

Karakterizacija ultrafiltracijskih membrana prije i nakon obrade tekstilne otpadne vode

Horvat, Josip

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:149:806660>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josip Horvat

**KARAKTERIZACIJA ULTRAFILTRACIJSKIH MEMBRANA
PRIJE I NAKON OBRADNE TEKSTILNE OTPADNE VODE**

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josip Horvat

**KARAKTERIZACIJA ULTRAFILTRACIJSKIH MEMBRANA
PRIJE I NAKON OBRADNE TEKSTILNE OTPADNE VODE**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

doc. dr. sc. Miroslav Jerković

dr. sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujna 2022.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru i asistentici Ivi Ćurić, mag. ing. cheming. na cjelokupnoj susretljivosti, razumijevanju, pomoći i savjetima koje su mi pružali prilikom izrade ovog rada.

Također se zahvaljujem doc. dr. sc. Miroslavu Jerkoviću i dr. sc. Lidiji Furač, v. pred. koji su zaslužni za preneseno znanje potrebno za daljnje studiranje.

Veliko hvala roditeljima, bratu i njegovoj djevojci koji su mi uvijek bili najveća moralna podrška i motivacija tijekom cijelog dosadašnjeg školovanja.

Hvala mojim prijateljima i kolegama zbog kojih je studiranje bilo mnogo lakše.

SAŽETAK

U ovome radu napravljena je karakterizacija četiri ultrafiltracijske (UF) membrane (GH, GK, PT i PU) granične molekulske mase (eng. *Molecular weight cut-off*, MWCO) 2, 3, 5 i 10 kDa prije i nakon obrade tekstilnom otpadnom vodom (TOV). Određeni su zeta potencijali, hidrofobnost/hidrofilnost, hrapavost površine, spektri valnih duljina infracrvenim spektrofotometrom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i površinski morfološki prikazi pomoću mikroskopije atomskim sila (AFM). Dobivenim mjerenjima utvrđene su promjene na membranama nakon obrade TOV-e. Nakon obrade TOV-e kod UF membrana, posebice GK, PT i PU, došlo je do smanjenja zeta potencijala zbog pojačanih elektrostatskih interakcija dok je kod GH membrane uočeno povećanje zeta potencijala. Također je pokazano AFM-om da su sve ispitivane membrane homogene. Na svim membranama nakon obrade TOV-e pokazuje se povećanje hrapavosti površine. FTIR spektrima utvrdilo se stvaranje novih pikova na svim membranama što potvrđuje adsorpciju otopljenih tvari na površini membrana. Kontaktni kutovi novih nekorištenih membrana pokazali su hidrofilnost površine. Nakon obrade TOV-e, membrane pokazuju povećanje kontaktnog kuta, a samim time i blago povećanu hidrofobnost površina.

Ključne riječi: tekstilna otpadna voda, ultrafiltracija, membransko blokiranje, morfološki parametri

SUMMARY

In this research, the characterization of four ultrafiltration (UF) membranes (GH, GK, PT, PU) with molecular weight cut-off (MWCO) values 2, 3, 5, and 10 kDa were investigated before and after treatment with textile wastewater (TWW). Zeta potential, hydrophobicity/hydrophilicity, surface roughness, wavelength spectra by Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR), and surface morphology images by atomic force microscopy (AFM) were determined. The obtained measurements determined the changes in the membranes after TWW treatment. After the treatment of TWW with UF membranes, especially GK, PT, and PU, there was a decrease in the zeta potential due to enhanced electrostatic interactions, while an increase in the zeta potential was observed with the GH membrane. It was also shown by AFM that all investigated membranes are homogeneous. All membranes show an increase in surface roughness after TWW treatment. FTIR spectra revealed the formation of new peaks on all membranes, which confirms the adsorption of dissolved solutes on the surface of the membranes. The contact angles of the new unused membranes showed the hydrophilicity of the surface. After TWW treatment, the membranes show an increase in the contact angle, and thus a slightly increased hydrophobicity of the surfaces.

