



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

Příprava a testování membrán s obsahem organických sloučenin v polymerní matrici

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: **Bc. Ondřej Dlask**

Vedoucí práce: Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.





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

Preparation and testing of membranes containing antimicrobial organic compounds in a polymer matrix

Diploma thesis

Study programme: N3942 – Nanotechnology

Study branch: 3942T002 – Nanomaterials

Author: **Bc. Ondřej Dlask**

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



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Dlask**
Osobní číslo: **M14000008**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Příprava a testování membrán s obsahem organických sloučenin v polymerní matici**
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. Nastudovat problematiku aplikací membránových procesů v oblasti technologie vody.
2. Zaměřit se na zanášení membrán a možnosti jeho potlačení.
3. Zpracovat literární rešerši zaměřenou na problematiku zanášení ("foulingu") membrán a na možnosti modifikace a příprav membrán s antimikrobiálními účinky.
4. Podrobně se seznámit s metodikou přípravy membrán se smíšenou maticí.
5. Připravit vlastní membrány se smíšenou maticí obsahující vybrané organické sloučeniny s antimikrobiálními účinky.
6. V laboratorních podmínkách stanovit základní charakteristiky nově připravených membrán, tj. určit jejich filtrační a separační schopnosti i povrchové vlastnosti.
7. Laboratorně ověřit antimikrobiální účinky nově připravených membrán.

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

- [1] JUDD, S. *The MBR Book, Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier Science, Oxford, 2011.
- [2] MULDER, J. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [3] RAJABI H., GHAEMI N., MADAENI S., et al. Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: Influence of nanofiller shape on characterization and fouling resistance. *Applied Surface Science*, 349 (2015), 6677.
- [4] VATANPOUR V., SHOCKRAVI A., et al. Fabrication and characterization of anti-fouling and anti-bacterial Ag-loaded graphene oxide/polyethersulfone mixed matrix membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30 (2015), 342-352.
- [5] ADAMS F.V., NXUMALO E.N., et al. Application of polysulfone / cyclodextrin mixed-matrix membranes in the removal of natural organic matter from water. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 6769 (2014), 71-78.

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

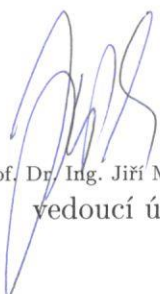
Konzultant diplomové práce: **Ing. Jan Dolina**
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání diplomové práce: **20. října 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2016**


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




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

V Liberci dne 20. října 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou 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 vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

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

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

Datum: 10. 5. 2016

Podpis: 

Poděkování

Chtěl bych poděkovat mému vedoucímu diplomové práce panu Mgr. Ing. Lukášovi Dvořákovi, Ph.D., který mi byl nápomocen a konzultoval se mnou danou problematiku a pomohl mi s finálním dokončením odborného textu.

Poděkování patří i Ing. Janu Dolinovi, který mi poskytoval cenné informace ohledně zpracování dat i samotného textu.

Anotace

Diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací nových polymerních membrán s různými typy antimikrobiálních organických aditiv vedoucí ke snížení zanášení povrchu membrán. Membrány byly připraveny pomocí inverze fází a celkem byly testovány čtyři typy aditiv ve dvou hmotnostních koncentracích. Pomocí metody elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil byla studována vnitřní i povrchová struktura připravených membrán. V práci byly také testovány antimikrobiální vlastnosti jak samotných aditiv, tak i membrán s jejich obsahem. V neposlední řadě byl sledován kontaktní úhel povrchu membrán, sloužící pro určení hydrofilicity, respektive hydrofobity připravených membrán. Všechny sledované charakteristiky připravených membrán byly porovnávány s referenční (nemodifikovanou) membránou, která byla připravena za stejných podmínek. Hlavním cílem bylo zjistit, jak se projeví přítomnost daných aditiv v polymerní matici na výsledné charakteristiky membrán, zejména s ohledem na jejich filtrační charakteristiky, respektive zanášení povrchu membrán.

Klíčová slova

Antimikrobiální modifikace; antimikrobiální vlastnosti; membrána; permeabilita; polyethersulfon; zanášení

Abstract

The main goals of this master thesis were the preparation and characterization of new polymeric membranes of different types of antimicrobial organic compounds, which lead to decrease of surface fouling. There were used four types of antimicrobial additives, moreover, two concentrations were made. The membranes were prepared by method of phase inversion. In addition, the structures of membranes were determined by atomic force microscopy as well as by scanning electron microscopy. Furthermore, the antimicrobial effect of used organic compounds was investigated. Finally, the contact angle for determination of hydrophobicity, hydrophilicity respectively was measured. These characteristics with non-modified membrane (membrane without additives) were compared. The main aim on permeability and mass flux of new membranes was focused.

Key words:

Antimicrobial modification; antimicrobial properties; fouling; membrane; permeability; polyethersulphone

Obsah

Seznam zkratk	9
1 Úvod.....	10
2 Literární část.....	11
2.1 Membránové procesy	11
2.1.1 Materiály membrán	11
2.1.2 Transport látek přes membránu	13
2.1.3 Mikrofiltrace.....	18
2.1.4 Ultrafiltrace	18
2.1.5 Nanofiltrace	19
2.2 Výhody a limitace membrán	20
2.4 Modifikace membrán za účelem zvýšení filtrační efektivity	23
2.4.1 Povrchové modifikace	23
2.4.2 Membrány se smíšenou maticí.....	25
3 Experimentální část	27
3.1 Příprava membrán	27
3.1.1 Charakteristiky použitých aditiv	28
3.1.2 Složení polymerní matrice	29
3.2 Metody charakterizace membrán	29
3.2.1 Ramanova spektroskopie.....	29
3.2.2 Povrchová charakteristika pomocí rastrovací elektronová mikroskopie.....	29
3.2.3 Povrchová charakteristika pomocí mikroskopie atomárních sil	30
3.2.4 Stanovení permeability membrán.....	31
3.3 Filtrační testy se širokospektrálními konsorcii mikroorganismů	32
3.4 Kultivační mikrobiologické testy	33
3.4.1 Antimikrobiální vlastnosti použitých aditiv	33
3.4.2 Kultivační mikrobiologické testy	34

3.5 Kontaktní úhel	34
4. Výsledky a diskuse	35
4.1 Charakterizace připravených membrán	35
4.1.1 Ramanova spektroskopie	35
4.1.2 Rastrovací elektronová mikroskopie	39
4.1.3 Mikroskopie atomárních sil	42
4.2 Stanovení filtračních charakteristik s destilovanou vodou	45
4.2.1 Referenční membrána	45
4.2.2 Membrána s aditivem LA 178	46
4.2.3 Membrána s aditivem BK 31	49
4.2.4 Membrána s aditivem KB 213	51
4.2.5 Membrána s aditivem BK 55	54
4.3 Filtrační testy s aktivovaným kalem	57
4.3.1 Membrána s aditivem LA 178	57
4.3.2 Membrána s aditivem BK 31	60
4.3.3 Membrána s aditivem KB 213	63
4.3.4 Membrána s aditivem BK 55	65
4.4 Antimikrobiální testy	69
4.4.1 Antimikrobiální vlastnosti použitých aditiv	69
4.4.2 Kultivační mikrobiologické testy	70
4.5 Kontaktní úhel	73
5. Závěr	76
6. Použitá literatura	77
Přílohy	82

Seznam zkratek

AFM	mikroskopie atomárních sil
Da	Dalton – atomová hmotnostní jednotka
CHSK _{Cr}	chemická spotřeba kyslíku [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
J	hmotnostní tok přes membránu [$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]
M _r	relativní molekulová hmotnost
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
P	permeabilita [$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$]
PES	polyethersulfon
PVP	polyvinylpyrrolidon
REM	rastrovací elektronová mikroskopie
Δp	transmembránový tlak [bar]

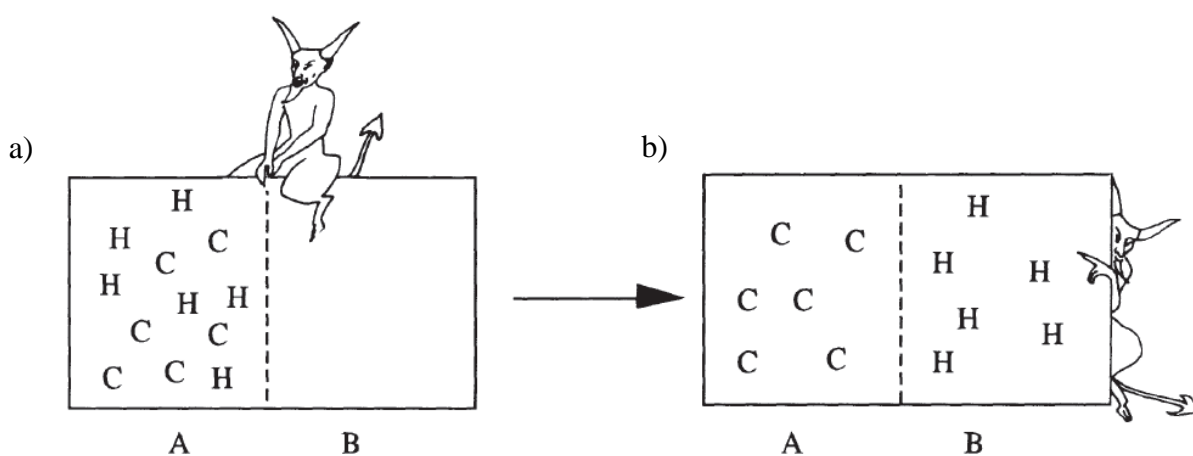
1 Úvod

Nejen zvyšující se požadavky na spotřebu pitné vody, ale i trend minimalizovat při úpravě vody spotřebu chemikálií, energie a množství odpadních vod rozšiřují nároky na technologické postupy úpravy a čištění vody. Standardní metody úpravy pitné vody, jako jsou sedimentace, písková filtrace a koagulace jsou sice spolehlivé, nedokáží se ale vyrovnat s novými trendy (např. zamezení přítomnosti pesticidů, farmaceutik apod.), které se objevily teprve v nedávné době. Klasické metody filtrace tak nedokáží reagovat na tyto problémy, naopak zde stále více nacházejí uplatnění membránové procesy, které se tak řadí mezi jednu z možných aplikací pro tyto účely, kde hrají významnou roli hlavně pro finální dočišťování pitné vody, ale i odsolování slané vody a pro čištění odpadních vod. Takto upravená voda může být znovu použita pro běžné účely. Existující membrány, hlavně z polymerních látek, jsou stále omezeny několika aspekty. Mezi ty největší se řadí vztah mezi propustností membrán a jejich separační schopností a nízkou odolností proti zanášení. Použití takovýchto membrán je úzce spjato s vyšší energetickou náročností (čištění membrán, rostoucí provozní náklady...). Z těchto důvodů je v dnešní době kladen velký důraz na vývoj nových membrán, které by významnou měrou potlačily výše uvedená stávající negativa.

2 Literární část

2.1 Membránové procesy

V membránových procesech hraje nejdůležitější roli membrána, která představuje tenkou selektivně propustnou bariéru umožňující průchod některých složek a zároveň je schopna zachytit jiné částice nacházející se v homogenní fázi. Obecné požadavky kladené na membrány jsou především vysoká propustnost s minimálním hydraulickým odporem při současném zachování její vysoké dělicí schopnosti, tzv. selektivity. Základní schéma filtrace je znázorněno na obrázku 1.



Obrázek 1: Základní princip membránové separace: a) směs před separací, b) rozdělené látky po separaci (Mulder, 1996)

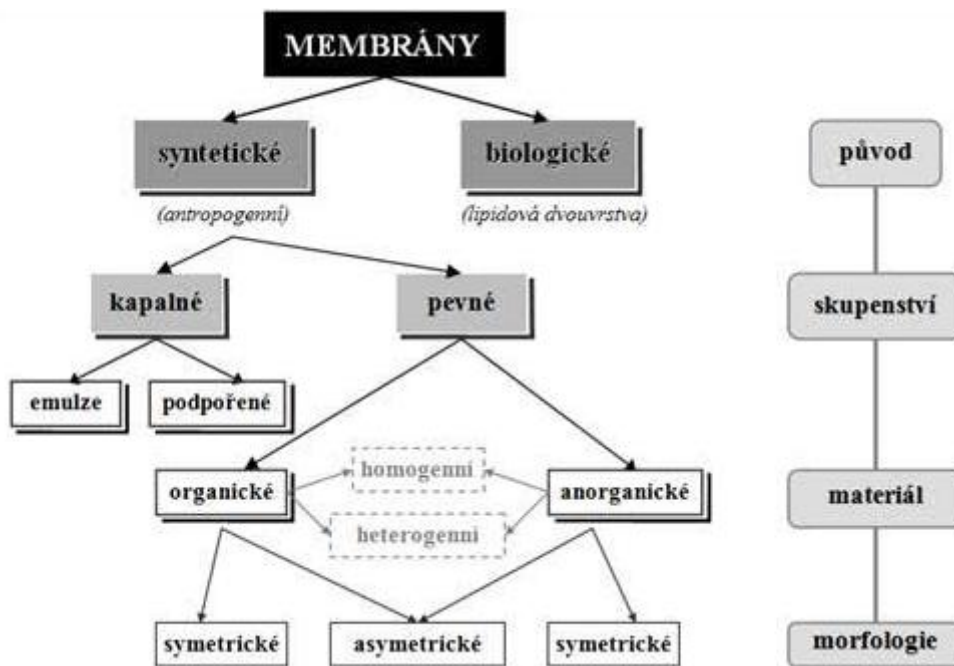
2.1.1 Materiály membrán

Membrány mohou být vyrobeny z jakéhokoliv materiálu, z kterého je možné připravit tenkou vrstvu, která působí jako bariéra pro určité látky a naopak je schopná propouštět látky jiné. V dnešní době jsou nejběžnějším materiálem pro výrobu membrán vysokomolekulární sloučeniny - polymery. Jejich molekuly se skládají z mnohonásobného opakování strukturních jednotek (monomerů). Polymery mohou obsahovat jednotky stejné struktury, v tom případě hovoříme o homopolymeru. Naopak, je-li polymer tvořen různými jednotkami, nazývá se kopolymer. Strukturní jednotky se v kopolymeru mohou střídát náhodně, mohou pravidelně alternovat, či vytvářet dva a více bloků. Dělíme je tak na statistické, alternující a blokové (Palatý *et al.*, 2012). Důležitou roli ve spojení s polymery hrají rozpouštědla. Jeho vhodná volba je v mnoha případech klíčová při výrobě polymerních membrán. Při rozpouštění polymeru difunduje rozpouštědlo do struktury polymeru, což vede k zvětšování jeho objemu.

Následným jevem je difúze segmentů makromolekul do roztoku, mající za následek vznik molekulární disperze. Rozpustnost polymerů v určitých rozpouštědlech je v dnešní době ve většině případů tabelovaná. Důležitou roli hraje i teplota, při které proces probíhá. Nejvhodnější je teplota blízká tání krystalické fáze, kdy rozpuštění probíhá snadno.

Při volbě špatného rozpouštědla se rozpouštění zastaví ve fázi zbotnalého gelu. Síly interakcí mezi segmenty polymeru jsou v tomto případě silnější, než síly interakcí mezi rozpouštědlem a polymerem. Molekuly polymeru se snaží si uchovat co nejnižší energický stav, od čehož se zároveň odvíjí i finální prostorové upořádání polymeru. Ve vhodném rozpouštědle mají molekuly polymeru tendenci být v co nejtěsnějším kontaktu s molekulami rozpouštědla. Na druhou stranu, v případě nevhodného rozpouštědla preferují molekuly polymeru vzájemnou interakci a tvoří tak zvané klubko (Lukáš *et al.*, 2008)

Mimo polymerní membrány jsou v poslední době ve větší míře používány i keramické či kovové membrány (Palatý *et al.*, 2012). Schéma dělení membrán je zobrazeno na obrázku 2.

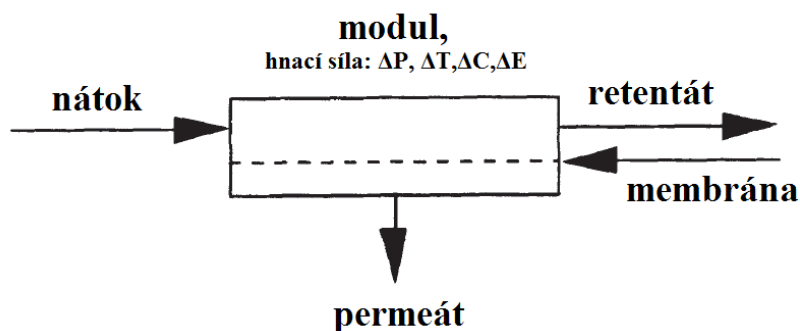


Obrázek 2: Obecná klasifikace membrán dle původu, skupenství, materiálu a morfologie

2.1.2 Transport látek přes membránu

Vlastní transport látek přes membránu určuje tzv. řídicí síla. Řídicí silou procesu může být rozdíl tlaků před a za membránou (Osada *et al.*, 1992), rozdíl koncentrací daných složek na obou stranách membrány, elektrostatické pole (McCabe *et al.*, 2005) či rozdíl teplot před a za membránou. V oblasti filtrace vody je nejčastější řídicí silou rozdíl tlaků, proto v této souvislosti hovoříme o tzv. tlakových membránových procesech (Osada *et al.*, 1992; Mulder, 1996).

Během filtrace je vstupní surovina (nátok či nástřík) na membráně dělena na retentát (koncentrát) a permeát. Za permeát jsou považovány takové složky suspenze obsažené v původním nátoku, které procházejí skrz membránu. Retentát tvoří složky suspenze, které jsou membránou zadrženy na straně nátoku (obrázek 3).



Obrázek 3: Rozdělení frakcí během membránové filtrace

Transport látek přes membránu závisí jak na charakteru membrány, tak na vlastnostech látek penetrujících skrz membránu. Transport látek membránou se obecně vyjadřuje třemi parametry, a to podle toho, jakým způsobem je popsán objem prošlé látky:

hustota hmotnostního toku - poskytuje informaci o hmotnosti prošlé látky jednotkovou plochou membrány za jednotku času;

hustota toku látkového množství - udává látkové množství látky prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času;

hustota objemového toku - udává objem hmoty prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času.

Obecně se tyto veličiny nazývají jako intenzity toku (J). Intenzita toku permeátu je dána jako objem tekutiny (V), který projde membránou za jednotku času (τ) vztažený na jednotku plochy membrány (S) – rovnice 1.

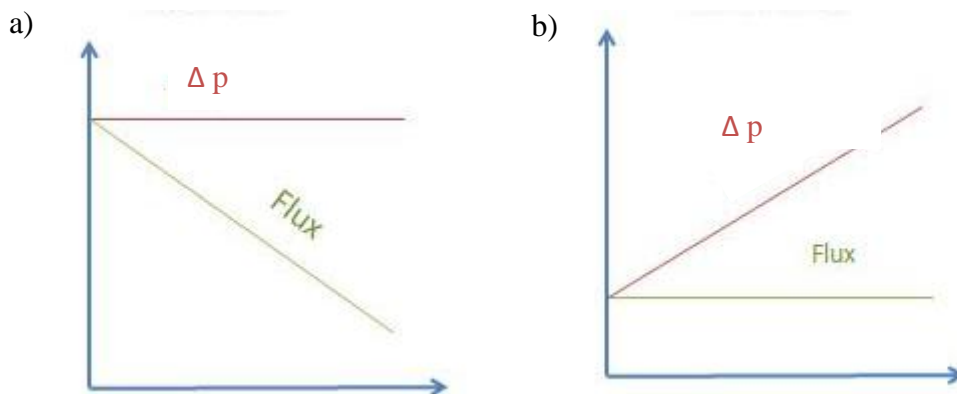
$$J = \frac{1}{S} \frac{dV}{d\tau} \quad (1)$$

V oblasti tlakových membránových procesů je velmi často používán také pojem permeabilita (rovnice 2). Ta je definována jako podíl intenzity toku skrz membránu (J) – někdy uváděným pod pojmem „flux“, a rozdílu tlaků před a za membránou (Δp), který slouží jako řídicí síla procesu.

$$P = \frac{J}{\Delta p} \quad (2)$$

Rychlost průtoku tekutiny při filtraci s použitím porézních membrán závisí při konstantním tlakovém rozdílu především na typu tekutiny, jejich reologických vlastnostech (viskozita) a na velikosti a tvaru pórů membrány.

Během filtrace při konstantním transmembránovém tlaku dochází k postupnému snižování hodnot „fluxu“. K udržení konstantní hodnoty permeability se proto během procesu musí zvyšovat transmembránový tlak (při tlakových procesech) nebo jiná z hnacích sil (obrázek 4) – viz kapitola výhody a limitace membrán.



Obrázek 4: Průběh filtrace při konstantním: a) transmembránovém tlaku (Δp), b) konstantním fluxu

Hlavním rysem tlakových membránových procesů je využití selektivní polopropustné membrány, která slouží jako separační element (obrázek 1). V membránové separaci se používají dva typy procesního uspořádání: „*dead-end*“ a „*cross-flow*“. Během „*cross-flow*“ filtrace je nátok veden tangenciálně vůči povrchu membrány, kdežto u „*dead-end*“ uspořádání je nástřík přiváděn kolmo k povrchu membrán.

Pro membrány je důležitá především selektivita, která je dána rozdílnou velikostí pórů membrány a separovaných částic, rozdílnou difuzí či rozdílnými povrchovými vlastnostmi.

Selektivitu membrán vůči směsi látek lze vyjádřit pomocí součinitele retence, R . Během separace je filtrovaná látka částečně, nebo zcela zachycena, zatímco molekuly rozpouštědla (vody) procházejí volně membránou. Retence je pak dána rovnicí 3.

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} \quad (3)$$

Kde c_F je koncentrace separované složky v nátoku a c_P je koncentrace látky v permeátu. R se pohybuje v rozmezí 0 až 1, kdy při retenci 1 dochází k úplné separaci dané složky (Mikulášek, *et al.*, 2013).

Rychlost průtoku kapaliny nasycenou zónou pevného porézního tělesa popisuje Darcyho zákon (rovnice 4).

$$\frac{dV_p}{Q} = Q = \frac{\Delta p}{\mu} \cdot A \cdot \left(\frac{1}{R_m + R} \right) \quad (4)$$

Kde V_p a Q je objem permeátu, respektive rychlost toku, μ dynamická viskozita penetrující kapaliny, A plocha membrány, R_m odpor membrány vůči rozpouštědлу, R koeficient vznikajícího filtračního nánosu na membráně (https://en.wikipedia.org/wiki/Membrane_technology). Filtrační nános neboli filtrační koláč, vzniká během filtrace na povrchu membrány a s jeho nárůstem postupně klesá filtrační efektivita membrány.

Na základě velikosti pórů v membráně, a tedy i na základě rozdílu tlaku před a za membránou, jsou tlakové membránové procesy děleny na mikrofiltraci, ultrafiltraci, nanofiltraci a reverzní osmózu (Soni *et al.*, 2009). Rozdělení membrán pro tlakové procesy je znázorněno v tabulce 1.

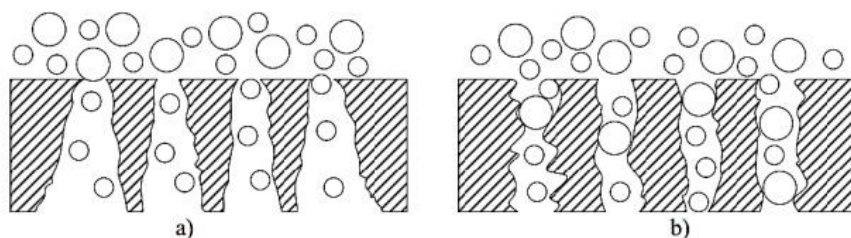
Tabulka 1: Dělení membrán - tlakové procesy (Palatý *et al.*, 2012)

Proces	Velikost pórů v membráně	Molekulová hmotnost zadržovaných částic	Vlastnosti
Reverzní osmóza	0 nm	————	schopnost zadržovat částice závisí na afinitě materiálu membrány k separovaným složkám
Nanofiltrace	≈ 2 nm	200 až 1 000 Da	schopnost zadržovat částice závisí na afinitě materiálu membrány k separovaným složkám
Ultrafiltrace	10 až 50 nm	10 ³ až 10 ⁶ Da	schopnost zadržovat částice závisí na afinitě materiálu membrány k separovaným složkám – ne však tak silně jako u RO a NF
Mikrofiltrace	0,05 až 10 μm	————	————

Díky aplikaci tlakového rozdílu (gradientu tlaku) před a za membránou prostoupí skrz membránu molekuly rozpouštědla (nízkomolekulární látky), kdežto látky makromolekulární (v závislosti na velikosti pórů) membrána zachytí. Jak je patrné z Tabulka 1, určité typy membrán zachytí pouze určitou velikostní škálu molekul. Velikosti pórů se směrem od mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace k reverzní osmóze zmenšují. To znamená, že odpor membrán vůči průtoku určitého objemu roste více u membrán s menšími póry, než u membrán s většími póry (Mulder, 1996; Soni *et al.*, 2009; Palatý *et al.*, 2012).

Kromě velikosti pórů v membráně lze membrány dále dělit na základě mnoha charakteristik. Dle vnitřní struktury je možné membrány rozdělit na symetrické a asymetrické. Podle chemického složení se membrány dělí na homogenní, heterogenní a kompozitní. Homogenní membrány mají stejnou strukturu a jsou vyrobeny pouze z jednoho materiálu, nejčastěji polymerem. Nevýhodou těchto membrán je vysoký hydraulický odpor, který je zapříčiněn širší tloušťkou membrán (0,1 – 1 mm). Nehomogenní, či heterogenní membrány jsou tvořeny více látkami, což může být například velmi tenká aktivní vrstva (0,1 – 10 μm), která je fixována k silnější porézní podpurné vrstvě tvořené odlišným materiálem (0,1 – 1 mm). Podpurná vrstva slouží pouze pro zlepšení mechanických vlastností a nemá zásadní vliv na filtrační proces. Kompozitní membrány se skládají z více vrstev, které jsou tvořeny rozdílnými materiály (Goei *et al.*, 2014; Palatý *et al.*, 2012).

Rozdíl mezi symetrickou a asymetrickou membránou je ilustrováno na obrázku 5. Asymetrické membrány mají na svém povrchu tenkou separační vrstvu. Těsně pod povrchem se póry v membráně postupně rozšiřují, takže nedochází k usazování částic uvnitř struktury a zároveň je minimalizován hydraulický odpor. Naproti tomu symetrická membrána má rovnoměrně strukturované póry. Tato struktura podléhá zanášení pórů a vede ke snížení toku přes membránu (Jelínek *et al.*, 2009).



Obrázek 5: Rozdíl řezů: (a) asymetrické; (b) symetrické membrány (Jelínek *et al.*, 2009)

U mikrofiltračních membrán, v nichž se nachází symetrické póry, hraje hlavní roli jejich tloušťka, která ovlivňuje odpor průtoku. Tloušťka těchto mikrofiltračních membrán se pohybuje od 10 do 150 μm . Většina mikrofiltračních membrán má však asymetrickou strukturu, s vrchní vrstvou o řádové tloušťce 1 μm . Ultrafiltrační, nanofiltrační a reverzně osmotické membrány mají asymetrickou strukturu, která má tloušťku vrchní vrstvy v rozmezí 0,1 – 1 μm . Ta je umístěna na pórovité podpůrné vrstvě s tloušťkou přibližně 50 – 150 μm . Hydraulický odpor je v těchto případech dán především vrchní vrstvou, podvrstva má pouze podpůrnou funkci. Průtok skrz tyto membrány je nepřímě úměrný jejich tloušťce (Piron *et al.*, 1995).

