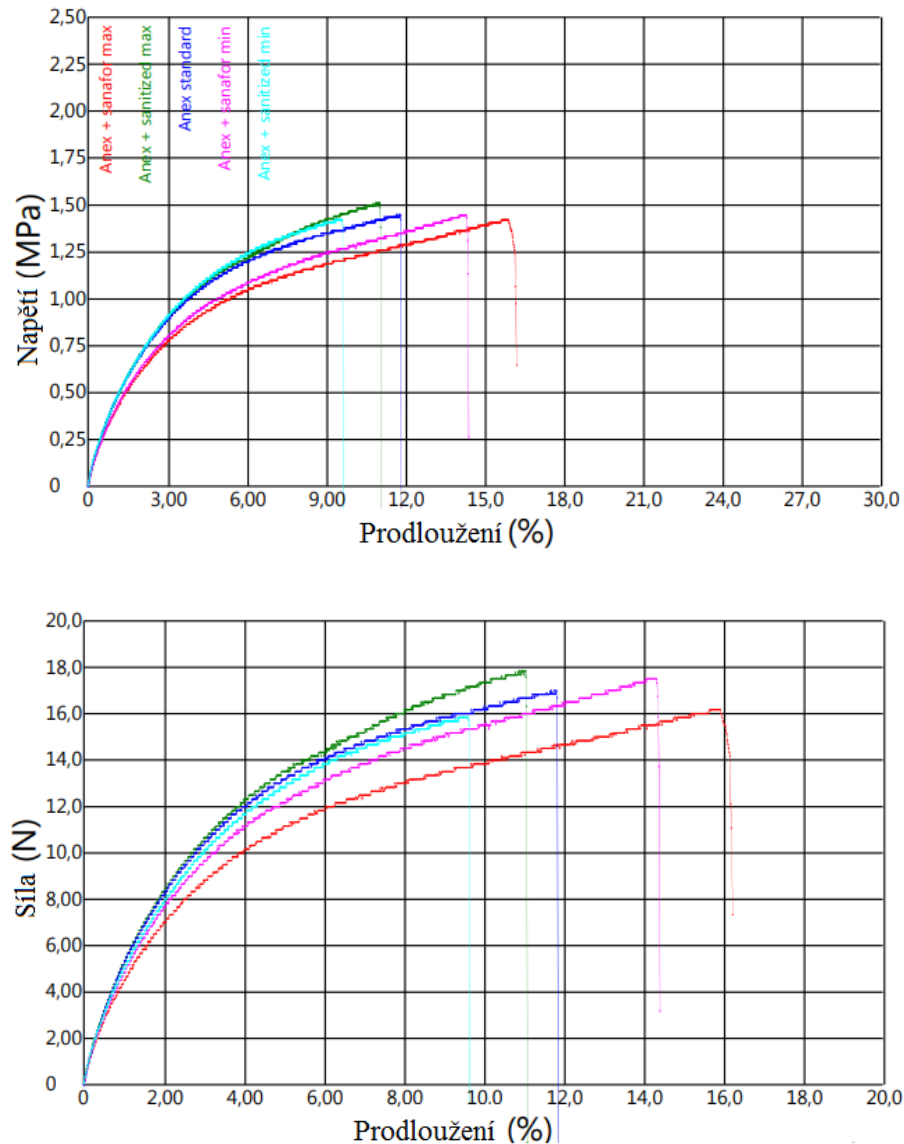
Na Obr. 19 jsou zobrazeny výsledky trhacích testů pro anexové membrány s 4 % (hm.) aditiva Sanafor. Průměrná hodnota maximální působící síly u standardní membrány byla  $(16,9 \pm 0,7)$  N, průměrná hodnota maximálního napětí byla  $(1,438 \pm 0,049)$  MPa a průměrná hodnota maximálního prodloužení byla  $(15,95 \pm 0,26)$  %. Hodnoty jsou shrnuty v Tab. 7 a vyhodnoceny na konci kapitoly. Výsledný Youngův modul pružnosti dosahoval hodnoty  $(52,0 \pm 1,4)$  MPa.



