

Priprava i karakterizacija modificiranih celulozno acetatnih membrana

Rodić, Dino

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:194168>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dino Rodić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dino Rodić

Priprava i karakterizacija modificiranih celulozno
acetatnih membrana

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada:

prof.dr.sc. Elvira Vidović

Članovi ispitne komisije:

prof. dr. sc. Elvira Vidović

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Zagreb, rujan 2022.

Zahvaljujem se svojoj mentorici, prof. dr. sc. Elviri Vidović na mentorstvu te na velikoj pomoći, strpljenju i ukazanom vremenu.

Zahvaljujem se i mag. ing. cheming. Roku Blažiću i mag. ing. oecoing. Silviji Morović na pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog djela u laboratoriju te pisanja samog rada.

Također se zahvaljujem i svojoj obitelji i bližnjima koji su mi bili velika podrška te čvrst oslonac tijekom izrade rada.

SAŽETAK

Celulozni acetat široko je primjenjivani polimer vrlo dobrih karakteristika te od velike važnosti u modernom dobu koje se suočava s velikim problemima među kojima se ističe i nestašica pitke vode praćena fatalnim ljudskim djelovanjem, klimatskim promjenama i rapidnim porastom svjetske populacije. Problem pitke vode pokušava se riješiti suvremenim membranskim tehnologijama, a među njima je i reverzna osmoza za koju se često koriste membrane koje se proizvode od celuloznog acetata jer su jeftine, lako se proizvode, visoko su vodopropusne i zadržavaju sol u velikom postotku. Ipak, celulozno acetatne membrane imaju i manjkavosti: osjetljive su na promjene pH, smanjuje im se selektivnost s vremenom zbog podložnosti hidrolizi i također se smanjuje i zadržavanje soli porastom temperature.

Kako bi se dobile što bolje membrane s poboljšanim svojstvima, potrebno ih je modificirati drugim tvarima. U ovom radu, celulozno acetatne membrane modificirane su s poli (metil-metakrilatom-ko-dimetilaminoetil-metakrilatom) (kraće P(MMA-ko-DMAEMA)) kopolimerom i nanočesticama srebra s ciljem da se dobiju membrane boljih svojstava. Pripremljene su membrane koje su sadržavale 17 i 20 mas. % čistog celuloznog acetata te membrane koje su sadržavale 17% polimerne mješavine CA/P(MMA-ko-DMAEMA) u masenim omjerima 95/5 i 90/10. Uz to, sve pripremljene membrane su modificirane nanočesticama srebra.

Pripravljene membrane karakterizirane su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) kojim je istražena morfologija membrana, infracrvene spektroskopije (FTIR) kojom je istražena kemijska struktura membrana te mjerenjem kontaktnog kuta kao načinom određivanja hidrofilnosti/hidrofobnosti membrana. Membrane su ispitane i u reverzno osmotskom uređaju kako bi im se odredile vrijednosti fluksa i koeficijent zadržavanja. Ispitivanje je provedeno u 3 serije: 1) tlačna obrada membrana, 2) toplinska i tlačna obrada membrana i 3) modifikacija membrana nanočesticama srebra (AgNPs).

Ključne riječi: reverzna osmoza, celulozni acetat, P(MMA-ko-DMAEMA), nanočestice srebra (AgNPs), membrane

ABSTRACT

Cellulose acetate is a widely used polymer with good characteristics and its very important in the modern age which faces major problems, among which the shortage of drinking water, accompanied by fatal human activities, climate changes and the rapid increase of the world population. The problem of drinking water is trying to be solved with modern membrane technologies, and among them is reverse osmosis, for which membranes made from cellulose acetate are often used because they are cheap, easy to produce, highly permeable to water and retain a high percentage of salt. However, cellulose acetate membrane also have shortcomings: they are sensitive to pH changes, their selectivity decrease over time due to susceptibility to hydrolysis, and salt retention also decreases with increasing temperature.

In order to obtain the best possible membranes with improved properties, it is necessary to modify them with other substances. In this work, cellulose acetate membranes were modified with poly (methyl-methacrylate-co-dimethylaminoethyl-methacrylate) (briefly P(MMA-ko-DMAEMA)) copolymer and silver nanoparticles in order to obtain membranes with better properties. Membranes containing mass 17% and 20% pure cellulose acetate and membranes containing 17% polymer mixture CA/P(MMA-ko-DMAEMA) in the mass ratios 95/5 and 90/10 were prepared. In addition, all prepared membranes were modified with silver nanoparticles.

The prepared membranes were characterized using a scanning electron microscope (SEM) which investigated the morphology of the membranes, infrared spectroscopy (FTIR) which investigated the chemical structure of the membranes, and measuring the contact angle as a way of determining the hydrophilicity/hydrophobicity of the membranes. The membranes were also tested in a reverse osmosis device in order to determine their flux values and retention coefficient. The test was conducted in three series: 1) pressure treatment of membranes, 2) thermic and pressure treatment of membranes and 3) modification of membranes with silver nanoparticles (AgNPs).

Key words: reverse osmosis, cellulose acetate, P(MMA-ko-DMAEMA), silver nanoparticles (AgNPs), membranes

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Membranski procesi	2
2.2. Svojstva i karakterizacija membrana	3
2.3. Reverzna osmoza.....	4
2.4. Fazna inverzija	5
2.5. Celulozno acetatne membrane	7
2.6. Blokiranje membrana.....	7
2.7. Polimeri.....	8
2.7.1. Celulozni acetat	8
2.7.2. PMMA.....	9
2.7.3. PDMAEMA	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. Kemikalije.....	11
3.2. Laboratorijski pribor	11
3.3. Izrada membrana.....	11
3.3.1. Priprava polimernih mješavina	11
3.3.2. Izrada membrana faznom inverzijom.....	14
3.3.3. Termička obrada i modifikacija srebrovim nitratom.....	14
3.4. Instrumenti i metode karakterizacije.....	16
3.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR).....	16
3.4.2. Kontaktni kut	17
3.4.3. Skenirajući elektronski mikroskop	18
3.4.4. Reverzno osmotski uređaj	19
4. REZULTATI I RASPRAVA	22
4.1. FTIR	22
4.2. Kontaktni kut	25
4.2.1. Kontaktni kut na membranama	27
4.3. Pretražni elektronski mikroskop.....	28
4.4. Karakterizacija membrana s uređajem za reverznu osmozu	34
5. ZAKLJUČAK	39
6. LITERATURA	40

1. UVOD

Jedno od najvažnijih ekoloških pitanja s kojima se čovječanstvo suočava, uz globalne klimatske promjene, jačanje ljudske aktivnosti i rast svjetske populacije, postalo je i pitanje dostupnosti vode^[1]. Tradicionalne tehnologije obrade vode pokazale su velike nedostatke poput niske separacijske učinkovitosti, visoke potrošnje energije i strogih zahtjeva za temperaturom vode, no pojava i razvoj novih, membranskih tehnologija dovela je do rješenja ovih problema pa je tako separacijska učinkovitost porasla, a radna temperatura prilagođena je sobnoj temperaturi^[2]. Membrane koje se koriste u pročišćavanju otpadnih voda uvelike se razlikuju po svojoj strukturi i funkciji, a uglavnom rade u četiri membranska procesa: reverzna osmoza, nanofiltracija, ultrafiltracija i mikrofiltracija^[3].

Važan zadatak za akademsku zajednicu, laboratorije i industriju razvoj je novih, učinkovitih membranskih materijala koje će odgovarati visokim zahtjevima membranskih tehnologija kao što su manje blokiranje membrana, visoka permeabilnost i stroža selektivnost. Brojni čimbenici važni su za izbor materijala, a neki od njih su raspodjela veličine pora, poroznost, otpornost na onečišćenje/blokiranje, cijena, stabilnost, dugotrajnost, kemijska otpornost i mehanička čvrstoća. U stvaranju membrana koriste se i brojni polimeri, a među njima je i celulozni acetat^[4].

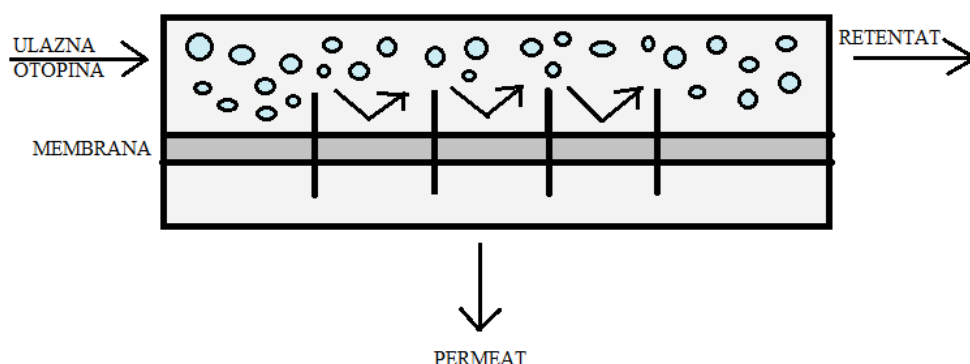
Celulozni acetat značajan je derivat celuloze koji se široko primjenjuje zahvaljujući svojim brojnim karakteristikama, biorazgradiv je, potječe iz obnovljivih izvora energije, netoksičan, jeftin i slabo zapaljiv^[5]. Međutim, membrane izrađene od celuloznog acetata ipak imaju i nedostatke kao što osjetljivost na pH i smanjenje zadržavanja soli porastom temperature^[6]. U ovom radu, kako bi se poboljšala svojstva celuloznog acetata, modificiralo ga se s P(MMA-ko-DMAEMA) i nanočesticama srebra (AgNPs).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Membranski procesi

Membranski procesi obuhvaćaju skupinu separacijskih procesa u kojima se karakteristike membrane kao što su selektivnost, poroznost i električni naboj koriste s ciljem odvajanja komponenti otopine ili suspenzije^[7]. Glavna je karakteristika membranskih procesa da se ulazna otopina dijeli u dvije struje^[8] (slika 1):

- permeat – tekućina koja prolazi kroz membranu
- retentat (koncentrat) – tekućina koja sadrži zadržane komponente^[9]



Slika 1. Membranska separacija ulazne otopine^[10].

Membrana lakše prenosi jednu komponentu od druge zbog razlike u fizikalnim i kemijskim svojstvima između membrane i permeabilne komponente. Prijenos kroz membranu rezultat je pokretačke sile koja djeluje na komponente u ulaznoj otopini. U dosta slučajeva, brzina permeacije (fluks) kroz membranu (J) proporcionalna je pokretačkoj sili, te se ta ovisnost može izraziti jednadžbom^[8]:

$$J = -A \cdot \frac{dX}{dx} \quad (1)$$

U jednadžbi (1), A predstavlja fenomenološki koeficijent, a $\frac{dX}{dx}$ označava pokretačku silu koja je iskazana kao gradijent od X po koordinati x okomitoj na prijenosnu barijeru^[8]. U različitim membranskim procesima koriste se različite pokretačke sile koje mogu biti razlika u tlaku, temperaturi, koncentraciji i električnom naponu. Ako je fluks kroz membranu izazvan hidrostatskom razlikom tlaka ulazne otopine i permeata, onda je pokretačka sila u tom slučaju, upravo spomenuta, razlika tlaka i takvi procesi nazivaju se tlačni membranski procesi. U tu skupinu spadaju reverzna osmoza, nanofiltracija, ultrafiltracija i mikrofiltracija (Tablica 1)^[11].

Tablica 1. Različiti tlačni membranski procesi^[11]

Membranski procesi	Veličina pora [μm]	Potreban tlak [bar]	Tipična primjena
Reverzna osmoza	<0,001	10-100	Separacija otopljenih čestica male molekulske mase
Nanofiltracija	0,002-0,001	5-20	Separacija otopljenih čestica male molekulske mase
Ultrafiltracija	0,05-0,002	1-10	Separacija makromolekula
Mikrofiltracija	10-0,05	0,1-2	Separacija koloida i čestica

Iz Tablice 1. vidljivo je da se porastom veličine pora smanjuje potreban tlak (odnosno pokretačka sila). Najmanji tlakovi potrebni su u procesu mikrofiltracije, a najveći za reverznu osmozu^[11].

2.2. Svojstva i karakterizacija membrana

Membrana je selektivni tanki sloj polupropusnog materijala koji djeluje kao selektivna barijera i razdvaja neželjene vrste iz ulazne otopine na temelju njihove veličine i pokretačke sile u procesu (tlak, koncentracija, temperatura)^[12]. Kako bi se mogao utvrditi mehanizam separacije, treba definirati važna membranska svojstva membrana:

- morfologija površine (mjeri se kao hrapavost)
- hidrofilnost/hidrofobnost (mjeri se preko kontaktnog kuta)
- veličina pora i njihova raspodjela po veličini
- efektivni broj pora
- zakrivljenost pora
- površinski naboj (mjeri se kao zeta potencijal)
- granična molekulska masa^[13]

Membrane se mogu kategorizirati prema više kriterija, a to su mehanizam separacije (1), morfologija (2) i kemijska struktura (3). Prema mehanizmu separacije (1), membrane se dijele u 3 glavne skupine. Prva skupina su porozne membrane različitih veličina pora pri čemu se razlikuju makropore (>50 nm), mezopore (od 2 do 50 nm) i mikropore (<2 nm). Drugu skupinu čine neporozne guste membrane, a trećoj skupini pripadaju ionsko izmjenjivačke membrane. Prema morfologiji (2), membrane se kategoriziraju kao izotropne i anizotropne^[14]. Izotropne membrane ujednačenog su sastava i strukture kroz cijeli poprečni presjek, a anizotropne membrane nejednolike su po membranskom presjeku i obično se sastoje od slojeva koji variraju u strukturi i kemijskom sastavu^[6]. Dvije glavne vrste anizotropnih membrana su asimetrične i kompozitne membrane. Asimetrične membrane sastoje se od dva sloja jednostavnog polimera od čega je jedan gusti sloj koji omogućuje separaciju, a drugi je mikroporozni sloj koji daje mehaničku potporu^[15]. Kompozitne membrane su membrane sastavljene pretežito od triju komponenti, odnosno tri različite vrste materijala. Prema kemijskoj strukturi (3), razlikuju se organske (polimerne) te anorganske (poznate i kao keramičke) membrane^[14].