Separční vlastnosti membrán jsou někdy charakterizovány také tzv. MWCO faktorem, neboli „*Molecular weight cut-off*“, který je uváděn v Daltonech a odpovídá molekulární hmotnosti látky, která je z 90 % zadržena membránou. Zjednodušeně řečeno, poskytuje obraz o tom, jak velké částice jsou membránou zadrženy. U mikrofiltračních procesů je dělicí schopnost dána střední velikostí pórů. U ultrafiltračních membrán je tato schopnost vyjádřena pomocí molekulové hmotnosti separovaných látek. Dělicí schopnost nanofiltračních membrán je dána součinitelem retence obvykle pro 0,5 hm. % vodný roztok NaCl (Soni *et al.*, 2009).

2.1.3 Mikrofiltrace

Velikost pórů v mikrofiltračních membránách se pohybuje v rozpětí od 0,05 do 10 μm (Belfort *et al.*, 1994). Mikrofiltrační membrány mohou být připraveny z velkého počtu odlišných materiálů založených na anorganických (sklo, kov, keramika) nebo organických látkách (hlavně polymery). Anorganické materiály vykazují významnou chemickou a tepelnou odolnost. Další jejich výhodou je, že velikost pórů je v těchto membránách rovnoměrná. Ve většině případů se jedná o asymetrické, kompozitní porézní membrány. Nevýhodou výroby anorganických mikrofiltračních membrán jsou vysoké finanční nároky. Z tohoto důvodu se k výrobě membrán používají spíše polymerní sloučeniny. Správná volba materiálu použitého pro výrobu membrán je velmi důležitá, jelikož mimo jiné ovlivňuje proces zanášení membránového povrchu (Mulder, 1996).

K výrobě mikrofiltračních membrán z organických sloučenin (polymerů) se nejčastěji využívají metody jako je sliňování (*sintering*), tváření tahem (*stretching*), leptání (*track-etching*) a inverzní fáze (*phase inversion*) (Mulder, 1996).

Nejdůležitějšími metodami pro výrobu mikrofiltračních membrán z anorganických materiálů (keramika) jsou sliňování (*sintering*) a sol/gel proces (Mulder, 1996). Nejčastěji využívanými materiály pro přípravu keramických membrán jsou především směsi na bázi oxidu zirkoničitém a oxidu hlinitém (Muthukumaran *et al.*, 2011).

Mikrofiltrační membrány se používají např. v potravinářském průmyslu, při odstraňování částic během „předfiltrace“ vody vedoucí následně až k ultračisté vodě. Další použití nacházejí mikrofiltrační membrány v biotechnologii a v biomedicině, kde mohou mimo funkce separační plnit i funkci fixační, a to jako nosič živých kultur či specifických enzymů. Mikrofiltrační membrány nacházejí také významné uplatnění při procesech čištění odpadních vod (He *et al.*, 2014).

2.1.4 Ultrafiltrace

Ultrafiltrační membrány, stejně jako mikrofiltrační membrány, jsou považovány za čistě porézní, kde je hlavním rysem filtrace velikost a tvar zachycovaných částic a velikost pórů společně s hnací silou (např. tlak). Ultrafiltrační membrány mají vzhledem k menším pórům (v rozmezí od 1 nm do 0,05 μm) vyšší hydrodynamický odpor, který je zapříčiněný i nižší povrchovou porozitou. Tloušťka vrchní vrstvy u ultrafiltračních membrán je obvykle menší než 1 μm . Ultrafiltrace se typicky používá pro odstraňování koloidních a makromolekulárních

látek z roztoků, a to o molekulové hmotnosti přibližně 10^3 až 10^6 Da (Narebska *et al.*, 1994; Palatý *et al.*, 1994; Muthukumarán *et al.*, 2011).

Majoritní technika přípravy ultrafiltračních membrán je metoda inverze fází polymerních materiálů. Pro tyto účely se nejčastěji využívají polysulfony, polyvinylfluoridy, polyakrylonitril, acetáty celulózy, polyimidy a oxid hlinitý (Mulder, 1996).

Ultrafiltrační membrány se například využívají pro zakoncentrování roztoků makromolekul, kdy do permeátu přecházejí látky s nižší molekulovou hmotností (10 – 100 Da). Dále se ultrafiltrace využívá například v mlékárenském a potravinářském průmyslu, dále v chemickém a farmaceutickém průmyslu, v metalurgii a v papírenství. Jako konkrétní příklady aplikace ultrafiltrace lze uvést zpracování olejových emulzí, získání elektroforézních barev z oplachových vod a zpracování odpadních vod z textilního a papírenského průmyslu (Muthukumarán *et al.*, 2011). V potravinářském průmyslu se ultrafiltrace využívá například pro zkoncentrování mléka a výrobu sýrů nebo čištění ovocných džusů (Benítez *et al.*, 2006).

2.1.5 Nanofiltrace

Nanofiltrace je hraniční metoda při tlakových procesech, kdy se hnací síla pohybuje řádově 10^6 Pa a molekulová hmotnost separovaných částic se pohybuje v přibližném rozmezí od 200 do 1000 Da. Proto je vhodná pro využití při separaci nízkomolekulárních organických látek z roztoku. Nanofiltrace se svými charakteristikami již blíží reverzní osmóze a společně s ní tvoří jakýsi přechod mezi mikrofiltrací/ultrafiltrací a pervaporací/separací plynů, čili mezi porézními a neporézními membránami. U nanofiltračních membrán se tloušťka podpůrné vrstvy pohybuje v rozmezí 50 – 150 μm . Tloušťka filtrační, tedy aktivní vrstvy, je menší než 1 μm (Matovića *et al.*, 2009).

Nanofiltrační membrány se nejčastěji vyskytují v kompozitní formě, tedy každá z vrstev je tvořena z odlišného materiálu. Tyto vrstvy membrán jsou následně skládány na sebe a tím pádem mohou být odlišně optimalizovány. Jako podpůrná porézní vrstva s asymetrickými póry se nejčastěji používá ultrafiltrační membrána. Pro umístění tenké aktivní vrstvy na podpůrnou vrstvu se nejčastěji používají metody jako je *dip* povlákání, in-situ polymerizace, mezifázová polymerizace a plazmová polymerizace (Palatý *et al.*, 2007).

Nanofiltrační membrány umožňují retenci např. herbicidů, cukrů, pesticidů a většiny nízkomolekulárních látek. Vícemocné ionty jsou nanofiltračními membránami zadržovány

více, než ionty jednomocné. Procentuální retence vybraných složek nanofiltrační membránou je uvedena v tabulce 2 (Mulder, 1996).

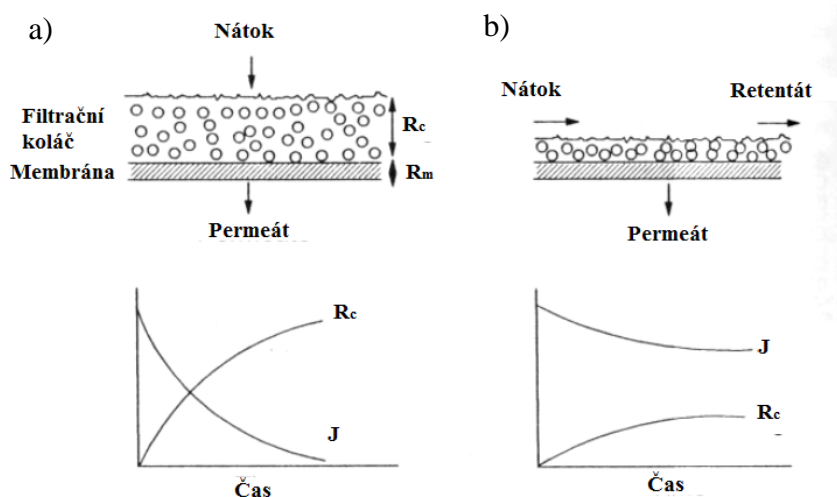
Tabulka 2: Retence vybraných složek nanofiltrační membránou

Zadržovaná složka	Retence
bakterie a viry	< 99%
mikročástice $M_r > 100$	> 50%
rozpuštěné látky $M_r < 100$	0 - 50%
jednomocné ionty (Na^+ , K^+ , Cl^-)	< 50%
dvoumocné ionty (Ca^{2+} , Mg^{2+})	> 90%

Nanofiltrace se v menší míře využívá v potravinářském a mlékárenském průmyslu. Další využití nacházejí nanofiltrační membrány například při čištění, resp. odstraňování barviv z odpadních vod pocházejících z textilního průmyslu (Salehi, 2014). Jako další příklad použití lze zmínit odstraňování iontů kovů ze zředěných roztoků, odstranění vícemocných iontů po „změkčování“ vody a odsolování produktů v chemickém průmyslu (Mulder, 1996).

2.2 Výhody a limitace membrán

V tlakových membránových procesech se v dnešní době nejčastěji používají dva typy uspořádání: *dead-end* a *cross-flow* uspořádání (obrázek 6). Při *dead-end* filtraci je nátok veden kolmo k povrchu membrány, kde dochází k separaci látek. Během *dead-end* filtrace dochází k vzniku tzv. filtračního koláče na povrchu membrány, který se skládá z nepřefiltovaného media a postupem času snižuje permeabilitu, a negativně tak ovlivňuje průběh filtrace (obrázek 6a). Při *cross-flow* uspořádání je proud kapaliny rovnoběžný s povrchem membrány (tangenciálně), část kapaliny a menší částice prochází membránou, větší částice jsou odnášeny proudem kapaliny a postupně zahušťovány, což má za následek menší tendenci k zanášení povrchu membrány (obrázek 6b).



Obrázek 6: Znázornění tvorby filtračního koláče a jeho vliv na hmotnostní tok přes membránu při (a) *dead-end* a (b) *cross-flow* filtraci. Hmotnostní tok přes membránu (J), tloušťka vznikajícího filtračního koláče na povrchu membrány během filtrace (R_c) [http://sch.vscht.cz/materialy/stud_mgr/Hinkova_membrany_uvod_2013.pdf]

Během filtrace dochází v čase k postupnému poklesu permeability, což je spojeno s poklesem účinnosti celého procesu. Pokud permeabilita klesne pod určitou hodnotu, je nutné přistoupit k „čištění“ membrán, které vede k opětovnému zvýšení hodnot hmotnostního toku přes membránu, respektive permeability.

Pod termínem čištění membrán je obecně chápáno tlakové, mechanické, chemické nebo elektrické čištění. Zvolení daného čistícího procesu v podstatě závisí na modulové konfiguraci, typu membrán a jejich chemické odolnosti. Jedna z běžných praxí při membránové separaci je tzv. relaxace, která se svou aplikací řadí mimo čištění. Během relaxace se filtrační proces na daný čas přeruší (hnací síla je odstavena), a nedochází tak k transportu látek přes membránu. Po určitém časovém intervalu relaxace je proces filtrace opět zpuštěn. V kombinaci s mechanickým čištěním, které vede k eliminaci usazeného filtračního koláče na povrchu membrány, dochází k značnému zlepšení permeability. Mezi tlakové čištění membrán ve formě dutých vláken patří metoda zpětného proplachu (tzv. „*back-flushing*“) (Trägardh *et al.*, 1998), která je určena pro mikrofiltrační a ultrafiltrační membrány. Princip zpětného proplachu je založen na střídavém použití tlaku a odtlačování spojeným se změnou směru toku přes membránu. Změna směru toku zapříčiní odstranění vrstvy nečistot ulpělých na povrchu membrány. K tomu procesu (preventivní metodě čištění) dochází vždy po určité časové periodě.

V praxi se velmi často využívá i tzv. „*back-pulse*“, což je krátkodobý intenzivní zpětný proplach (Trägårdh *et al.*, 1998), který je obvykle aplikován v pravidelných časových intervalech. Jeho cílem je preventivní odstraňování filtračního koláče z membránového povrchu. Délka trvání „*back-pulsu*“ je zpravidla několik sekund, zatímco u zpětného proplachu se intervaly pohybují obvykle v jednotkách minut. Po aplikaci zpětného proplachu je sice permeabilita vyšší ve srovnání s krátkodobým „*back-pulsem*“, separace je ale během procesu zastavena, a nedochází tak po delší dobu k filtraci. Metoda čištění musí být tak vyvážená, aby efektivita filtrace byla co nejvyšší.

Pod termínem mechanické čištění rozumíme hlavně vyjmutí membrány ze systému a odstranění usazeného filtračního koláče z povrchu membrány např. pomocí proudu vody (Mulder, 1996).

Aplikace chemických sloučenin, známá jako chemické čištění, hraje majoritní roli při odstraňování zanášení. Koncentrace použitých chemikálií a celková reakční doba závisí na chemické odolnosti membrány a je zpravidla dána výrobcem membrán. Mezi nejčastěji používané chemikálie při chemickém čištění membrán patří: roztoky chlornanů a alkalických hydroxidů, roztoky organických či anorganických kyselin, ale rovněž i enzymy (proteázy) a komplexní sloučeniny.

Budoucnost v membránových aplikacích tkví ve zvýšení jejich odolnosti proti zanášení povrchu, které je vážným problémem během procesů ve všech odvětvích. V dnešní době se tak řada studií a prací věnuje této problematice a snaží se hledat východisko, které by snižovalo tendenci k zanášení. Variantou, jak zlepšit vlastnosti membrán vůči zanášení, je například modifikace jejich původního povrchu nebo příprava nových materiálů, z nichž jsou poté membrány vyrobeny. Příkladem takovýchto materiálů mohou být nejrůznější „základní“ polymery s přídavkem antimikrobiálních látek. Takovéto modifikace/nové materiály vedou k poklesu vzájemných interakcí látek přítomných ve filtrované suspenzi s membránovým povrchem, a tedy ke snížení akumulace látek na vnějším i vnitřním povrchu membrány (Vahid *et al.*, 2014).

2.4 Modifikace membrán za účelem zvýšení filtrační efektivity

Interakce mezi membránou a složkami nátoky vedou k zanášení povrchu membrány, a snižují tak účinnost celého procesu. Cílem je tedy připravit membrány s takovými vlastnostmi, které umožní prodloužení filtračního cyklu membrány, tj. provozního času mezi jednotlivými procesy čištění membrán. Za tímto účelem se vyvíjí membrány s antibakteriálními vlastnostmi. Jak již bylo nastíněno výše, toho lze dosáhnout buď prostřednictvím modifikace stávajících povrchů komerčně dostupných membrán, nebo přípravou vhodných směsí, z nichž jsou následně vyrobeny membrány s požadovanými vlastnostmi.

2.4.1 Povrchové modifikace

Jako jedna z možností, jak připravit membrány, které mají za následek snížení interakce složek odpovědných za zanášení membránového povrchu, jsou povrchové modifikace stávajících membrán. Do současné doby bylo testováno mnoho metod modifikace membránových povrchů.

Membránové povrchy mohou být modifikovány např. pomocí chemických či fyzikálně-chemických procesů, čímž se podstatně změní jejich konečné vlastnosti ve prospěch odolnosti vůči zanášení. Jedna z metod úpravy povrchů spočívá v plazmatické modifikaci. Plazma, tj. soubor nabitých částic, vzniká dodáním energie atomům daného plynu ve vakuu. Takto vzniklé energetické ionty a elektrony mohou na povrchu membrán působit velmi efektivně, kde ionizovaný plyn reaguje s povrchem membrán. Jako příklad této metody lze uvést plazmatické modifikace za pomoci dusíku (Zhao-Qi *et al.*, 2009), prostřednictvím amoniaku i oxidu uhličitého (Yu *et al.* 2005a,b) nebo za pomoci plazmatu vzduchu (Hai-Yin *et al.*, 2008). Touto modifikací dochází ke vzniku nových funkčních skupin (především $-NH_2$, $-COOH$), a díky tomu upravený povrch vykazuje vyšší odolnost vůči zanášení oproti neupravenému povrchu. Výše zmíněné procesy mají však mnoho nevýhod, jelikož se jedná o velmi komplexní reakce a je těžko definovatelné, co přesně se odehrává na povrchu modifikovaných membrán (Yu *et al.*, 2007). Za zmínku stojí také povrchová modifikace polypropylenových membrán s využitím UV záření ve vodném roztoku akrylamidu, což vede k přípravě membrány s nižší tendencí k zanášení. Nevýhodou takto upravených membrán je celková energetická náročnost modifikačního procesu, což výsledné membrány činí prakticky neaplikovatelné v komerční sféře.

Jako další možností úprav konvenčních membrán je tzv. „formovací“ nebo též „imobilizační“ technika. Ta umožňuje přípravu velmi tenkých filmů na povrchu původní membrány. Takto upravený povrch vykazuje větší odolnost vůči zanášení než povrch neupravený. Také snadněji odolává např. adsorpci extracelulárních polymerů (Asatekin *et al.*, 2006). Pro modifikaci membrán se používají další materiály, jako např. polyvinylalkohol, sloučeniny zirkonia, oxid hořečnatý, oxid titaničitý, stříbro apod. Testy modifikovaných membrán pomocí oxidu titaničitého (Bae and Tak, 2005) prokázaly, že přidavek nanočástic oxidu titaničitého výrazně zlepšuje hydraulické charakteristiky membrán a také se usnadňuje jejich následné čištění.

Mezi další metody povrchové modifikace patří např. kovalentní zasítování/navázání, kde dochází ke vzniku kovalentní vazby mezi polymery. Vazba vzniká díky chemické reakci polymerů, která může být například iniciována teplem, změnou hodnoty pH nebo tlakem. Vznikajícím zasítováním ztrácí jednotlivé polymerní řetězce schopnost se individuálně pohybovat, a tudíž se změní fyzikálně-chemické vlastnosti povrchu, na němž jsou rozdílné polymery nanoseny. Výsledné vlastnosti z velké části závisí na hustotě zasítování (Tripathi *et al.* 2013; Xiaole *et al.* 2007; Yong-Hong *et al.* 2011). Další možnou metodou je metoda chemického vysrážení, kdy při chemické reakci vzniká pevná látka v roztoku, popřípadě uvnitř jiné pevné látky. Ke srážení může dojít jen v případě, že koncentrace dané sloučeniny převyšuje její rozpustnost. V pevných látkách k vysrážení dochází, pokud je koncentrace jedné pevné látky nad hranicí rozpustnosti v druhé pevné látce (Nair *et al.* 2013). Příkladem dalších technik pro modifikaci povrchů membrán může být přímá modifikace prostřednictvím kyseliny akrylové a UV záření (Mansourpanah *et al.*, 2013) či stříbrem (Jian-Hua *et al.* 2013).

Jako účinné řešení problematiky zanášení se jeví povrchové úpravy prostřednictvím imobilizace složek s antimikrobiálními vlastnostmi, jako je například stříbro v nano formě, APDSPO (bis(4'-aminopropyl-diethoxysilylphenyl)1,3,4-oxadiazol) nebo polyvinyl-N-karbazol (Farid *et al.*, 2013). K imobilizaci těchto složek na povrchy konvenčních membrán se v současné době používá několik metod, např. adsorpce, „zachycení“ neboli „*entrapment*“, mikroenkapsulace, zasítování („*cross-linking*“) a kovalentní vazba, respektive kovalentní navázání (Green *et al.*, 2011).

2.4.2 Membrány se smíšenou maticí

Další variantou, jak připravit membrány s nižší tendencí k zanášení jejich povrchu jsou tzv. membrány se smíšenou maticí. Takto připravené membrány obsahují ve své matici aditiva, které mají za následek zvýšení filtračních vlastností, tzn. snížení zanášení povrchu membrán.

Inkorporace různých typů aditiv do polymerní matrice vede k významným změnám struktury membrán a s tím spojených filtračních vlastností. Již mnoho autorů zjistilo, že inkorporace hydrofilních nanočástic vede k celkovému zvýšení hydrofility membrán. Je obecně známo, že se zvýšenou hydrofilitou membránového povrchu klesá jeho tendence k zanášení. Tato skutečnost je způsobena vodíkovými vazbami vznikajícími mezi hydrofilickými skupinami, které brání adsorpci zanášející látky na povrchu membrán (Yin *et al.*, 2015). Příkladem může být inkorporace anorganických kovových nanočástic do polymerní matrice, což vede k významnému snížení tendence k zanášení membránového povrchu (Arsuaga *et al.*, 2013). Inkorporace nanočástic do matic membrán vede obecně ke změně porozity a k rozdílné velikosti pórů v membráně. To má mimo jiné za následek také zvýšení permeability pro vodu spojenou s efektivnější separací částic. Yu *et al.* (2015) testovali vliv TiO_2 v polyvinylidenfluoridní matici. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací TiO_2 rostla porozita membrán. Podobné vlastnosti vykazovaly membrány s obsahem oxidovaných vícevrstevných uhlíkatých nanotrubiček (MWNTs) v polysulfonové matici, kde se s rostoucí koncentrací aditivních složek zvyšovala velikost pórů v membráně, čímž zároveň rostla hodnota permeability pro vodu (Yin *et al.*, 2013).

V další studii, Mansourpanah *et al.* (2011) připravili membrány s polyethersulfonovou maticí obsahující MWNTs modifikované polykaprolaktonem. Bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací plniva klesala svrchní tloušťka membrán a zároveň se zvyšovala porozita podpůrné vrstvy, což mělo za následek zvýšení permeability. Dalším příkladem použití nanomateriálů v membránové separaci jsou nanovlákná vyrobená z polyanilinu v polysulfonové matici (Fan *et al.*, 2008). Z této práce vyplývá, že takto připravená membrána vykazovala vyšší hydrofilitu a porozitu. Guorong Wu *et al.* (2016) použili jako aditivní složku do membrán se smíšenou maticí nanokrystaly hliníku funkcionalizované pomocí amoniové skupiny. Připravené nanokrystaly byly inkorporovány do poly(vinyl)alkoholové matrice a bylo zjištěno, že obsah amoniových skupin zvyšuje hydrofilitu, a tedy i smáčivost membrán.

Zhao *et al.* (2009) testovali membrány připravené z polysulfonové matrice obsahující oxid grafenu funkcionalizovaný pomocí isokyanátu. Výsledné membrány vykazovaly jak zvýšené hodnoty permeability, tak i nižší tendenci k zanášení. Významné zvýšení hydrofility u membrán se smíšenou maticí bylo pozorováno i v práci Duan *et al.* (2015), kteří funkcionalizovali MWNTs pomocí poly(amin-esterem) v polyvinyl-fluoridové matici. Naik *et al.* (2016) využili polydimethylsiloxanové membrány se smíšenou maticí pro pervoporaci směsi etanolu s vodou. Vzniklé membrány vykazovaly vyšší permeabilitu a zároveň vysokou selektivitu.

Především při čištění odpadních vod s využitím membrán je jedním z hlavních problémů akumulace mikroorganismů na povrchu membrány, tzv. *biofouling*, který má za následek pokles permeability vedoucí ke zvýšení provozních nákladů systému. Výzkum membrán s „antibiofoulingovým“ efektem je tak v dnešní době žádoucí a jednou z možných cest, jak snížit zanášení povrchu je inkorporace stříbra ve formě nanočástic do membránové struktury. Chou *et al.* (2005) například aplikovali nanočástice stříbra do matrice z octanu celulózy a Zodrow *et al.* (2009) inkorporovali též nanočástice stříbra do polysulfonové matrice. V obou případech vykazovaly tyto membrány silné antibiofoulingové vlastnosti.

Zambare *et al.* (2016) testovali polysulfonové membrány s přídavkem oxidu grafenu funkcionalizovaným různými typy polyaminů (ethylenediamin, diethylentriamine, triethylentetramine). Výsledkem byly membrány vykazující jak zvýšenou hydrofilitu, tak i permeabilitu. Během testování roztoku polypeptidu (BSA) vykazovaly membrány taktéž nižší tendenci k zanášení.

Membrány se smíšenou maticí nalézají uplatnění i při separaci plynů. Např. Anjum *et al.* (2016) se zabývali přípravou membrán inkorporací nanočástic titanu a aminových sloučenin do polyamidové matrice. Tato funkcionalizace vedla k výraznému zvýšení permeability a selekci plynných látek. Óscar de la Iglesia *et al.* (2016) studovali vlastnosti membrán se smíšenou maticí po přidání nanočástic chromu do polyimidu v membránových reaktorech. Bylo zjištěno, že navázaný chrom je stabilní a jeho přítomnost vede ke zvýšení permeability pro určité plynné látky.

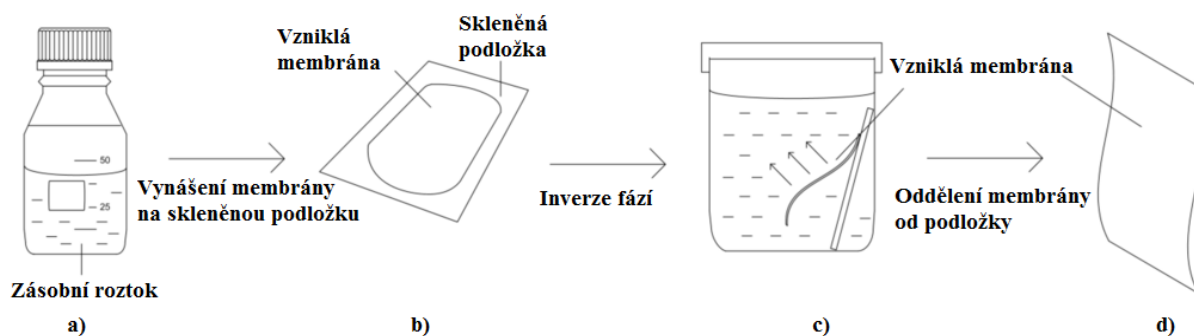
3 Experimentální část

3.1 Příprava membrán

Membrány se smíšenou matricí byly připraveny dle níže uvedeného schématu (obrázek 7) při laboratorních podmínkách pomocí metody inverze fází. Celkem byly použity čtyři aditivní substance (BK 31, BK 55, LA 178 a KB 213), každá z nich o hmotnostní koncentraci 2 % a 5 % (vztaženo na hmotnost základního polymeru).

Postup přípravy byl následující. Zásobní roztok (základní polymer, aditiva a rozpouštědlo) - označení (a) - byl rovnoměrně rozprostřen pomocí vynášecího nože o tloušťce 0,2 mm na skleněnou podložku (b). Vynesený polymer byl ponechán přibližně 60 sekund v kontaktu se vzduchem a poté ponořen do vodní lázně (destilovaná voda, laboratorní podmínky - c), kde došlo k inverzi fází a tvorbě membrány (d). Po 5 minutách byla membrána z vodní lázně vyjmuta a uskladněna v destilované vodě bez přístupu vzduchu.

Nejprve byly substance rozpuštěny v N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) a míchány na třepačce při $150 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Po 24 hodinách byl přidán polyvinylpyrrolidon (PVP), sloužící pro tvorbu pórů a vzniklý roztok byl míchán dalších 24 hodin při stejných otáčkách. Následovalo přidání vlastního polymeru – polyethersulfonu (PES).