Keywords: textile wastewater, ultrafiltration, membrane fouling, morphological parameters

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Tekstilna otpadna voda i utjecaj na okoliš	2
2.2. Membrane i membranski tlačni procesi.....	2
2.3. Osnovne karakteristike membrana	3
2.4. Membranske karakteristike.....	5
2.4.1. Radni parametri	5
2.4.2. Morfološki parametri	6
2.4.3. Naboj.....	7
2.5. Membransko blokiranje.....	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	9
3.1. Membrane	9
3.2. Priprema membrana za karakterizaciju.....	9
3.3. Korišteni uređaji u pokusima	10
3.3.1. Aparatura za tlačni membranski proces s paralelnim spojem sa šest ćelija ...	10
3.3.2. Elektrokinetički analizator.....	11
3.3.3. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala	11
3.3.4. Goniometar	11
3.3.5. Mikroskopija atomskih sila	12
4. REZULTATI I DISKUSIJA	13
4.1. Karakterizacija membrana.....	13
4.1.1. Karakterizacija naboja membranske površine	13
4.1.2. Karakterizacija membranske strukture	15
4.1.3. Karakterizacija hrapavosti površine.....	17
4.1.4. Karakterizacija hidrofilnosti/hidrofobnosti membrane.....	20
5. ZAKLJUČAK.....	22
6. SIMBOLI I OZNAKE.....	23
7. LITERATURA	25
8. ŽIVOTOPIS.....	29

1. UVOD

Voda je najobilniji i najobnovljiviji resurs na svijetu. Nažalost, samo mala količina prikladna je za korištenje i održavanje ljudskog života. Osim toga, rast stanovništva zajedno s industrijalizacijom i urbanizacijom dovela je do povećanog onečišćenja postojećih resursa. U isto vrijeme, očekuje se povećanje izazova povezanih s vodnim sustavima u bliskoj budućnosti koji zahtijevaju daljnja ulaganja i tehnološke inovacije kako bi se zadovoljile globalne potrebe. Membranska tehnologija postala je značajna tehnologija pružajući učinkovite alternative srodnim tehnologijama poput adsorpcije, ekstrakcije, destilacije i mnogih drugih. Ona omogućuje desalinizaciju, odnosno dobivanje pitke vode iz slane vode kao i pročišćavanje podzemnih ili otpadnih voda. Niska potrošnja energije, kontinuirano odvajanje, modularnost, daljinsko upravljanje dobro su poznate ključne prednosti membranskih procesa u odnosu na konvencionalne tehnologije. Rast globalnog membranskog tržišta uglavnom je rezultat impresivnog razvoja materijala koji se koriste za izradu i modifikaciju membrana i evoluciju različitih povezanih sustava [1]. U višestupanjskim povezanim membranskim sustavima retentat ili permeat se iz jednog sustava potpuno ili djelomično dovodi u sljedeći sustav u seriji ili paralelno čime se iskorištavaju karakteristike membrana (granična površina, materijal, modul) [2]. Tekstilna industrija se smatra jednom od najzagađenijih industrijskih sektora kojemu je prepreka za rast i razvoj kao bitne industrijske grane otpadna voda. Tekstilna otpadna voda (TOV) ukoliko nije adekvatno tretirana predstavlja veliku opasnost za okoliš i čovjeka zbog čega postoje regulative vezane uz kvalitetu vode [3]. Membranski tlačni procesi u koje se ubrajaju procesi mikrofiltracije (MF), ultrafiltracije (UF), nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO) korišteni su u uklanjanju onečišćujućih tvari iz otpadnih voda i eventualnoj uporabi (ponovnoj uporabi) vode u industriji što je značajna prednost. Najveći problem u efikasnosti membranskih procesa je blokiranje membrana i teško ga je kontrolirati, a javlja se interakcijom između otapala, otopljene tvari i membrane tako što dolazi do adsorpcije ili taloženja unutar membranskih pora ili na površini membrane [4].