2.3. Reverzna osmoza

Reverzna osmoza je proces istiskivanja otapala kroz polupropusnu membranu iz područja veće koncentracije otopljene tvari u područje manje koncentracije otopljene tvari primjenom tlaka koji je veći od osmotskog tlaka^[16]. Postupkom reverzne osmoze mogu se odvojiti otopljeni ioni iz ulaznog protoka. Ulazni protok podijeljen je u dva toka; jedan tok nema salinitet (ili ima vrlo nizak salinitet) i naziva se permeatom ili proizvodnom vodom, a drugi tok ima visoki salinitet i poznat je kao koncentrat ili salamura. Količina vode koja prolazi kroz membranu proporcionalna je razlici tlakova permeata i ulaznog toka (ΔP), površini membrane (A) i propusnosti membrane (K_w) te se prikazuje jednadžbom^[17]:

$$Q_w = \frac{dV}{dt} = (\Delta P - \Delta \pi) \cdot K_w \cdot A \quad (2)$$

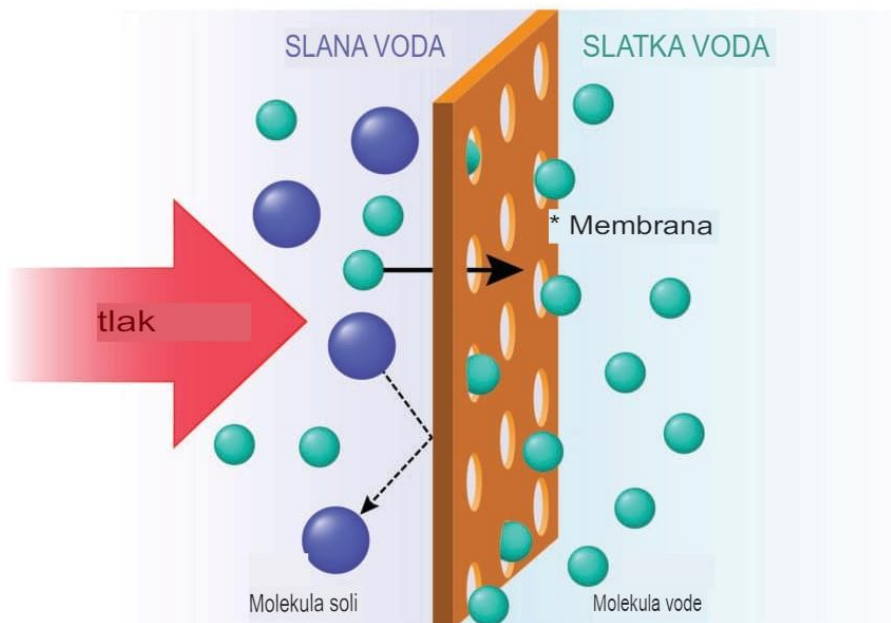
Fluks (J) se definira kao omjer količine protoka vode kroz membrane i površine membrane stoga izraz za fluks glasi^[17]:

$$J = \frac{Q_w}{A} = (\Delta P - \Delta \pi) \cdot K_w \quad (3)$$

Većina membrana koje se koriste za reverznu osmozu izrađuju se od celuloznog acetata, poliamida, polisulfonata i polioksadiazola. Obično se sastoje od gornjeg sloja (kože) debljine 0,25 μm čija funkcija jest da bude barijera koja propušta samo molekule vode i donjeg

potpornog sloja debljine 100 μm . RO membrana treba biti jeftinija, imati stabilniji i dulji život, biti visoko propusna za vodu i manje osjetljiva na onečišćenje, mora biti kemijski, termički i fizički stabilna u slanim vodama te dovoljno jaka da izdrži visoke tlakove i promjenjivu kvalitetu ulazne vode. Treba omogućiti i protok velike količine vode kroz membranu u odnosu na volumen kojeg zauzima^[16].

Reverzna osmoza ima važnu uporabu u pročišćavanju voda jer polupropusna membrana služi kao filter za uklanjanje neželjenih molekula i većih čestica kao što su soli, klor, masti i druge onečišćujuće čestice. Primijenjeni tlak (ΔP) koristi se za prevladavanje osmotskog tlaka ($\Delta\pi$) i pomicanje vode iz područja visoke koncentracije onečišćujućih tvari u područje niske koncentracije onečišćujućih tvari pri čemu membrana zaustavlja sve druge tvari, a prolazi samo pročišćena voda (slika 2)^[18].



Slika 2. Pročišćavanje slane vode reverznom osmozom^[19]

2.4. Fazna inverzija

Fazna inverzija je proces kontrolirane pretvorbe polimera iz kapljevito stanja u kruto. Proces skrućivanja započinje prijelazom iz jednofaznog stanja kapljevine u stanje razmješavanja, odnosno razdvajanja dviju kapljevina. Tijekom razmješavanja, jedna od kapljeviti faza (faza s višom koncentracijom polimera), skrućuje se tako da se formira čvrsta matrica. Druga kapljevita faza bez polimera dovest će do otvaranja pora u skrućenom materijalu. U proces fazne inverzije ubrajaju se precipitacija uranjanjem, toplinska

precipitacija, precipitacija kontroliranim isparavanjem, precipitacija iz parne faze i isparavanje otapala. Najčešće korištena tehnika fazne inverzije je precipitacija uranjanjem^[8].

Konačna morfologija i izvedba membrana ovisi o čitavom nizu eksperimentalnih parametara kao što su sastav otopine za lijevanje (koncentracija polimera, vrsta otapala, sadržaj neotapala), debljina lijevanog filma, brzina i temperatura lijevanja, kontrolirani protok zraka, vrijeme i temperatura isparavanja prije uranjanja, sastav i temperatura koagulacijske kupke i naknadne obrade. Veličina pora i ukupna poroznost membrane uglavnom ovise o brzini difuzije otapala lijevanog filma u koagulacijsku kupku i difuziji neotapala iz koagulacijske kupke u lijevani film^[20].

Utjecaj debljine membrane važan je parametar jer su razne studije otkrile da što je membrana deblja, stvara se više šupljina. Tanje membrane imaju mnogobrojne prednosti. Odljevanjem tanjih slojeva membrana mogu se ostvariti značajne uštede u proizvodnji, manja su onečišćenja koagulacijske kupke ispiranjem spojeva ili otapala. Također, manja debljina sloja povoljna je i kod tretiranja membrana UV ili elektronskim zračenjem jer zrake lakše mogu prodirati kroz cijelu dubinu membrane^[20].

Sastav i temperatura koagulacijske kupke su parametri koji se mogu jednostavno kontrolirati te imaju veliki utjecaj na gotovu membranu. Brzina izmjene otapala i neotapala raste s povišenjem temperature. Ako je afinitet između otapala i neotapala velik, znači da su otapalo i neotapalo vrlo mješljivi i pretpostavlja se da je brzina izmjene otapala i neotapala velika, a razmješavanje trenutačno što na kraju rezultira poroznijim membranama s velikim šupljinama u donjem sloju^[20].

Dopušteno vrijeme isparavanja otapala još je jedan važan parametar u dobivanju manje poroznih površina membrana kada su u otopini za lijevanje prisutna hlapljiva otapala čijim isparavanjem nastaje gornji površinski sloj (koža) s povećanom koncentracijom polimera. Površinski sloj je barijera između membrane i koagulacijske kupke u koju je membrana uronjena te predstavlja otpor koji otežava difuzije otapala i neotapala, odnosno razmješavanje je sporije^[20].

Termička obrada u velikoj mjeri utječe na izvedbu i svojstva membrane na način da uzrokuje zbijanje membranske strukture, odnosno skupljanje praznina između nodula (čvorova koji su nepravilno smješteni na površini membrane) i smanjivanje razmaka unutar intramolekularnog lanca^[20].

2.5. Celulozno acetatne membrane

CA membrane prema morfologiji su asimetrične membrane koje se sastoje od tankog gustog sloja na površini bez pora, odgovornog za selektivnost membrane i donjeg poroznog sloja koji se prostire cijelim presjekom membrane^[21]. Prva RO membrana na tržištu bila je Loeb-Sourirajanova CA membrana koja je pokazivala visoki faktor zadržavanja soli NaCl u iznosu 99,5% iz otopine 52,500mg L⁻¹ NaCl-a pri vrijednostima fluksa 8,50-18,71 Lm⁻²h⁻¹ i tlakovima u intervalu 100-140 bar^[6].

Prednosti CA membrane su ekonomska isplativost (relativno su jeftine), laka proizvodnja, manja podložnost blokiranju, visoka vodopropusnost i veliki postotak zadržavanja soli^[22]. Nedostaci CA membrane su podložnost hidrolizi s vremenom što im umanjuje selektivnost, osjetljivost na promjene pH i stabilnost samo u pH rasponima od 4 do 6 te smanjivanje zadržavanja soli porastom temperature (temperatura vode ne prelazi 35 °C)^[6].

2.6. Blokiranje membrana

Blokiranje membrana je taloženje neželjene mase na površini ili unutar membrane što dovodi do smanjenja njenih radnih karakteristika kao što su fluks i zadržavanje soli. Prema mjestu gdje dolazi do blokiranja, razlikuju se površinsko blokiranje koje se događa na površini membrane te unutarnje blokiranje koje se događa unutar membrane. Ova pojava uzrokuje višestruke probleme u radu membrana kao što su pad produktivnosti i kvalitete permeata pri čemu rastu operativni troškovi zbog dodatnih procesa čišćenja, zatim povećanje potražnje za energijom, zahtjev za dodatnom predobradom, dodatno održavanje i smanjenje životnog vijeka^[23].

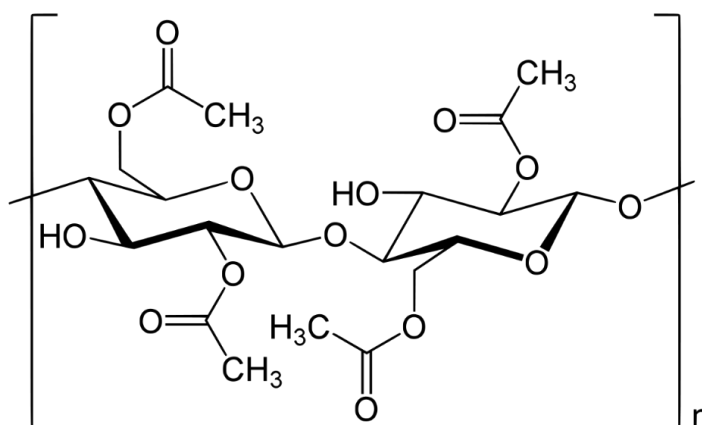
Metode za kontrolu blokiranja RO membrana su predobrada, nadziranje („monitoring“) i čišćenje membrane, modifikacija membranske površine i razvoj novih RO membrana. Metodom predobrade, ulazna otopina se tretira postupcima kao što su dezinfekcija, fotooksidacija, koagulacija i mnogi drugi u svrhu smanjivanja moguće štete na membrani i eliminacije nečistoća. Nadziranje membrane kao metoda nije potpuno učinkovita jer se blokiranje obično otkriva u podmakloj fazi. Čišćenje membrana pak može biti različito ovisno o vrstama onečišćenja koje treba očistiti, kemijskim svojstvima membrane i onečišćenja, mogućim oštećenjima koje će onečišćenje nanijeti membrani i troškovima koji se stvaraju nakon štete na membrani. Za kemijsko čišćenje najčešće se koriste natrijev hidroksid te solna, dušična i sumporna kiselina, a za fizikalno čišćenje koristi se voda za ispiranje membrane odnosno uklanja se onečišćenje s membrane primjenom smične sile kapljevine na površinu^[23].

Metoda modifikacije površine svodi se na modificiranje svojstava membrane kao što su morfologija, hidrofilnost, naboj i kemijske skupine koje se pričvršćuju na membranu. Visoku otpornost na blokiranje imaju membrane koje su hidrofilnije i nemaju hrapavu površinu, no postoje i slučajevi kada hidrofilne membrane dođu u doticaj s hidrofilnim materijalom, a posljedica bude blokiranje. Prednost ove metode jest smanjivanje mikroorganizama na površini membrane, a nedostatak se ogleda u smanjenju protoka. Metoda izrade novih RO membrana odnosi se na dodavanje novog materijala membrani ili zamjena membranskog materijala, primjerice najčešće korišten materijal za RO membranu je poliamidni tankoslojni kompozit koji je zamijenjen materijalima poput metalnih spojeva i ugljikovih nanocijevi zato što je poliamid osjetljiv na postojanje klora u ulaznoj otopini^[23].

2.7. Polimeri

2.7.1. Celulozni acetat

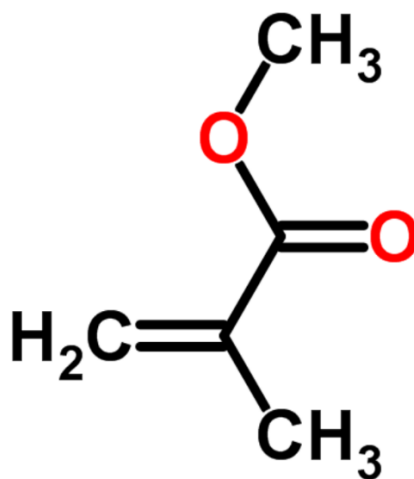
Celulozni acetat jedan je od derivata celuloze koji se uspješno primjenjuje za izradu membrana u različitim membranskim tehnologijama, za pročišćavanje otpadnih voda koje sadrže teške metale, u tekstilnoj industriji, u medicinskom inženjerstvu itd. Dobiva se acetilacijom celuloze uz veliku količinu anhidrida octene kiseline pomoću katalizatora sumporne kiseline. Glavne karakteristike i prednosti celuloznog acetata su laka dostupnost, niska cijena, biokompatibilnost i biorazgradivost koja se temelji na njegovom niskom stupnju acetilacije ($DS \leq 2,5$)^[24]. Međutim, problem je što ga je teško toplinski oblikovati bez plastifikatora jer su temperature staklišta i stiništa izrazito visoke^[25]. Rješenje za taj problem jest uvođenje plastifikatora, polimera niske molekulske mase koji povećavaju razmak između lanaca kristalnog polimera kako bi ih učinili fleksibilnijima i mekšima^[26]. Još jedna mogućnost je priprava smjesa celuloznog acetata i drugih (ko)polimera^[27].



Slika 3. Molekula celuloznog acetata^[28]

2.7.2. PMMA

Najpoznatiji predstavnik skupine metakrilatnih polimera, poli(metil-metakrilat) (PMMA), prozirna je, čista, bezbojna plastika dostupna u obliku lijevanih limova, šipki i cijevi. Karakterizira je kristalno čista prozirnost svijetla, izvrsna otpornost na vremenske uvijete, umjereno staklište koje iznosi 105°C, a pored toga ima i korisnu kombinaciju gustoće, krutosti i umjerene žilavosti^[29]. Mehanička i toplinska svojstva su vrlo dobra; vlačna čvrstoća kreće se do 690 bar, a temperatura otklona topline (temperatura pri kojoj se polimerni uzorak deformira pod određenim opterećenjem) iznosi preko 90°C. Kemijska otpornost PMMA također je dobra, otporan je na mnoge vodene anorganske reagense uključujući razrijeđene kiseline i lužine^[30].