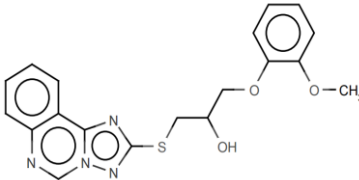
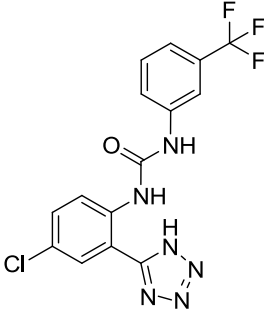
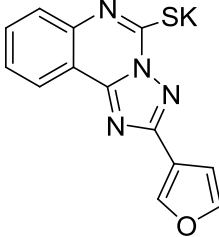
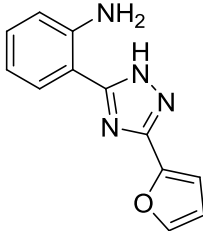


Obrázek 7: Schéma přípravy membrán pomocí metody inverze fáze [www.mdpi.com/2077-0375/5/1/136/htm]

3.1.1 Charakteristiky použitých aditiv

Systematické názvy, strukturní vzorce a molekulové hmotnosti použitých aditiv jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Systematické a strukturní vzorce použitých organických aditiv, včetně jejich molekulových hmotností

Aditivum	Systematický název	Strukturní vzorec	Molekulová hmotnost [g·mol ⁻¹]
LA 178	1-([1,2,4]triazolo[1,5-c]quinazolin-2-ylthio)-3-(2-methoxyphenoxy) propan-2-ol		382,1
KB 213	1-(4-chloro-2-(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)fenyl)-3-(3-(trifluoromethyl)fenyl) močovina		358,4
BK 55	2-(furan-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-c]quinazoline-5-thiolát draselný		306,4
BK 31	2-(3-(furan-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-yl)anilín		226,3

3.1.2 Složení polymerní matrice

V tabulce 4 jsou uvedeny hmotnosti jednotlivých látek použitých pro přípravu jak referenčních membrán, tak membrán se smíšenou maticí, tj. 2 % a 5 % hmotnostní přídavek aditiv BK 55, BK 31, LA 178 a KB 213.

Tabulka 4: Hmotnosti jednotlivých složek (v gramech) použitých pro přípravu 30 g roztoku

Složka	PES	PVP	NMP	Aditivum
Reference	3,00	1,80	25,20	-
Modifikace 2 hm. %	3,00	1,80	25,14	0,06
Modifikace 5 hm. %	3,00	1,80	25,05	0,15

3.2 Metody charakterizace membrán

3.2.1 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektrometrie je nedestruktivní metodou vibrační molekulové spektroskopie vhodná pro identifikaci látek, určování jejich složení a struktury. Kvalitativní identifikace látek je založena porovnávání měřeného spektra čistých látek s knihovnamí spekter.

Měření spekter bylo prováděno na DXR Raman microscope (Fischer Scientific), laser 532 nm, mřížka „high resolution“, rozsah $1870\text{ cm}^{-1} - 50\text{ cm}^{-1}$. Tato mřížka byla zvolena po vyzkoušení měření v celém rozsahu (od 4000 cm^{-1}) proto, že slabé spektrum přidaného aditiva se jevílo čitelnější v silném spektru PES. Pásky byly čitelné do 1800 cm^{-1} .

3.2.2 Povrchová charakteristika pomocí rastrovací elektronové mikroskopie

Elektronová mikroskopie využívá k poskytnutí informace o vzorku elektrony, které mají daleko větší rozlišovací schopnost ve srovnání s fotony. K zobrazení povrchu zkoumaného vzorku využívá rastrovací elektronová mikroskopie buď sekundární, nebo zpětně odražené elektrony.

Pokud není povrch zkoumaného vzorku dostatečně elektricky vodivý, dochází na jeho povrchu vzhledem ke kontaktu s primárními elektrony k nabíjení. Preparát v pevném skupenství by neměl obsahovat na povrchu cizorodé částice jako je prach, měl by být stabilní ve vakuu (10^{-5} - 10^6 torr) a primární elektrony by neměly nabíjet povrch.

Mikroskopická analýza vzorků membrán byla prováděná na rastrujícím elektronovém mikroskopu (REM) značky Carl Zeiss ULTRA Plus. Vzorek membrány byl umístěn do napařovačky, kde na jeho povrch byla nanесena platinová vrstva o tloušťce přibližně 2 nm. Následně byl vzorek umístěn do mikroskopu, kde byl pro pozorování použit detektory SE2 a InLess (detektory sekundárních elektronů). Urychlovací napětí bylo zvoleno 5 kV.

Kvantitativní odhad pórovitosti povrchu membrán byl proveden pomocí grafického softwaru ImageJ.

3.2.3 Povrchová charakteristika pomocí mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie rastrující sondy slouží ke zkoumání povrchu v subatomárním měřítku a je založena na interakci mezi hrotem sondy a povrchem. Sonda se pohybuje v blízkosti povrchu na vzdálenost několika nanometrů. Pomocí zpětné vazby z elektromechanické interakce mezi sondou a povrchem vzorku lze vyhodnotit tři dimenzionální obraz povrchu zkoumaného vzorku.

Mikroskopie atomových sil je jedním z typů mikroskopie rastrovací sondy. Tato metoda využívá elektromagnetických sil atomárního původu. Sondu tvoří cantilever, který je zakončený ostrým hrotem, dosahujících až atomárních rozměrů. Raménko cantileveru se pod působením slabých přitažlivých nebo odpudivých sil ohýbá a jeho pohyb zaznamenává laser. Ze záznamu lze vytvořit obraz povrchu vzorku.

Jako mikroskop byl zvolen mikroskop atomárních sil JPK INSTRUMENT NANOWIZARD 3. Mikroskop je umístěn ve speciálním boxu, jenž zabraňuje ovlivňování měření okolním prostředím.

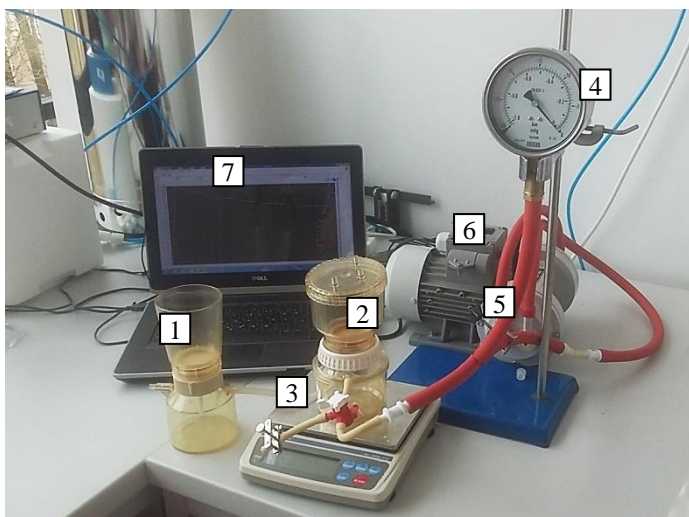
Mikroskop Nanowizard může být použit buď v kontaktním, nebo v nekontaktním módu. Sonda mikroskopu se následně přiblížila ke vzorku na vzdálenost několika nanometrů. Tomu bylo učiněno částečně mechanicky a částečně automaticky pomocí softwaru. Měření vzorku bylo spuštěno v kontaktním režimu.

Pomocí softwaru Gwyddion byla měřená průměrná drsnost povrchu a byla namodelován 3D struktura povrchu membrán.

3.2.4 Stanovení permeability membrán

Permeabilita je jedna ze základních veličin popisující membrány (kapitola 2.1.2). Její velikost udává tlakově nezávislou hodnotu toku přes membránu a udává se nejčastěji v $\text{l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$. Pro základní porovnání bylo provedeno měření permeabilit s destilovanou vodou.

Připravené membrány (efektivní plocha $13,4\text{ cm}^2$) byly opláchnuty demineralizovanou vodou a následně byly umístěny do filtrační cely Amicon 8050. Tlakový gradient byl řízen pomocí vakuové pumpy KNF Laboratories. Jako nástržik bylo zvoleno 250 ml destilované vody a byl měřen čas nutný pro přefiltrování celého objemu nástržiku. Filtrační test byl proveden pro tři rozdílné transmembránové tlaky: 0,3; 0,6 a 0,9 bar. Aby došlo ke stabilizaci membrán, bylo před zahájením testu navíc při tlaku 0,2 bar přefiltrováno 30 ml destilované vody. Schéma použité filtrační aparatury je znázorněno na obrázku 8.



Obrázek 8: Testovací aparatura s filtrační celou Amicon 8050. 1 - membránová cela; 2 - podtlaková cela - měření přírůstku váhy; 3 - regulační ventil; 4 - manometr; 5 - regulační ventil; 6 - vývěva; 7 - záznam dat pomocí PC

3.3 Filtrační testy se širokospektrálními konsorcii mikroorganismů

Při filtračních testech bylo sledováno chování připravených membrán v několika hodinové zátěži při reálných podmínkách a zároveň jejich chování po aplikaci relaxace.

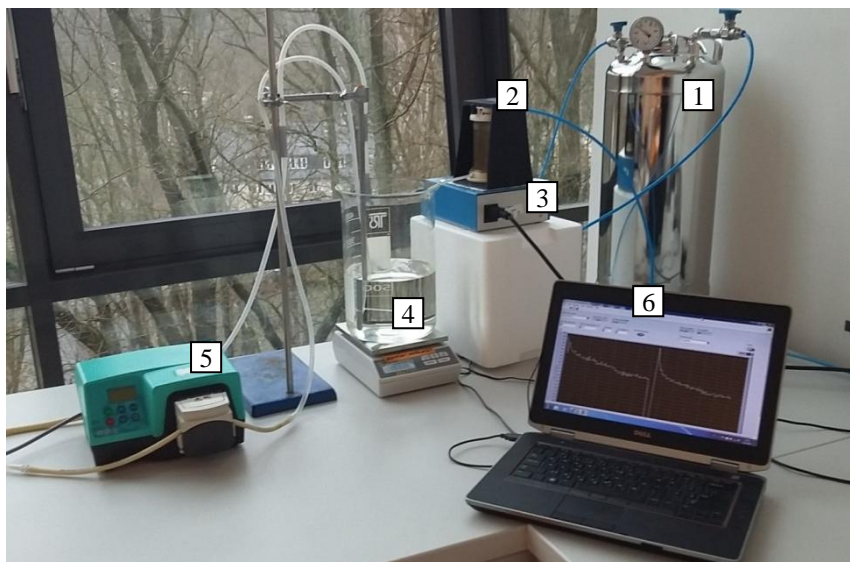
Při krátkodobém testování membrán s destilovanou vodou byla sledována komprese membrán při zvyšujícím se tlaku. S tím souvisela snižující se hodnota permeability. Z těchto důvodů byl pro stanovení dlouhodobých filtračních charakteristik membrán zvolen tlak 0,3 bar. Jako filtrační médium byl použit aktivovaný kal odebraný z nitrifikační nádrže liberecké čistírny odpadních vod (ČOV). Ten sloužil vždy pro testování dvojice membrán – modifikovaná vs. nemodifikovaná (referenční). Aby byly zajištěny srovnatelné charakteristiky odebraného aktivovaného kalu pro jednotlivé páry membrán, byl odebraný vzorek vzdušněn pomocí dmýchadla AIRMAC DB 60 v trvání testu první z páru membrán. Pro následující pár testovaných membrán byl vždy odebrán čerstvý vzorek aktivovaného kalu.

Testování probíhalo umístěním modifikované membrány do kontinuálně stírané filtrační cely Amicon 8400. Čerstvě odebraný aktivovaný kal z nitrifikační nádrže byl pětkrát zředěn. Do filtrační cely byla pod tlakem dopouštěna destilovaná voda z nerezové zásobní tlakové nádoby, tudíž byl objem média, a tedy koncentrace nerozpuštěných látek v cele konstantní. Filtrační cely byla během testu umístěna na magnetickém míchadle AGE, které permanentně rotačním pohybem $100 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ čistilo povrch membrán. Filtrace probíhala přibližně 25 h, v níž byla celkem čtyřikrát (tříkrát) prováděná pětiminutová relaxace za zvýšeného míchání, a to při $200 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$.

Během relaxace byla filtrační cely odtlačována a zároveň byly aplikované vyšší otáčky na magnetické míchačce (sloužící pro účinnější čištění zaneseného povrchu membrán). Relaxace byla vždy prováděna po 2, 4, 6 a 23 h od spuštění testu.

Filtrační test s referenční membránou probíhal za identických podmínek jako test s modifikovanou membránou (viz výše).

Fotografie filtrační aparatury použité pro tyto filtrační testy je patrné na obrázku 9.



Obrázek 9: Fotografie filtrační aparatury; 1 - zásobní tlaková nádoba s manometrem, 2 - kontinuálně stíraná filtrační cela, 3 - magnetické míchadlo, 4 - nádoba permeátu s váhou, 5 - peristaltické čerpadlo, 6 - záznam dat pomocí PC

3.4 Kultivační mikrobiologické testy

3.4.1 Antimikrobiální vlastnosti použitých aditiv

Antimikrobiální vlastnosti použitých aditiv byly zjišťovány pomocí přípravy jejich 5 hm. % vodného roztoku, kdy do 2,58 ml destilované vody bylo přidáno 0,13 g aditiva. Do vzniklého roztoku byl následně vložen filtrační papír o ploše 17,4 cm² a umístěn na třepačku IKA KS 260 basic po dobu 48 h při otáčkách 250 ot·min⁻¹. Na připravený živný Plate Count Agar byl nanesen nezředěný odtok odebraný z liberecké ČOV obsahující přibližně 1,2-1,6·10⁻⁵ KTJ·ml⁻¹. Po uplynutí 48 h byly filtrační papíry vyjmuty z roztoků a „obtisknuty“ na živný agar s obsahem vzorku odtoku. Test byl proveden podle normy ČSN EN ISO 6222 (75 7821), tj. kultivace byla prováděná při 22°C po dobu 48 h. Pro porovnání byl stejnou metodou hodnocen i filtrační papír, jenž byl loužen pouze v destilované vodě bez přísad aditiv.

3.4.2 Kultivační mikrobiologické testy

Antimikrobiální vlastnosti modifikovaných membrán byly hodnoceny pomocí kultivačních mikrobiologických testů. Pokud by byly prokázány antimikrobiální vlastnosti modifikovaných membrán, lze předpokládat, že bude eliminován i proces zanášení membránového povrchu, na kterém se velkou měrou podílí interakce přítomných mikroorganismů a vlastního membránového povrchu. Dosažené výsledky modifikovaných membrán byly vždy porovnávány mezi sebou, tj. pro 2 hm. % a 5 hm. % obsah aditivní látky. Na závěr byly porovnány s referenční membránou.

Nejprve bylo v cele Amicon 8050 přefiltrováno 50 ml odtoku z ČOV, která byla 1000krát zředěná fyziologickým roztokem (NaCl o koncentraci $8,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Antimikrobiální vlastnosti daných membrán byly poté posouzeny na základě stanovení kultivovatelných mikroorganismů, provedené podle normy ČSN EN ISO 6222 (75 7821). Kultivace byla prováděná při 22°C po dobu 72 h a následně byly odečteny kolonie tvořící jednotky (KTJ). Obtisky, tedy čas, po který byl povrch jednotlivých membrán ve styku s živným Plate Count Agar substrátem, byly provedeny po 0, 3, 6 hodinách od ukončení výše uvedené filtrace.

3.5 Kontaktní úhel

Hodnoty kontaktního úhlu určují, zda je testovaný povrch hydrofobní nebo hydrofilní a určuje tak jeho smáčivost.

Měření kontaktního úhlu bylo prováděno na laboratorním přenosném přístroji See Systém E (Advex Instruments). Vzorek membrány byl upevněn na pohyblivé podložce a na povrch membrán byly pomocí mikropipety nanесeny $3 \mu\text{l}$ destilované vody. Pomocí rychlokamery byla s frekvencí 0,5 vteřiny po dobu 10 vteřin snímána kapka na vzorku. Tečnou metodou byl následně určen kontaktní úhel. Pro každou membránu bylo provedeno šest měření, z nichž byl vypočten aritmetický průměr a směrodatná odchylka kontaktního úhlu.

4. Výsledky a diskuse

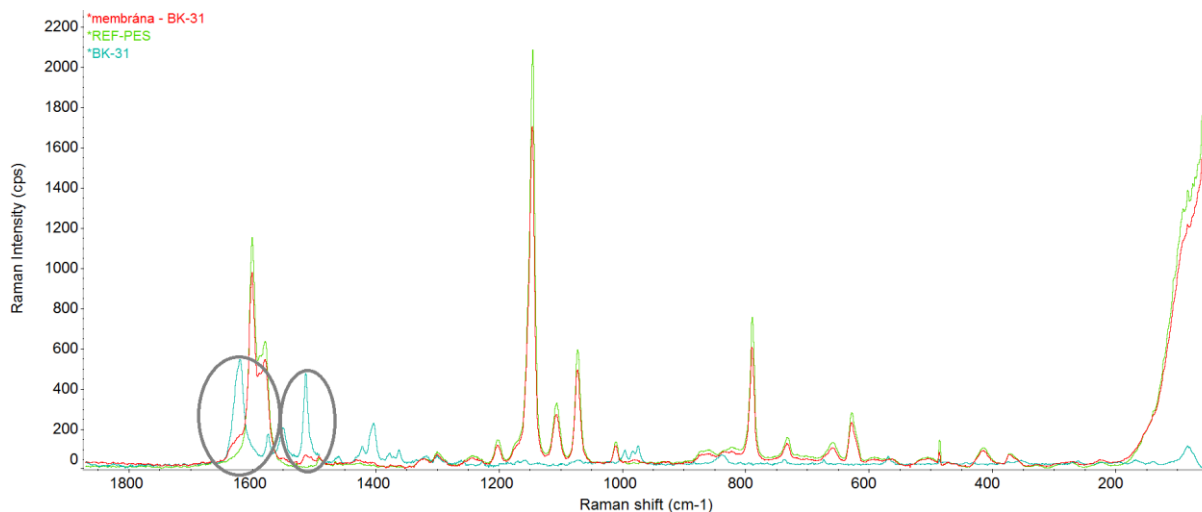
4.1 Charakterizace připravených membrán

4.1.1 Ramanova spektroskopie

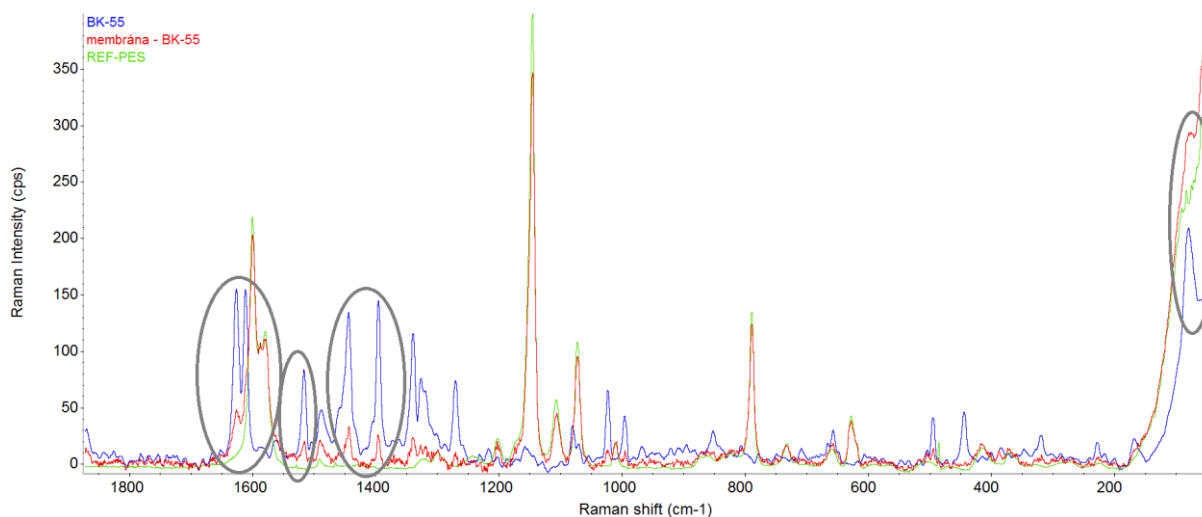
Byla změřena Ramanova spektra jednak čisté membrány z polyethersulfonu (PES), čistých aditiv (BK 55; BK 31; KB 213; LA 178; a jednak membrán připravených ze směsi PES s 5 hm. % obsahem uvedených aditiv. Největší problém v měření spekter přidaných aditivních látek v membráně byl ve fluorescenci látek. V případě aditiva LA 178 docházelo i k teplotní nestabilitě. Pro tuto látku bylo proto nutné zvolit velmi nízkou intenzitu laseru a malou aperturu. I další látky ve větší, či menší míře vykazovaly při použití 532 nm laseru fluorescenci. Ta následně překrývala samotné spektrum zkoumané látky a po její matematické korekci bylo spektrum velmi slabé. Z tohoto důvodu je poměr silného spektra PES vůči velmi slabému spektru organických látek (aditiv) značně nepříznivý. Bylo tedy obtížné najít místo, kde bylo možné přítomnost této látky v PES membráně prokázat. Navíc měření Ramanových spekter je lokální a velikost místa, které bylo měřeno, bylo maximálně o ploše $1 \mu\text{m}^2$. Velikost dále závisí na zvoleném okuláru a velikosti apertury. V tomto případě nebylo možné zvolit nejpříznivější podmínky, protože s rostoucí aperturou roste i fluorescence. Bylo tedy nutné nalézt kompromis mezi těmito charakteristikami.

Každá membrána s patřičným aditivem byla měřena na desítkách míst. Každé spektrum, dokazující přítomnost aditiva v PES je sestrojeno z minimálně 500 expozic. V samotném zobrazení spekter neodráží intenzita spektra skutečný poměr látek, ale je cíleně „zvýrazněno“ aby přítomnost další látky v PES membráně byla viditelná. I přes slabé spektrum byla však přítomnost látek prokázána.

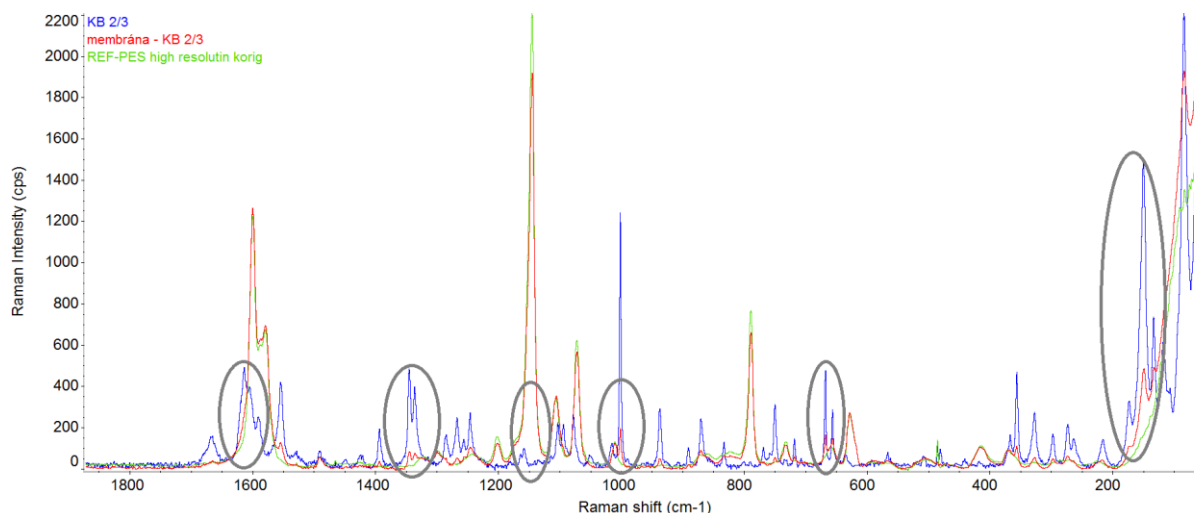
Na následujících obrázcích 10-13 jsou znázorněná jednotlivá spektra pro použité aditivní látky v PES matrici, tj. BK 31; BK 55; KB 213 a LA 178. Dále je na jednotlivých obrázcích znázorněné spektrum referenční membrány bez aditiv a membrány s aditivu. Zvýrazněné jsou oblasti, které dokazují obsah aditiva v membráně.