Prema tome, cilj ovog rada bio je okarakterizirati četiri UF membrane (GH, GK, PT, PU) prije i nakon obrade TOV-om, odnosno analizirati utjecaj blokiranja membrane s obzirom na promjenu hidrofobnosti/hidrofilnosti, naboja te hrapavosti površine.

2. OPĆI DIO

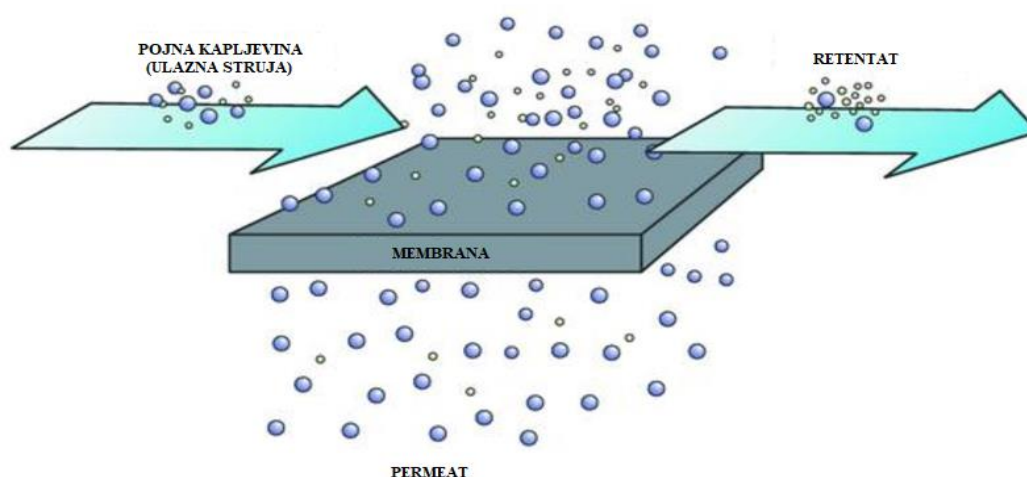
2.1. Tekstilna otpadna voda i utjecaj na okoliš

Tekstilna industrija je jedna od najvećih potrošača vode, bojila i raznih kemikalija potrebnih u proizvodnji tekstila [5]. U prosjeku je potrebno 40 – 50 L vode za dobivanje 1 kg gotovog proizvoda od tekstila. TOV pripada među jedne od najzagađenijih otpadnih voda zbog svojih karakteristika. U te karakteristike ubrajaju se: kemijska potrošnja kisika (KPK), prisutnost boje, visoki pH, visoka temperatura i dr. Ove otpadne vode mogu predstavljati ozbiljne ekološke probleme te ukoliko se TOV ispušta u prirodne vodonosnike može zaustaviti reoksigenaciju, a time i fotosintezu čime se narušava biološka aktivnost u vodenom svijetu [3]. Za obradu TOV-e primjenjuje se nekoliko konvencionalnih metoda kao što su adsorpcija, biološka obrada, oksidacija, koagulacija i flokulacija. Iako ove metode imaju široku primjenu one imaju i neke nedostatke. Kemijska koagulacija uzrokuje dodatno onečišćenje zbog neželjenih reakcija u obrađenoj vodi i stvara velike količine mulja. Biološke metode nisu prikladne za većinu TOV zbog štetnog djelovanja. Na kraju, ove konvencionalne metode su također obično skupe, a učinkovitost obrade je neadekvatna zbog velike varijabilnosti sastava TOV [3]. Membranske tehnologije su se razvijale posljednjih godina zbog usklađenosti s održivim razvojem te se njihovim korištenjem smanjuje utjecaj na okoliš, dok se u isto vrijeme smanjuju troškovi, a povećava učinkovitost procesa [6]. Zbog sve strožih regulativa vezanih uz kvalitetu vode aktivno se traga za novim tehnologijama koje će omogućiti postizanje istog [7].