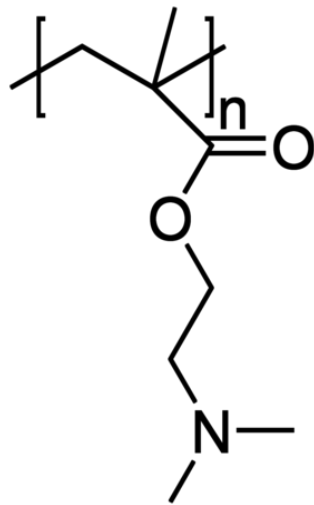
Slika 4. Molekula PMMA^[31]

2.7.3. PDMAEMA

Poli(dimetilaminoetil-metakrilat) (PDMAEMA) pripada skupini amfifilnih polimera osjetljivih na pH i temperaturu zbog prisutnih amino skupina koje su hidrofilne dok su krajevi lanca hidrofobni. U izrazito kiseljoj sredini (pH<5) je hidrofilan i potpuno ioniziran protoniranjem terciarnog amina te snažno reagira s okolnim molekulama vode. Ion-dipolne interakcije stvaraju jake hidratacijske ljuske između amonijevih iona i polarne molekule vode, međutim porastom pH dolazi do slabljenja tih interakcija zbog smanjenja protoniranjaaminskih skupina zbog čega hidrofobna svojstva amina postaju sve izraženija^[32].

Ova prilagodljivost na pH učinila je PDMAEMA materijalom široke primjenjivosti pa je tako proučavana njegova korisnost u isporuci gena, ali i njegova uloga senzora i posrednika za inkapsulaciju i oslobađanje lijeka. Najčešće se kombinira uobičajenim polimerima kao što

su stiren i polietilen-glikol kako bi se omogućila šira i fleksibilnija uporaba što uključuje i površinske i strukturne modifikacije^[33].



Slika 5. Molekula PDMAEMA^[34]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

U tablici 2. nalaze se kemikalije korištene tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada. Sinteza kopolimera P(MMA-*ko*-DMAEMA) provedena je slobodnom radikalskom polimerizacijom u toluenu uz peroksidni inicijator (Trigonox 21), u 50 mas. % otopini monomera u molarnom omjeru MMA i DMAEMA 70/30.

Tablica 2. Kemikalije korištene u eksperimentu

Kemikalije	Molekulska formula	Čistoća	Molarna masa	Proizvođač
Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	p.a.	58,08	Lach Ner d.o.o. Neratovice, Češka
1,4-Dioksan	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	p.a.	88,13	Veb Laborchemie Apolda, Njemačka
Magnezijev perklorat	$\text{Mg}(\text{ClO})_4$	p.a.	223,21	Kemika d.o.o. Zagreb, Hrvatska
Celulozni acetat	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$	p.a.		Eastman, SAD
P(MMA- <i>ko</i> -DMAEMA)				

3.2. Laboratorijski pribor

U pripravi otopina i polimernih mješavina korišten je standardni laboratorijski pribor i posuđe. Za pripravu membrana rabljeni su laboratorijski stakleni štapić i staklena podloga čiji su lijevi i desni bridovi nalijepljeni izolir trakom u svrhu određivanja debljine membrane. Prilikom termičke obrade membrana zagrijavanjem u vodenoj kupelji na 70 °C kao i kod modifikacije membrana nanočesticama srebra upotrijebljene su Petrijeve zdjelice.

3.3. Izrada membrana

3.3.1. Priprava polimernih mješavina

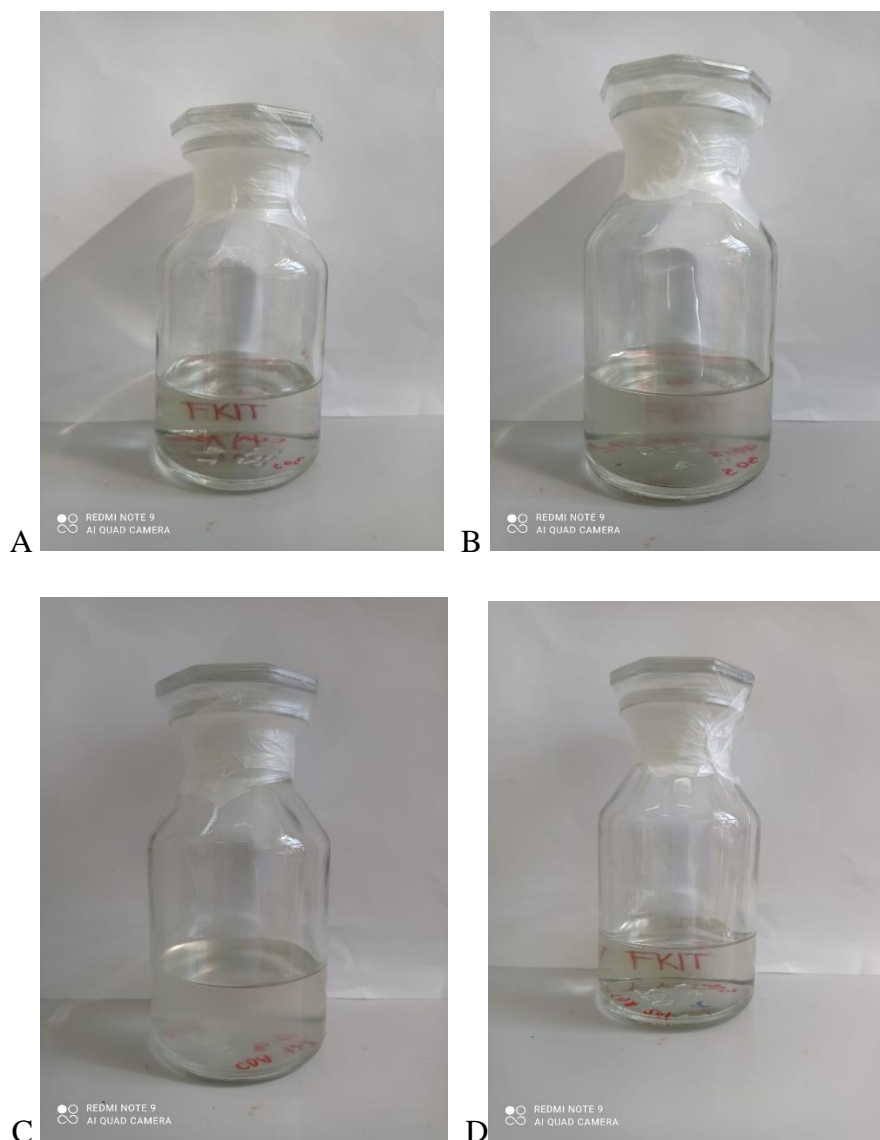
Priprava polimernih otopina za lijevanje membrana sastoji se od vaganja potrebnih masa otapala, zatim vaganja celuloznog acetata i kopolimera u zadanim omjerima, otapanja mješavine polimera u definiranim otapalima te stavljanja otopina na mehaničku mješalicu. Pripremanje otopina započinje dodavanjem odvaga magnezijevog perklorata, koji služi kao

sredstvo za bubrenje, u određenu količinu vode u kojoj se otapa. Potom se dodaju ostale komponente otapala na način da se prvo dodaje slabije hlapljivo otapalo, u ovom slučaju dioksan, a zatim ide više hlapljivo otapalo – aceton. Pripremljene otopine prebaci se u reagens boce gdje im se dodaju mješavine celuloznog acetata i kopolimera (CA/K) u različitim količinama tako da polimeri čine masene udjele u otopinama u iznosu od 17% i 20%. Osim mješavina, pripremljene su i otopine u koje je dodan čisti celulozni acetat čiji maseni udio iznosi, kao i kod polimernih mješavina, 17% i 20%. Nakon što su otopine s polimerima pripremljene, reagens boce čvrsto se začepe staklenim čepovima i dodatno oblože parafilmom kako bi se spriječilo hlapljenje otapala te su nakon toga otopine spremne za lagano miješanje u trajanju od 24h na mehaničkoj miješalici.

Tijekom eksperimentalnog rada pripremljene su 4 otopine koje se razlikuju po masenim udjelima komponenti u otopini, a iz kojih će se izvući i izraditi membrane različitih svojstava. Otopina A sadrži 17 mas.% čistog celuloznog acetata, otopina B 17 mas.% mješavine celuloznog acetata i kopolimera u masenom omjeru 95/5, otopina C sadrži također 17 mas.% polimerne mješavine, ali u masenom omjeru 90/10, dok otopina D sadrži 20 mas.% čistog celuloznog acetata. U tablici 3 nalazi se detaljan pregled otopina (A-D) različitih masenih udjela komponenti, a na slici 6 prikazana je razlika između otopina (A-D) nakon što su 24h miješane na miješalici.

Tablica 3. Maseni udjeli komponenata u otopinama A-D

Komponente	w(komponente) u otopini A, %	w(komponente) u otopini B, %	w(komponente) u otopini C, %	w(komponente) u otopini D, %
Mg(ClO ₄) ₂	1,45	1,45	1,45	1,40
Voda	12,35	12,35	12,35	11,90
Dioksan	10,00	10,00	10,00	9,64
Aceton	59,20	59,20	59,20	57,06
Celulozni acetat	17,00	16,15	15,30	20,00
Kopolimer	0,00	0,75	1,70	0,00



Slika 6. Otopine različitih masenih udjela polimera A) otopina A sa 17% CA, B) otopina B sa 17% CA/K 95/5, C) otopina C sa 17% CA/K 90/10, D) otopina D s 20% CA

Na slici 6, prikazane su pripravljene otopine u reagens bocama iza kojih je postavljen natpis „FKIT“ s ciljem da se istaknu njihove fizičke razlike koje su odmah uočljive. Vidljivo je da su otopine A i D koje sadrže čisti celulozni acetat bistrije te da je natpis koji se nalazi iza njih vrlo čitljiv (vidljiv). Otopina B u kojoj se nalazi polimerna mješavina u omjeru 95/5, mutnija je u odnosu na otopine A i D te je natpis manje čitljiv, a otopina C koja sadrži polimernu mješavinu u omjeru 90/10 je najmutnija te se natpis uopće ne vidi. Izvodi se zaključak da je povećavanjem udjela kopolimera u polimernoj mješavini otopina sve mutnija što je posljedica slabije mješljivosti sustava CA/K .

3.3.2. Izrada membrana faznom inverzijom

Nakon što su pripravljene otopine izvađene iz miješalice, pristupilo se sljedećem koraku, a to je lijevanje membrana na pripremljenim čistim staklenim podlogama pri sobnim uvjetima. Prikladna količina otopine nanijeta je na glatku staklenu podlogu koja je s dvije strane paralelno oblijepljena izolir trakom debljine 200 μm , nakon čega je pomoću staklenog štapića, u jednom potezu, razvučena po podlozi. Nakon izvlačenja membrane, trebalo je pričekati 30 s kako bi otapalo isparavalo, a zatim je podloga s membranom uronjena u veću posudu (hladnu kupku) koja se sastojala od deionizirane vode i komada leda pri čemu je temperatura iznosila oko 4°C. Membrane su ostavljene u hladnoj kupki 1 sat, a potrebna temperatura kupke 4°C održavana je povremenim dodavanjem novih komada leda. Nakon sat vremena, membrane su izvađene iz hladne kupke nakon čega su vrlo oprezno skinute s podloge i zamotane tako da donja aktivna površina bude s vanjske strane, a gornja aktivna površina s unutarnje strane te su potom skladištene u menzuru napunjenom deioniziranom vodom (slika 7), do sljedećeg korištenja.



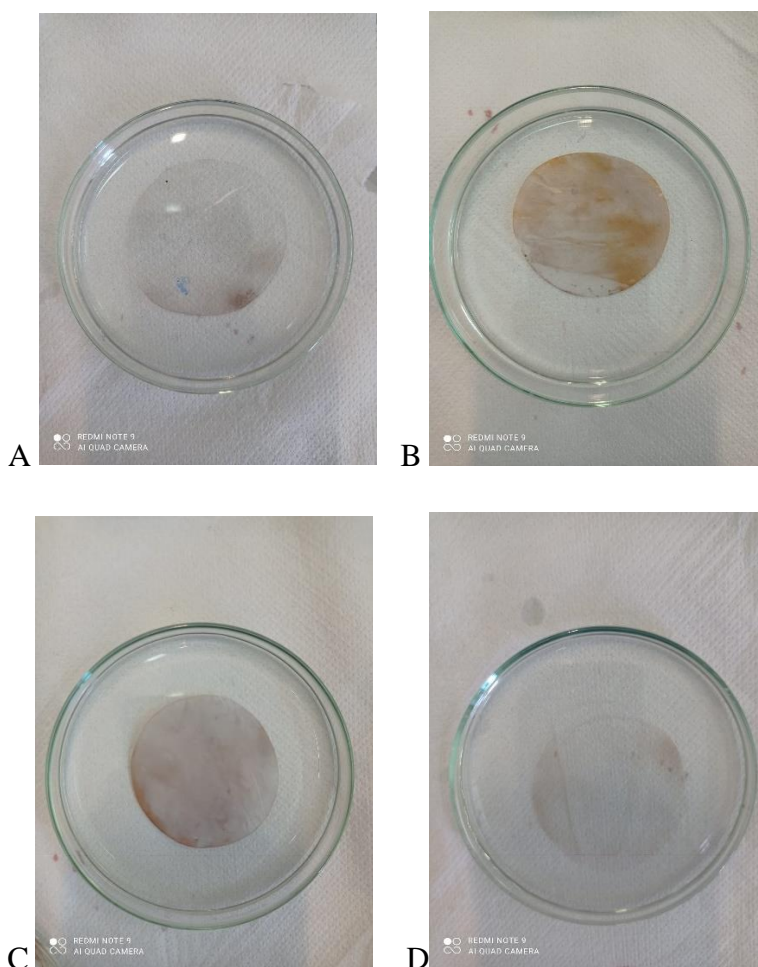
Slika 7. Skladištenje membrana u menzuru s deioniziranom vodom

3.3.3. Termička obrada i modifikacija srebrovim nitratom

Kako bi se dobile membrane što boljih radnih karakteristika, sirove membrane čije dimenzije iznose 13cm² obrađene su termički u vodenoj kupelji koja je prethodno zagrijana na 70°C. Membrane dobivene iz otopina A, B, C i D uronjene su u vodenu kupelj na 1 minutu, a membrane koje sadrže polimerne mješavine, dakle E i F, uronjene su na 3 minute. Nakon

termičke obrade, membrane su izrezane pomoću odgovarajućeg kalupa i postavljene su u RO aparaturu.

U svrhu ispitivanja radnih karakteristika membrana, membrane su izrezane ($A=13,0 \text{ cm}^2$) i uronjene u petrijeve zdjelice napunjene otopinom srebrovog nitrata koncentracije 10 mmol dm^{-3} na način da gornja aktivna površina bude okrenuta prema dnu zdjelice. Cilj tretiranja membrana srebrovim nitratom bila je sinteza stabilnih AgNPs (nanočestice srebra) pomoću celuloznog acetata koji se koristi kao reducens i stabilizator. Srebro ima antibakterijska svojstva te može utjecati na otpornost membrana na bioblokiranje^[35]. Nakon nešto više od 13 sati, membrane su izvađene iz otopine srebrovog nitrata te su spremne za RO aparaturu.