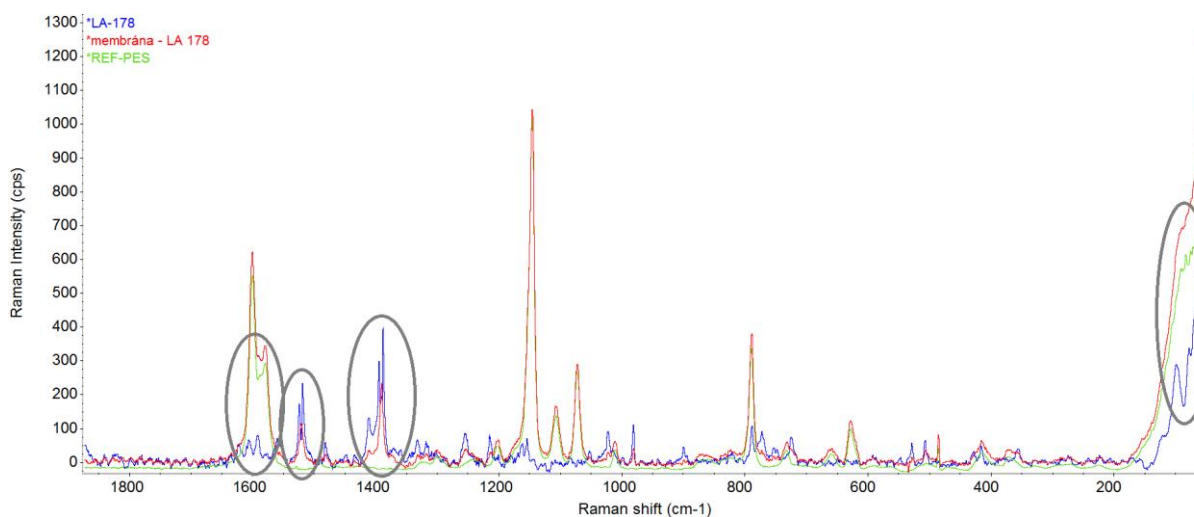
Obrázek 10: Ramanovo spektrum pro aditivní látku BK 31 (modré), PES membránu (zelené) a pro PES membránu s aditivem (červené). Zvýrazněné jsou hlavní shody spekter potvrzující přítomnost aditiva BK 31 v PES membráně ($1500 - 1650 \text{ cm}^{-1}$)



Obrázek 11: Ramanovo spektrum pro aditivní látku BK 55 (modré), PES membránu (zelené) a pro PES membránu s aditivem (červené). Zvýrazněné jsou hlavní shody spekter potvrzující přítomnost aditiva BK 55 v PES membráně ($1500 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ a pod 200 cm^{-1})



Obrázek 12: Ramanovo spektrum pro aditivní látku KB 213 (modré), PES membránu (zelené) a pro PES membránu s aditivem (červené). Zvýrazněné jsou hlavní shody spekter potvrzující přítomnost aditiva KB 213 v PES membráně

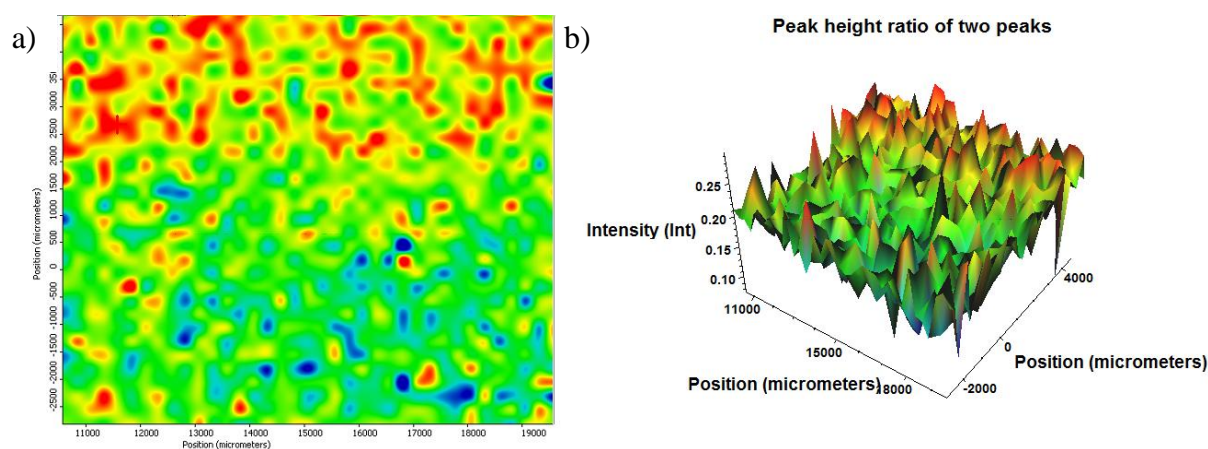


Obrázek 13: Ramanovo spektrum pro aditivní látku LA 178 (modré), PES membránu (zelené) a pro PES membránu s aditivem (červené). Zvýrazněné jsou hlavní shody spekter potvrzující přítomnost aditiva LA 178 v PES membráně ($1400 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ a pod 200 cm^{-1})

Nejsilnější fluorescenci vykazovalo aditivum LA 178, naopak nejslabší aditivní látka BK 31. Vzhledem k nízké fluorescenci byla membrána s aditivem BK 31 zvolena pro naměření tzv. *mappingu* (obrázek 14). *Mapping* je barevné zobrazení rozložení látek v ploše, případně hloubce vzorku. Plocha, kterou lze maximálně zmapovat může mít vzhledem k pohybu stolku a časové náročnosti, o velikost cca 1 x 1 cm. Čím je tedy síť těchto bodů hustší, tím mapa více vypovídá o rozložení látek. Z důvodů časové náročnosti nebylo při měření *mappingu* většinou použito takové množství ani délka expozičních, jako při měření jednotlivých spekter. Celkem bylo

použito 60 expozic po 1 sekundě pro každý bod. Z časové náročnosti bylo použito 10x méně expozic než při měření jednotlivých spekter. Jelikož počet expozic zásadně ovlivňuje zašuměnost spektra, jsou spektra více zašuměná, což má vliv na odečet intenzit pásů a *baselinů* použitých pro konstrukci mapy.

Pro konstrukci mapy byl použit poměr výšek dvou pásů, jeden vždy přísluší samotné PES membráně a druhý aditivu BK 31. Byly vybrány takové pásy, které se pokud možno příliš nelišily svoji intenzitou a nebyly ovlivněny jiným pásem druhé látky, tedy pásy u 1627 cm^{-1} a u 794 cm^{-1} . V barevném zobrazení to znamená, že červené oblasti jsou místa s největším množstvím přidané látky BK 31 a modrá místa s nejmenším.



Obrázek 14: (a) *Mapping* PES membrány s přidavkem aditivní látky BK 31; (b) 3D rozložení aditiva BK 31 v PES membráně

Pomocí infračervené spektrometrie, která je ve srovnání s Ramanovou spektrometrií hloubková, se nepodařilo látku přidanou do PES membrány prokázat ani v jednom případě. To mohlo být způsobeno charakterem spekter obou látek. Spektrum samotné PES membrány bylo ve srovnání s aditivou daleko intenzivnější. Tato intenzita nebyla dána jen množstvím, ale i extinkčními koeficienty pásů látek a v tomto případě byl poměr zcela nepříznivý.

4.1.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

Pomocí techniky rastrovací elektronové mikroskopie (REM) byly snímány lomy a povrchy modifikovaných i referenční membrány. Pro snímování lomů membrán byly membrány nejprve ponořeny do kapalného dusíku a následně zlomeny. Lomy byly mikroskopicky analyzovány při 400x zvětšení. Výsledné snímky jsou na obrázku 15.

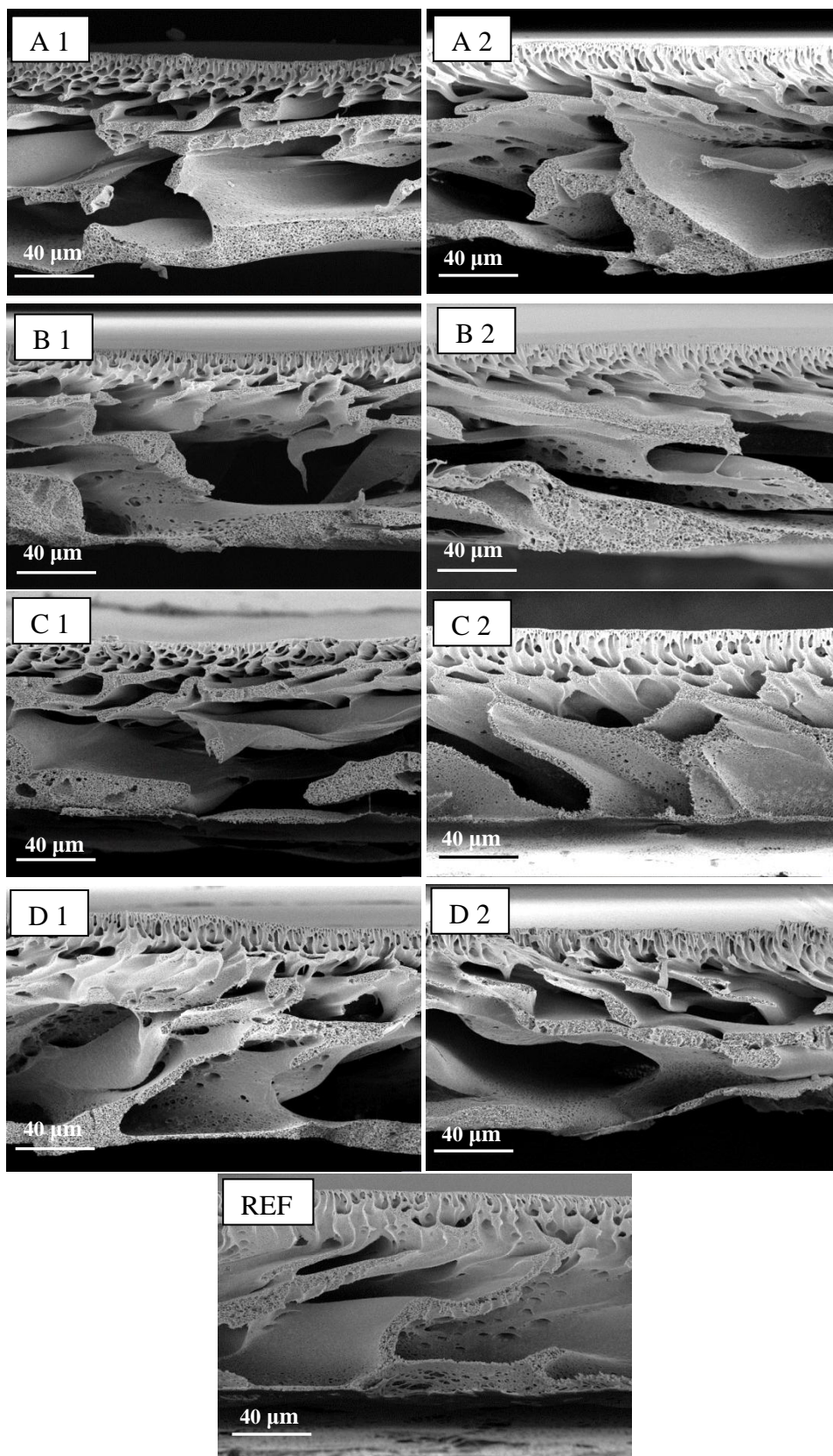
Na obrázku 16 je vidět porovnání povrchů spodní strany membrány (A1, A2...D1, D2, REF). Snímky aktivních (filtračních) stran membrán jsou uvedeny v příloze (obrázek P1). Odhad procentuální distribuce pórů na spodní straně membrán byl proveden softwarem ImageJ na snímcích pořízených pomocí REM při 100x zvětšení. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Z níže uvedených snímků (obrázek 15 a 16) a snímků v příloze obrázek P1 je jasně vidět, že se podařilo připravit asymetrické membrány, kde vždy jedna strana membrány vykazuje vyšší pórovitost (spodní strana membrány), nežli strana druhá (filtrační). Z lomů membrán (obrázek 15) je patrné i to, jak se póry ve struktuře membrány postupně rozšiřují.

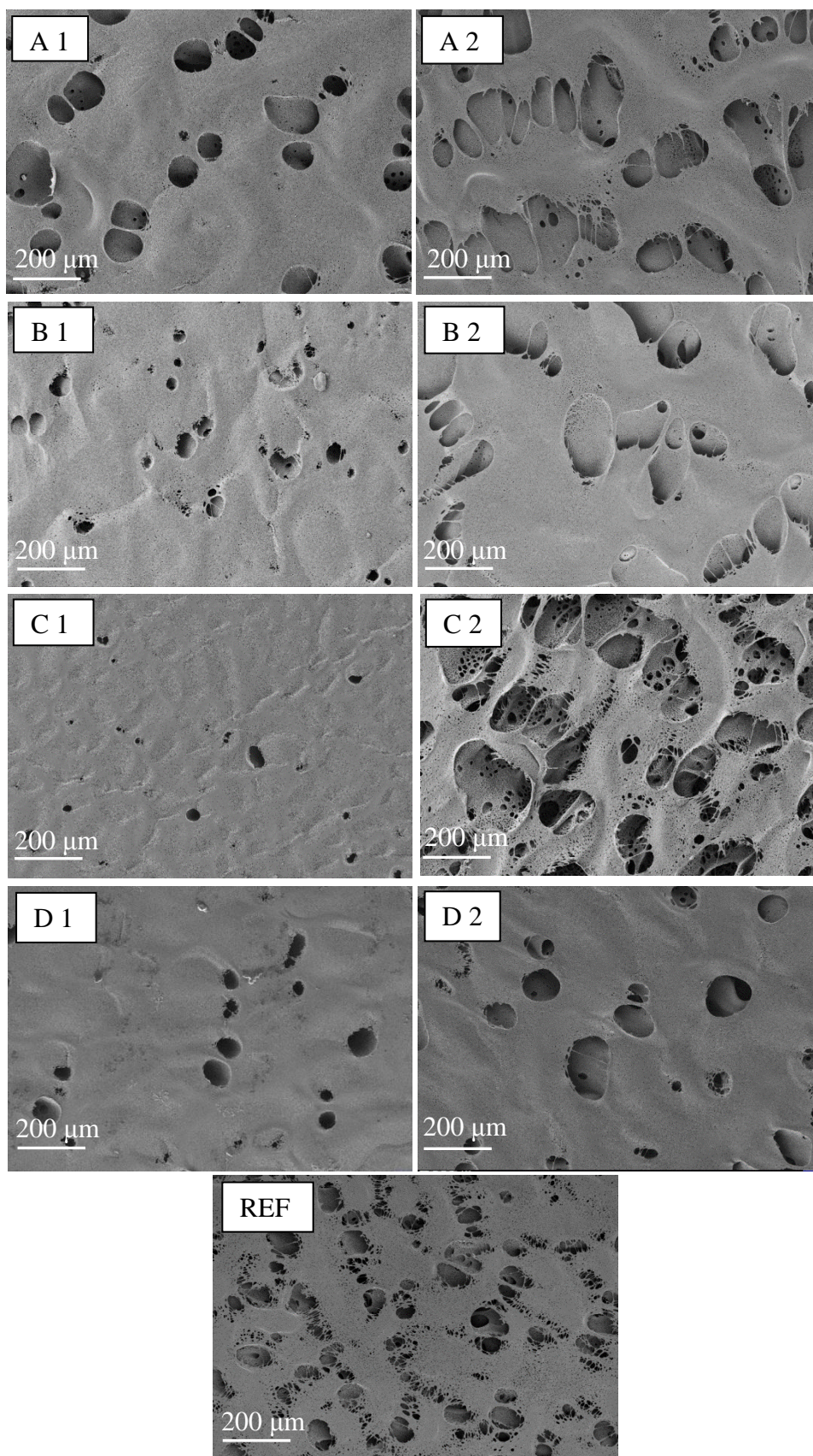
Tabulka 5: Orientační výsledky měření pórovitosti vzorků membrán [%]; pro referenční membránu byla zjištěna 22% pórovitost

Obsah aditiva	KB 213	LA 178	BK 31	BK 55
2 hm. %	15	6	5	4
5 hm. %	25	12	15	28

Naměřené hodnoty distribuce pórů v tabulce 5 indikují, že membrány s vyšší hmotnostní koncentrací aditiv mají v průměru větší pórovitost ve srovnání s membránami s nižší hmotnostní koncentrací aditiva. Modifikované membrány s 2 hm. % obsahem látky vykazovaly nižší pórovitost než referenční membrána. Membrány s 5 hm. % aditivem již vykazovaly podobné hodnoty, jako nemoifikovaná membrána.



Obrázek 15: REM snímky lomů membrán při 400x zvětšení: BK: 31 2 hm. % (A1), 5 hm. % (A2); LA 178: 2 hm. % (B1), 5 hm. % (B2); BK 55: 2 hm. % (C1), 5 hm. % (C2); KB 213: 2 hm. % (D1), 5 hm. % (D2) a referenční (REF)



Obrázek 16: REM snímky spodní strany membrán při 100x zvětšení: 2 hm. % KB 123 (A1), 5 hm. % KB 213 (A2); 2 hm. % LA 178 (B1), 5 hm. % LA 178 (B2); 2 hm. % BK 55 (C1), 5 hm. % BK 55 (C2); 2 hm. % BK 31 (D1), 5 hm. % BK 31 (D2); referenční membrána (REF)

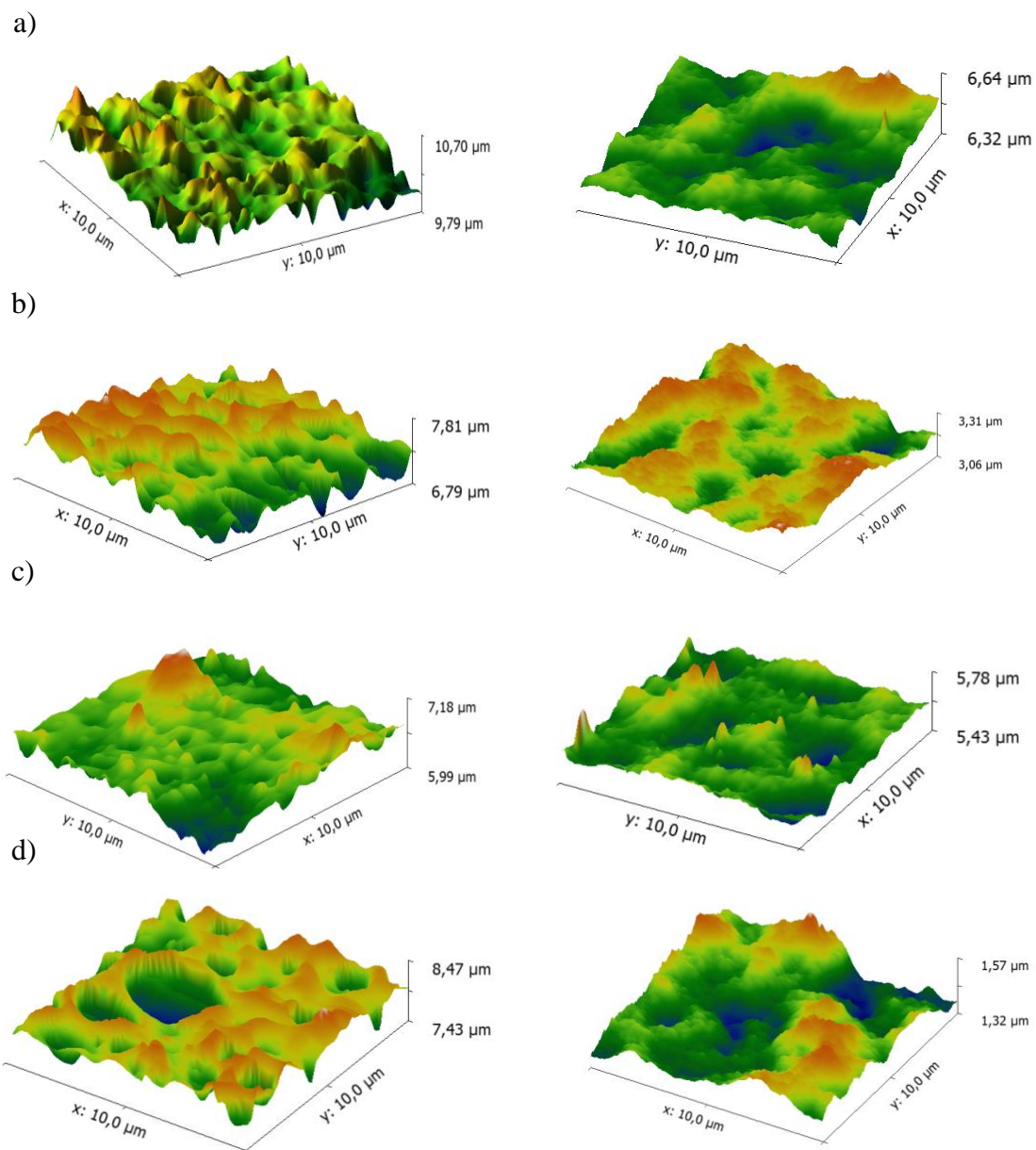
4.1.3 Mikroskopie atomárních sil

Pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) byly vymodelovány 3D obrazy povrchů modifikovaných membrán (obrázek 17). Dále byla měřena průměrná drsnost zkoumaného povrchu (tabulka 6) a drsnost povrchu podél křivky, kde byla také měřena maximální výška, respektive prohlubeň membrány (tabulka 6). Grafický „vývoj“ drsnosti povrchu podél křivky je znázorněn na obrázku 18. Jelikož bylo pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (kapitola 4.1.2) zjištěno, že vyšší průměrné pórovitosti dosahují membrány s obsahem 5 hm. % aditiv ve srovnání s 2 hm. % obsahem aditiv, byly modelovány a měřeny pouze membrány s vyšší hmotnostní koncentrací aditiva. Velikost snímané oblasti byla přibližně 117 μm^2 .

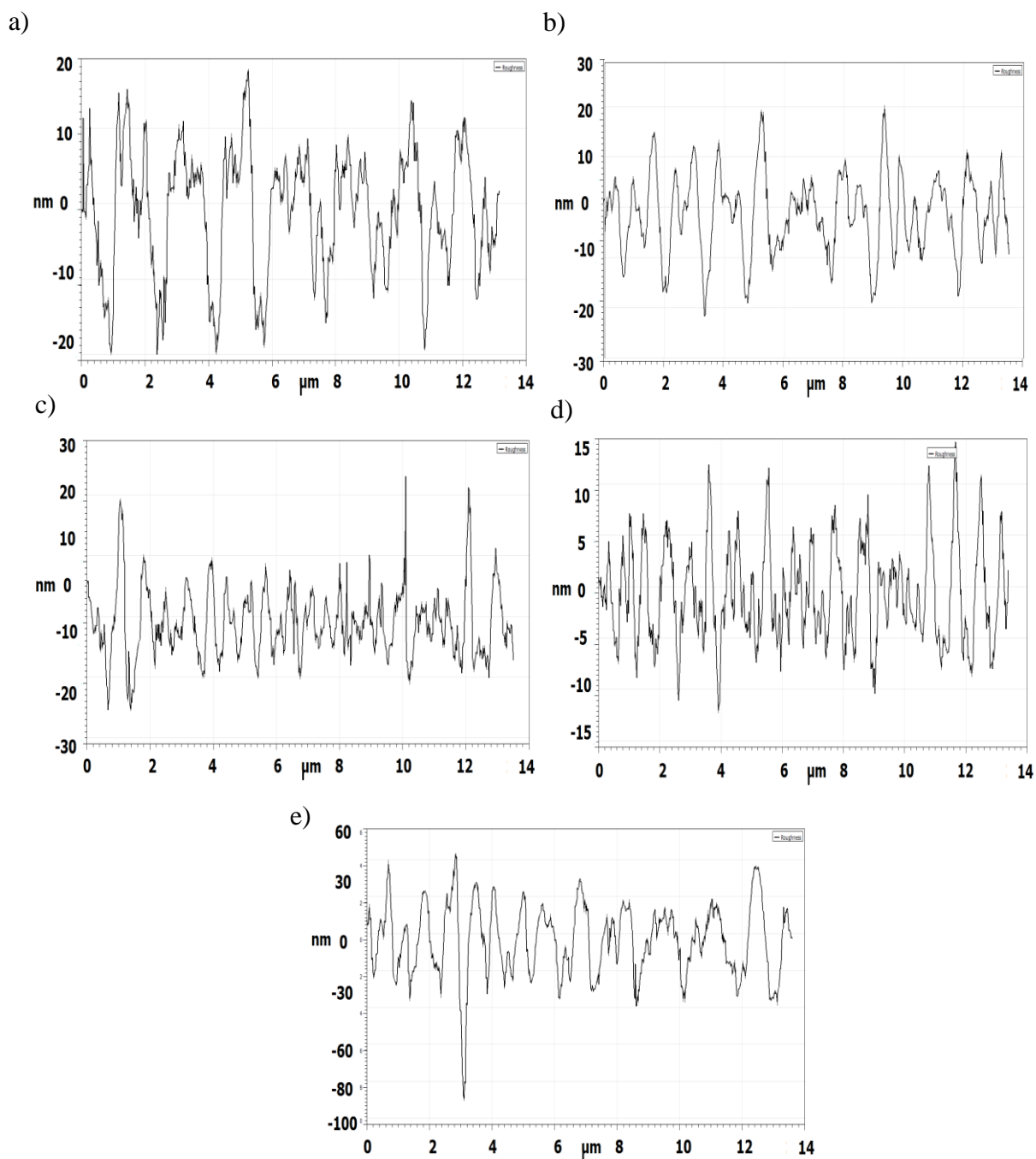
Tabulka 6: Výsledky průměrné drsnosti povrchu membrán (spodní a aktivní strana), průměrná drsnost povrchu membrány podél křivky, největší a nejmenší naměřená výška z profilu drsnosti povrchu podél křivky

Strana membrány	Membrána 5 hm. %	Ø drsnost plochy [nm]	Ø drsnost křivky [nm]	Největší výška [nm]	Největší hloubka [nm]
Spodní vrstva	REF	105	35	354	188
	BK 31	210	93	448	204
	BK 55	278	84	333	177
	KB 213	457	101	469	158
	LA 178	389	75	364	163
Aktivní vrstva	REF	33	8	69	34
	BK 31	28	6	41	20
	BK 55	27	7	38	19
	KB 213	34	4	39	14
	LA 178	20	3	26	11

Z výsledků z tabulky 6 vyplývá, že všechny modifikace vedly ke zvýšení drsnosti spodní strany membrán ve srovnání s referenční membránou. Co se týče aktivní (filtrační) strany membrány, nebyla pozorována velká změna drsnosti povrchu ve srovnání s referenční membránou. Nejnižší drsnost podél křivky (viz parametr největší výška/hloubka v tabulce 6) vykazaly membrány s aditivem LA 178, naopak největší rozdíly byly zjištěny pro referenční membrány.



Obrázek 17: 3D model povrchů membrán s 5 hm. % obsahem aditiv – vlevo spodní strany, vpravo filtrační strany membrán: a) BK 31; b) BK 55; c) KB 213 a d) LA 178



Obrázek 18: Profily drsnosti měřené podél přímky filtračních (aktivních) stran membrán s 5 hm. % aditiv: a) BK 55; b) BK 31; c) KB 213; d) LA 178 a e) referenční membrána

Z obrázku 18 je patrné, že největší výchylky (výška/hloubka) dosahovala referenční membrána, naopak nejmenší rozdíl byl zjištěn u membrány s aditivem LA 178. Na druhou stranu tato membrána vykazovala největší „frekvenci“ zdrsňení, což může značit vyšší četnost pórů na povrchu membrány. Vyšší frekvenci zdrsňení vykazovaly také membrány s aditivem BK 55 a KB 213. Podobný profil (frekvenci pórů) jako referenční membrána byl zjištěn u membrány s aditivem BK 31.

Pomocí mikroskopie atomárních sil bylo prokázáno, že připravené membrány měly asymetrickou vnitřní strukturu, jelikož na filtrační (aktivní) straně je patrná menší drsnost ve srovnání se spodní stranou membrán. Rozdíly drsností aktivní a spodní strany byly pro všechny membrány řádové. Získané výsledky tak korespondují s výsledky z rastrovací elektronové mikroskopie (kapitola 4.1.2), kde asymetrická vnitřní struktura byla jednoznačně prokázána.

4.2 Stanovení filtračních charakteristik s destilovanou vodou

Mimo hodnoty permeability byla také sledována závislost permeability na objemu permeátu. V ideálním případě by membrána měla mít konstantní permeabilitu během celého procesu filtrace.

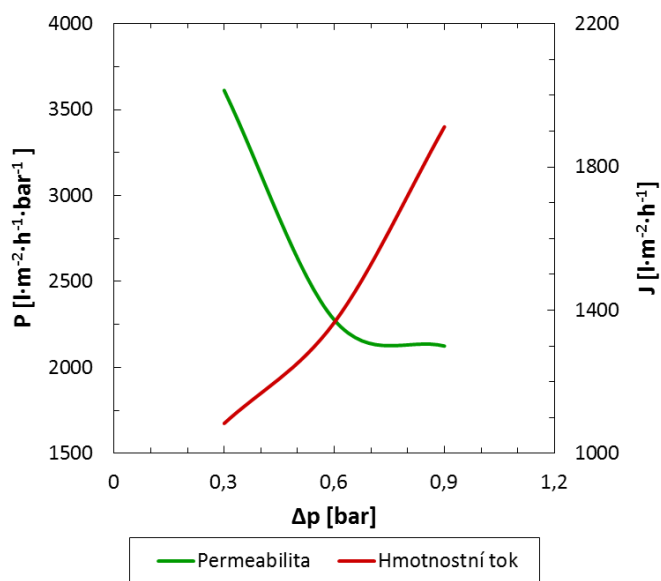
4.2.1 Referenční membrána

Jako první byly testovány membrány bez aditiv, čili referenční membrány. Celková doba filtrace při odlišných hodnotách transmembránového tlaku (Δp), závislosti objemové intenzity toku na tlaku (J) a výsledky permeability (P) jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Hodnoty permeability (P) a objemové intenzity toku (J) pro referenční membránu a pro různé transmembránové tlaky (Δp)

Δp [bar]	0,3	0,6	0,9
t [s]	621	491	340
J [$l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$]	1084	1366	1912
P [$l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$]	3612	2276	2125

Z tabulky 7 je patrné, že doba filtrace se se zvyšujícím tlakem zkracovala. Intenzita hmotnostního toku (J) se zvyšovala s rostoucím tlakem téměř lineárně a permeabilita byla v rozmezí 0,6 - 0,9 bar téměř shodná. Nejvyšší hodnoty dosahovala permeabilita při nejnižším aplikovaném transmebránovém tlaku, tedy 0,3 bar. Graficky je vývoj závislosti hmotnostního toku (J), respektive permeability (P) na transmembránovém tlaku zobrazen na obrázku 19.