2.2. Membrane i membranski tlačni procesi

Membrana je tanak sloj propusnog ili polupropusnog materijala koji se koristi za separaciju tvari pomoću pokretačke sile, a to mogu biti: razlika tlakova (Δp), koncentracije (Δc), temperature (ΔT) ili električnog potencijala (ΔE) [8]. Stupanj selektivnosti može se temeljiti na naboju i poroznosti membrane. Osim toga, porozne membrane se uglavnom koriste za mikrofiltraciju (MF) i ultrafiltraciju (UF) jer se razdvajanje temelji na veličini čestica i raspodjeli veličine pora, dok se kod neporoznih membrana separacija temelji na razlici topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koji dolazi u kontakt s membranom. Neporozne se membrane pretežno koriste za procese nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze

(RO) [4]. Poroznost/neporoznost membrana temelji se na elektrostatskom odbijanju i privlačenju i veličini pora. Membrane za tlačne separacijske procese mogu se podijeliti u 4 glavne kategorije: MF, UF, NF i RO. Od MF do RO, veličina separiranih molekula ili čestica se smanjuje, a time i veličina pora. Smanjenjem veličine pora, potrebno je primijeniti veći radni tlak da bi došlo do uspješnog razdvajanja komponenti u nekom sustavu budući da je hidrodinamički otpor sve veći [9,10]. U industriji se najviše primjenjuju NF i RO [11,12]. Membranski separacijski procesi mogu se definirati kao separacija ulazne struje (pojna kapljevina) koja se dijeli na dvije struje: permeat i retentat (koncentrat). Permeat, „čista voda“, je dio ulazne struje koji prolazi kroz membranu, a retentat je dio ulazne struje koji je membrana zadržala kao što je prikazano na Slici 1. Membrane dijele dvije faze ili djeluju kao aktivna ili pasivna pregrada prijenosu tvari između dviju faza. Tlačne membranske operacije od svih membranskih procesa imaju najveću praktičnu primjenu i kod njih je pokretačka sila razlika tlakova [11].



Slika 1. Prikaz membranskog separacijskog procesa.

2.3. Osnovne karakteristike membrana

UF membrane imaju porozni površinski sloj pomoću kojeg dolazi do separacije. Također za UF membrane karakteristične su velike granične molekulske mase (eng. *Molecular weight cut-off*, MWCO). UF i MF su povezani procesi, a razlika između njih je u veličini pora membrane. MF membrane imaju veće pore i koriste se za odvajanje čestica u rasponu od 0,1 do 10 μm , dok UF membrane imaju promjer pora u rasponu od 0,001 do 0,1 μm [4]. Glavne

primjene MF membrana su u sterilizaciji i klasifikaciji svih vrsta pića i farmaceutika u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, kao i tijekom uklanjanja čestica prilikom obrade ultračiste vode u industriji poluvodiča. UF membrane se najčešće primjenjuju u prehrambenoj i mliječnoj industriji za koncentriranje mlijeka i proizvodnje sira, odnosno za bistrenje voćnih sokova i ostalih pića. UF membrane koriste se još i za uklanjanje koloida, bakterija i virusa iz otpadnih voda [9,11,13].

Nanofiltracija se definira kao proces između UF i RO koji zadržava molekule veličine 1 - 2 nm. NF membrane dizajnirane su za uklanjanje viševalentnih iona i slične su RO membranama, ali je njihova struktura otvorenija i negativno su nabijene [9].

Nanofiltracija i reverzna osmoza koriste se kada treba od otapala separirati niskomolekularne tvari kao što su anorganske soli ili male organske molekule poput jednostavnih šećera. Oba procesa se smatraju jednim procesom jer su osnovni principi isti. Razlika između UF i NF/RO se nalazi u veličini otopljenih tvari. Prema tome, pri NF/RO procesima potrebne su gušće membrane koje pružaju puno veći hidrodinamički otpor. Zbog većeg otpora, potrebni su i viši tlakovi kako bi iste količine otapala prošle kroz membranu, odnosno mora se savladati osmotski tlak. Tlakovi koji se koriste pri NF kreću se od 10 do 25 bar, dok se pri RO kreću od 15 do 80 bar [1,11].