Obr. 19: Výsledky tahových testů: AM Sanafor MAX

#### 4.2.6. Porovnání mechanických vlastností

Na Obr. 20 se nachází srovnání průměrných křivek jednotlivých typů membrán: tmavě modrá – AM standard, světle modrá – AM Sanitized MIN, zelená – AM Sanitized MAX, fialová – AM Sanafor MIN, červená – AM Sanafor MAX.



Obr. 20: Srovnání výsledků tahových testů

V Tab. 7 jsou shrnuty průměrné hodnoty tahových testů membrán (SED – Sanitized, SOR – Sanafor).  $F_{max}$  (N) znamená maximální naměřenou sílu působící při testech,  $\sigma$  (MPa) maximální napětí,  $\Delta l$  (%) poměrné prodloužení vzhledem k původní délce a  $E$  (MPa) Youngův modul pružnosti v tahu.



Nejvyšší Youngův modul pružnosti vykazoval referenční vzorek anexové membrány. Znamená to, že membrány reagovaly na vyvinutou sílu menšími deformačními účinky. Naopak nejmenší Youngův modul pružnosti měla membrána Sanafor MAX, u které docházelo k největším poměrnému prodloužení (téměř o 61 % oproti standardnímu vzorku, vzorek je více pružný). Rozdíly mezi jednotlivými typy membrán ale nebyly příliš markantní – byly v řádech jednotek, aby výrazně ovlivnily mechanické vlastnosti membrán.

**Tab. 7:** Tahový test - shrnutí výsledků

	$F_{\max}$ (N)	$\sigma$ (MPa)	$\Delta l$ (%)	E (MPa)
Standard	$17,0 \pm 0,5$	$1,485 \pm 0,047$	$9,92 \pm 1,54$	$59,9 \pm 1,6$
SED MIN	$16,2 \pm 0,4$	$1,454 \pm 0,036$	$9,34 \pm 0,59$	$58,6 \pm 0,8$
SED MAX	$17,9 \pm 0,3$	$1,547 \pm 0,036$	$11,43 \pm 0,74$	$56,9 \pm 1,7$
SOR MIN	$17,5 \pm 0,3$	$1,483 \pm 0,035$	$14,21 \pm 0,58$	$52,2 \pm 0,3$
SOR MAX	$16,9 \pm 0,7$	$1,438 \pm 0,049$	$15,95 \pm 0,26$	$52,0 \pm 1,4$

### 4.3. Fyzikálně-chemické vlastnosti

#### 4.3.1. Botnavost

V Tab. 8 jsou uvedeny botnací změny anexových membrán. Změna v procentech byla vypočtena podle vzorců uvedených v kapitole 3.4.1. Průměrná hodnota tloušťky byla na každém vzorku určena ze 4 různých bodů.

U vzorku AM Sanafor MAX byla patrná tendence botnat do šířky více, a naopak do délky botnat méně než referenční vzorek. Rozdíl mezi nimi byl ale jen přibližně 1 %, tudíž minimální.

**Tab. 8:** Botnací změny anexových membrán

Typ membrány	$\Delta d$ (%)	$\Delta š$ (%)	$\Delta m$ (%)	$\Delta tl$ (%)
AM Standard	17,0	17,3	72,1	23,0
AM Sanitized MIN	16,0	16,9	72,5	23,6
AM Sanitized MAX	16,1	16,9	76,4	24,1
AM Sanafor MIN	17,3	17,5	74,3	23,5
AM Sanafor MAX	16,9	18,4	74,5	24,1

### 4.3.2. Elektrický odpor

Způsob měření elektrického odporu a výpočtové vzorce jsou uvedeny v kapitole 3.4.2. Měření bylo prováděno při 10 mA stejnosměrného proudu a při teplotě vody v měřící cele 25 °C.

V Tab. 9 jsou uvedeny vypočtené hodnoty plošného odporu  $R_{Aj}$  a specifického odporu  $R_{sj}$  membrány.