Obrázek 19: Závislost permeability (P) a hmotnostního toku (J) na transmembránovém tlaku (Δp) pro referenční membránu

4.2.2 Membrána s aditivem LA 178

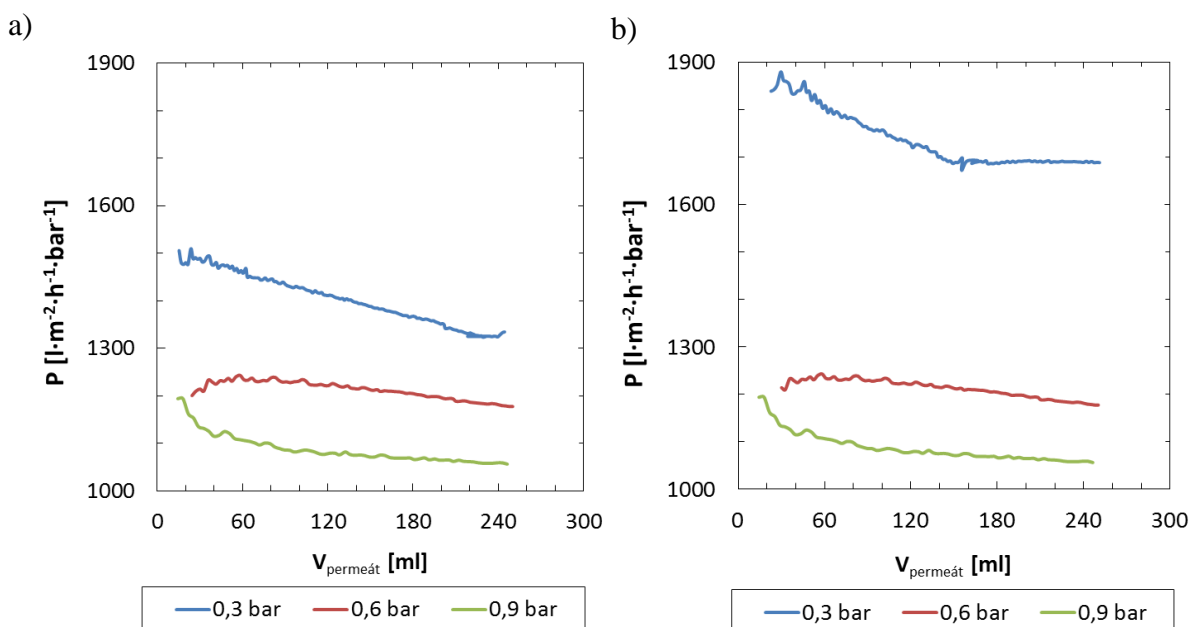
Prvním typem látky, kterým byly membrány modifikovány, bylo aditivum s označením LA 178. Základní filtrační charakteristiky takto modifikovaných membrán jsou shrnuty v tabulce 8.

Permeabilita dosahovala pro membrány s přidavkem aditiva LA 178 nejvyšších hodnot při transmembránovém tlaku 0,3 bar a vykazovala mírně klesající trend (tabulka 8, obrázek 20). Hodnoty permeability 2 hm. % membrány LA 178 pro všechny tři měřené tlaky ke konci testu ležely v rozmezí $300 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. Vliv transmembránového tlaku na permeabilitu tedy nebyl příliš významný.

Z obrázku 20 je vidět, že membrána s obsahem 5 hm. % aditivem LA 178 vykazovala podobný trend jako membrána s 2 hm. % přidavkem. Hodnoty permeability byly opět nejvyšší při tlaku 0,3 bar.

Tabulka 8: Doba filtrace (t), hmotnostní tok přes membránu (J) a permeabilita (P) pro membrány s aditivní složkou LA 178 pro rozdílné transmembránové tlaky (Δp) při filtraci 250 ml destilované vody

Membrána	Δp [bar]	t [s]	J [l·m ⁻² ·h ⁻¹]	P [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]
2 hm. % LA 178	0,3	1640	400	1335
	0,6	951	707	1177
	0,9	696	951	1056
5 hm. % LA 178	0,3	1331	507	1689
	0,6	830	801	1335
	0,9	679	992	1102
Referenční	0,3	621	1084	3612
	0,6	491	1366	2276
	0,9	340	1912	2125

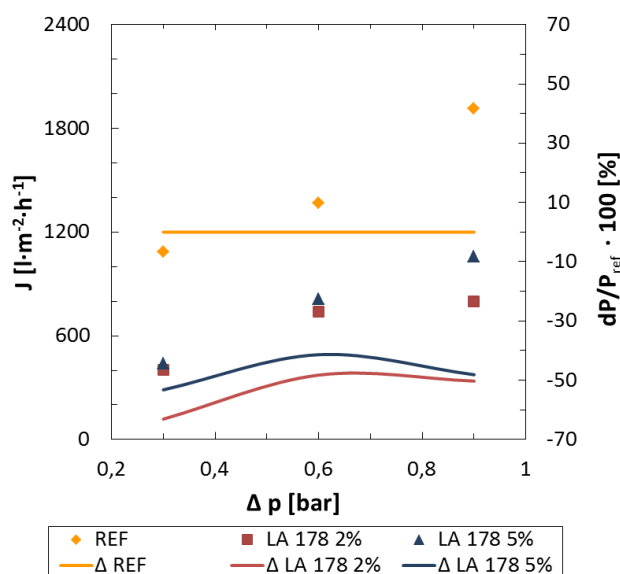


Obrázek 20: Závislost permeability (P) modifikovaných membrán aditivem LA 178 na přefiltrovaném objemu ($V_{\text{permeát}}$); a) membrána s 2 hm. %, b) membrána s 5 hm. % aditiva

Mírný pokles permeability v průběhu filtrace byl pravděpodobně způsoben částečnou a postupnou kompresí membrán, která byla vyšší při vyšších transmembránových tlacích.

Z tabulky 8 je dále patrné, že membrána s 5 hm. % přídatkem aditiva dosahovala mírně vyšších hodnot hmotnostního toku přes membránu než membrána s 2 hm. % obsahem aditiva. Rozdíl je však zanedbatelný ve srovnání s referenční membránou, kde membrána s vyšším obsahem aditiva vykazovala při transmembránovém tlaku 0,3 a 0,9 bar o přibližně 50% nižší hmotnostní tok oproti právě referenční membráně. Při tlaku 0,6 bar byl hmotnostní tok nižší

přibližně o 40%. Modifikované membrány 2 hm. % aditiva LA 178 dosahovaly při 0,3 bar dokonce o 64% nižší hodnoty hmotnostního toku. Při dalších transmembránových tlacích byl pokles přibližně 50% ve srovnání s referenční membránou. Procentuální porovnání permeabilit modifikované membrány s rozdílným obsahem aditiva LA 178 vůči referenční membráně je zobrazeno na obrázku 21. Obrázek 21 dále znázorňuje závislost hmotnostního toku přes membránu na transmembránovém tlaku při filtraci membrán s aditivní látkou LA 178 (2 hm. %, 5 hm. %) ve srovnání s referenční membránou. Jak je patrné, rozdíl mezi 2 a 5 hm. % přídavkem v membráně byl minimální a membrány vykazovaly podobné trendy.



Obrázek 21: Závislost hmotnostního toku (J) na transmembránovém tlaku (Δp) pro modifikované membrány s 2 hm. % a 5 hm. % aditiva LA 178 a referenční membránu, včetně procentuálního rozdílu hodnot permeabilit membrán (dP) vůči hodnotám permeabilit referenční membrány (P_{ref})

Z obrázku 21 je patrná i částečná lineární závislost hmotnostního toku přes membránu na transmembránovém tlaku pro modifikované membrány s 2 hm. % a 5 hm. % aditiva LA 178 a referenční membránu. Pro referenční membránu a membránu s 5 hm. % přídavkem aditiva LA 178 je lineární závislost téměř 100 %, modifikované membrány s 5 hm. % aditivem LA 178 vykazovaly slabší závislost oproti výše zmíněným membránám.

4.2.3 Membrána s aditivem BK 31

Jako další byly testovány membrány s přidavkem aditivní látky BK 31. Permeabilita (P), hmotnostní tok (J) a celková doba filtrace (t) při separaci 250 ml destilované vody je uvedena v tabulce 9.

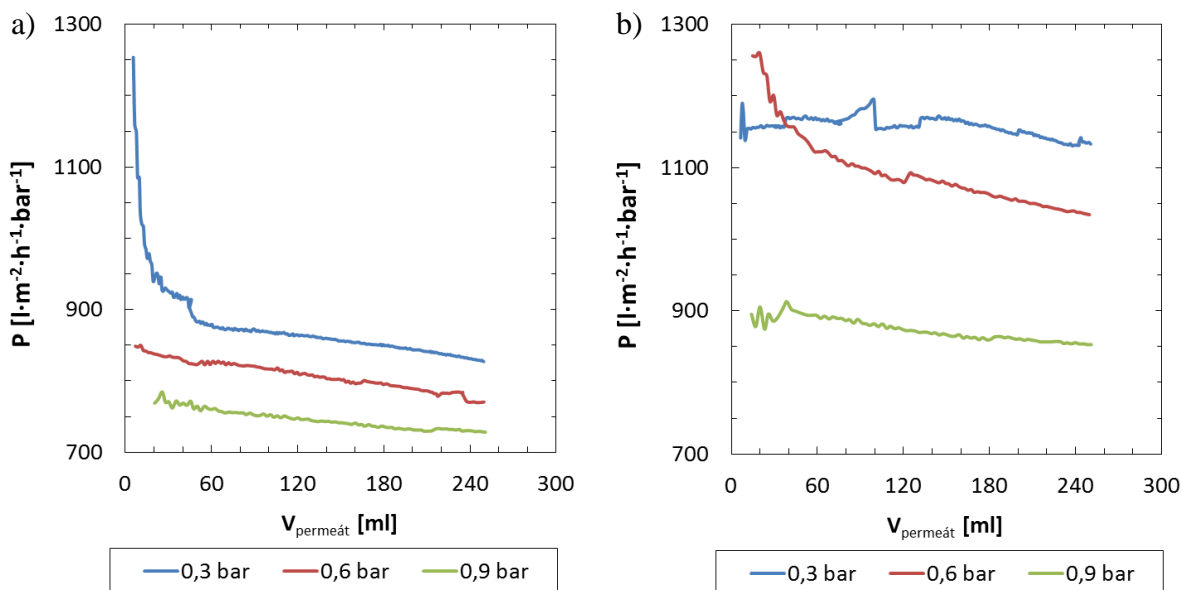
Tabulka 9: Porovnání filtračních charakteristik membrán s 2 a 5 hm. % obsahem aditivní látky BK 31 a referenční membrány při filtraci 250 ml destilované vody pro transmembránové tlaky (Δp); doba filtrace (t), hmotnostní transport přes membránu (J) a permeabilita (P)

Membrána	Δp [bar]	t [s]	J [l·m ⁻² ·h ⁻¹]	P [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]
2 hm. % BK 31	0,3	2711	248	827
	0,6	1451	462	771
	0,9	1051	641	728
5 hm. % BK 31	0,3	1981	339	1133
	0,6	1081	621	1035
	0,9	881	767	852
Referenční	0,3	621	1084	3612
	0,6	491	1366	2276
	0,9	340	1912	2125

Membrány s 2 hm. % a 5 hm. % aditivem se v hodnotách permeability, respektive hmotnostního toku, při všech transmembránových tlacích lišily jen minimálně. V porovnání s referenční membránou byly permeability řádově o několik desítek procent nižší, nežli permeabilita referenční membrány, a to jak v případě s 2 hm. % i s 5 hm. % přidavkem aditiv.

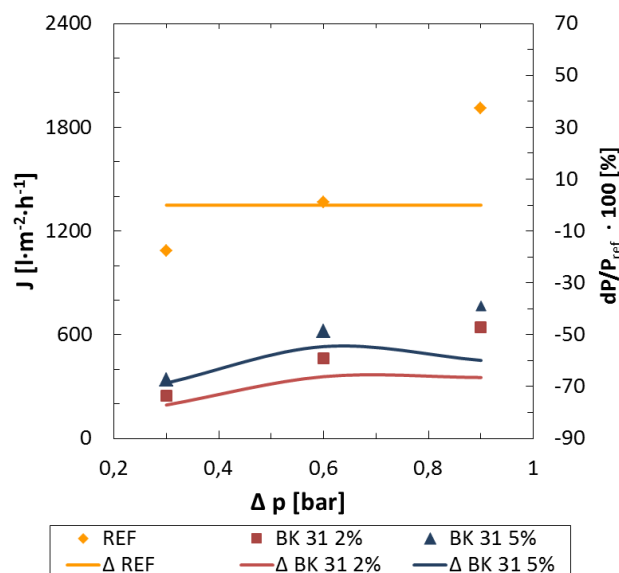
Obrázek 22 zobrazuje vývoj permeability modifikovaných membrán s 2 hm. % a 5 hm. % obsahem aditiva BK 31 v závislosti na permeátu.

Vývoj permeability v závislosti na přefiltrovaném množství (obrázek 22) opět indikuje kompresi membrán během filtrace. Nejvyšší hodnoty permeability byly během filtrace dosaženy při transmembránovém tlaku 0,3 bar, a to jak pro membrány s 2 hm. % aditivem, tak i pro membrány s 5 hm. % aditivem. Modifikované membrány s vyšším obsahem aditiva vykazovaly vyšší hodnoty permeabilit, než membrány s 2 hm. % (obrázek 22).



Obrázek 22: Závislost permeability (P) modifikovaných membrán aditivem BK 31 na přefiltrovaném objemu ($V_{\text{permeát}}$); a) membrána s 2 hm. %, b) membrána s 5 hm. %

Na obrázku 23 je patrná lineární závislost hmotnostního toku přes membránu na zvyšujícím se tlaku jak pro referenční membránu, tak i pro membrány s aditivní látkou BK 31.



Obrázek 23: Závislost hmotnostního toku na transmembránovém tlaku (Δp) pro modifikované membrány s 2 hm. % a 5 hm. % aditiva BK 31 a referenční membránu včetně procentuálního rozdílu hodnot permeabilit membrán (dP) vůči hodnotám permeabilit referenční membrány (P_{ref})

I v případě aditivní látky BK 31 vykazovala referenční membrána v testu s destilovanou vodou vyšší hodnoty permeability. Modifikovaná membrána 5 hm. % vykazovala při transmembránovém tlaku 0,3 bar přibližně o 65% nižší hodnoty permeability ve srovnání s referenční membránou. Při transmembránovém tlaku 0,6 bar byl rozdíl hodnot permeability vůči referenční membráně přibližně 50% a při transmembránovém tlaku 0,9 bar 60% (obrázek 23).

Modifikovaná membrána 2 hm. % aditivem BK 31 měla podobný trend vývoje permeability jako membrána s 5 hm. %, její hodnoty však byly nižší. Ve srovnání s referenční membránou se rozdíl v hodnotách permeabilit při transmembránovém tlaku 0,3 bar pohyboval okolo 70%. Zvýšený transmembránový tlak procentuální rozdíl snížil, i tak ale vykazovala membrána s 2 hm. % přibližně o 60% nižší hodnoty permeability, než referenční membrána. A to jak při transmembránovém tlaku 0,6, tak i při 0,9 bar.

4.2.4 Membrána s aditivem KB 213

Dalším typem aditiva, které bylo použito pro modifikaci membrána, byla látka s označením KB 213. Filtrační charakteristiky membrán s přidavkem aditivní látky KB 213 jsou znázorněny v tabulce 10, kde jsou uvedeny hodnoty celkové doby filtrace (t), hmotnostního transportu přes membránu (J) a permeability (P) pro tři konstantní transmembránové tlaky (Δp) 0,3; 0,6; 0,9 bar.

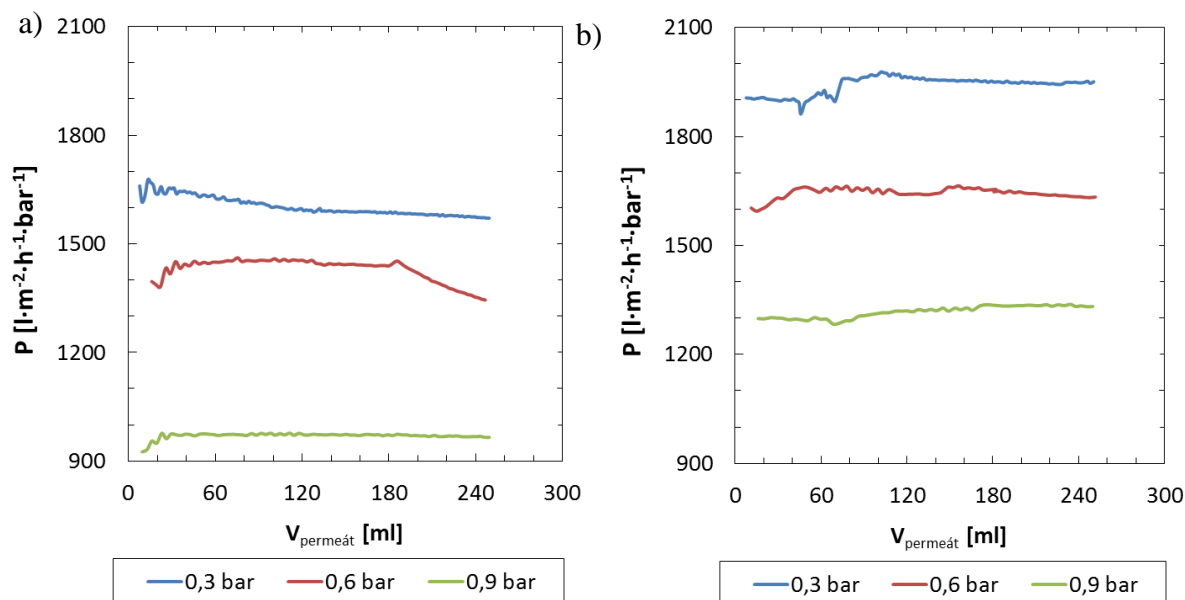
Tabulka 10: Filtrační charakteristiky modifikované membrány aditivem KB 213 s 2 hm. %, s 5 hm. % a referenční membrány při filtraci 250 ml destilované vody. Permeabilita (P), hmotnostní transport přes membránu (J), doba filtrace (t) a transmembránový tlak (Δp)

Membrána	Δp [bar]	t [s]	J [l·m ⁻² ·h ⁻¹]	P [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]
2 hm. % KB 213	0,3	1421	471	1570
	0,6	821	807	1344
	0,9	771	869	966
5 hm. % KB 213	0,3	1150	585	1951
	0,6	690	980	1633
	0,9	600	1119	1332
Referenční	0,3	621	1084	3612
	0,6	491	1366	2276
	0,9	340	1912	2125

Modifikované membrány vykazovaly v obou případech nižší hodnoty hmotnostního toku ve srovnání s referenční membránou. Z tabulky 10 je patrné, že membrána s 5 hm. % obsahem aditivní látky KB 213 dosahovala vyšších hodnot hmotnostního toku, a tím pádem i permeability, ve srovnání s membránou obsahující 2 hm. % aditiva KB 213. Tento rozdíl byl při všech aplikovaných transmembránových tlacích vždy přibližně 20 %.

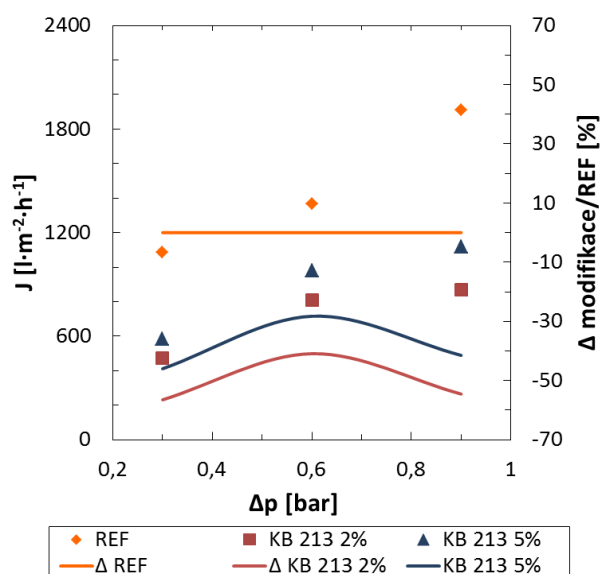
Na obrázku 24 je znázorněn průběh permeability na přefiltrovaném množství pro modifikované membrány s přidavkem 2 hm. % a 5 hm. % látky KB 213.

Z níže uvedeného obrázku 24 plyne, že nejvyšší hodnoty permeabilit byly v obou případech pro transmembránový tlak 0,3 bar. Během filtrace při vyšších tlacích docházelo ke kompresi membrán, která měla za následek pokles permeability. Jak je dále zřejmé, permeabilita byla v průběhu procesu pro daný tlak stabilní a nevykazovala výraznější výkyvy.



Obrázek 24: Závislost permeability (P) modifikovaných membrán aditivem BK 55 na přefiltrovaném objemu (V_{permeát}); a) membrána s 2 hm. %, b) membrána s 5 hm. %

Obrázek 25 znázorňuje závislost hmotnostního transportu přes membránu pro membrány s 2, respektive 5 hm. % aditiva KB 213 a referenční membránu. Na vedlejší ose y je znázorněna procentuální rozdíl permeabilit modifikovaných membrán od referenční membrány.



Obrázek 25: Závislost hmotnostního toku na aplikovaném transmembránovém tlaku (Δp) pro modifikované membrány s 2 hm. % a 5 hm. % aditiva KB 213 a referenční membránu včetně procentuálního rozdílu hodnot permeabilit membrán (ΔP) vůči hodnotám permeabilit referenční membrány (P_{ref})

Jak je patrné z obrázku 25, membrána s 5 hm. % aditiva dosahovala v průměru přibližně o 40 % nižší hodnoty permeability ve srovnání s referenční membránou. Nejmenší procentuální pokles vůči referenční membráně byl pozorován při transmembránovém tlaku 0,6 bar, kdy membrána s 5 hm. % aditiva KB 213 vykazovala nižší hodnoty permeability přibližně o 25% vůči referenční membráně. Při transmembránovém tlaku 0,9 bar, se rozdíl mezi referenční membránou a modifikovanou membránou s 5 hm. % opět zvýšil. Modifikovaná membrána měla v tomto případě ve srovnání s referenční membránou přibližně o 45 % nižší hodnoty permeability.

Membrána s 2 hm. % aditivem vykazovala při transmembránovém tlaku 0,3 bar ve srovnání s referenční membránou o 70 % nižší hodnoty permeability. S rostoucím transmembránovým tlakem (0,6 bar) se rozdíl snížil na přibližně 45%. Při transmembránovém tlaku 0,9 bar se ale hodnoty permeability modifikované membrány 2 hm. % aditivem KB 213 vůči referenční membráně opět snížily a rozdíl činil přibližně 65 %.

Obrázek 25 také dokazuje, že se zvyšujícím se tlakem roste hmotnostní toku jak přes referenční, tak i přes modifikované membrány přibližně lineárně.

4.2.5 Membrána s aditivem BK 55

Posledním testovaným typem membrány byly membrány s obsahem aditivní látky BK 55, a to opět s 2 hm. % a 5 hm. % přídavkem aditiva. Porovnání jejich permeabilit, respektive intenzit hmotnostního toku, při transmembránových tlacích 0,3; 0,6; 0,9 bar při filtraci 250 ml destilované vody je uvedeno v tabulce 11, kde je uvedena i celková doba filtrace.

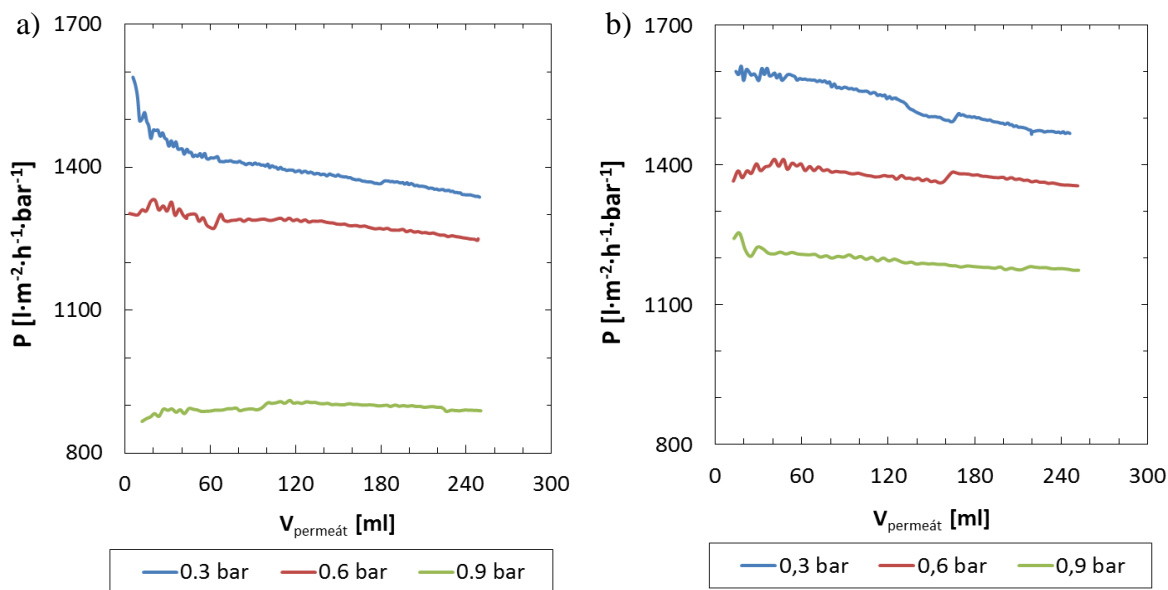
Tabulka 11: Doba filtrace (t), permeabilita (P) a hmotnostní tok přes membránu (J) pro různé transmembránové tlaky (Δp) pro membránu s obsahem 2, respektive 5 hm. % aditivní látky BK 55 při filtraci 250 ml destilované vody, včetně hodnot pro referenční membránu

Membrána	Δp [bar]	t [s]	J [l·m ⁻² ·h ⁻¹]	P [l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹]
2 hm. % BK 55	0,3	1671	401	1337
	0,6	901	740	1234
	0,9	841	799	888
5 hm. % BK 55	0,3	1501	440	1467
	0,6	831	813	1355
	0,9	641	1056	1174
Referenční	0,3	621	1083	3612
	0,6	491	1365	2276
	0,9	340	1912	2124

Obrázek 26 znázorňuje vývoj permeability v závislosti na přefiltrovaném objemu pro transmembránové tlaky 0,3; 0,6 a 0,9 bar pro membránu s 2 hm. % a 5 hm. % aditivní látky BK 55.