Slika 8. Membrane nakon modificiranja srebrovim nitratom A) CA 17%, B) 17% CA/K 95/5, C) CA/K 90/10, D) CA 20%

Na slici 8, primjetno je kako membrane koje sadrže čisti celulozni acetat nisu previše promijenile boju, dok je kod membrana, u čijem se sastavu nalazi i kopolimer, došlo do promjene boje, a to znači da je došlo do adsorpcije AgNPs na površinu membrane.

3.4. Instrumenti i metode karakterizacije

3.4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama često je korištena tehnika kojom se pronalaze i identificiraju funkcionalne skupine u materijalima pomoću snopa infracrvenog zračenja na način da se mjeri apsorpcija infracrvenog zračenja koje stvara svaka veza u molekuli, a rezultat mjerenja je spektar koji se obično označava kao postotak transmitacije u odnosu na valni broj (cm^{-1}). Da bi se detektirale i odredile funkcionalne skupine u molekuli, molekula mora biti IR aktivna što znači da mora imati dipolni moment. Kada IR zračenje stupa u interakciju s kovalentnom vezom materijala koji imaju dipol, molekula apsorbira energiju, a veza počinje oscilirati te oscilacija koja je dovela do promjene u dipolnom momentu molekule treba apsorbirati IR zračenje. Jedan atom ne može apsorbirati IR zračenje jer nema kemijsku vezu, također ni simetrične molekule ne mogu zbog nultog dipolnog momenta. Određena veza u molekuli može adsorbirati samo određeno IR zračenje (frekvenciju) zato što svaka veza ima svoju posebnu prirodnu vibracijsku frekvenciju^[36].

Obzirom da atomi u organskim molekulama vezani kovalentnim vezama nisu kruti nego se ponašaju poput opruge, postoje dva načina vibracija, vibracija rastezanja i vibracija savijanja. Vibracije rastezanja (ν) mogu biti simetrične i asimetrične, a javljaju se uglavnom na višim energijama u odnosu na vibracije savijanja kod kojih se razlikuju škare (δ), ljuljanje (ρ), uvijanje (τ), i mahanje (ω)^[36].

FTIR se uvelike koristi za proučavanje struktura materijala, posebice kada su u pitanju organske molekule za koje se IR spektar obično dijeli u 4 skupine:

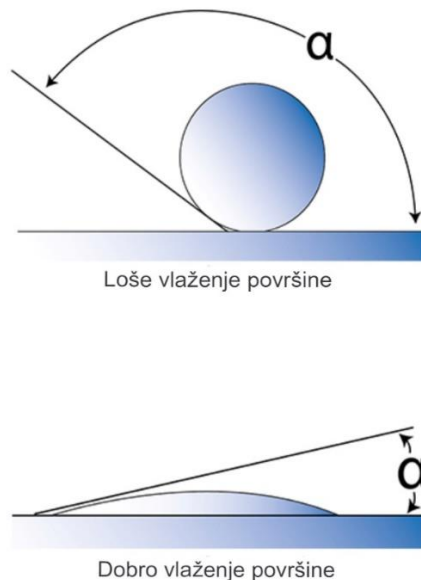
- a. interval $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ u kojem se apsorbiraju jednostruke veze vodika s drugim elementima npr. O-H i C-H
- b. interval $2000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ u kojem se apsorbiraju trostruke veze npr. $\text{C}\equiv\text{C}$ i $\text{C}\equiv\text{N}$
- c. interval $1500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ u kojem se apsorbiraju dvostruke veze npr. $\text{C}=\text{C}$ i $\text{C}=\text{O}$
- d. interval $400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ naziva se još i područje „otiska prsta“ jer je jedinstveno za razne spojeve, a područje unutar ovog intervala, između 1000 cm^{-1} i 1500 cm^{-1} koristi se za C-O, C-C i druge vibracije savijanja^[36]



Slika 9. FTIR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer s ATR modulom^[37]

3.4.2. Kontaktni kut

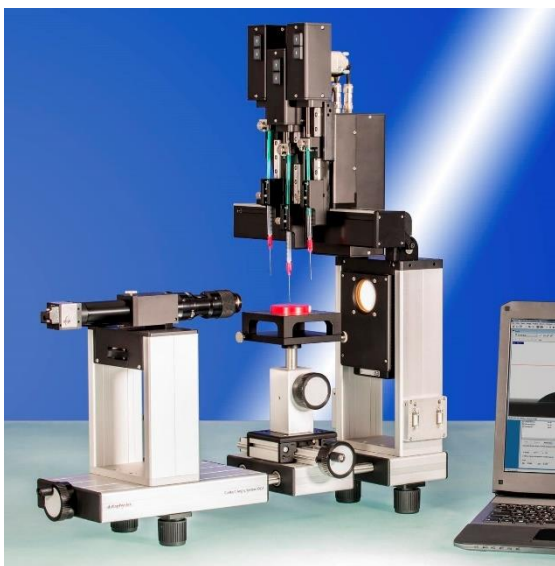
Kvasivost (močljivost) općenito se definira kao težnja odabrane kapljevine da se raširi i uspostavi kontakt s površinom nekog materijala (membrane u ovom slučaju). Najčešći način procjene kvasivosti je procjena kontaktnog kuta^[38], kuta između tangenti na graničnoj liniji triju faza (kapljevina – para – čvrsta površina), a koji se prema konvenciji mjeri sa strane tekućine^[39].



Slika 10. Ovisnost vlaženja površine o kontaktnom kutu^[40]

Prema veličini kontaktnog kuta, može se zaključiti kakvo je kvašenje površine i je li površina hidrofilna ili hidrofobna (slika 10). Površine su hidrofilne onda kada tvore kontaktni

kut s kapljicom vode manji od 90°C , a hidrofobne kada s kapljicom vode tvore kontaktni kut veći od 90°C ^[41].



Slika 11. Goniometar (Dataphysics OCA25, Njemačka)^[42]

Iz otapala aceton-dioksan-deionizirana voda pripremljeni su filmovi celuloznog acetata i kopolimera P(MMA-DMAEMA) u obliku trakica kako bi ih se lakše stavilo u aparaturu. Mjerenja su odrađena goniometrom Dataphysics OCA25 (slika 11), a koristila se metoda viseće kapi pomoću koje su izmjereni kontaktni kutovi između pripremljenih filmova i pokusnih kapljevina (deionizirana voda, diiodometan, glicerol). Provedeno je minimalno 5 mjerenja kontaktnog kuta, a prikazana je srednja vrijednost nakon čega je na temelju kontaktnog kuta izračunata ukupna slobodna energija površine prema Wu–ovom modelu. Slobodne energije međupovršine γ_{12} i koeficijenta razlijevanja S izračunate su iz vrijednosti slobodne energije površine celuloznog acetata i kopolimera P(MMA-DMAEMA).

3.4.3. Skenirajući elektronski mikroskop

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) pruža informacije o površinskoj topografiji, kristalnoj strukturi, kemijskom sastavu i električnom ponašanju. Kako bi se omogućio rad u različitim uvjetima, mogu se uključiti razne specijalizirane faze (npr. vruće ili hladno)^[43]. Uređaj za SEM (slika 12.) sastoji se od elektronskog topa, stupca prema dolje za putovanje elektrona kroz elektromagnetske leće, otklonskog sustava koji se sastoji od zavojnica za skeniranje, elektronskog detektora, komore za uzorak i računalnog sustava koji se sastoji od zaslona za prikaz skeniranih slika i tipkovnice za upravljanje elektronskim snopom. SEM radi na velikom povećanju i stvara slike koje precizno pokazuju širok raspon promatranog materijala^[44]. Kako bi se uzorci analizirali SEM tehnikom, moraju biti vodljivi kao npr. metali

radi analize sekundarnih elektrona s površine. Organske uzorke koji nisu vodljivi prethodno treba prekriti metalom raspršivanjem (npr. tanki sloj zlata) i vakuum neparivanjem^[45].



Slika 12. Tescan Vega III Easyprobe^[46]

3.4.4. Reverzno osmotski uređaj

U ovom radu korišten je uređaj koji se sastoji od šest reverzno-osmotskih jedinica (slika 13.) spojenih u seriju. Membrane koje su prethodno izrezane pomoću kalupa, površine 13,0 cm², pričvršćene su unutar čeličnog okvira u koji se uvodi pojna smjesa koja se iz spremnika potiskuje visokotlačnom pumpom, uz stalni prolaz permeata kroz membrane.

Nakon što su membrane stavljene u uređaj, prvo su tlačno obrađene tako što su 2 sata kompaktirane s deioniziranom vodom pri tlaku od 21 bar, a potom je uslijedila stabilizacija protoka pri radnom tlaku od 17 bar koja je trajala 3 sata uz kontinuirano praćenje protoka, odnosno mjerenje količine permeata svakih pola sata (slika 14.). Ukupno je odrađeno 6 mjerenja, a za vaganje permeata korištena je analitička vaga KERN ALS 220-4 (Njemačka).

Završetkom perioda stabilizacije, u spremnik za pojnu smjesu ulivena je pripremljena otopina NaCl koncentracije 500 ppm koja je potom recirkulirala pola sata nakon čega je u 5 minuta prikupljena i izvagana količina permeata, izmjereni su protoci i izračunat je koeficijent retencije, R_f . Isti postupak ponovljen je i s otopinom CaCl₂ koncentracije 2000 ppm (tablica 4). Cijeli opisani proces u reverzno osmotskom uređaju ponovljen je za termički obrađene membrane (druga serija, tablica 5) te za membrane modificirane nanočesticama srebra (treća serija).



Slika 13. Reverzno osmotske jedinice



Slika 14. Stabilizacija protoka deionizirane vode u RO uređaju

Tablica 4. Raspored ispitivanih membrana u prvoj seriji eksperimenta

Broj membranske jedinice	Oznaka	Membrane	Način obrade
1.	A	17% CA	Tlačna obrada
2.	B	17% CA/K-95/5	
3.	C	17% CA/K-90/10	
4.	D	20% CA	

Tablica 5. Raspored ispitivanih membrana u drugoj seriji eksperimenta

Broj membranske jedinice	Oznaka	Membrane	Način obrade	
1.	A	17% CA	Toplinska obrada 1 min	Tlačna obrada
2.	B	17% CA/K-95/5		
3.	C	17% CA/K-90/10		
4.	D	20% CA		
5.	E	17% CA/K-95/5	Toplinska obrada 3 min	
6.	F	17% CA/K-90/10		

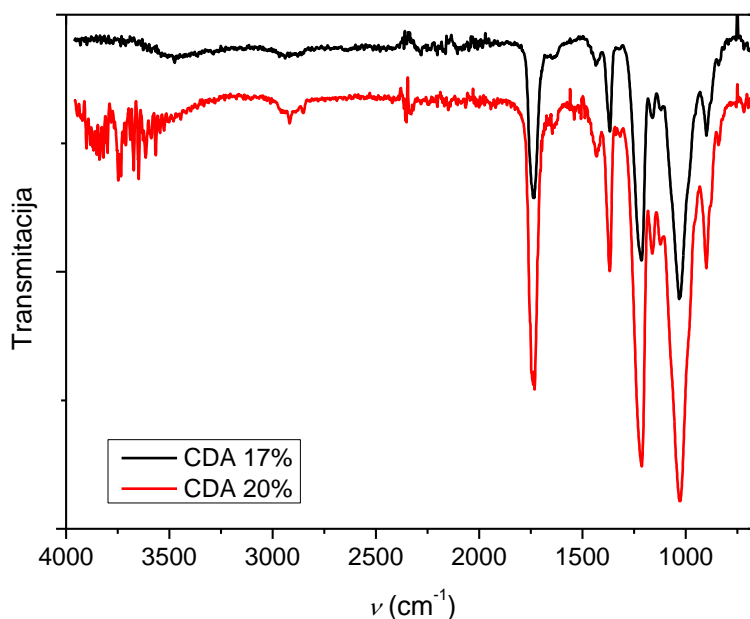
Treća serija ispitivanja membrana koje su modificirane nanočesticama srebra provedena je na identičan način kao i druga serija (prikazano u Tablici 5).

4. REZULTATI I RASPRAVA

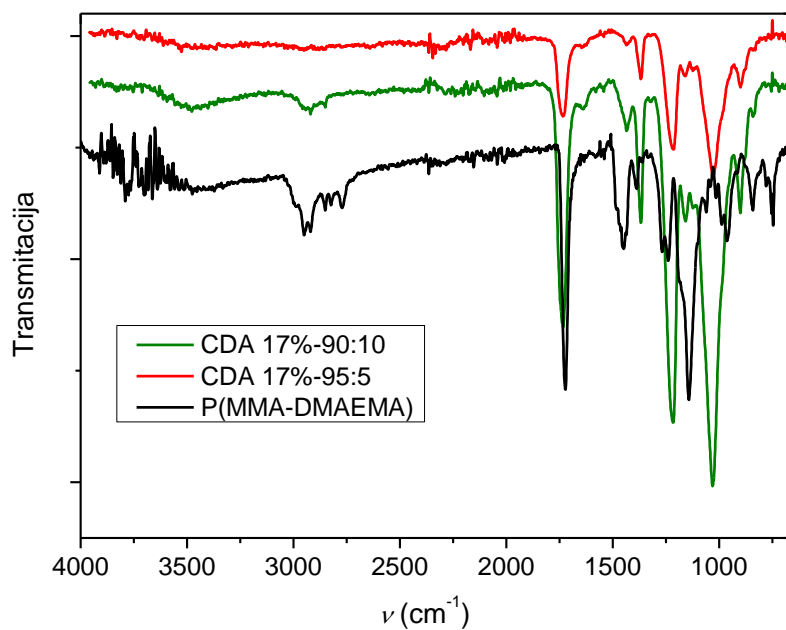
4.1. FTIR

Izrađene membrane ispitane su infracrvenom spektroskopijom kako bi se detektirale i identificirale funkcionalne skupine i na taj način dobili podaci o molekularnoj strukturi uzorka. Proučavane su membrane koje sadrže čisti CA, čisti kopolimer P(MMA-*ko*-DMAEMA), njihove mješavine u omjerima 95/5 i 90/10, a na kraju i membrane koje su modificirane nanočesticama srebra. Iz dobivenih podataka, mogu se analizirati molekularne strukture membrana i promjene u njihovoj strukturi porastom udjela kopolimera ili modificiranjem nanočesticama srebra.