**Tab. 9:** Vypočtené hodnoty odporů

Typ membrány	$R_A$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
AM Standard	$4,90 \pm 0,12$	$105,9 \pm 0,3$
AM Sanitized MIN	$3,24 \pm 0,09$	$72,8 \pm 0,1$
AM Sanitized MAX	$3,00 \pm 0,06$	$66,0 \pm 0,1$
AM Sanafor MIN	$3,16 \pm 0,09$	$68,4 \pm 0,1$
AM Sanafor MAX	$2,91 \pm 0,09$	$64,3 \pm 0,1$

Z Tab. 9 vyplývá, že přidáním aditiva se odpor výrazně sníží, což je pro elektromembránové procesy žádaný výsledek. Snížení odporu je pravděpodobně zapříčiněno obsahem kovových částic v aditivu, což je v souladu s naměřenými výsledky, tedy se zvyšováním obsahu aditiva docházelo k poklesu odporu. Nejnižší hodnotu specifického i plošného odporu vykázal vzorek AM Sanafor MAX.

### 4.3.3. Permselectivita

V Tab. 10 jsou uvedeny průměrné hodnoty vypočtené permselectivity v %. Výpočty byly provedeny podle vzorců v kapitole 3.4.2.

**Tab. 10:** Vypočtené hodnoty permselectivity

Typ membrány	P (%)
AM Standard	$88,2 \pm 0,1$
AM Sanafor MIN	$88,6 \pm 0,1$
AM Sanafor MAX	$87,6 \pm 0,1$
AM Sanitized MIN	$87,9 \pm 0,1$
AM Sanitized MAX	$87,9 \pm 0,1$

Z Tab. 10 vyplývá, že se permselectivita u vzorků s přidaným aditivem lišila jen o méně než 1 % ve srovnání s referenčním vzorkem. Ve třech případech ze čtyř se permselectivita u vzorků s aditivem snížila, u vzorku AM Sanafor MIN došlo naopak k velmi mírnému nárůstu permselectivity. Vzhledem k přidání aditiva do matrice na úkor polyethylenu, přičemž plnění ionexem zůstává nezměněno, by nemělo mít aditivum na permselectivitu žádný vliv, což bylo potvrzeno.

#### 4.3.4. Iontovýmienná kapacita

V Tab. 11 jsou uvedeny hodnoty iontovýmienné kapacity, které byly vypočteny podle vzorců uvedených v kapitole 3.4.2.

Z tabulky vyplývá, že se hodnoty referenčního vzorku a vzorků s aditivou téměř nelišily. Stejně jako u výsledků měření permselectivity, by přidání aditiva nemělo mít na iontovýmiennou kapacitu vliv, což bylo potvrzeno. Iontovýmienná kapacita je závislá především na obsahu ionexu v membráně, to zůstává i při přidání aditiva stejné. Aditiva byla do matrice membrán přidána na úkor polyethylenu. Nejvyšší a nejnižší hodnota iontovýmienné kapacity se od sebe lišily o pouhou jednu desetinu.

**Tab. 11:** Iontovýmienná kapacita testovaných membrán

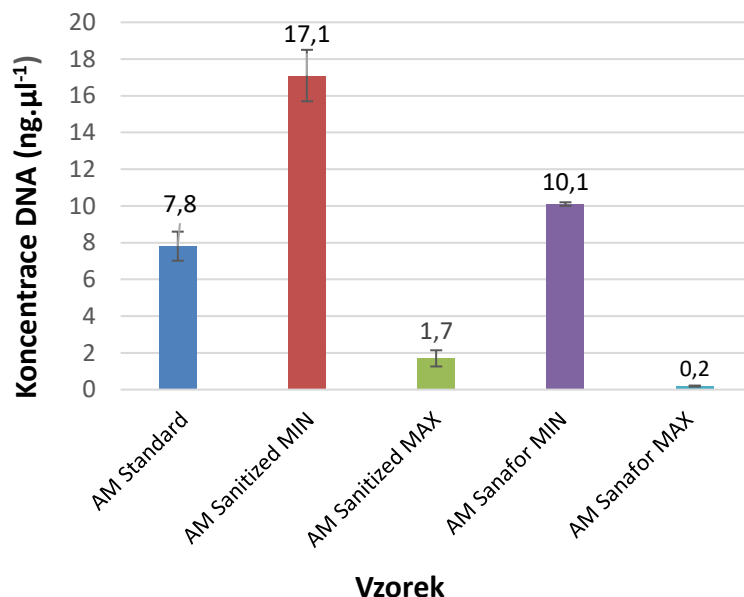
Typ membrány	IEC (mekv·g <sup>-1</sup> sušiny)
AM Standard	2,30 ± 0,04
AM Sanitized MIN	2,27 ± 0,03
AM Sanitized MAX	2,20 ± 0,04
AM Sanafor MIN	2,30 ± 0,06
AM Sanafor MAX	2,28 ± 0,02