Membrane su visoko selektivne, a osim membranske selektivnosti važan je i membranski fluks prema različitim vrstama otopljenih tvari. Membranski fluks se može poboljšati smanjenjem debljine membrane i zbog toga je većina RO membrana asimetrične strukture koje se sastoje od tri sloja: donji sloj od netkane poliesterske tkanine za podupiranje cijele membrane, srednji sloj koji se sastoji od polisulfona (PSf) ili polietersulfona (PES) i gornjeg aktivnog sloja (eng. *skin*) od poliamida (PA) ili polieterimida (PEI), poduprtim PSf-om ili PES-om koji se koristi za odvajanje otopljenih tvari iz pojne kapljevine. Druga vrsta struktura membrana su kompozitne membrane. Karakteristične su po tome što im je gornji aktivni, tj. selektivni sloj građen od jedne vrste materijala (polimera), a donji porozni od drugog polimera te se svaki sloj može zasebno optimizirati [9,11,14].

2.4. Membranske karakteristike

Membrane se po strukturi, a time i po funkcionalnosti mogu značajno razlikovati. Stoga poznavanjem membranskih karakteristika (membranske strukture) membranski procesi pokrivaju veliko područje separacijskih potreba za određen tip membrane [15]. Poznavanje membranskih karakteristika od velike je važnosti za uspješno provođenje membranskog separacijskog procesa te za određivanje mehanizma zadržavanja komponenata otopljenih u vodi. Vrlo je važno okarakterizirati membranu, a posebno njezin površinski aktivni sloj. Kakva će membrana imati svojstva, koeficijent zadržavanja (R) i protok permeata, najviše ovisi o poroznosti membrane (naročito njezinog gornjeg selektivnog sloja), a manje o radnim karakteristikama sustava kao što su radni tlak i koncentracija otopljene tvari. Metode karakterizacije mogu se podijeliti u tri grupe: radni parametri, morfološki parametri i naboj [9].

2.4.1. Radni parametri

Pod radnim parametrima podrazumijevaju se mjerenja zadržavanja i protoka nabijenih i nenabijenih molekula (za vodene i organske otopine) te mjerenje protoka vode jer te otopine daju izravne informacije o karakteristikama membrana u prirodnom okruženju. Postoje tri glavna mehanizma zadržavanja. Prvi je zadržavanje temeljeno na razlici u interakcijama i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom. Drugi mehanizam zadržavanja temelji se na razlici u veličini čestica i veličini pora membrane i treći je zadržavanje temeljeno na razlici u naboju čestica koje treba zadržati (elektrokemijski učinak) [9]. Karakteristike i djelotvornost membrana mogu se objasniti pomoću dva parametra: protokom i selektivnošću. Protok, J ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$) prema formuli (1), definiran je kao protok kroz jediničnu površinu membrane i proporcionalan je djelujućoj pogonskoj sili:

$$J = B(p - \Delta\Pi) \quad (1)$$

gdje je :

- B – veličina koja karakterizira membranu, a ovisi o svojstvima membrane, te o međudjelovanju membrane i komponenata otopine,
- $\Delta\Pi$ – razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i izlaznog permeata i
- p – radni tlak.

2.4.2. Morfološki parametri

Potrebno je poznavati morfološke parametre poput hidrofobnosti/hidrofilnosti, hrapavosti površine i kemijske strukture membrane, koji mogu pomoći pri procjeni ponašanja same membrane prilikom procesa separacije.