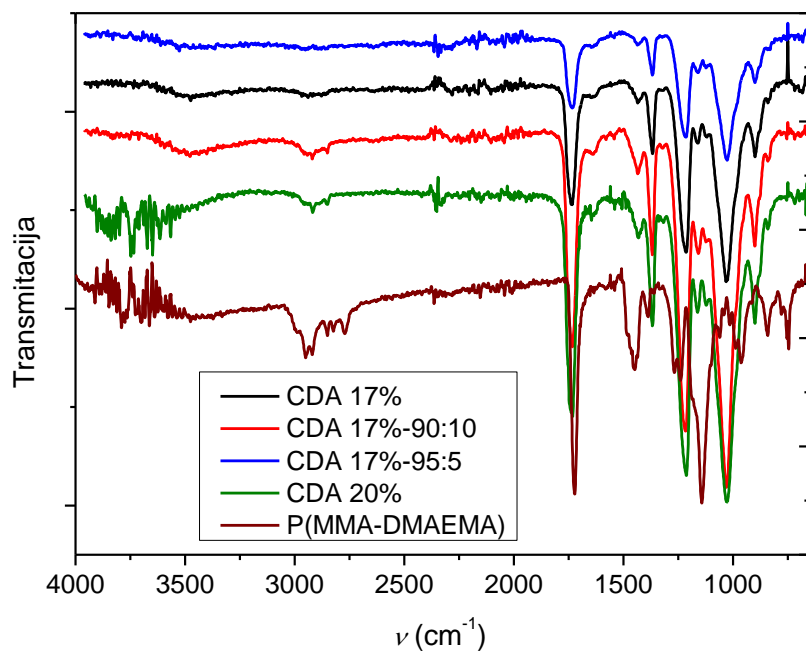
U nastavku, nalaze se slike 15.-19. na kojima su predstavljeni infracrveni spektri za čisti celulozni acetat, čisti P(MMA-*ko*-DMAEMA), njihove polimerne mješavine u različitim omjerima te za membrane koje su modificirane srebrovim nitratom. Iz infracrvenog spektra celuloznog acetata primjetna je vrpca karbonilne skupine (C=O) pri 1740 cm^{-1} . Vibracije C-H veze iz CH, CH₂ i CH₃ skupina uočljive su u području 1430 cm^{-1} . Vibracije C-O-C veze vidljive su u području 1030 cm^{-1} (slika 15). Sintetizirani kopolimer također sadrži i karbonilnu skupinu unutar MMA i DMAEMA komonomera koja se nalazi na 1720 cm^{-1} (slika 16). Za DMAEMA karakteristične su vibracije CH₃ skupina vezanih na tercijarni amin koje se nalaze u području 2820 cm^{-1} (slika 17).



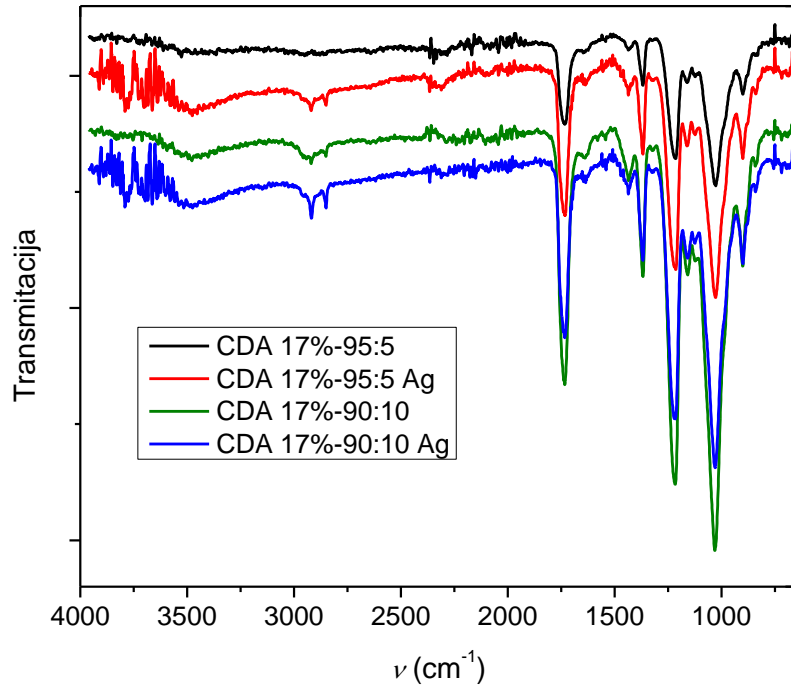
Slika 15. IR spektar za CA 17% i CA 20%



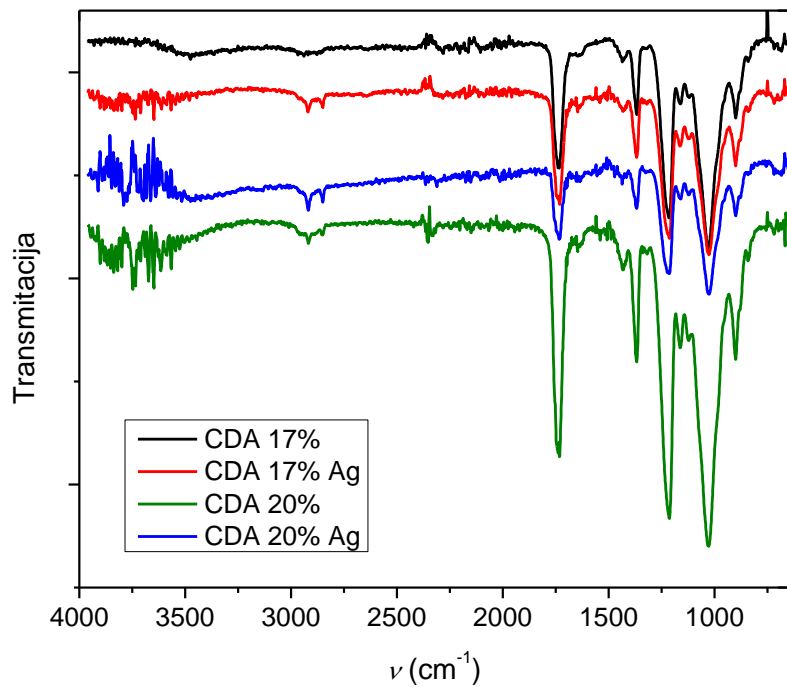
Slika 16. IR spektar za P(MMA-DMAEMA), CA 17%-90/10 i CA 17%-95/5



Slika 17. IR spektar za čisti CA 17% i 20%, čisti P(MMA-DMAEMA) te 17% CA/K 95/5 i 90/10



Slika 18. IR spektar za CA/K 95/5 i 90/10 sa srebrom i bez srebra



Slika 19. IR spektar za čisti CA 17% i 20% sa srebrom i bez srebra

U FTIR spektrima membrana koje su pripravljene s kopolimerom P(MMA-*ko*-DMAEMA) čiji maseni udjeli u polimernoj mješavini su iznosili 5 mas.% i 10 mas.%, uočavaju se vrpce karakteristične za celulozni acetat, ali ne i vrpce karakteristične za kopolimer. Vrpce karbonilne skupine CA i kopolimera nalaze se blizu jedna drugoj, te je očekivano da se pojave kao jedan signal, nešto većeg intenziteta. Vrpce karakteristične za $N(CH_3)_2$ vide se kao višestruki signali u području $2825-2850\text{ cm}^{-1}$ u uzorku CA 17%-90/10 gdje ima više kopolimera. Signal kod 1447 cm^{-1} koji je karakterističan za kopolimer pomiče se prema većim valnim brojevima u odnosu na signal u CA (1430 cm^{-1}). Na IR spektrima za celulozni acetat, kopolimer i polimerne mješavine koji su modificirani nanočesticama srebra (slike 18.-19.), nisu vidljive nikakve promjene u vrpcama u odnosu na vrpce svih navedenih komponenti bez modificiranja nanočesticama srebra. Zaključno se može pretpostaviti kako dodatak kopolimera P(MMA-*ko*-DMAEMA), u udjelu do 10 mas.%, u celulozni acetat nije dovoljan da bi ga se uočilo na IR spektru. Također, nastala količina srebra (koja mijenja boju materijala) nije dovoljna kako bi se registrirala u FTIR spektrima.

4.2. Kontaktni kut

Kako bi se dobile informacije o površinskim svojstvima membrana kao što su hidrofilnost, hidrofobnost i slobodna energija površine, potrebno je izmjeriti kontaktne kutove između pokusnih kapljevina i membrane. Iz vrijednosti kontaktnih kutova može se procijeniti hidrofilnost/hidrofobnost površine membrane te izračunati slobodna energija površine. Mješljivost komponenata moguće je odrediti pomoću koeficijenta razlijevanja pri čemu se razlikuju pozitivna i negativna vrijednost koeficijenta. Ako je vrijednost koeficijenta razlijevanja pozitivna, znači da dolazi do vlaženja (razlijevanja) jedne komponente drugom i takve komponente (u ovom radu celulozni acetat i P(MMA-*ko*-DMAEMA) kopolimer) mogu biti mješljive u polimernoj mješavini. Međutim ako koeficijent razlijevanja pokazuje negativnu vrijednost, znači da neće doći do razlijevanja jedne komponente po drugoj te se u polimernoj mješavini ne može očekivati mješljivost. U tablici 6. nalaze se eksperimentalno izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta za celulozni acetat i P(MMA-*ko*-DMAEMA) kopolimer.

Tablica 6. Vrijednosti kontaktnih kutova za celulozni acetat i P(MMA-ko-DMAEMA)

Uzorak	voda		diiodometan		Glicerol	
	kontaktni kut (°)	$\pm\sigma(^{\circ})$	kontaktni kut	$\pm\sigma(^{\circ})$	kontaktni kut	$\pm\sigma(^{\circ})$
CDA	63,2	1,5	43,8	2,5	59,8	1,6
P(MMA-ko-DMAEMA)	84,7	1,4	37,1	1,8	76,5	1,6

Iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti kontaktnih kutova, evidentno je kako su kontaktni kutovi s vodom i glicerolom veći kod P(MMA-ko-DMAEMA) kopolimera nego kod celuloznog acetata što znači da je P(MMA-ko-DMAEMA) hidrofobniji u odnosu na celulozni acetat. Kod diiodometana pak P(MMA-ko-DMAEMA) ima manju vrijednost kontaktnog kuta u odnosu na celulozni acetat što može biti pokazatelj veće vrijednosti disperzne komponente slobodne energije površine. U tablici 7. nalaze se vrijednosti slobodne energije površine celuloznog acetata i P(MMA-ko-DMAEMA) kopolimera (γ) te njegove disperzne (γ^d) i polarne (γ^p) komponente.

Tablica 7. Vrijednosti slobodne energije površine CDA i P(MMA-ko-DMAEMA)

Uzorak	γ (mJ m ⁻²)	γ^d (mJ m ⁻²)	γ^p (mJ m ⁻²)
P(MMA-ko-DMAEMA)	40,7	36,8	3,8
CA	46,0	32,1	13,9

U polarne interakcije pribrajaju se dipol-dipol interakcije i vodikove veze, a u disperznu komponentu uključene su van der Waalsove sile kao što su Londonove sile. Zbroj vrijednosti disperzne i polarne komponente daje slobodnu energiju površine. Veću polarnu komponentu ima celulozni acetat jer za razliku od P(MMA-ko-DMAEMA) sadrži OH skupine. Tablica 8. prikazuje vrijednosti slobodne energije međupovršine celuloznog acetata i P(MMA-ko-DMAEMA), $\gamma_{1,2}$ te koeficijent razlijevanja, S .

Tablica 8. Vrijednosti slobodne energije međupovršine (CA/K) i koeficijent razlijevanja

Polimerna mješavina	γ_{12} (mJ m ⁻²)	S ₁	S ₂
CA/K	10,9	-8,8	-13,0

Vrijednosti koeficijenta razlijevanja su negativne što znači da ne dolazi do vlaženja jedne komponente drugom i ne može se očekivati mješljivost dviju komponenti.

4.2.1. Kontaktni kut na membranama

Na pripremljenim membranama provedeno je mjerenje kontaktnog kuta s deioniziranom vodom najmanje 3 puta, a u tablicu 9 (dolje) unijete su srednje vrijednosti. Kontaktni kut ne ovisi samo o kemijskoj prirodi već i o hrapavosti površine, a na mjerenje utječe i geometrija uzorka. Standardna devijacija znatno je manja kod uzoraka koji imaju ravnu površinu nego kod uzoraka kod kojih je površina na kojoj se provodi mjerenje neravna. Postoji razlika između kontaktnih kutova kod filmova pripremljenih iz otopina i membrana dobivenih faznom inverzijom kao, vrlo vjerojatno, posljedica različite hrapavosti površine. U tablici 9. prikazane su vrijednosti kontaktnog kuta za pripravljene membrane.

Tablica 9. Vrijednosti kontaktnog kuta za membrane (celulozni acetat – P(MMA-ko-DMAEMA)).

Uzorak	Kkontaktni kut (°)	$\pm\sigma$ (°)
CA 17%	72,3	3,3
17% CA/K-95/5	75,0	5,5
17% CA/K-90/10	75,2	2,3
CA 20%	77,7	8,6

Iz priloženih podataka u tablici, evidentno je da se vrijednosti kontaktnih kutova nisu ništa značajno povećale dodatkom hidrofobnijeg P(MMA-ko-DMAEMA) kopolimera u polimernu mješavinu. Pretpostavljeno je da je ipak potrebna veća količina hidrofobnijeg polimera da bi došlo da izražajnije promjene. U tablici 10. nalaze se vrijednosti kontaktnog kuta za pripravljene membrane modificirane nanočesticama srebra.

Tablica 10. Vrijednosti kontaktnog kuta za membrane (celulozi acetat-P(MMA-ko-DMAEMA) modificirane nanočesticama srebra

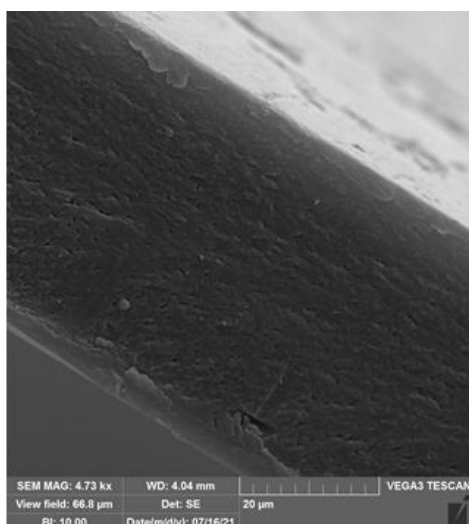
Uzorak	Kontaktni kut (°)	$\pm\sigma$ (°)
CA 17% Ag	72,9	5,4
17% CA/K-95/5 Ag	91,4	5,5
17% CA/K-90/10 Ag	98,9	5,6
CA 20% Ag	93,9	8,3

Iz priloženih podataka, uočljivo je kako su se vrijednosti kontaktnih kutova značajno povećale nakon što su membrane modificirane nanočesticama srebra, uz iznimku čistog 17% celuloznog acetata. To znači da su površine membrana postale znatno hidrofobnije nakon modificiranja nanočesticama srebra. Iz SEM mikrografija uočljivo je kako su površine membrana nakon toplinske obrade i modifikacije nanočesticama srebra neravne i nepravilne te se može pretpostaviti da je to utjecalo na povećanje kontaktnog kuta.