#### 4.4. Antibakteriální aktivita

Antibakteriální aktivita modifikovaných membrán byla hodnocena pomocí tří různých testů, a to prostřednictvím izolace DNA přítomné na povrchu jednotlivých membrán, testů inhibičních zón se dvěma čistými kulturami bakteriálních kmenů a tzv. otisků membrán na agarové plotny. Izolace DNA a otisky byly provedeny na membránách, které byly nejprve zatíženy krátkodobým odsolovacím testem simulující skutečné provozní podmínky. Jako odsolované médium byla pro tyto účely zvolena syrovátka. Popis přípravy vzorků i samotného experimentu je uveden v kapitole 3.4.3.

#### 4.4.1. Stanovení koncentrace DNA

Na Obr. 21 jsou uvedeny koncentrace DNA detekované na jednotlivých testovaných membránách. Čím je koncentrace detekované DNA vyšší, tím více bylo na membránovém povrchu přítomno bakterií, tedy membrána vykazuje vyšší náchylnost k biofoulingu. Koncentrace DNA v použité syrovátce byla  $22,0 \pm 0,4 \text{ ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ .



**Obr. 21:** Koncentrace DNA detekovaná na povrchu jednotlivých membrán

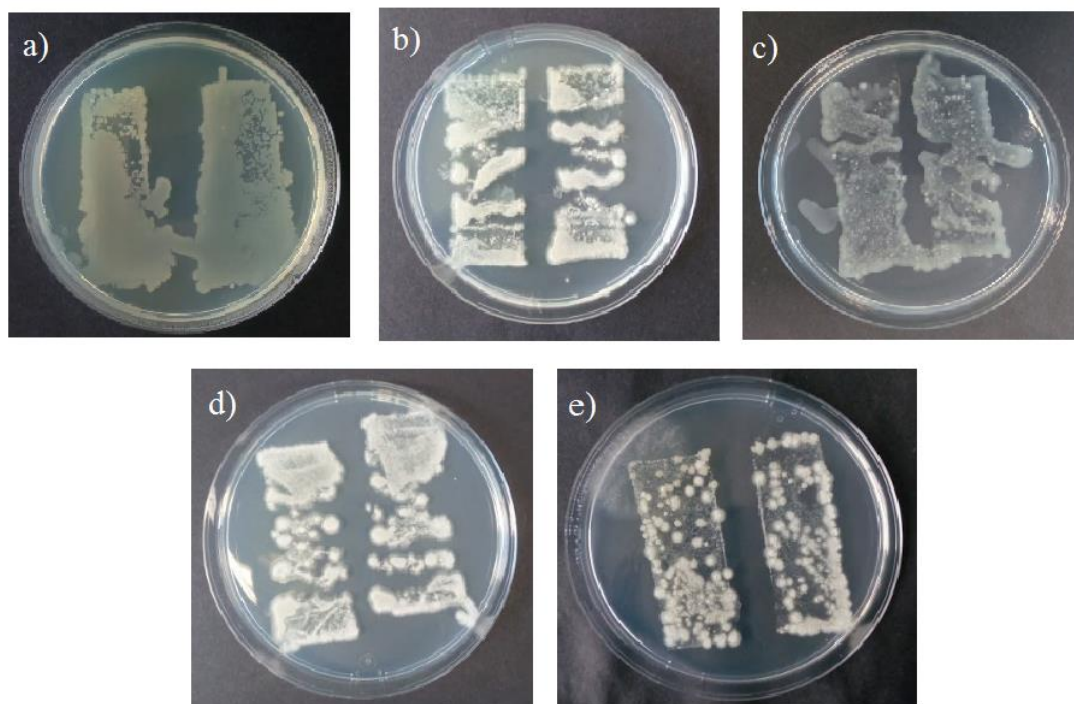
Z Obr. 21 vyplývá, že při modifikaci vzorků vyšším množstvím aditiva dochází k potlačení bakteriálního osídlení, nejvýznamnější účinek vykazovala membrána Sanafor MAX.