Permeabilita dosahovala jak v případě 2 hm. %, tak i v případě 5 hm. % látky BK 55 nejvyšších hodnot při transmembránovém tlaku 0,3 bar. Se zvyšujícím se transmembránovým tlakem se hodnoty permeability v obou případech postupně snižovaly, což mohlo být zapříčiněno postupnou kompresí membrán. Pro membrány s 2 hm. % i 5 hm. % aditiva byl rozdíl mezi hodnotami permeabilit při transmembránovém tlaku 0,3 a 0,9 bar přibližně 35 %.

Permeabilita vykazovala v celém průběhu filtrace mírně klesající trend, nicméně lze konstatovat, že pro tlaky v rozmezích 0,3 až 0,9 bar byl vývoj permeability v závislosti na přefiltrovaném množství stabilní.

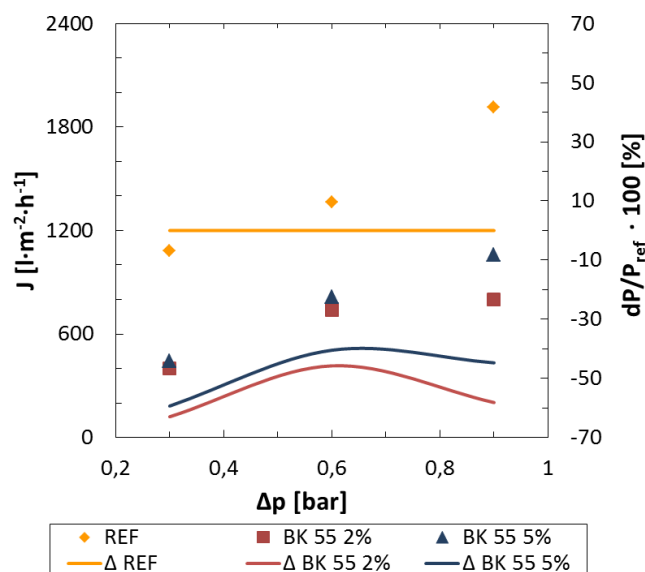


Obrázek 26: Závislost permeability (P) modifikovaných membrán aditivem BK 55 na přefiltrovaném objemu ($V_{\text{permeát}}$); a) membrána s 2 hm. %, b) membrána s 5 hm. %

Z hodnot uvedených v tabulce 11 je patrné, že membrány s vyšší koncentrací přidané látky dosahovaly v celém průběhu vyšších hodnot permeability ve srovnání s membránami s 2 hm. % aditivní látky BK 55. V porovnání s referenční membránou byl hmotnostní tok přes membránu při tlaku 0,3 bar nižší přibližně o 60 %. Při vyšších tlacích byl rozdíl menší, stále však byl hmotnostní tok přes membránu přibližně o 50 % nižší, než v případě referenční membrány.

Membrána s 5 hm. % aditivní látky BK 55 sice dosahovala mírně vyšších hodnot permeabilit ve srovnání s membránou s 2 hm. %, v porovnání s referenční membránou byla permeabilita o několik desítek procent nižší. Při transmembránovém tlaku 0,3 bar byl rozdíl vůči referenční membráně přibližně 60 %, při transmembránovém tlaku 0,6 bar byl pokles hodnot permeabilit oproti referenční přibližně o 40 % a při 0,9 bar přibližně o 45 %. Závislost objemové intenzity toku permeátu na transmembránovém tlaku jsou znázorněny na obrázku 27.

Obrázek 27 znázorňuje i linearitu růstu hmotnostního transportu přes membránu v závislosti na transmembránovém tlaku pro referenční membránu a membránu modifikovanou s 5 hm. % aditivem BK 55. V případě modifikované membrány s 2 hm. % aditivem BK 55 již není průběh závislosti zcela lineární.



Obrázek 27: Závislost hmotnostního toku (J) na aplikovaném transmembránovém tlaku (Δp) pro modifikované membrány s 2 hm. % a 5 hm. % aditiva BK 55 a referenční membránu, včetně procentuálního rozdílu hodnot permeabilit membrán (dP) vůči hodnotám permeabilit referenční membrány (P_{ref})

Z celkového hlediska vykazovaly všechny modifikované membrány nižší hmotnostní toky přes membránu nežli referenční membrána. Z výše uvedených dat lze konstatovat, že nejlepších tokových vlastností z modifikovaných membrán dosahovala membrána s 5 hm. % obsahem aditiva KB 213. Naopak, nejnižší hodnoty hmotnostního toku přes membránu dosahovaly membrány s aditivem BK 31. Obecně lze konstatovat, že membrány s vyšší hmotnostní koncentrací aditivních látek měly mírně vyšší hodnoty permeability, nežli membrány s nižší koncentrací stejného aditiva. Zajímavým faktem je i to, že ač se membrány se zvyšujícím se transmembránovým tlakem postupně kompresovaly, nejvyšších hodnot permeability ve srovnání s referenční membránou dosahovaly modifikované membrány při transmembránovém tlaku 0,6 bar. I tak ale modifikované membrány vykazovaly řádově o několik desítek procent nižších hodnot permeabilit ve srovnání s referenční membránou.

Jelikož výsledky kontaktních úhlů (kapitola 4.5) nenaznačují výraznější pokles hydrofility povrchů modifikovaných membrán vůči referenční membráně, mohou být nižší hodnoty permeabilit modifikovaných membrán způsobeny právě aditivou. Ta mohla mít v membráně možný „plastický efekt“ způsobující menší propustnost.

4.3 Filtrační testy s aktivovaným kalem

Modifikované membrány byly v testu za reálných podmínek porovnávány vždy s referenční membránou. Bylo také zjišťováno, zda membrány s nižším obsahem (tj. 2 hm. %) aditivní látky vykazují odlišné vlastnosti v porovnání s membránami s vyšší koncentrací přidané látky stejného typu (tj. 5 hm. %). Během těchto testů byla také měřena koncentrace $CHSK_{Cr}$ nátoky (suspenze přítomné ve filtrační cele, která byla v přímém kontaktu s membránou) a permeátu. Vzorky byly odebírány před začátkem filtračního testu a před první relaxací.

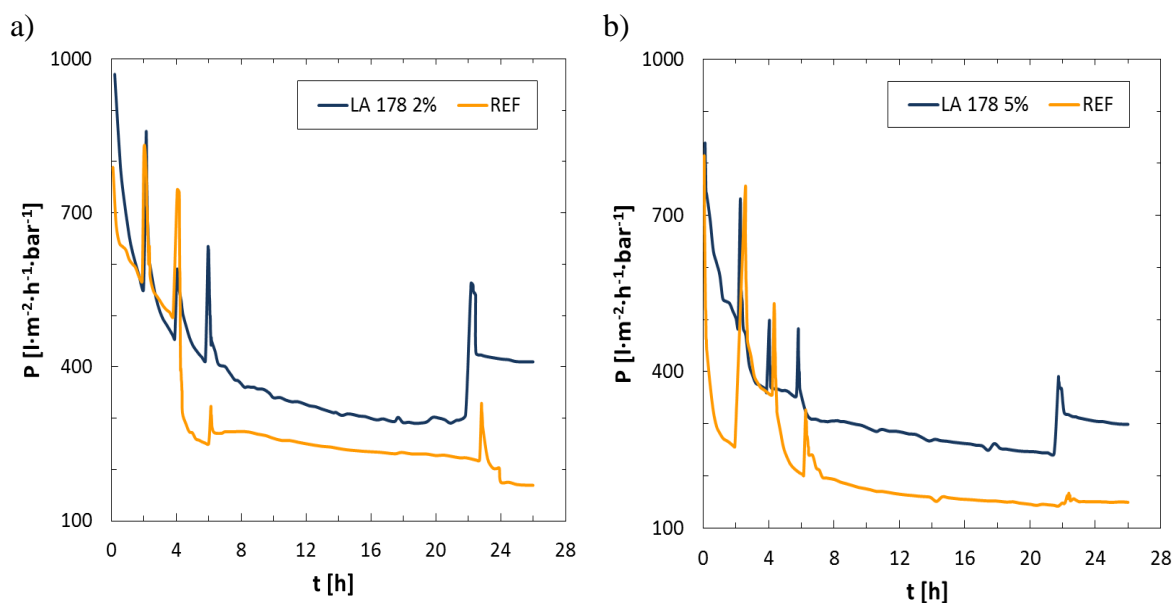
V následujících podkapitolách jsou uvedeny výsledky pro jednotlivé modifikace v porovnání s referenční, nemodifikovanou, membránou.

4.3.1 Membrána s aditivem LA 178

Membrány modifikované pomocí látky LA 178 byly testovány v testu s aktivovaným kalem po dobu trvání přibližně 25 h, v níž byla celkem čtyřikrát provedena relaxace. Nejprve byla testována membrána s 2 hm. % aditivní substance LA 178. Průběh permeability v čase byl porovnáván s hodnotami permeability referenční membrány, která byla testována při totožných podmínkách. Vývoj permeabilit referenční a modifikované membrány (2 hm. %) v průběhu testu je zobrazen na obrázku 28 (a).

Filtrační charakteristika membrány s 5% hmotnostní koncentrací látky LA 178 byla rovněž porovnávána s charakteristikami referenční membrány. Během těchto filtračních testů s aktivovaným kalem byly, tak jako v testu s membránou s 5 hm. % aditiva, v časech 2, 4, 6 a 23 h provedeny relaxace. Časový vývoj permeabilit pro referenční a modifikovanou membránu jsou porovnány na obrázku 28 (b).

Z obrázku 28 je patrné, že obě membrány s aditivem LA 178 vykazovaly vyšší hodnoty permeability než nemodifikovaná membrána. Patrný rozdíl je v obou případech již po třetí provedené relaxaci (tj. po 6 h), kdy obě modifikované membrány vykazovaly jasně vyšší permeability.

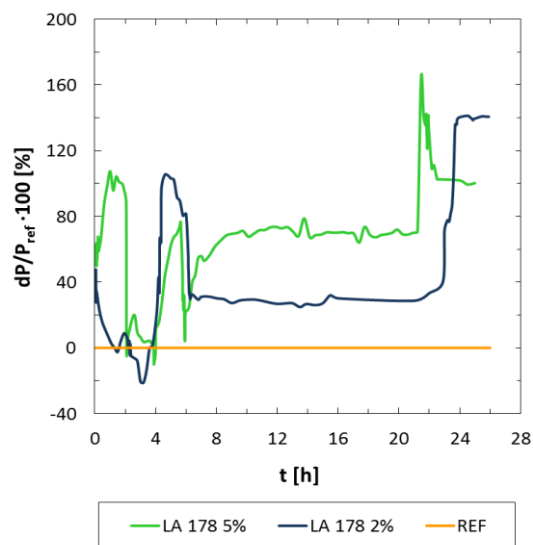


Obrázek 28: Porovnání vývoje hodnot permeabilit pro referenční a modifikovanou membránu v testu s aktivovaným kalem: a) 2 hm. % LA 178, b) 5 hm. % LA 178

Po relaxaci, která byla provedena po 23 h od začátku filtrace, byl rozdíl v permeabilitách markantní. Je tedy zřejmé, že modifikované membrány látkou LA 178 vykazovaly výrazně vyšší odolnost vůči zanášení povrchu nerozpuštěnými látkami. Jak je navíc patrné z obrázku 28, v obou případech neměla relaxace po 23 h filtrace téměř žádný vliv na hodnoty permeability referenční membrány, na rozdíl od modifikovaných membrán, kde došlo ke zvýšení permeabilit.

Obrázek 29 znázorňuje procentuální rozdíl permeabilit pro referenční a modifikované membrány (LA 178). Je patrné, že relaxace provedená po 6 h filtrace zvýšila permeabilitu membrány LA 178 2 hm. % přibližně o 35 % oproti referenční membráně. Po 23 h filtrace, kdy byla provedena čtvrtá relaxace, dosahovaly hodnoty permeability modifikované membrány až o 150 % vyšších hodnot, než referenční membrána.

Membrána s 5 hm. % aditiva LA 178 měla po třetí provedené relaxaci hodnoty permeabilit ve srovnání s referenční membránou vyšší přibližně o 70 %. I v tomto případě se permeabilita po čtvrté provedené relaxaci oproti nemoifikované membráně ještě zvýšila a na konci testu dosahovala o přibližně 100% vyšší hodnoty permeability vůči referenční membráně.



Obrázek 29: Procentuální srovnání rozdílu hodnot permeabilit modifikovaných membrán látkou LA 178 (dP) vůči referenční membráně (P_{ref}) během filtrace s aktivovaným kalem

Z uvedených dat je zřejmé, že aditivum LA 178 mělo pozitivní vliv a vedlo k výraznému zlepšení vlastností membrány vůči zanášení jejího povrchu, a to hlavně po delším časovém úseku. Rozdíl se projevil vždy po provedené relaxaci (a s ní spojeném čištění povrchu), kdy obě modifikace vykazovaly vyšší efektivitu čištění, která se projevila následným zvýšením permeabilit. Významný rozdíl byl patrný po relaxaci provedené po 6 h filtrace, kdy membrána s 2 hm. % LA 178 vykazovala v průměru o 35 % vyšší hodnoty permeabilit než referenční membrána a membrána s 5 hm. % LA 178 dokonce dosahovala o 70 % vyšší hodnoty permeabilit ve srovnání s referenční membránou. Po poslední provedené relaxaci měla membrána s vyšší koncentrací o přibližně 100 % vyšší hodnoty permeability než referenční membrána. V případě membrány s 2 hm. % aditiva LA 178 byl rozdíl až 150 %.

Během testu s aktivovaným kalem byla také sledována účinnost odstranění nerozpuštěných organických látek jak modifikovaných, tak i referenčních membrán. Vzorčky nátoku byly odebírány před zahájením filtračního testu, vzorky permeátu před první provedenou relaxací. Výsledky retence $CHSK_{Cr}$ jsou uvedeny v tabulce 12.

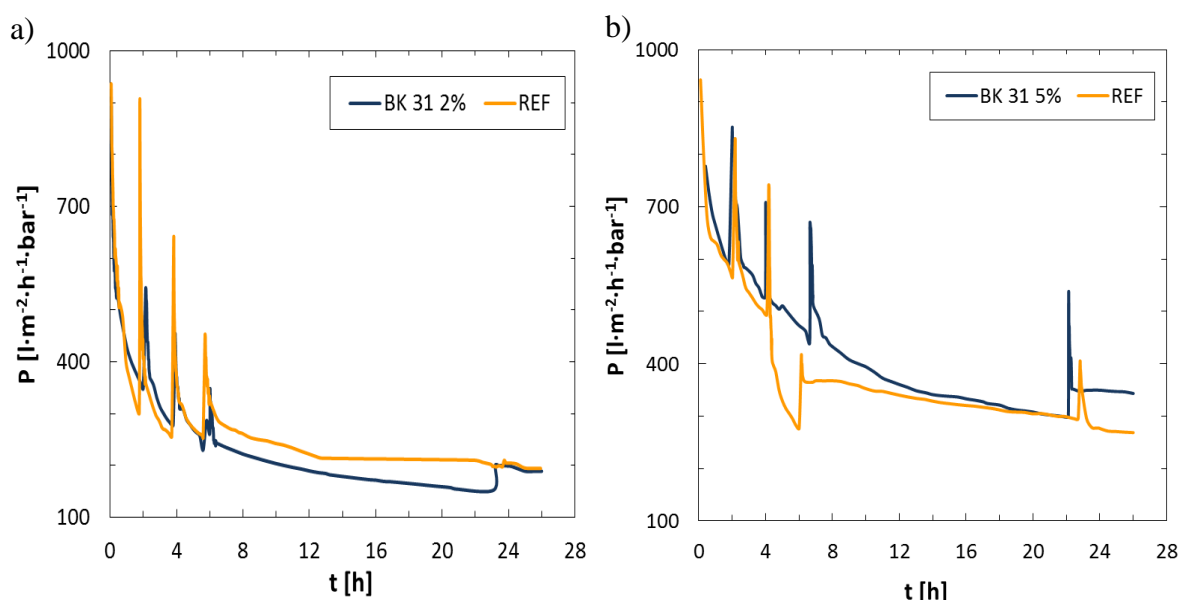
Tabulka 12: Výsledky retence organických látek (CHSK_{Cr})

Membrána	CHSK_{Cr} nátok [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHSK_{Cr} permeát [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
Referenční (2 hm. %)	1298	19,2
2 hm. % LA 178	1312	21,7
Referenční (5 hm. %)	987	12,3
5 hm. % LA 178	1108	2,76

Výsledky z tabulky 12 neindikují výrazné změny v retenci nerozpuštěných organických látek mezi modifikovanými a referenčními membránami. Je zřejmé, že membrána s 5 hm. % aditiva LA 178 dosahovala nejvyšší retence.

4.3.2 Membrána s aditivem BK 31

Membrány s aditivní látkou BK 31 byly testovány v testu s aktivovaným kalem po dobu trvání přibližně 25 h, v němž byla celkem čtyřikrát provedena relaxace. Obrázek 30 zachycuje průběh permeability a) pro modifikovanou membránu s 2 hm. % aditiva BK 31 ve srovnání s referenční membránou; b) pro modifikovanou membránu s 5 hm. % aditiva BK 31 versus referenční membrána.

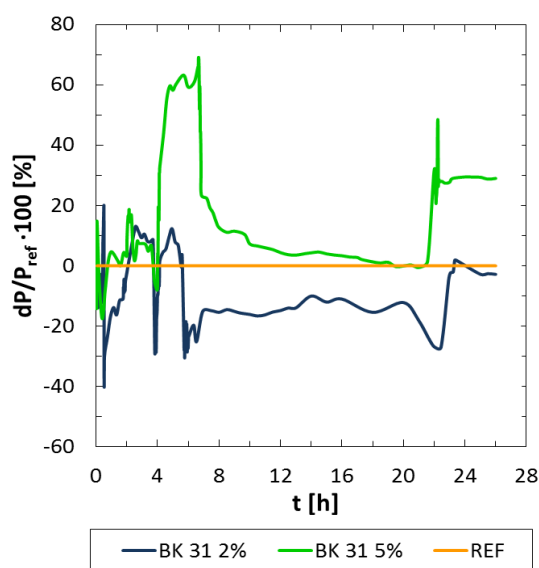


Obrázek 30: Vývoj permeability v čase pro membrány s a) 2 hm. % a za b) 5 hm. % aditivem BK 31 ve srovnání s referenční membránou v testu s aktivovaným kalem

Z průběhů na obrázku 30 (a) je patrné, že membrána s 2 hm. % aditivem látky BK 31 nevykazovala vyšších hodnot permeabilit než referenční membrána. Po třetí provedené relaxaci byly hodnoty permeability ve srovnání s referenční membránou dokonce nižší. Po čtvrté provedené relaxaci se sice hodnoty permeability zvýšily (na rozdíl od referenční membrány), dosahovaly však přibližně stejných hodnot jako permeabilita u referenční membrány.

Z porovnání průběhů permeabilit modifikované membrány s 5 hm. % a referenční membrány (obrázek 30 b) je patrné, že modifikované membrány vykazovaly v průběhu vyšší hodnoty permeability nežli referenční membrána. Nejrazantnější rozdíl byl po třetí provedené relaxaci, kdy permeabilita dosahovala vyšších hodnot ve srovnání s referenční membránou, a to v průběhu přibližně dalších 17 hodin. Čtvrtá provedená relaxace neměla na referenční membránu téměř žádný vliv. Na rozdíl u modifikované membrány s 5 hm. % aditiva, kde relaxace výrazně zvýšila hodnoty permeability.

Obrázek 31 znázorňuje procentuální srovnání rozdílů hodnot permeabilit modifikovaných membrán s 2, respektive 5 hm. % aditivní látkou BK 31 a referenční membrány.



Obrázek 31: Procentuální srovnání rozdílů hodnot permeabilit modifikovaných membrán látkou BK 31 (dP) vůči referenční membráně (P_{ref}) během filtrace s aktivovaným kalem

Z obrázku 31 vyplývá, že provedené relaxace v testu s membránou s obsahem 2 hm. % aditiva BK 31 sice zvýšily o několik procent permeabilitu ve srovnání s referenční membránou, z dlouhodobého hlediska však modifikovaná membrána vykazovala nižší hodnot přibližně

o 20 %. Po čtvrté provedené relaxaci se hodnoty permeabilit modifikované a referenční hodnoty téměř srovnaly.

Membrány s 5 hm. % aditivem BK 31 dosahovaly téměř v celém filtračním testu ve srovnání s referenční membránou vyšších hodnot permeability. Rozdíl byl vždy patrný po provedené relaxaci. Největší rozdíl nastal po třetí provedené relaxaci, kdy měla membrána s aditivem BK 31 přibližně o 60 % vyšší hodnoty permeability nežli referenční membrána. Během testu byl ale u modifikované membrány pozorován postupný pokles a před čtvrtou provedenou relaxací byly hodnoty permeability s referenční membránou téměř totožné. Poslední provedená relaxace však indikuje opět výrazné zvýšení hodnot permeabilit vůči referenční membráně, a to přibližně o 30 %.

V testu s modifikovanými membránami aditivem BK 31 tak vyplývá, že 2 hm. % obsah látky neměl pozitivní vliv proti zanášení povrchu membrán, respektive k zvýšení hodnot permeabilit. Naopak, vyšší obsah aditiva (5 hm. %), již filtrační vlastnosti zlepšil. Rozdíl byl patrný především po třetí a čtvrté provedené relaxaci, kdy byla permeabilita vyšší přibližně o 60, respektive 30 % ve srovnání s referenční membránou.

V průběhu testu byly odebírány vzorky permeátu (před první relaxací) a byla sledována retence organických látek. Porovnání referenční membrány s membránami obsahující 2, respektive 5 hm. % aditiva BK 31 je uvedeno v tabulce 13

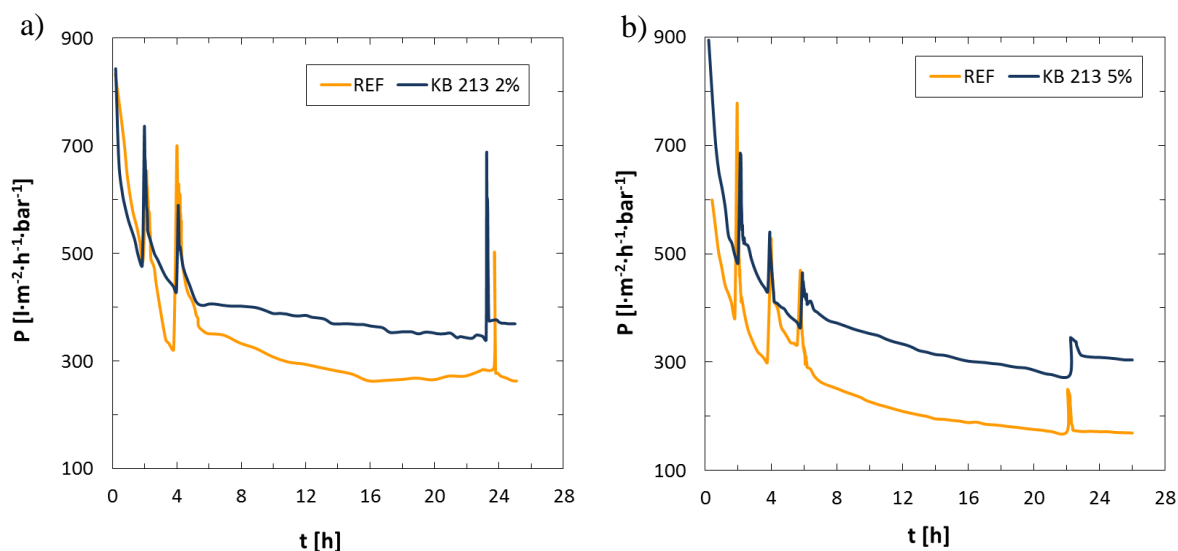
Tabulka 13: Výsledky retence organických látek (CHSK_{Cr})

Membrána	CHSK_{Cr} nátok [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHSK_{Cr} permeát [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
Referenční (2 hm. %)	1348	9,46
2 hm. % BK 31	1281	3,12
Referenční (5 hm. %)	877	16,5
5 hm. % BK 31	946	1,49

Z výsledků retence organických látek uvedených v tabulce 13 vyplývá, že modifikované membrány vykazovaly v obou případech vyšší retenci. V porovnání s referenční membránou je to ale nepatrný rozdíl, hlavně v případě 2 hm. % membrány BK 31.

4.3.3 Membrána s aditivem KB 213

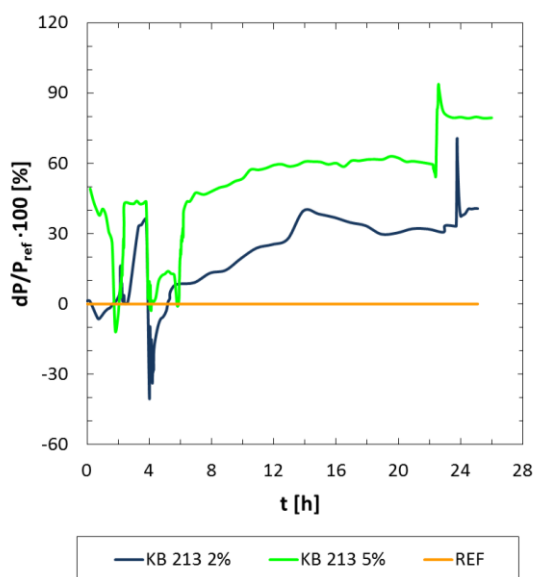
V testu s aktivovaným kalem pro modifikovanou membránou s 2 hm. % aditiva KB 213 byly provedeny celkem tři relaxace po 2, 4, respektive 23 hodinách od začátku filtrace (obrázek 32 a). Opět také byl sledován průběh permeability modifikované membrány 5 hm. % aditivem KB 213, kde byly provedeny čtyři relaxace. Průběh permeabilit je patrný na obrázku 32 b.



Obrázek 32: Vývoj permeability v čase pro membrány s: a) 2 hm. % a b) 5 hm. % aditivem KB 213 ve srovnání s referenční membránou v testu s aktivovaným kalem

Z obrázku 32 vyplývá, že v obou případech modifikace (2 a 5 hm. %) aditivem KB 213 byl ve srovnání s referenční membránou nárůst hodnot permeability po každé z provedených relaxací. Po druhé, respektive třetí provedené relaxaci se hodnoty permeabilit během dalšího 19, respektive 17hodinového intervalu mezi následující relaxací nesnížily pod hodnoty permeability referenční membrány.

Obrázek 33 zachycuje procentuální porovnání hodnot permeabilit modifikovaných membrán aditivní látkou KB 213 vůči permeabilitě referenční membrány.