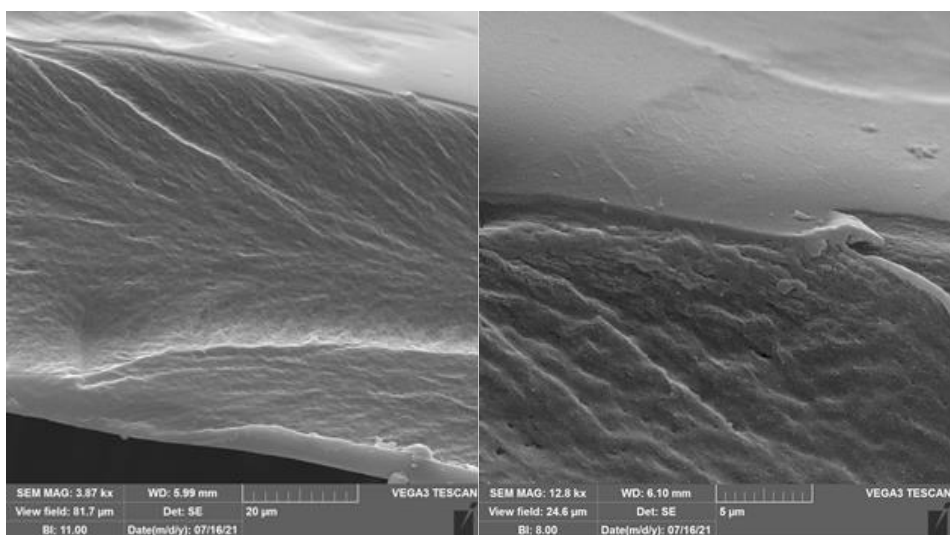
4.3. Pretražni elektronski mikroskop

Pretražnim elektronskim mikroskopom ispitana je morfologija pripremljenih membrana nakon čega su se mogli odrediti debljina membrane, promjer pora ispod gornjeg aktivnog sloja i debljina aktivnog sloja. Rezultati SEM-a prikazani su na slikama od 20. do 29. Uspoređene su tlačno obrađene membrane te toplinski i tlačno obrađene membrane CA 17%, 17% CA/K-95/5 i 17% CA/K-90/10 koje su tretirane otopinom AgNO_3 (slike 20.-25.). Također su uspoređene 17% CA/K-95/5 i 17% CA/K-90/10 membrane koje su toplinski obrađivane minutu i tretirane otopinom AgNO_3 sa istim takvim membranama samo što su potonje toplinski obrađene 3 minute (slike 26.-29.).

Iz mikrografije za tlačno obrađenu membranu CA 17% prikazanoj na slici 20., na odabranom povećanju pore nisu vidljive, a procijenjena debljina membrane iznosi 45,50 μm . Na slici 21. prikazana je mikrografija također CA 17% membrane, ali je ona prethodno toplinski obrađena te modificirana srebrom. Procijenjena debljina takve membrane iznosi 63,75 μm , a debljina aktivnog sloja iznosi 0,60 μm . Na odabranom povećanju, pore nisu vidljive.

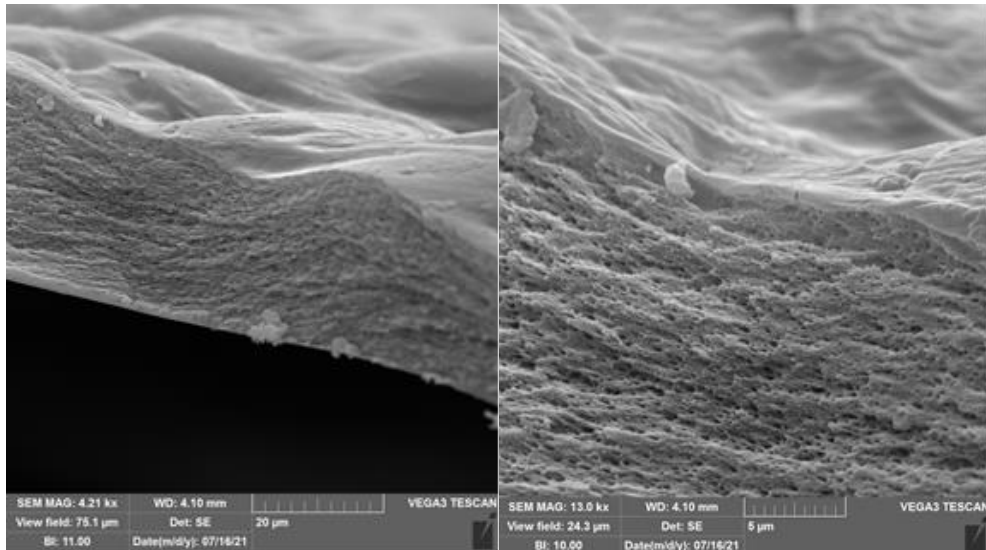


Slika 20. SEM mikrografija presjeka tlačno obrađene CA 17% membrane

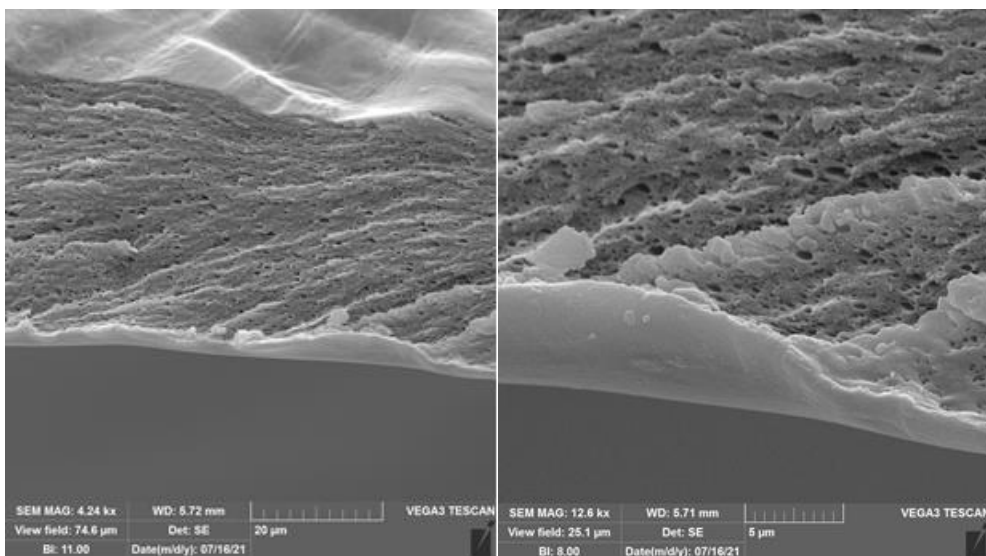


Slika 21. SEM mikrografija presjeka toplinski obrađene CA 17% membrane modificirane srebrom (desno je uvećana mikrografija presjeka iste membrane)

Mikrografije za tlačno obrađenu 17% CA/K-95/5 membranu prikazane su na slici 22. Procijenjena debljina membrane iznosi 26,60 μm , a debljina aktivnog sloja 0,65 μm . Iz presjeka membrane vidljive su pore za koje je procijenjen promjer 0,25 μm . Na slici 23. prikazane su mikrografije za istu takvu membranu, ali toplinski obrađenu i modificiranu srebrovim nitratom. Procijenjena debljina membrane iznosi 40 μm , a debljina aktivnog sloja zadanom mjerilu se ne može procijeniti. Procijenjen je i promjer pora u poprečnom presjeku koji iznosi 0,43 μm .

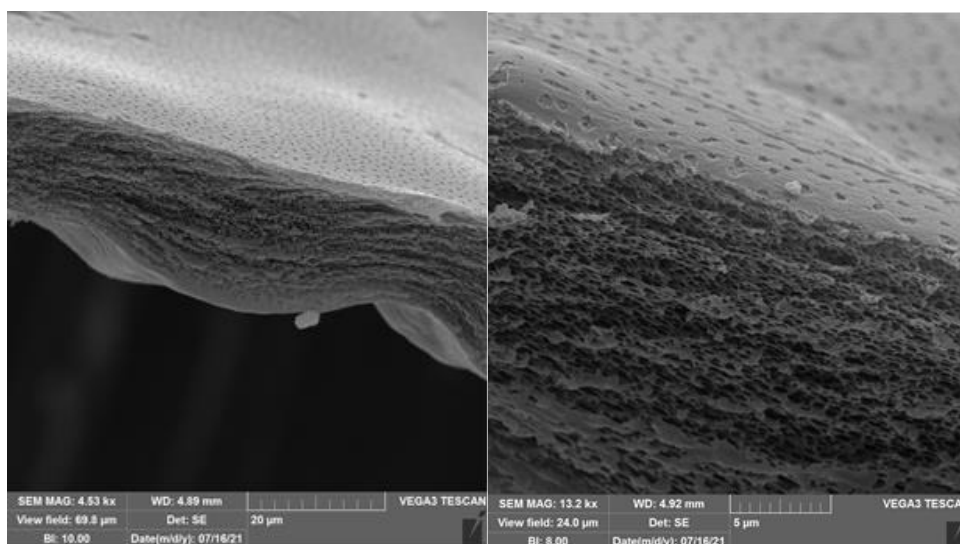


Slika 22. SEM mikrografija presjeka tlačno obrađene 17% CA/K-95/5 membrane (desno je uvećana mikrografija presjeka iste membrane)

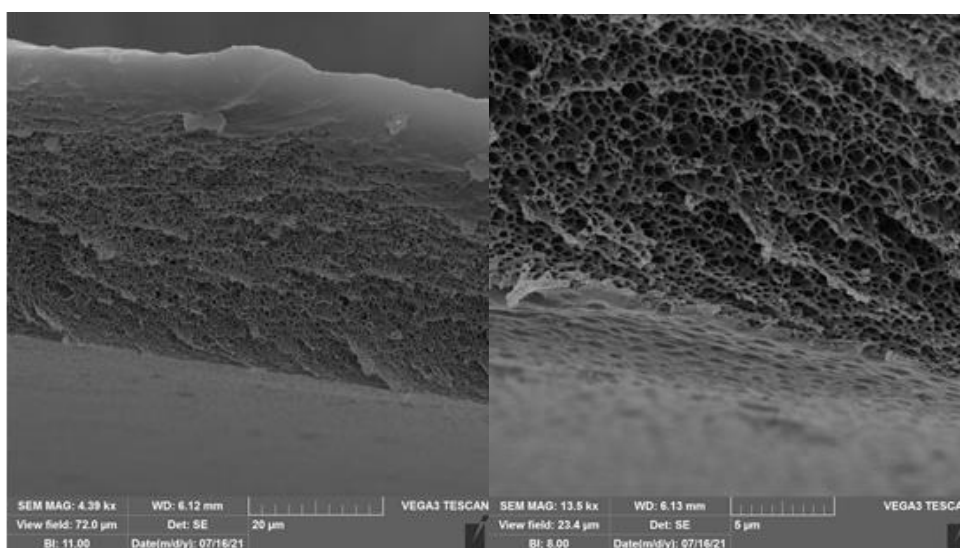


Slika 23. SEM mikrografija presjeka toplinski obrađene 17% CA/K-95/5 membrane modificirane srebrom (desno je uvećana mikrografija presjeka iste membrane)

Mikrografije za tlačno obrađenu 17% CA/K-90/10 membranu prikazane su na slici 24. Procijenjena debljina membrane iznosi 21,20 μm , a debljina aktivnog sloja 0,70 μm . Iz presjeka membrane vidljive su pore čiji procijenjeni promjer iznosi 0,33 μm . Na slici 25. prikazane su mikrografije za toplinski obrađenu 17% CA/K-90/10 membranu modificiranu srebrom čija procijenjena debljina iznosi 47 μm , a debljina aktivnog sloja 6 μm . Unutar presjeka vidljive su pore za koje je procijenjen promjer 0,70 μm .

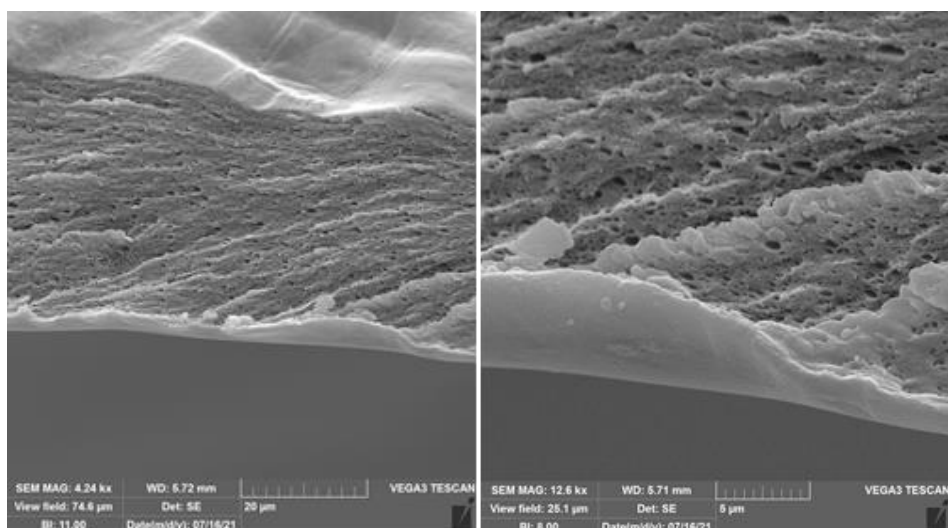


Slika 24. SEM mikrografija presjeka tlačno obrađene 17% CA/K-90/10 membrane (desno je uvećana mikrografija presjeka iste membrane)

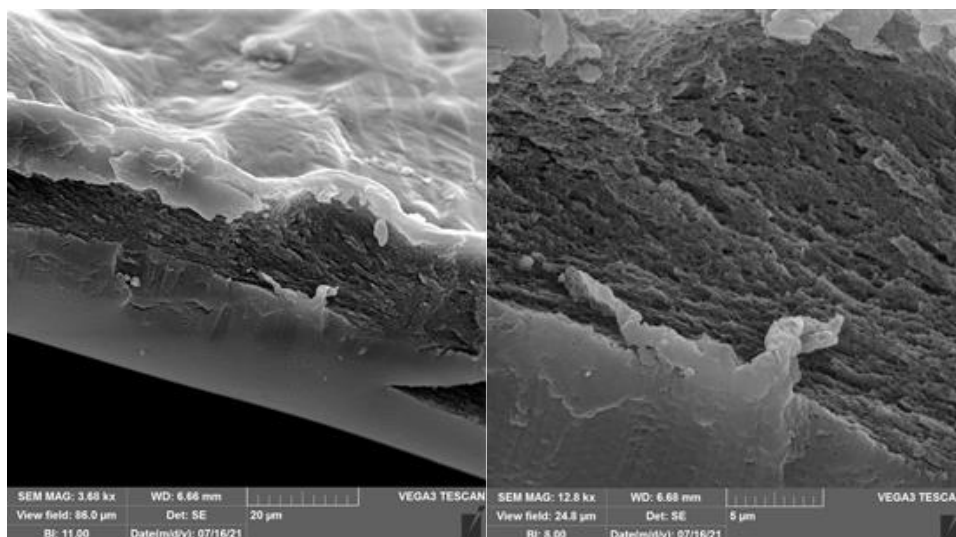


Slika 25. SEM mikrografija presjeka toplinski obrađene 17% CA/K-90/10 membrane modificirane srebrom (desno je uvećana mikrografija presjeka iste membrane)

Na slici 26. prikazane su mikrografije za membranu 17% CA/K-95/5 koja je toplinski obrađena 1 minutu i modificirana. Procijenjena debljina membrane jest 37,60 μm , a debljina aktivnog sloja 0,50 μm . Iz poprečnog presjeka vidljive su pore procijenjenog promjera 0,60 μm . Na slici 27. nalaze se mikrografije za istu takvu membranu s jedinom razlikom što je toplinska obrađivana 3 minute. Debljina membrane je procijenjena u vrijednosti 40 μm . Promjer pora u poprečnom presjeku nije moguće procijeniti. Membrane koje su (u ovom slučaju) modificirane srebrom pripadaju skupini kompozitnih membrana obzirom da se sastoje od 3 komponente.