Výsledky izolace bakteriální DNA korespondují s výsledky měření elektrického odporu. Bylo prokázáno, že se zvyšujícím se obsahem aditiva dochází ke snížení elektrického odporu a zároveň při vyšších koncentracích aditiv také k potlačení nárůstu bakteriálního osídlení na povrchu membrány. Nejnižší odpor a nejnižší bakteriální osídlení povrchu vykazoval vzorek AM Sanafor MAX.

#### 4.4.2. Otisky membrán s kultivací

Testy byly provedeny podle postupu popsáném v kapitole 3.4.3. Pravděpodobně proto, že vzorky membrán obsahovaly velké množství vody, došlo k významnému nárůstu plísňe na testovaných agaroch, a tím i ke znehodnocení vzorků. Z tohoto důvodu nebylo

možné tyto testy kvantitativně vyhodnotit. Fotografie kultivačních agarů jsou uvedeny na Obr. 22. Na části a) je snímek otisku referenčního vzorku, kde je patrný kontinuální výsev (jednotná vrstva bakteriálního osídlení) v místě otisku. Na části e) je snímek vzorku Sanafor MAX, který vykazoval nejnižší bakteriální osídlení povrchu podle izolace DNA a zároveň nejnižší elektrický odpor.



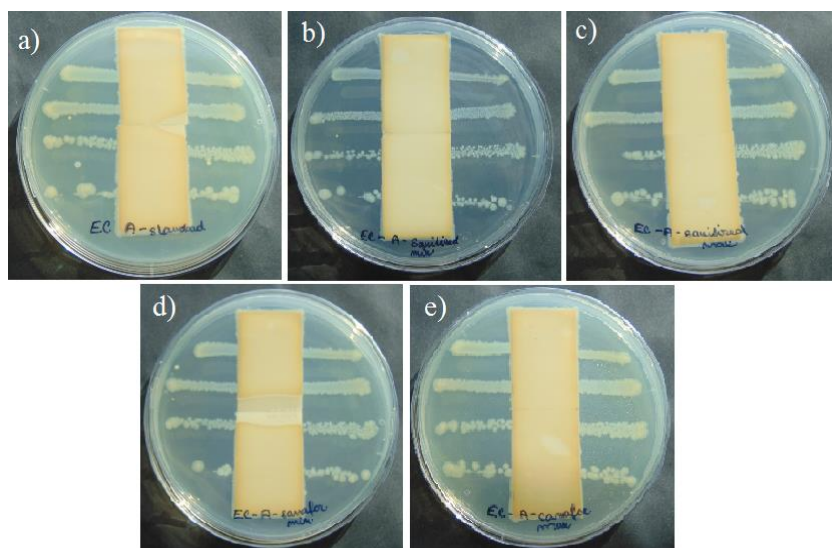
**Obr. 22:** Výsledky kultivací na agarových plotnách po otisku membrán: a) AM Standard, b) AM Sanitized MIN, c) AM Sanitized MAX, d) AM Sanafor MIN, e) Sanafor MAX