Obrázek 33: Procentuální srovnání rozdílu hodnot permeabilit modifikovaných membrán látkou KB 213 (dP) vůči referenční membráně (P_{ref}) během filtrace s aktivovaným kalem

Obrázek 33 jasně indikuje zvýšení filtračních vlastností modifikovaných membrán aditivem KB 213 ve srovnání s referenční membránou. Po druhé provedené relaxaci sice membrána s 2 hm. % aditivem KB 213 vykazovala na okamžik nižší hodnoty permeability ve srovnání s referenční membránou, v průběhu filtrace ale vykazovala nižší tendenci k zanášení povrchu, a hodnoty permeability se tak ve srovnání s referenční membránou postupem času zvyšovaly. Nejrazantnější nárůst byl do 14 hodin filtrace, kdy modifikovaná membrána s 2 hm. % vykazovala o 40 % vyšší hodnoty permeability než referenční membrána. I po poslední provedené relaxaci byly hodnoty vyšší přibližně o 45 %.

Membrány s obsahem 5 hm. % aditiva KB 213 vykazovaly v celém průběhu řádově o několik desítek procent vyšších hodnot permeabilit ve srovnání s referenční membránou. Nárůst je patrný hned po první provedené relaxaci, kdy modifikované membrány dosahovaly přibližně o 60 % vyšších hodnot permeability než referenční membrána. Po třetí provedené relaxaci je vidět kontinuální nárůst procentuálního rozdílu permeabilit proti referenční membráně, kdy modifikovaná membrána s 5 hm. % aditivem KB 213 dosahovala v mezidobí třetí a čtvrté relaxace v průměru o 60 % vyšších hodnot permeability než referenční membrána. Zvýšení permeability ve srovnání s referenční membránou došlo i po poslední provedené relaxaci, kdy tyto hodnoty byly u modifikované membrány přibližně o 80 % vyšší ve srovnání s referenční membránou.

Filtrační testy s aktivovaným kalem prokázaly, že membrány modifikované aditivem KB 213 dosahují v průběhu filtrace vyšších hodnot permeability v porovnání s referenční membránou. Z výsledků také vyplývá, že vyšší hmotnostní koncentrace aditiva v membráně má za následek zvýšení tohoto rozdílu.

Během testu byla také pozorována účinnost retence organických látek pomocí $CHSK_{Cr}$. Opět byly porovnávány hodnoty $CHSK_{Cr}$ pro referenční membránu vůči modifikovaným (s 2 a 5 hm. % aditiva KB 213). Vzorky permeátu byly odebírány vždy před první relaxací. Výsledky shrnuje tabulka 14.

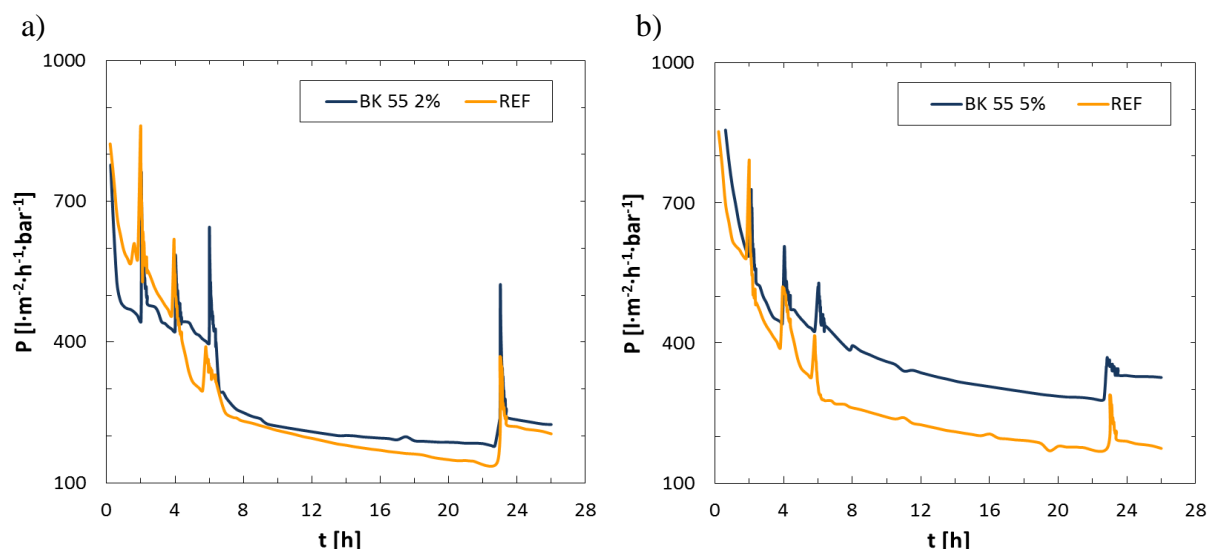
Tabulka 14: Retence organických látek ($CHSK_{Cr}$) membránami

Membrána	$CHSK_{Cr}$ nátok [$mg \cdot l^{-1}$]	$CHSK_{Cr}$ permeát [$mg \cdot l^{-1}$]
Referenční (2 hm. %)	1002	6,35
2 hm. % KB 213	1011	7,18
Referenční (5 hm. %)	1135	12,0
5 hm. % KB 213	1197	0,62

Výsledky retence organických látek byly v případě membrány modifikované 2 hm. % aditivem KB 213 téměř shodné s referenční membránou. Hodnoty $CHSK_{Cr}$ byly pro membránu s 5 hm. % aditiva KB 213 v porovnání s referenční membránou řádově nižší. Dokazuje se tedy, že s rostoucí hmotnostní koncentrací aditiva v membráně roste retence organických látek.

4.3.4 Membrána s aditivem BK 55

Jako poslední byly testovány membrány s aditivem BK 55 a to s 2 hm. % a 5 hm. % obsahem tohoto aditiva v polymerní matrici. Během testu byla celkem čtyřikrát provedena relaxace. Průběh permeability v testu s aktivovaným kalem membrány s 2 hm. % aditiva je znázorněn na obrázku 34 (a). Obrázek 34 (b) zachycuje vývoj permeability pro membránu s 5 hm. % obsahem aditiva BK 55.

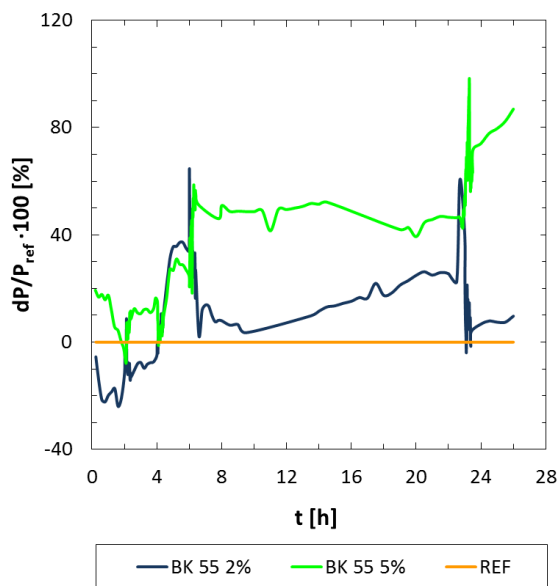


Obrázek 34: Vývoj permeability v čase pro membrány s: a) 2 hm. % a b) 5 hm. % aditivem BK 55 ve srovnání s referenční membránou v testu s aktivovaným kalem

Jak je patrné z obrázku 34 (a), rozdíl v celkovém vývoji permeability v případě membrány s 2 hm. % aditiva BK 55 nebyl výrazně odlišný od referenční membrány. Větší rozdíl je patrný po druhé provedené relaxaci, kdy jsou hodnoty permeabilit modifikované membrány vyšší v porovnání s referenční membránou. Pozoruhodné je snížení permeability u modifikované membrány po třetí aplikované relaxaci, kde hodnoty klesly přibližně o $150 l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$. I přes tuto skutečnost byly v dalším průběhu hodnoty permeability nepatrně vyšší než permeabilita referenční membrány. Velký rozdíl není patrný ani po poslední provedené relaxaci v čase 23 h.

Modifikované membrány 5 hm. % aditiva BK 55 oproti 2 hm. % vykazovali v porovnání s referenční membránou výraznější rozdíly v permeabilitě během celého testu (obrázek 34 b). Výraznější změna permeability mezi membránou s 5 hm. % aditiva BK 55 byla patrná po druhé a hlavně třetí provedené relaxaci, kdy byl rozdíl přibližně $100 l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ ve prospěch modifikované membrány. Tento rozdíl vykazovaly membrány v průběhu zbylého testu až do čtvrté relaxace, kdy se hodnoty permeability modifikované membrány vůči referenční ještě navýšily.

Procentuální srovnání rozdílů hodnot permeabilit modifikovaných aditivem BK 55, a to s 2 a 5 hm. %, vůči referenční membráně je znázorněno na obrázku 35.



Obrázek 35: Procentuální srovnání rozdílu hodnot permeabilit modifikovaných membrán látkou BK 55 (dP) vůči referenční membráně (P_{ref}) během filtrace s aktivovaným kalem

Obrázek 35 indikuje, že jak v případě 2 hm. %, tak i v případě 5 hm. % obsahem aditiva BK 55 jsou hodnoty permeability vyšší ve srovnání s referenční membránou. V testu s 2 hm. % aditiva BK 55 byl nárůst patrný po druhé provedené relaxaci, kdy jsou hodnoty permeability referenční membrány přibližně o 30 % nižší. Po třetí provedené relaxaci sice nedošlo k okamžitému zvýšení permeability, postupem času však modifikovaná membrána s 2 hm. % aditivem BK 55 vykazovala rostoucí trend permeability v čase v porovnání s permeabilitou referenční membrány. Před poslední provedenou relaxací dosahovala modifikovaná membrána opět přibližně o 30 % vyšší hodnoty nežli referenční membrána.

Modifikované membrány s vyšším hmotnostní koncentrací aditivní látky BK 55 (5 hm. %) vykazovaly během celého testu zřetelně vyšších hodnot permeability ve srovnání s referenční membránou. Největší rozdíl je patrný po třetí provedené relaxaci, kdy byl procentuální rozdíl mezi modifikovanou a referenční membránou přibližně 55 % ve prospěch modifikované membrány. K dalšímu výraznému rozdílu hodnot permeabilit došlo po poslední relaxaci, kdy referenční membrána vykazovala přibližně o 80 % nižší hodnoty permeability ve srovnání s modifikovanou membránou. Jak je patrné z obrázku 35, procentuální rozdíl měl po čtvrté relaxaci stále rostoucí trend a v době ukončení testu byl rozdíl přibližně 90 %.

Dlouhodobější testy s aktivovaným kalem prokázaly pozitivní efekt aditiva BK 55, který byl přidán v 2 hm. % a 5 hm. % do polymerní matrice proti zanášení povrchu membrány, respektive při jeho čištění. Bylo prokázáno, že s vyšší hmotnostní koncentrací aditiva v membráně tento efekt roste.

Výsledky retence organických látek pro referenční membrány a pro membrány s aditivem BK 55 jsou uvedeny v tabulce 15.

Tabulka 15: Retence organických látek (CHSK_{Cr})

Membrána	CHSK_{Cr} nátok [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	CHSK_{Cr} permeát [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]
Referenční (2 hm. %)	1394	20,2
2 hm. % BK 55	1450	14,0
Referenční (5 hm. %)	1069	24,8
5 hm. % BK 55	1458	7,07

Jak je patrné z tabulky 15, aditivní látky měly pozitivní efekt na retenci organických látek. Rozdíly však nejsou ani v tomto případě nikterak markantní, přesto lze konstatovat, že se zvyšující se hmotnostní koncentrací aditivní látky roste také retence nerozpuštěných organických látek ve srovnání s referenční membránou.

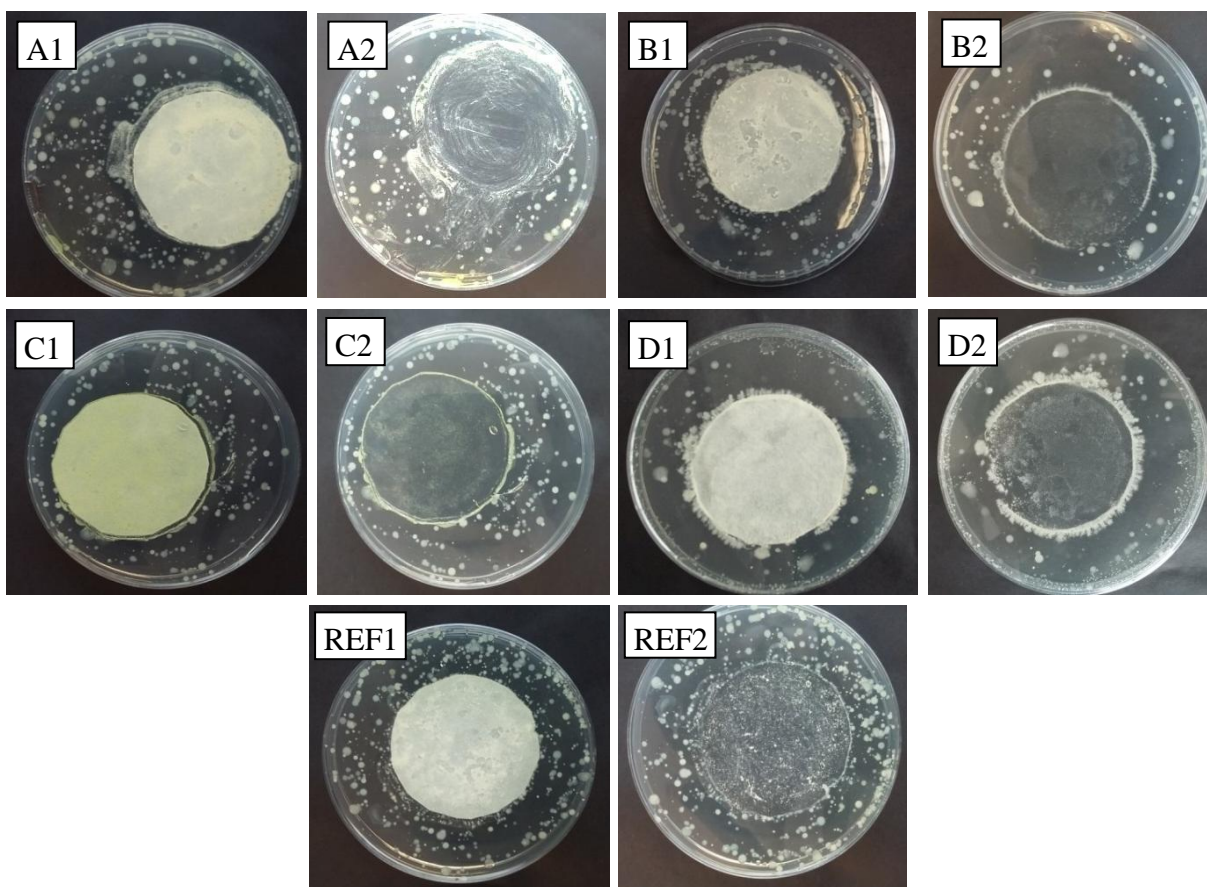
Pro modifikované membrány lze konstatovat, že v průběhu filtračního testu s aktivovaným kalem odebraným z ČOV byl ve většině případů (vyjma BK 31) jasně patrný pozitivní efekt použitých aditiv, na rozdíl od výsledků získaných v testu s destilovanou vodou (kapitola 4.2). Bylo prokázáno, že s rostoucí koncentrací daného aditiva rostly hodnoty permeabilit. Mírnější pokles permeabilit modifikovaných membrán ve srovnání s referenční byl s největší pravděpodobností způsoben antimikrobiálními vlastnostmi použitých aditiv (potvrzené v kapitolách 4.4.1 a v 4.4.2). Kultivační mikrobiologické testy (kapitola 4.4.2) potvrdily, že membrány s 5 hm. % aditiv vykazují silnější inhibici vůči mikroorganismům ve srovnání s 2 % hmotnostní koncentrací stejného aditiva.

Z výsledků také vyplynulo to, že patrnější rozdíl permeabilit mezi modifikovanými a referenčními membránami ve většině případů nastal po třetí provedené relaxaci (tj. po 6 h filtrace), což koresponduje s výsledky kultivačních mikrobiologických testů (kapitola 4.4.2), kde byl patrný výraznější inhibiční efekt rovněž po 6hodinovém kontaktu membrán s mikroorganismy.

4.4 Antimikrobiální testy

4.4.1 Antimikrobiální vlastnosti použitých aditiv

K zjištění antimikrobiálních vlastností použitých aditiv byl připraven jejich 5 hm. % vodný roztok. Obrázek 36 zobrazuje snímky agarů po 48 h kontaktu s filtračním papírem (5 hm. % roztoky KB 213, BK 55, BK 31, LA 178) a filtračním papírem, jenž byl loužen pouze v destilované vodě. Obr. 36 A1,...,REF1 zachycuje agar s filtračním papírem, A2,...,REF2 znázorňuje agar po sejmutí filtračního papíru.



Obrázek 36: Snímky po kultivaci A1,...,REF1 s filtračním papírem, A2,...,REF2 po sejmutí filtračního papíru. A1,2 - aditivum BK 55; B1,2 - LA 178; C1,2 – KB 213; D1,2 – BK 31; REF – reference

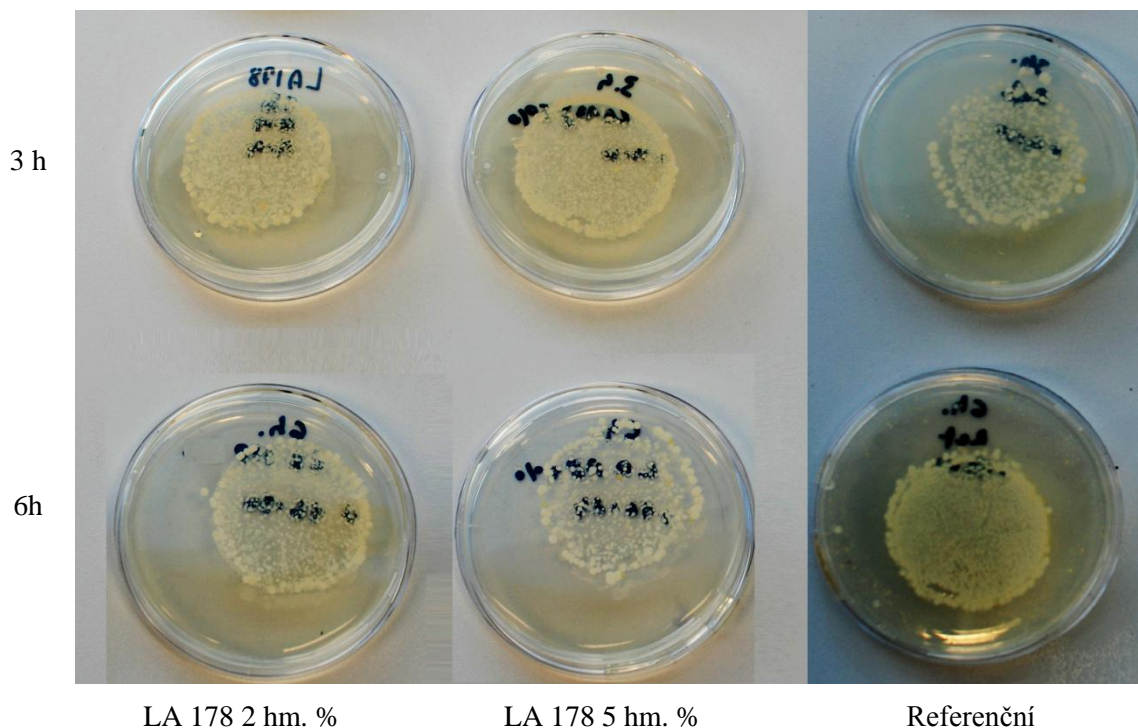
Jak je patrné z obrázku 36, všechna aditiva vykazovala antimikrobiální vlastnosti. Ve srovnání s referenčním vzorkem byl největší rozdíl patrný u aditivní látky LA 178. Zajímavé je i porovnání referenčního vzorku s aditivem KB 213, kde byl rozdíl v nárůstu také jasně patrný.

Výše uvedené testy potvrdily, že všechna aditiva, která byla použita pro modifikace membrán, mají antimikrobiální efekt, což úzce souvisí s částečným potlačením zanášení povrchu membrán. Pozitivní efekt byl pozorován ve filtračních testech s aktivovaným kalem (kapitola 4.3), kde byl na rozdíl od filtračních testů s destilovanou vodou (kapitola 4.2) pozorován u modifikovaných membrán nižší pokles permeabilit ve srovnání s referenční membránou. Z antimikrobiálních testů vyplynulo, že nejvyšší inhibice dosahovaly membrány s látkou LA 178. Toho zjištění koresponduje také s filtračními testy s aktivovaným kalem, kde tyto membrány dosahovaly ve srovnání s referenční membránou mnohem vyšších hodnot permeabilit.

4.4.2 Kultivační mikrobiologické testy

Kultivační mikrobiologické testy byly provedeny za účelem zjištění antimikrobiálních vlastností připravených membrán. Antimikrobiální vlastnosti membrán by v praxi mohly vést k eliminaci zanášení membrán, které má za následek pokles permeability. Inhibice mikroorganismů přítomných v nástřiku povrchem samotné membrány by tedy výrazně zvýšila účinnost celého filtračního procesu.

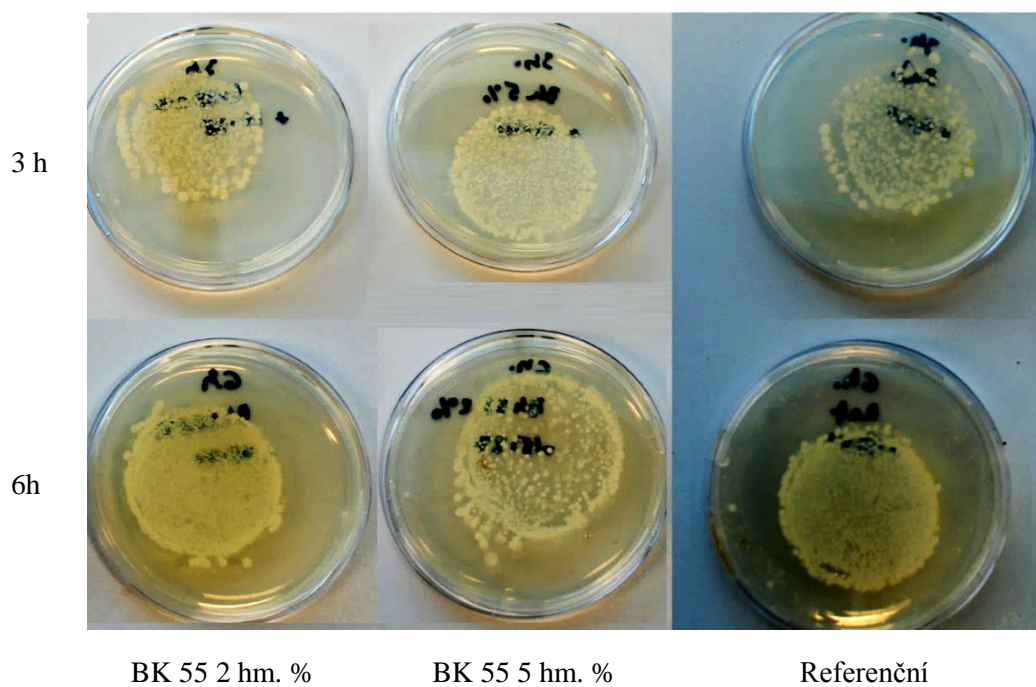
Pro tyto testy byla přes jednotlivé membrány filtrována 1000x zředěná voda odebrána z odtoku dosazovací nádrže ČOV. Filtraci 50 ml nástřiku následovaly obtisky na živný agar v různých časových intervalech. Membrány s rozdílnou hmotnostní koncentrací obsahující stejné aditivum byly vždy porovnávány s referenční membránou, a to v kontaktním čase 3 a 6 hodin. Po okamžitém obtisku (čas 0) nebyl pozorována v žádném z případů rozdíl mezi modifikovanými membránami a referenční membránou. Obrázek 37 znázorňuje výsledky testu pro membrány s obsahem aditiva LA 178 v 2 hm. % a 5 hm. % koncentraci.



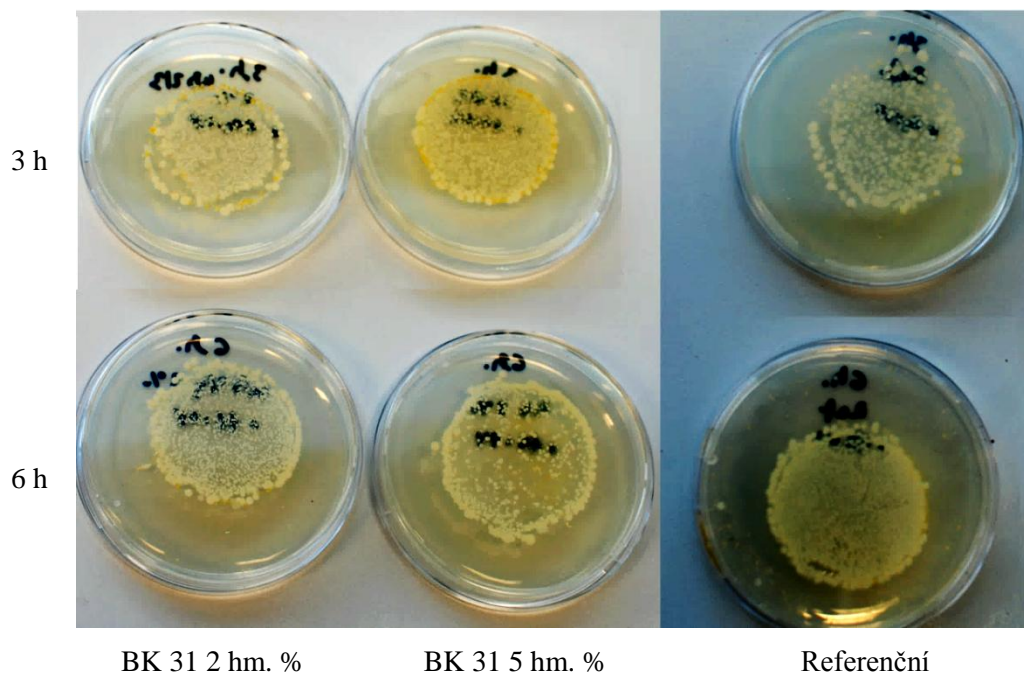
Obrázek 37: Výsledky mikrobiologických testů pro membrány s 2 hm. % a 5 hm. % obsahem aditiva LA 178 po 3 a 6 h kontaktu se živným agarem ve srovnání s referenční membránou

Na obrázku 38 jsou porovnávány membrány s 2 hm. % a 5 hm. % obsahem látky BK 55 a referenční membrány, opět v kontaktních časech 3 a 6 hodin.