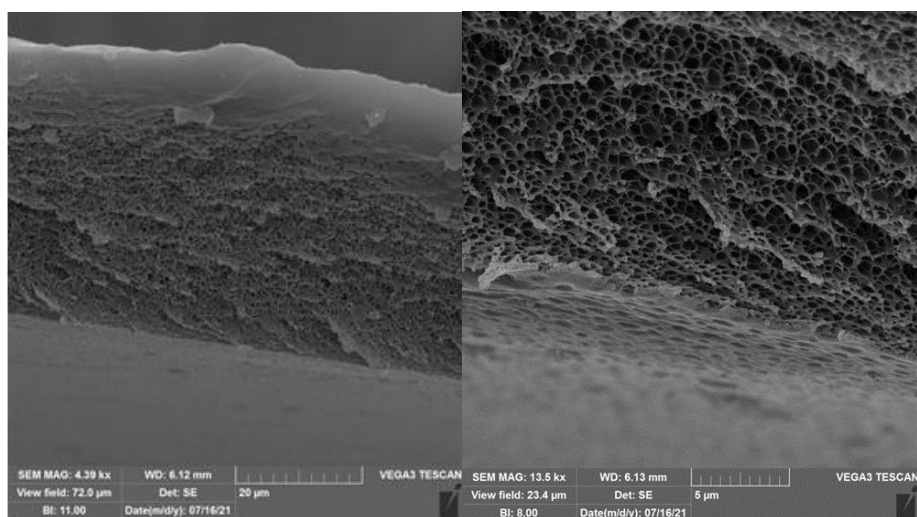


Slika 26. SEM mikrografija presjeka membrane 17% CA/K-95/5 toplinski obrađene 1 minutu i modificirane srebrom (desno uvećana mikrografija presjeka iste membrane)

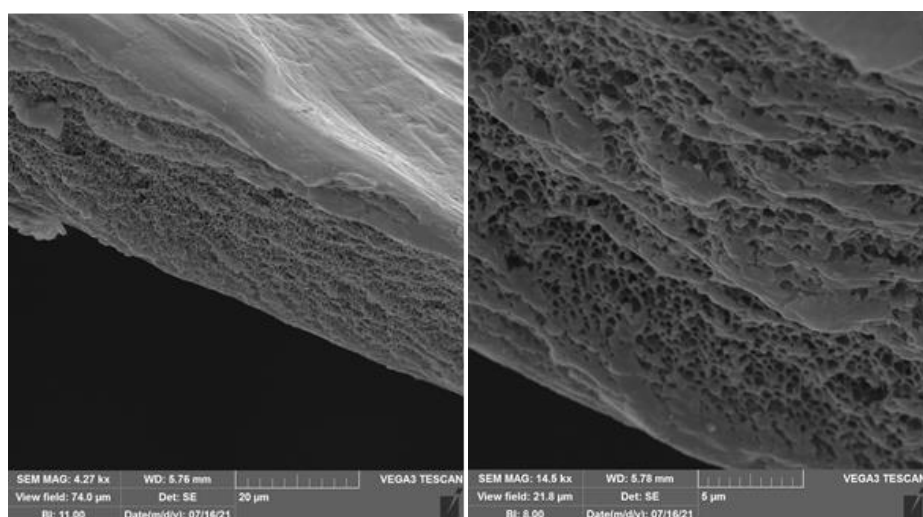


Slika 27. SEM mikrografija presjeka membrane 17% CA/K-95/5 toplinski obrađene 3 minute i modificirane srebrom (desno je uvećana mikrografija presjeka iste membrane)

Na slici 28. prikazane su mikrografije presjeka membrane 17% CA/K-90/10 toplinski obrađene 1 minutu i modificirane srebrom. Procijenjena debljina membrane iznosi 47 µm, a debljina aktivnog sloja 9 µm. Procijenjeni promjer pora u poprečnom presjeku iznosi 0,75 µm. Na slici 29. nalaze se mikrografije za iste takve membrane, ali uz razliku da su toplinski obrađene 3 minute. Debljina membrane je procijenjena i iznosi 30,80 µm, a debljina aktivnog sloja 8 µm. Procijenjeni promjer pora u poprečnom presjeku iznosi 0,50 µm.



Slika 28. SEM mikrografija presjeka membrane 17% CA/K-90/10 toplinske obrađene 1 minutu i modificirane srebrom (desno je uvećana mikrografija presjeka iste membrane)



Slika 29. SEM mikrografija presjeka membrane 17% CA/K-90/10 toplinski obrađene 3 minute i modificirane srebrom (desno je uvećana mikrografija presjeka iste membrane)

Na slikama 20.-29. uočeno je kako su pore kontinuirano raspodijeljene po presjeku membrane, dok pore na površini membrana nisu primjetne. Vidljivo je kako poroznost membrana kod tlačno obrađenih membrana (slike 20., 22. i 24.) raste povećavanjem udjela kopolimera u polimernoj mješavini. Kod membrana koje su toplinski obrađene i modificirane srebrom (slike 21., 23. i 25.) poroznost se također povećava povećanjem udjela kopolimera. Kada se uspoređuju membrane koje su istog polimernog sastava, ali su različito obrađene (tlačno i toplinski), može se vidjeti kako su poroznije one membrane koje su toplinski obrađene i modificirane srebrom (slike 21., 23. i 25.) u odnosu na tlačno obrađene membrane (slike 20., 22. i 24.). Usporedbom membrana koje su toplinski obrađivane, ali s različitom duljinom

trajanja obrade (slike 24.-27.), vidljivo je kako su poroznije membrane koje su toplinski obrađene minutu (slike 24. i 26.) u usporedbi s membranama čija toplinska obrada je trajala 3 minute (slike 25. i 27.).

4.4. Karakterizacija membrana s uređajem za reverznu osmozu

U uređaju za reverznu osmozu (reverzno osmotskom uređaju) membrane su ispitane kako bi im se odredile vrijednosti fluksa i koeficijenta zadržavanja, dva parametra koja određuju učinkovitost membrane. Fluks se definira kao volumen koji teče kroz membranu po jedinici površine i vremena, a koeficijent zadržavanja ili separacije izračunat je iz jednadžbe (4):

$$R_f = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (4)$$

U jednadžbi (4), c_f označava koncentraciju soli u pojnoj smjesi, a c_p koncentraciju soli u permeatu. U eksperimentu su rađene tri serije ispitivanja na reverzno osmotskom uređaju: tlačno obrađene membrane, toplinske i tlačno obrađene membrane te membrane modificirane srebrom. U tablicama 11. i 12. nalaze se podaci za tlačno obrađene membrane pri protocima otopina NaCl i CaCl₂.

Tablica 11. Eksperimentalno dobivene karakteristike tlačno obrađenih membrana za protok otopine NaCl

Otopina NaCl, 500 ppm		
	$J, \text{L m}^{-2}\text{h}^{-1}$	$R_f, \%$
17% CA	125,90	16,90
17% CA/K-95/5	64,62	76,92
17% CA/K-90/10	8,06	85,91
20% CA	94,47	13,76

Tablica 12. Eksperimentalno dobivene karakteristike tlačno obrađenih membrana za protok otopine CaCl₂

Otopina CaCl ₂ , 2000 ppm		
	$J, L m^{-2}h^{-1}$	$R_f, \%$
17% CA	122,01	28,35
17% CA/K-95/5	58,78	92,13
17% CA/K-90/10	8,18	82,88
20% CA	92,22	22,26

Iz podataka prikazanih u tablicama 11. i 12. vidi se da su protoci najveći za membrane CA 20% i CA 17%, a koeficijent separacije najveći kod membrane 17% CA/K-90/10 za otopinu NaCl i 17% CA/K-95/5 za otopinu CaCl₂. Vrijednosti protoka znatno opadaju porastom udjela kopolimera u polimernoj mješavini. Iz SEM mikrografija (slike 20., 22. i 24.), uočljivo je kako se povećanjem udjela kopolimera povećava veličina makroskopskih pora (šupljine u materijalu). Veličina molekula vode (nekoliko angstrema) daleko je manja od veličine pora (izražena u mikrometrima) vidljivih na SEM-u. Za fluks vode kroz membranu ključan je prolazak molekula vode između klupka polimernih molekula (udaljenosti u nano području). Stoga, dodatak kopolimera utjecao je na udaljenost između molekula s jedne strane (svakako utjecaj ima i to što je kopolimer hidrofobniji od CA), dok je s druge strane i drugačija morfologija po presjeku membrane. Koeficijent separacije je izrazito nizak pri visokim postocima 17% i 20% CA, međutim u slučaju otopine CaCl₂ uočljivo je kako faktor separacije nije najviši kod 17% CA/K-90/10 koja ima najmanji protok, već kod 17% CA/K-95/5 pri višem protoku. Bolji koeficijent separacije ostvaruje se u radu s otopinom CaCl₂ nego NaCl. U tablicama 13. i 14. nalaze se podaci za toplinski i tlačno obrađene membrane pri protocima otopina NaCl i CaCl₂.

Tablica 13. Eksperimentalno dobivene karakteristike toplinski i tlačno obrađenih membrana za otopinu NaCl

Otopina NaCl, 500 ppm		
	$J, L m^{-2}h^{-1}$	$R_f, \%$
17% CA	24,55	67,60
17% CA/K-95/5	16,73	97,37
17% CA/K-90/10	5,85	95,48
20% CA	1,80	95,48
17% CA/K-95/5 (2)	8,72	98,16
17% CA/K-90/10 (2)	5,31	94,19

Tablica 14. Eksperimentalno dobivene karakteristike toplinski i tlačno obrađenih membrana za otopinu CaCl₂

Otopina CaCl ₂ , 2000 ppm		
	$J, L m^{-2}h^{-1}$	$R_f, \%$
17% CA	21,99	90,00
17% CA/K-95/5	18,57	99,30
17% CA/K-90/10	6,13	98,40
20% CA	1,71	94,52
17% CA/K-95/5 (2)	9,82	99,30
17% CA/K-90/10 (2)	4,78	97,56

Iz priloženih podataka u tablicama 13. i 14., uočljivo je da je protok obje otopine soli najveći za membranu CA 17%, a koeficijent zadržavanja soli najviši je kod 17% CA/K-95/5 membrane. Iz SEM mikrografija uočljivo je kako poroznost membrana raste s povećanjem udjela kopolimera. Najveće vrijednosti protoka imale su membrane 17% CA, a najmanji protok ostvaren je u membranama 20% CA. U slučaju otopine NaCl, membrane 17% CA uz najveći protok pokazale su i uvjerljivo najmanji faktor separacije (67,60 %), dok kod otopine CaCl₂ nije bilo odstupanja i sve membrane su imale faktor separacije iznad 90%. Najviši faktor separacije ostvaren je u membrani 17% CA/K-95/5 uz protok koji nije puno manji od protoka membrane 17% CA što je optimalan rezultat jer se ostvaruje i dobar protok i dobar faktor

separacije. U tablicama 15. i 16. nalaze se podaci za membrane modificirane srebrovim nitratom pri protocima otopina NaCl i CaCl₂.

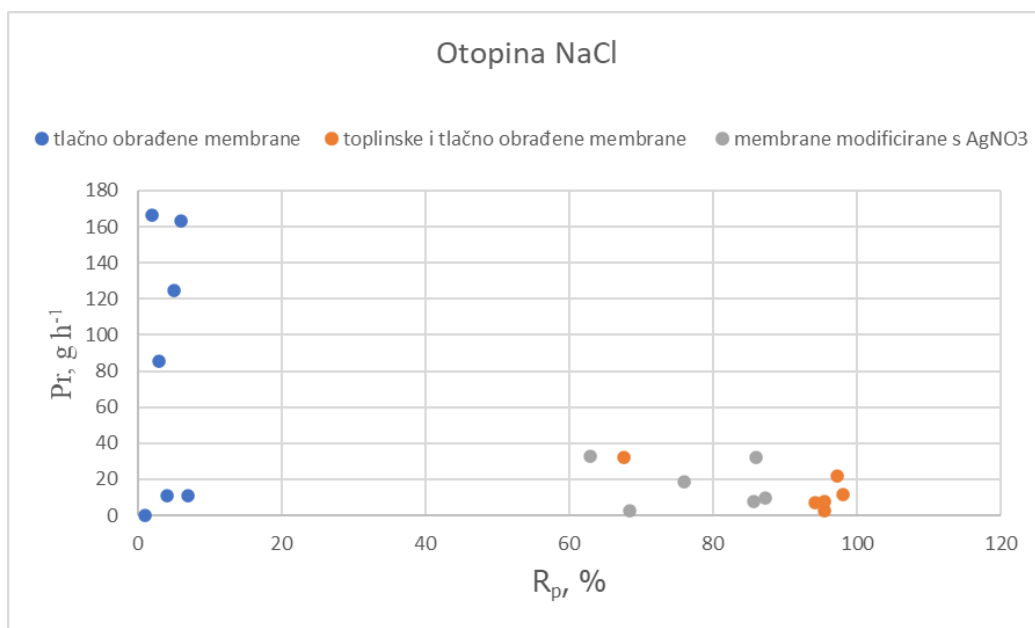
Tablica 15. Eksperimentalno dobivene karakteristike membrana modificiranih srebrom za protok otopine NaCl

Otopina NaCl, 500 ppm		
	$J, L m^{-2}h^{-1}$	$R_f, \%$
17% CA	24,67	62,90
17% CA/K-95/5	24,40	86,00
17% CA/K-90/10	7,29	87,30
20% CA	2,07	68,40
17% CA/K-95/5 (2)	14,04	76,00
17% CA/K-90/10 (2)	5,67	85,61