#### 4.4.3. Inhibiční zóny

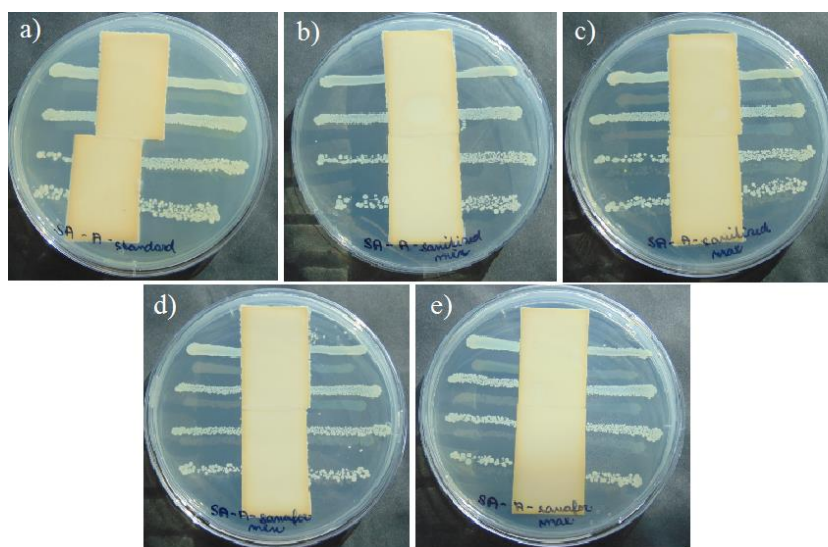
Inhibiční testy byly provedeny podle postupu uvedeného v kapitole 3.4.3. Původním předpokladem byl vznik větších či menších inhibičních zón v nejbližším okolí membránového pásku u modifikovaných membrán. Naopak u referenčního vzorku byla očekávána nulová inhibiční zóna, která je způsobena absencí antimikrobiálního aditiva. U referenčního vzorku byl navíc předpoklad podrůstání bakteriálních kolonií i pod vzorkem membrány.

Výsledky inhibičních testů byly pro všechny vzorky téměř stejné. Bakteriální osídlení bylo patrné až k okraji membrány u obou bakteriálních kmenů ve všech koncentracích a ani u referenčního vzorku nedošlo k podrůstání bakterií pod vzorkem. Znamená to tedy, že i referenční vzorek anexové membrány má sám mírné antibakteriální účinky a vytváří

prostředí pro bakterie nevhodné. Zároveň byla tímto testem prokázána stabilita provedené modifikace, res. pevná fixace antimikrobiálního aditiva v membránové matrici. Pokud by totiž byly inhibiční zóny v tomto testu pozorovány, znamenalo by to, že ve větší či menší míře dochází k uvolňování aditiva do okolí a jeho působí na přítomné bakterie. Na Obr. 23 jsou zobrazeny snímky agarových ploten z testů inhibičních zón pro čistou kulturu *E. coli*, na Obr. 24 snímky pro kulturu *S. Aureus*.



**Obr. 23:** Inhibiční zóny pro *E. coli*: a) AM Standard, b) AM Sanitized MIN, c) AM Sanitized MAX, d) AM Sanafor MIN, e) Sanafor MAX



**Obr. 24:** Inhibiční zóny pro *S. Aureus*: a) AM Standard, b) AM Sanitized MIN, c) AM Sanitized MAX, d) AM Sanafor MIN, e) Sanafor MAX

## 5 Závěr

Cílem této práce bylo připravit anexové membrány pro elektrodialýzu s antibakteriálními účinky. Membrány byly za tímto účelem modifikované dvěma rozdílnými komerčními antibakteriálními aditivy. Následně byly membrány charakterizovány z hlediska jejich mechanických, fyzikálně-chemických a antibakteriálních vlastností.

První varianta anexových membrán byla s přídavkem aditiva Sanitized<sup>®</sup> BC A 21-41 (SANITIZED AG), a to ve dvou koncentracích 0,2 a 0,6 % (hm.) vzhledem k membránové směsi. Druhá varianta byla s přídavkem aditiva Sanafor<sup>™</sup> PO-5 (Janssen PMP – Preservation and Material Protection) také ve dvou koncentracích 1 a 4 % (hm.). Byl také připraven referenční vzorek membrány, který aditiva neobsahoval.