Obrázek 39 představuje výsledky testu pro membrány s přídatkem 2 hm. % a 5 hm. % aditiva BK 31. K porovnání je opět uvedena referenční membrána

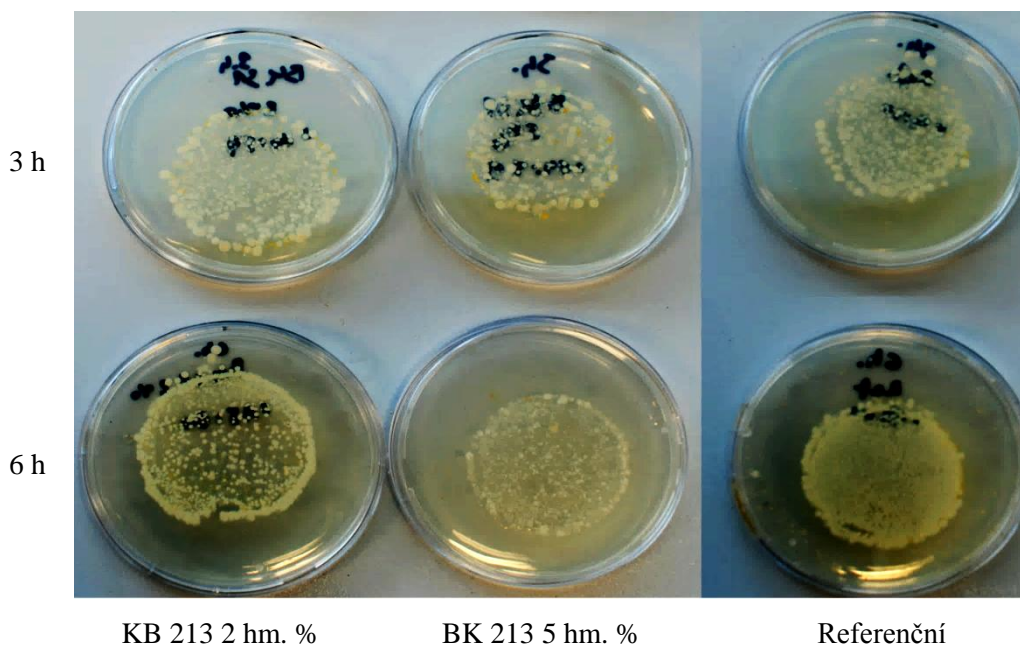


Obrázek 38: Výsledky mikrobiologických testů pro membrány s 2 hm. % a 5 hm. % obsahem aditiva BK 55 po 3 a 6 h kontaktu se živným agarem ve srovnání s referenční membránou



Obrázek 39: Výsledky antimikrobiálního testu pro membrány modifikované látkou BK 31 (2 hm. % a 5 hm. %) a membránu bez aditiva. Uvedeny jsou kontaktní časy 3 a 6 h

Na obrázku 40 je vidět výsledek antimikrobiálního testu pro membrány s přidavkem látky LA 178 (2 hm. % a 5 hm. %) ve srovnání s referenční membránou.



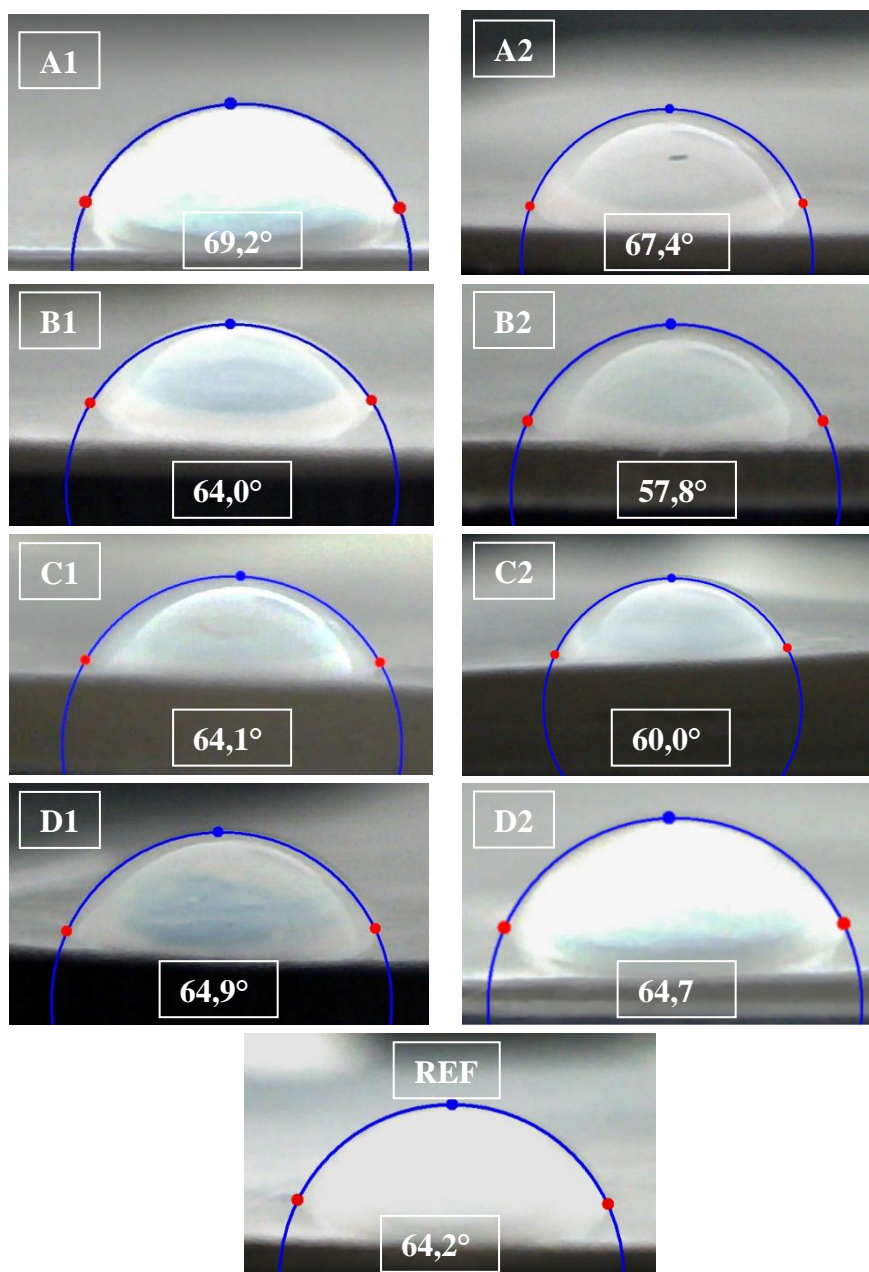
Obrázek 40: Výsledky mikrobiologických testů pro membrány s 2 hm. % a 5 hm. % obsahem aditiva KB 213 po 3 a 6 h kontaktu se živným agarem ve srovnání s referenční membránou

Z výsledků kultivačních mikrobiologických testů vyplývá, že všechny membrány s obsahem aditivních látek vykazovaly antimikrobiální vlastnosti, které byly patrné ve většině případů až po 6hodinovém kontaktu. Z výše uvedených výsledků také vyplývá, že větší inhibice dosahovaly membrány s vyšší hmotnostní koncentrací aditiva. Nejvyšší inhibice byly zjištěny pro membrány modifikované pomocí látky LA 178. Dobré antimikrobiální vlastnosti také vykazovala membrána s 5 hm. % aditivem KB 213.

4.5 Kontaktní úhel

Připravené membrány s 2 hm. % a 5 hm. % obsahem aditiv byly podrobeny testu pro zjištění smáčivosti povrchu. Kontaktní úhel pod 90° značí, že je povrch membrány hydrofilní. Čím nižší je tedy hodnota kontaktního úhlu, tím vyšší, respektive nižší je hydrofilita, respektive hydrofobita povrchu membrány. Je obecně známo, že hydrofilní povrch vykazuje menší tendence k zanášení.

Výsledky kontaktních úhlů jsou uvedeny v tabulce 16, respektive na obrázku 41.



Obrázek 41: Kontaktní úhly pro modifikované membrány: A1 – 2 hm. % KB 213, A2 – 5 hm. % KB 213; B1 – 2 hm. % LA 178, B2 – 5 hm. % LA 178; C1 – 2 hm. % BK 31, C2 - 5 hm. % BK 31; D1 - 2 hm. % BK 55, D2 – 5 hm. % BK 55

Tabulka 16: Průměrné hodnoty kontaktních úhlů [°]. Referenční membrána vykazovala průměrné hodnoty $64 \pm 2^\circ$

Obsah látek	Membrána			
	KB 213	LA 178	BK 31	BK 55
2 hm. %	69 ± 2	64 ± 1	64 ± 3	65 ± 4
5 hm. %	67 ± 2	57 ± 4	61 ± 2	64 ± 2

Modifikované membrány se v hodnotách kontaktních úhlů příliš nelišily od hodnot kontaktních úhlů pro referenční membránu, která dosahovala hodnoty $64 \pm 2^\circ$. Membrány s přidavkem látky KB 213 dosahovaly ve srovnání s nemodifikovanou membránou jak s 2 hm. %, tak i s 5 hm. % obsahem látky mírně vyšší hodnoty kontaktního úhlu; $69 \pm 2^\circ$ pro 2 hm. % KB 213 a $67 \pm 2^\circ$ pro 5 hm. % KB 213.

Membrány s přidavkem organické substance LA 178 vykazovaly v průměru naopak nepatrně nižší hodnoty kontaktního úhlu, čili vyšší hydrofilitu, vůči referenční membráně. Pro membránu s obsahem 5 hm. % LA 178 byla hodnota kontaktního úhlu $57,4 \pm 4^\circ$, což byla celkově nejnižší naměřená hodnota ze všech měřených membrán. Pro 2 hm. % aditiva LA 178 byl naměřen kontaktní úhel $64 \pm 1^\circ$.

Vyšší obsah aditiva BK 31 reflektoval nižší naměřené hodnoty kontaktního úhlu. Pro membránu s obsahem 5 hm. % uvedené substance byl výsledný průměrný kontaktní úhel $61 \pm 2^\circ$. V případě s 2 hm. % obsahem aditiva byl výsledný kontaktní úhel $64 \pm 3^\circ$.

Modifikovaná membrána s 2 hm. % přidavkem látky BK 55 mírně překračovala hodnoty kontaktního úhlu referenční membrány, tj. $65 \pm 4^\circ$. Vyšší přidavek látky BK 55 sice snížil hydrofobitu povrchu membrány, v porovnání s referenční membránou však nebyl pozorován rozdíl v hodnotách průměrného kontaktního úhlu.

Ačkoliv nebyla testy smáčivosti potvrzena výrazná změna v hodnotách kontaktního úhlu referenční a modifikovaných membrán, teoreticky by měly být tedy hodnoty hmotnostního toku přes membránu pro modifikované a referenční membrány podobné. Výsledky filtračních testů s destilovanou vodou (kapitola 4.2) jasně indikují pokles hmotnostního toku přes membránu. Výraznou roli při filtraci destilované vody tak namísto smáčivosti povrchu zřejmě hraje vnitřní struktura membrán, která v případě modifikovaných membrán snižuje hodnoty hmotnostního toku.

5. Závěr

Cílem diplomové práce bylo připravit asymetrické polymerní membrány se smíšenou maticí pomocí inverze fází. Do základního polymeru bylo přidáno vždy jedno z celkem čtyř různých organických antimikrobiálních aditiv, a to o hmotnostní koncentraci 2 % a 5 %. Takto připravené modifikované membrány, jejich filtrační charakteristiky, vnitřní struktura a povrchové vlastnosti byly porovnávány s referenční membránou, která byla připravena za totožných podmínek, pouze neobsahovala žádná aditiva.

Pomocí Ramanovy spektroskopie byla potvrzena úspěšná inkorporace všech aditiv do základního polymeru membrán. Asymetričnost připravených membrán byla ověřena jak pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (lomy membrán), tak pomocí mikroskopie atomárních sil, kdy byla asymetričnost membrán patrná z rozdílných snímků filtračních a spodních stran membrán.

Při filtračních testech s destilovanou vodou bylo zjištěno, že se zvyšujícím se transmembránovým tlakem docházelo k částečné kompresi membrán a hodnoty permeability tak s rostoucím transmembránovým tlakem klesaly. Všechny modifikované membrány v tomto testu vykazaly celkově nižší hmotnostní toky, než membrána referenční.

Výsledky antimikrobiálních testů potvrdily pozitivní antimikrobiální efekt použitých aditiv. Nejsilnější inhibice byla pozorována u aditiva LA 178 a KB 213. Stejný výsledek byl zjištěn i v průběhu kultivačních testů, kdy po 6 h kontaktu s mikroorganismy vykazaly membrány s aditivou antimikrobiální efekt. Tyto výsledky úzce korespondují s výsledky filtračních testů s aktivovaným kalem (vyšší koncentrací nerozpuštěných látek), jelikož hodnoty permeability všech modifikovaných membrán (vyjma membrán s aditivem BK 31) převyšovaly permeability referenční membrány, v některých případech až o desítky procent. Výraznější rozdíl nastal ve většině případů právě až po třetí provedené relaxaci, tj. po 6 h filtrace. Nejmarkantnější rozdíl byl zjištěn pro membránu s 5 hm. % aditiva LA 178, která se proto jeví jako nejvhodnější pro další testy.

6. Použitá literatura

ANJUM, W., M., B. BUEKEN, D. DE VOS a I. F.J. VANKELECOM., *MIL-125(Ti) based mixed matrix membranes for CO₂ separation from CH₄ and N₂*. J. Membr. Sci., 2016, **502**, DOI: 10.1016/j.memsci.2015.12.022. ISSN 03767388.

ASATEKIN, A. *et al.*, *Antifouling nanofiltration membranes for membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers*. J. Membr. Sci., 2006, **92**.

BAE, T.H., TAK, T.M., *Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor*. J. Membr. Sci., 2005, **264**.

BENÍTEZ, F., *et al.*, *Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling*. Sep. Purif. Technol., 2006, **50(3)**.

DE LA IGLESIA, Ó., S. SORRIBAS, E. ALMENDRO, B. ZORNOZA, C. TÉLLEZ a J. CORONAS. *Metal-organic framework MIL-101(Cr) based mixed matrix membranes for esterification of ethanol and acetic acid in a membrane reactor*. Renewable Energy, 2016, **88**. DOI: 10.1016/j.renene.2015.11.025. ISSN 09601481.

DE LA IGLESIA, Ó., SORRIBAS, S., ALMENDRO, E., ZORNOZA, B., TÉLLEZ, C. a CORONAS, J., *Metal-organic framework MIL-101(Cr) based mixed matrix membranes for esterification of ethanol and acetic acid in a membrane reactor*. Renewable Energy, 2016, **88**. DOI: 10.1016/j.renene.2015.11.025.

DUAN, L., ZHAO, Q., LIU, L. a ZHANG, Y., *Antibacterial behavior of halloysite nanotubes decorated with copper nanoparticles in a novel mixed matrix membrane for water purification*, Environ. Sci.: Water Res. Technol. 2015, **1(6)**. DOI: 10.1039/C5EW00140D.

FARID, A. *et al.*, *Antimicrobial PVK:SWNT nanocomposite coated membrane for water purification: Performance and toxicity testing*. Water Res., 2013, **47(12)**.

GREEN, J.B.D. *et al.*, *Review of immobilized antimicrobial agents and methods for testing*. Biointerphases, 2011, **6**.

GUORONG W., MINGCHEN J., TINGTING Z., ZHIQIAN J., *Tunable Pervaporation Performance of Modified MIL-53(Al)-NH₂/Poly(vinyl Alcohol) Mixed Matrix Membranes*, J. Membr. Sci., 2016, **507**.

HAI-YIN, Y. *et al.*, *Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in an SBR: Air plasma treatment*. J. Membr. Sci., 2008, **311**.

HAOXIA, Y. *et al.*, *Improving the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of dextran grafted halloysite nanotubes*. Chem. Eng. J., 2014, **237**.

HE, C. *et al.*, *Microfiltration in recycling of Marcellus Shale flowback water: Solids removal and potential fouling of polymeric microfiltration membranes*. J. Membr. Sci., 2014, **462**.

CHOU, W.L., YU, D. a YANG, M., *The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment*, Polymers for Advanced Technologies, 2005, **16**(8). DOI: 10.1002/pat.630.

JELÍNEK, L. *et al.*, *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. Praha: Vysoká škola chemickotechnologická, 2009, **171**. ISBN 978-80-7080-705-7.

JIAN, H., *et al.*, *Effect of silver loaded sodium zirconium phosphate (nanoAgZ) nanoparticles incorporation on PES membrane performance*. Desalination, 2012, **285**.

JIAN-HUA, L. *et al.*, *The double effects of silver nanoparticles on the PVDF membrane: Surface hydrophilicity and antifouling performance*. App. Sur. Sci., 2013, **265**.

Lukas, D., K. Vodsedalkova, J. Chaloupek, P. Mikes *et. al*, *Fyzika polymerů*, Nakladatelství Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2008.

MANSOURPANAHI, Y. *et al.*, *Preparation and modification of thin film PA membranes with improved antifouling property using acrylic acid and UV irradiation*. J. Membr. Sci., 2013, **430**.

MANSOURPANAHI, Y., S.S. MADAENI, A. RAHIMPOUR, M. ADELI, M.Y. HASHEMI a M.R. MORADIAN. *Fabrication new PES-based mixed matrix nanocomposite membranes using polycaprolactone modified carbon nanotubes as the additive: Property changes and morphological studies*. Desalination, 2011, **277**(1-3). DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.022.

MARÍA ARSUAGA, JESÚS, ARCADIO SOTTO, GILBERTO DEL ROSARIO, ANA MARTÍNEZ, SERENA MOLINA, SHIVANAND B. TELI a JAVIER DE ABAJO, *Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite*

ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science, 2013, **428**. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.11.008.

MATOVIĆA, J., JAKŠIĆ, Z., *Simple and reliable technology for manufacturing metal-composite nanomembranes with giant aspect ratio*. Microelectron. Eng., 2009, **86**(4-6).

MIKULÁŠEK, P., DOLEČEK P., JIRÁNKOVÁ H., KINČL J., KOČIŘÍK M., POSPÍŠIL P. a SCHAUER J., *Tlakové membránové procesy*. VŠCHT Praha, 2013, **1**. ISBN: 978-80-7080-862-7.

MUTHUKUMARAN, S., NGUYEN, D.A., BASKARAN, K., *Performance evaluation of different ultrafiltration membranes for the reclamation and reuse of secondary effluent*. Desalination, 2011, **279**.

NAIK, P. V., KERKHOFS S., MARTENS J. A. a VANKELECOM, I. F.J., *PDMS mixed matrix membranes containing hollow silicalite sphere for ethanol / water separation by pervaporation*, Journal of Membrane Science, 2016, **502**. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.12.028.

NAIK, P. V., BERNSTEIN, R. a VANKELECOM, I. F. J., *Influence of support layer and PDMS coating conditions on composite membrane performance for ethanol/water separation by pervaporation*. J. Appl. Polym. Sci., 2016. NAIR, A. K. *et al.*, *Antifouling and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membranes using CaCO₃ nanoparticles*. Desalination, 2013, **332**.

NAREBSKA, A., WARSZAWSKI, A., *Diffusion dialysis transport phenomena by irreversible thermodynamics*. J. Membr. Sci., 1994, **88**(2-3).

PALATÝ, Z., ŽÁKOVÁ, A., *Transport Characteristics of Some Carboxylic Acids in the Polymeric Anion-exchange Membrane Neosepta-AMH: Batch Experiments*. J. Appl. Polym. Sci., 2007, **106**(2).

SALEHI, F. *Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing*. Food Bioprod. Process., 2014, **92**(2).

TRÄGARDH, G., *Membrane cleaning*. Desalination, 1998, **71**(3).

TRIPATHI, B.P. *et al.*, *Polyethylene glycol cross-linked sulfonated polyethersulfone based filtration membranes with improved antifouling tendency*. J. Membr. Sci., 2013, **453**.

- VAHID, M., RAISI A., ABDOLREZA A., *Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles*. J. Membr. Sci., 2014, **461**.
- WAQAS A., BUEKEN, M., B., DE VOS, D. a VANKELECOM, I. F. J, *MIL-125(Ti) based mixed matrix membranes for CO₂ separation from CH₄ and N₂*. Journal of Membrane Science, 2016, **502**. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.12.022.
- WU, L., SUN, J., LV Z. a CHEN, Y., *In-situ preparation of poly(ether imide)/amino functionalized silica mixed matrix membranes for application in enzyme separation*, Materials & Design, 2016, **92**. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.12.108.
- XIAOLE ,M. *et al.*, *Enhancing the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption-crosslinking of poly(vinylalcohol)*. J. Membr. Sci., 2007, **300**.
- YIN, JUN a BAOLIN DENG, *Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment*. Journal of Membrane Science, 2015, **479**. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.11.019.
- YIN, JUN, GUOCHENG ZHU a BAOLIN DENG, *Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)/polysulfone (PSU) mixed matrix hollow fiber membranes for enhanced water treatment*. Journal of Membrane Science, 2013, **437**. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.03.021.
- YONG-HONG, Z., SHANTZ, D.F., *Modified Anopore™ hybrid membranes for the microfiltration of cellulose acid hydrolysis mixtures*. J. Membr. Sci., 2011, **377**.
- YU LI-YUN, SHEN HONG-MEI, XU ZHEN-LIANG, *PVDF–TiO₂ Composite Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared by TiO₂ Sol–Gel Method and Blending Method*, Journal of Applied Polymer Science, 2008, **448**. DOI: 10.1002/app.29886.
- YU, H. Y. *et al.* *Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling property in MBR: CO₂ plasma treatment*. J. Membr. Sci., 2005a, **254**.
- YU, H. Y. *et al.*, *Surface modification of polypropylene microporous membranes to improve their antifouling property in MBR: NH₃ plasma treatment*. Sep. Purif. Technol., 2005b, **45**.
- YU, H.Y. *et al.*, *Photoinduced graft polymerization of acrylamide on polypropylene microporous membranes for the improvement of antifouling characteristics in a submerged membrane-bioreactor*. Sep. Purif. Technol., 2007, **53**.

FAN, Z., Z. WANG, N. SUN, J. WANG a S. WANG, *Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers*, J. Membr. Sci., 2008, **320**.

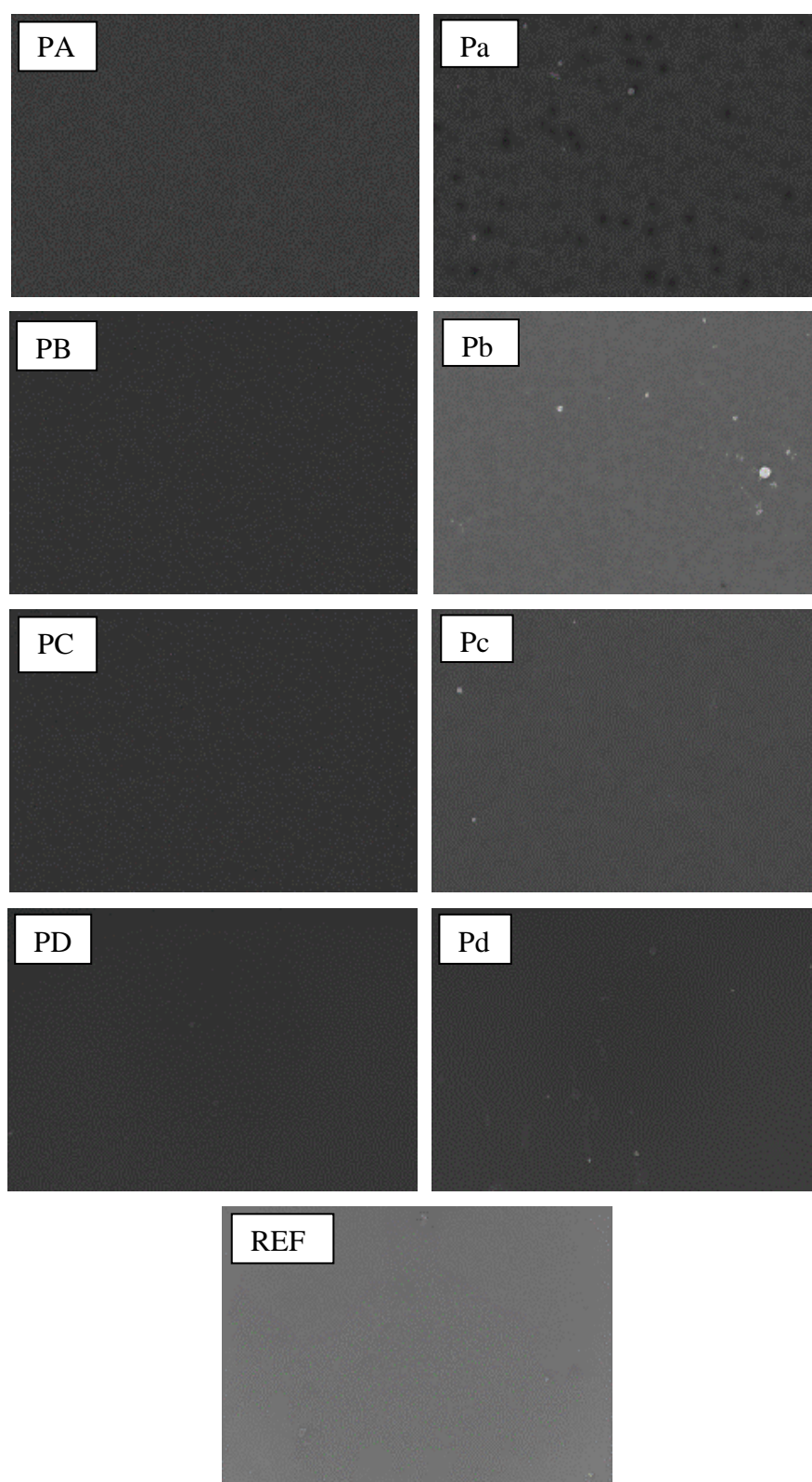
ZAMBARE, R. S., DHOPTA, K. B., PATWARDHAN, A. a NEMADE, P. R., *Polyamine functionalized graphene oxide polysulfone mixed matrix membranes with improved hydrophilicity and anti-fouling properties*, Desalination, 2016. DOI: 10.1016/j.desal.2016.02.003.

ZHAO, HAIYANG, LIGUANG WU, ZHIJUN ZHOU, LIN ZHANG a HUANLIN CHEN, *Improving the antifouling property of polysulfone ultrafiltration membrane by incorporation of isocyanate-treated graphene oxide*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, **15(23)**. DOI: 10.1039/c3cp50955a.

ZHAO-QI, T. *et al.*, *Antifouling characteristics of sugar immobilized polypropylene microporous membrane by activated sludge and bovine serum albumin*. Sep. Purif. Technol., 2009, **64**.

ZODROW, K., BRUNET, L., MAHENDRA, S., LI, D., ZHANG, A., LI, Q. a ALVAREZ P. J. J., *Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal*. Water Research, 2009, **43(3)**. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.014.

Přílohy



Obrázek P 1: Snímky povrchů membrán (filtrační strana) pomocí elektronového mikroskopu při 10 000x zvětšení. PA 2 hm. % KB 123, Pa 5 hm. % KB 123; PB 2 hm. % LA 178, Pb 5 hm. % LA 178; PC 2 hm. % BK 55, Pc 5 hm. % BK 55; PD 2 hm. % BK 31, Pd 5 hm. % BK 31; REF – referenční membrána.