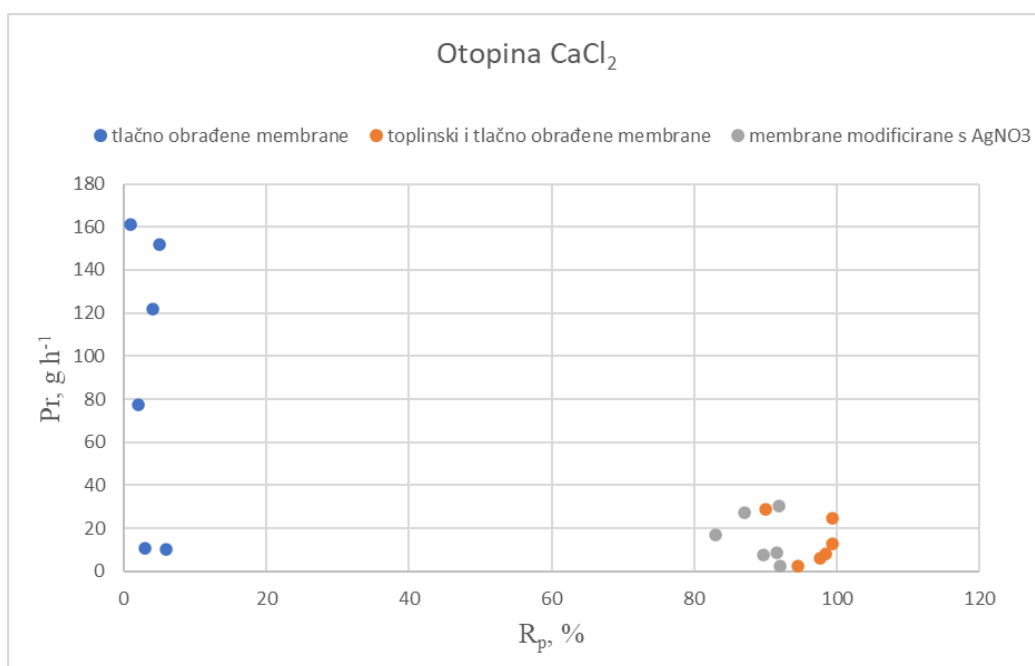
Tablica 16. Eksperimentalno dobivene karakteristike membrana modificiranih srebrom za protok otopine CaCl₂

Otopina CaCl ₂ , 2000 ppm		
	$J, L m^{-2}h^{-1}$	$R_f, \%$
17% CA	20,55	87,00
17% CA/K-95/5	22,89	91,80
17% CA/K-90/10	6,58	91,51
20% CA	1,98	92,00
17% CA/K-95/5 (2)	12,71	83,00
17% CA/K-90/10 (2)	5,86	89,73

Iz podataka u tablicama 15. i 16. uočljivo je kako najveći protok i jedne i druge otopine soli ostvaraju 17% CA i 17% CA/K-95/5 membrane, a koeficijent zadržavanja soli, za otopinu NaCl najveći je kod membrane 17% CA/K-90/10, a za otopinu CaCl₂ najveći je kod 20% CA. Nakon modificiranja membrana srebrom, membrane su pokazale manje faktore separacije i manje protoke u odnosu na membrane koje su toplinski i tlačno obrađene. Slikoviti prikaz ovisnosti faktora separacije o protoku za različito obrađene i modificirane membrane prikazan je na slikama 30. i 31.



Slika 30. Ovisnost protoka otopine NaCl (Pr) o faktoru separacije (R_p)



Slika 31. Ovisnost protoka otopine CaCl₂ (Pr) o faktoru separacije (R_p)

Na slikama 30. i 31., prikazana je ovisnost fluksa otopina soli o faktoru separacije te je uočljivo kako su tlačno obrađene membrane pokazale veće protoke, no i manje faktore separacije dok su toplinski i tlačno obrađene membrane pokazale manje protoke, ali i veće faktore separacije. Membrane modificirane srebrom ostvarile su manje protoke, ali i manje faktore separacije u odnosu na toplinski i tlačno obrađene membrane.

5. ZAKLJUČAK

U izradi ovog rada, metodom fazne inverzije pripravljene su celulozno acetatne membrane koje su modificirane P(MMA-ko-DMAEMA) kopolimerom u omjerima 95/5 i 90/10, a potom i srebrom kako bi se poboljšala svojstva CA membrana. Svojstva dobivenih membrana ispitana su u reverzno osmotskom uređaju te mjerenjem kontaktnog kuta, FTIR spektroskopijom i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM-om).

Mjerenje kontaktnih kutova polimernih filmova čistog celuloznog acetata i P(MMA-ko-DMAEMA) kopolimera pokazalo je da je celulozni acetat hidrofilniji u odnosu na kopolimer. Koeficijent razlijevanja je negativan, što znači da se ne može očekivati mješljivost polimerne mješavine. Vrijednosti kontaktnih kutova koje su izmjerene za membrane 17% CA/K u omjerima 95/5 i 90/10 slične su vrijednostima kontaktnih kutova izmjerenim za čiste CA membrane, međutim vrijednosti koje su izmjerene nakon što su membrane modificirane srebrom značajno su veće što se može protumačiti kao posljedica neravne i nepravilne površine takvih membrana što je utjecalo na mjerenje.

FTIR spektroskopija nije se pokazala dovoljno osjetljivom tehnikom za proučavanje strukture polimernih membrana u ovom području sastava. Dodatak kopolimera u udjelu do 10 mas.% nije dovoljan za registriranje na IR spektru.

SEM-om su dobivene mikrografije iz kojih se može vidjeti da povećanjem udjela kopolimera u polimernoj mješavini povećava se i poroznost membrana. Membrane koje su toplinski obrađene i modificirane srebrom, pokazale su veću poroznost nego tlačno obrađene membrane istog sastava.

U reverzno osmotskom uređaju provedeno je ispitivanje protoka i separacije membrana, a prema dobivenim rezultatima, tlačno obrađene membrane imale su najveće protoke, ali i najmanji koeficijent retencije u usporedbi s termički/tlačno obrađenim membranama i membranama modificiranim srebrom.

6. LITERATURA

- [1] Siang O.C., Xie M., Lau W.J., Gray S., Ahmad I., Recent Progress of Thin Film Composite Membrane Fabrication and Modification for NF/RO/FO Applications u: Gray S., Tsuru T., Cohen Y., Lau W.Y., Advanced Materials for Membrane Fabrications and Modification, Boca Raton, CRC Press, 2018., str. 3
- [2] Gao J., Membrane Separation Technology for Wastewater Treatment and its Study Progress and Development Trend, 4th International Conference on Mechanical Materials and Manufacturing Engineering, Huntington, SAD, 2016., str. 630
- [3] Diaz-Nava C., Muro C. and Riera F., Membrane Separation Process in Wastewater Treatment of Food Industry u: Valdez B., Food Industrial Processes-Methods and Equipment, London, IntechOpen, 2012., str. 255-256
- [4] Warsinger D.M. Chakraborty S., Tow E., Plumlee M., Bellona C., Loutatidou S., Karimi L., Mikelonis A., Achilli A., Ghassemi A., Padhye L., Snyder S., Curcio S., Vecitis C., Arafat H., Lienhard J., A review of polymeric membranes and processes for notable water reuse, Progress in Polymer Science, 81(2018), 209-237
- [5] Candido R.G., Godoy G.G., Goncalves A.R., Characterization and Application of Cellulose Acetate Synthesized From Sugarcane Bagasse, Carbohydrate Polymers 167(2017), 280-289
- [6] Sagle A., Freeman B., Fundamentals of Membranes for Water Treatment, The Future of Desalination in Texas, 2(2004), 1-17
- [7] Definicija membranskih procesa. Dostupno na: <https://www.thermopedia.com/content/948/> (17.7.2022.)
- [8] Mulder M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, London, 1996. str. 5
- [9] Mazzotti M., Gazzani M., Federico Milella F., Gabrielli P., Membrane separation, Rate controlled separation processes, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (2016.) str.2
- [10] Membranska separacija ulazne otopine. Dostupno na: <https://images.app.goo.gl/qbzVDJsaNjwoncPW7> (17.7.2022.)
- [11] Beier S.P., Pressure Driven Membrane Processes vol2, BookBoon, 2007. str. 4-6

- [12] Younas M. and Rezakazemi M., Introduction to Membrane Technology u: Membrane Contactor Tehnology: Water Treatment, Food processing, Gas Separation and Carbon Capture, WILEY VCH -GmbH, 2022, str.1-16
- [13] Košutić K., Dolar D., Đukić J., Mutavdžić Pavlović D., Ašperger D., Izbor RO/NF membrana za obradu otpadnih voda u proizvodnji veterinarskih preparata, Hrvatske vode, 17(2009), 197-206
- [14] Mallevialle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., Water Treatment Membrane Processes, McGraw-Hill, New York, 1996, str. 8-10
- [15] Cerić E., Nafta, procesi i proizvodi, IBC d.o.o. Sarajevo, 2012, str 242.
- [16] Ahuchaogu A.A., Chukwu O.J., Obike A.I., Igara C.E., Chidi I., Echeme J.B.O., Reverse Osmosis Technology, its Applications and Nano-Enabled Membrane, IJARCS, 5(2018.), 20-26
- [17] Salinas-Rodriguez S.G., Schippers J.C. and Kennedy M.D., The process of reverse osmosis in: Burn S., Gray S., Efficient Desalination by Reverse Osmosis, London, 2016., str. 5-25
- [18] Pročišćavanje vode reverznom osmozom. Dostupno na: <https://quenchwater.com/blog/what-is-reverse-osmosis-and-how-does-it-work/>
- [19] Pročišćavanje vode reverznom osmozom. Dostupno na: <https://quenchwater.com/wp-content/uploads/2019/09/ROblog1-1024x679.jpg> (20.7.2022.)
- [20] Holda A. and Vankelecom I., Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes, Journal of Applied Polymer Science, 132(2015.), 1-17
- [21] Duarte A.P., Bordado J.C., Cidade M.T., Cellulose Acetate Reverse Osmosis Membranes: Optimization of Preparation Parameters, Journal of Applied Polymer Science, 103 (2007), 134-139
- [22] Duarte A.p., Bordado J.C., Cidade M.T., Influence to the Performance of Cellulose Acetate Reverse Osmosis Membranes by Fibers Addition, Journal of Applied Polymer Science, 109(2008), 2321-2328
- [23] Mulyawan R., Muarif A., A Review Of Reverse Osmosis Membrane Fouling: Formation and Control, IJESTY, 3(2021), 110-115

- [24] Cindradewi A. B., Bandi R., Park C.W., Park J.S., Lee E.A., Kim J.K., Kwon G.J., Han S.Y., Lee S.H., *Polymers*, 13(2021), 2990
- [25] Aoki D., Teramoto Y., Nishio Y., Cellulose acetate/poly(methyl methacrylate) interpenetrating networks: Synthesis and estimation of thermal and mechanical properties, *Cellulose*, 18(2011), 2-37
- [26] Mouritz A.P., *Polymers for aerospace structures u: Mouritz A.P., Introduction to Aerospace Materials*, Woodhead Publishing, 2012., str. 268-302
- [27] Kamal H., Abd-Elrahim F.M., Lofty S., Characterization and Some Properties of Cellulose acetate-co-polyethylene oxide Blends Prepared by the Use of Gamma Irradiation, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2014), str. 146-153
- [28] Molekula celuloznog acetata. Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose_diacetate (21.7.2022.)
- [29] Ebewe R.O., *Polymer science and technology*, CRC press, 2000., poglavlje 15, str. 10
- [30] Billmeyer F.W., Jr., *Textbook of Polymer Science*, vol3, A Willy-Interscience Publications, New York, 1984., str. 387-388
- [31] Molekula PMMA. Dostupno na: <https://polymerdatabase.com/img/polymethylmethacrylate.png> (21.7.2022)
- [32] Yandi W., Mieszkin S., Callow M.E., Callow J.A., Finlay J.A., Liedberg B. and Ederth T., Antialgal activity of poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)(PDMAEMA) brushes against the marine alga *Ulva*, *Biofouling*, 33(2017), 169-183
- [33] Hayes M., Smith A., Arrasmith C., Davis W. and Daniels C.R., Initial Characterization of PDMAEMA: Styren Porous Polymer Monolithic Morphologies, *Applied Sciences*, 11(2021.), 7097
- [34] Molekula PDMAEMA. Dostupno na: https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/content/dam/sigmaaldrich/structure0/024/a_909866.eps/jcr_content/renditions/a_909866-medium.png (22.7.2022.)
- [35] Dong C., Wang Z., Wu J., Wang Y., Wang J., Wang S., A Green Strategy to Immobilize Silver Nanoparticles onto reverse osmosis membrane for enhanced anti-biofouling property, *Desalination*, 401(2016.), 1-10

- [36] Khan S.A., Khan S.B., Khan L.U., Farooq A., Akhtar K., Asiri A.M., Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization u: Sharma S.K., Verma D.S., Khan L.U., Kumar S., Khan S.B., Handbook of Materials Characterization, Sao Luis, Springer International Publishing AG, 2018., str. 317-344
- [37] FTIR spektrometar, Perkin Elmer Spectrum One Spectrometer s ATR modulom. Dostupno na: https://alt-model-images.s3-us-west-2.amazonaws.com/full-version-images/Spectrum-One-FT-IR-Spectrometer_4.JPG (23.7.2022.)
- [38] Huhtamaki T., Tian X., Korhonen J.T., Ras R.H.A., Surface – wetting characterization using contact - angle measurements, Nature Protocols, 13(2018.), 1521-1538
- [39] Marmur A., Della Volpe C., Siboni S., Amirfazli A. and Drelich, Contact angels and wettability:towards common and accurate terminology, Surface Innovations, 5(2017), 3-8
- [40] Ovisnost vlaženja površine o kontaktnom kutu. Dostupno na: <https://www.rycobel.com/measure/productcharacteristics/contact-angle-measurement> (23.7.2022)
- [41] Anamarija Sambolek, Utjecaj tretiranja površine piezo keramike plazmom na adheziju silikona, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2016., str. 20
- [42] Goniometar (Dataphysics OCA25, Njemačka). Dostupno na: https://img.directindustry.com/images_di/photo-g/181071-17449985.jpg (24.7.2022)
- [43] Vernon-Parry K.D., Scanning Electron Microscopy: an introduction, Analysis, 13(2000), 40-44
- [44] Mohammed A., Abdullah A., Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review, Proceedings of International Conference on Hydraulics and Pneumatics, Baile Govora, Rumunjska, 2018., str. 77-85
- [45] Roko Blažić, Antonia Ressler, Denis Žagar, In Vitro enzimaska razgradnja poli(e-kaprolaktona) i PCL/GEL mješavine za biomedicinsku primjenu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologija Sveučilišta u Zagrebu, 2015., str. 12
- [46] Tescan Vega III Easyprobe. Dostupno na: <https://cdn.labwrench.com/eImg/photoNo/9517/20750-asset-eimg-photono-9517-s.jpeg> (24.7.2022.)