Mezi připravenými vzorky byly prokázány rozdíly v elektrickém odporu, kdy se zvyšující se koncentrací aditiva elektrický odpor klesal. Nejnižší elektrický odpor vykazoval vzorek s 4 % (hm.) aditiva Sanafor. Tento vzorek vykazoval také nevyšší antibakteriální aktivitu a při testu izolace DNA vykazoval nejnižší bakteriální osídlení.

Inhibiční zóny byly ve všech případech nulové. To značí stabilitu provedené antibakteriální modifikace, tedy minimální či nulové vyplavování aditiv obsažených v modifikovaných membránách. U referenčního vzorku nedošlo k podrůstání bakterií pod membránovým páskem, což naznačuje mírné antibakteriální účinky také u nemodifikované membrány.

Jako nejvhodnější modifikace se na základě provedených testů jeví použití aditiva Sanafor<sup>™</sup> PO-5 v koncentraci 4 % (hm.) vzhledem k membránové směsi. Manipulaci s aditivem navíc značně usnadňuje jeho granulátová forma.

Dalším postupem při vývoji membrán s antimikrobiálními účinky bude testování připravených vzorků membrán při dlouhodobém odsolovacím testu (s různými odsolovanými roztoky) simulujícím skutečné provozní podmínky a následně vyhodnocení jejich účinnosti.

## Reference

- [1] BERNAUER, Bohumil. *Membránové procesy*. B.m.: VŠCHT Praha, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
- [2] NOVÁK, Luboš. *Elektromembránové procesy*. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-865-8.
- [3] *Elektromembránové procesy | Czemp* [online]. [vid. 2017-05-17]. Dostupné z: <http://www.czemp.cz/cs/membranove-procesy/elektromembranove-procesy>
- [4] STRÁNSKÁ, Eliška, David NEDĚLA, Robert VÁLEK a Jan KŘIVČÍK. OPTIMALIZACE PŘÍPRAVY HETEROGENNÍ KATIONVÝMĚNNÉ MEMBRÁNY S VYUŽITÍM RŮZNÉ DISTRIBUCE VELIKOSTÍ ČÁSTIC IONTOVÝMĚNNÉ PRYSKYŘICE. *Chemické listy*. 2015, (109), 701–709.
- [5] STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination* [online]. 2010, **264**(3), Special Issue to honour the previous editor Miriam Balaban, 268–288. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2010.04.069
- [6] SATA, Toshikatsu. *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. B.m.: Royal Society of Chemistry, 2007. ISBN 978-1-84755-117-7.
- [7] LEE, Hong-Joo, Jae-Hwan CHOI, Jaeweon CHO a Seung-Hyeon MOON. Characterization of anion exchange membranes fouled with humate during electrodialysis. *Journal of Membrane Science* [online]. 2002, **203**(1), 115–126. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(01)00792-X
- [8] MIKHAYLIN, Sergey a Laurent BAZINET. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2016, **229**(Supplement C), 34–56. ISSN 0001-8686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2015.12.006
- [9] VASELBEHAGH, Mahboobeh, Hamed KARKHANECHI, Ryosuke TAKAGI a Hideto MATSUYAMA. Biofouling phenomena on anion exchange membranes under the reverse electrodialysis process. *Journal of Membrane Science* [online]. 2017, **530**(Supplement C), 232–239. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2017.02.036
- [10] LIN, Yi-Li. Effects of organic, biological and colloidal fouling on the removal of pharmaceuticals and personal care products by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. 2017, **542**(Supplement C), 342–351. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2017.08.023
- [11] *Fouling of an anion exchange membrane in the electrodialysis desalination process in the presence of organic foulants - ScienceDirect* [online]. [vid. 2017-12-22]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916408007418>
- [12] LEE, Hong-Joo a Seung-Hyeon MOON. Influences of colloidal stability and electrokinetic property on electrodialysis performance in the presence of silica sol. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, **270**(2), 406–412. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2003.08.042



- [13] KORNGOLD, E. Prevention of colloidal-fouling in electro dialysis by chlorination. *Desalination* [online]. 1971, **9**(3), 213–216. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/S0011-9164(00)80031-4
- [14] *Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control - ScienceDirect* [online]. [vid. 2017-12-22]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868615002262>
- [15] LEE, Hong-Joo, Min-Kyoung HONG, Sang-Don HAN, Seung-Hee CHO a Seung-Hyeon MOON. Fouling of an anion exchange membrane in the electro dialysis desalination process in the presence of organic foulants. *Desalination* [online]. 2009, **238**(1), Issues 1 and 2: First International Workshop between the Center for the Seawater Desalination Plant and the European Desalination Society, 60–69. ISSN 0011-9164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2008.01.036
- [16] JAVŮREK, Jakub. *Povrchové vlastnosti mikroorganismů a jejich vliv na adhezi k povrchům* [online]. B.m.: Masarykova univerzita v Brně. 5 2010 [vid. 2018-04-01]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/th/270500/prif\\_b/bakalarska\\_prace\\_posledni.txt](https://is.muni.cz/th/270500/prif_b/bakalarska_prace_posledni.txt)
- [17] VASELBEHAGH, Mahboobeh, Hamed KARKHANECHI, Ryosuke TAKAGI a Hideto MATSUYAMA. Effect of polydopamine coating and direct electric current application on anti-biofouling properties of anion exchange membranes in electro dialysis. *Journal of Membrane Science* [online]. 2016, **515**, 98–108. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2016.05.049
- [18] *amberjet\_4200\_cl.pdf* [online]. [vid. 2018-04-01]. Dostupné z: [https://www.dow.com/assets/attachments/business/ier/ier\\_for\\_industrial\\_water\\_treatment/amberjet\\_4200\\_cl/tds/amberjet\\_4200\\_cl.pdf](https://www.dow.com/assets/attachments/business/ier/ier_for_industrial_water_treatment/amberjet_4200_cl/tds/amberjet_4200_cl.pdf)
- [19] *a420s.pdf* [online]. [vid. 2017-12-30]. Dostupné z: <http://www.purolite.com/product-pdf/a420s?productType=regular>
- [20] *C120E.pdf* [online]. [vid. 2017-12-29]. Dostupné z: <http://www.purolite.com/product-pdf/C120E.pdf>
- [21] DOWEX™ HCR-S/S High Capacity Cation Exchange Resin. nedatováno, (177), 3.
- [22] *THE SCIENCE OF SANAFOR® | Sanafor* [online]. [vid. 2018-04-01]. Dostupné z: <https://www.sanafor.com/meet-sanafor/science-sanafor%C2%AE>
- [23] *BENEFITS / Sanafor* [online]. [vid. 2018-04-01]. Dostupné z: <https://www.sanafor.com/why-sanafor/benefits#safety>
- [24] AG, SANITIZED. *SANITIZED* [online]. [vid. 2018-05-08]. Dostupné z: <https://www.sanitized.com/>
- [25] STRÁNSKÁ, Eliška a Jaroslav HADRAVA. *PP předúprava ionexu.docx*. B.m.: Membrain s.r.o.
- [26] VLADAŘOVÁ, Jitka. *PP 210 Mereni botnavosti ionexu.doc*. B.m.: Membrain s.r.o.
- [27] KŘIVČÍK, Jan a Jitka VLADAŘOVÁ. *PP 202 Stanovení distribuce velikosti castic.doc*. B.m.: Membrain s.r.o.
- [28] *PP 203 Mereni FaELCH vlastnosti IM - vydání 2.doc*
- [29] *ED\_mala-manual.pdf* [online]. [vid. 2017-11-01]. Dostupné z: [http://uchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/labchi/ED\\_mala-manual.pdf](http://uchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/labchi/ED_mala-manual.pdf)

[30] *Clontech Laboratories, Inc. - Life Science Tools and Reagents* [online]. [vid. 2018-04-24]. Dostupné z: <http://www.clontech.com/>