Određivanje hidrofobnosti/hidrofilnosti provodi se mjerenjem kontaktnog kuta. Kontaktni kut je mjera koja označava stupanj kvašenja membrane, odnosno količinu vode koja će se adsorbirati što se pokazuje kao hidrofobnost membrane. Kada voda pokazuje mali kontaktni kut, manji od 90° , površina membrane je hidrofilna. Suprotno, kada je kontaktni kut veći od 90° membrana je hidrofobna [16,17]. Membrane na kojima je kontaktni kut vode veći od 140° nazivaju se superhidrofobnima [17]. Osim određivanja hidrofilnosti membrana, mjerenje kontaktnog kuta koristi se i u određivanju površinske energije membrane [16]. Poznato je da hidrofilne membrane s većom aktivnom površinom imaju slabiji protok bez obzira na radne parametre, dok hidrofilne neutralno nabijene membrane pokazuju veću otpornost taloženju koloidnih i suspendiranih tvari [18,19].

Hrapavost površine, odnosno karakterizacija površine membrane ili njezinog poprečnog presjeka određuje se mikroskopskim metodama. U mikroskopske metode se ubrajaju elektronski pretražni mikroskop visoke energije zračenja (eng. *Scanning electron microscopy*, SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (eng. *Transmission electron microscopy*, TEM), mikroskopija atomskih sila (eng. *Atomic force microscopy*, AFM) i elektronski pretražni mikroskop niske energije zračenja (eng. *Field emission scanning electron microscopy*, FESEM). Mikroskopskim metodama izravno se dobije informacija o membranskoj morfologiji (oblik, veličina i raspodjela, gustoća pora i struktura presjeka membrane), ali se ne može odrediti duljina, savijenost i veličina pora u površinskom sloju membrana [9].

AFM omogućuje snimanje i analizu površine uzoraka. Površine uzoraka mogu se ispitivati na zraku ili u vodi što omogućuje vizualizaciju u njihovim prirodnim uvjetima. AFM-om moguće je odrediti utjecaj čimbenika (ionska jakost, pH otopine) na površinu membrane. Također uz sastav površine ovom metodom mogu se odrediti kemijske interakcije između fluida i površine membrana [20]. TEM omogućuje snimanje i analizu površina uzoraka čije su dimenzije manje od 100 nm (u nekim slučajevima i do atomske razine) [21].

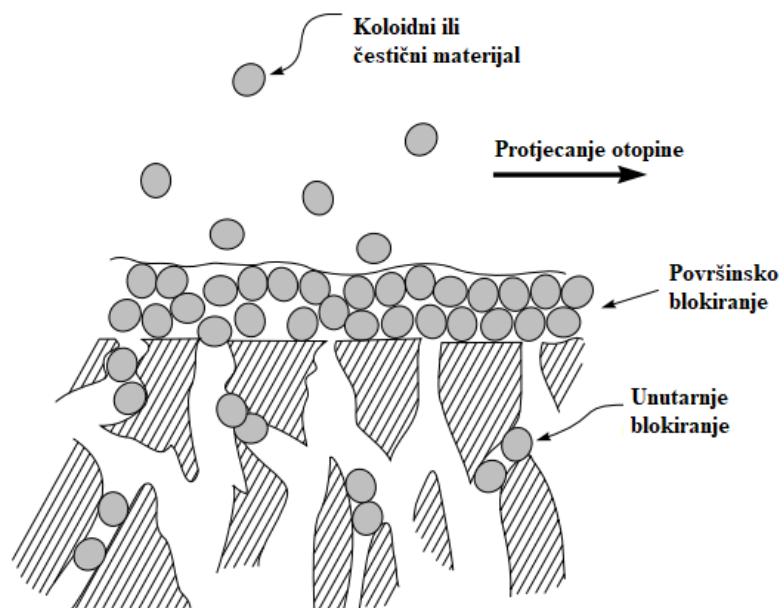
Karakterizacija membrana provodi se i infracrvenom spektrofotometrijom s Fourierovom transformacijom signala (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR), kojom se detektiraju funkcionalne skupine prisutne u membrani koje se mogu koristiti za identifikaciju različitih kemijskih komponenti koje se ne bi mogle detektirati rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom [9]. Karakterizacija se može provoditi i drugim metodama kao što su ATR-FTIR spektroskopija (eng. *Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy*), spektroskopija difuzne refleksije (eng. *Diffuse reflectance spectroscopy*, DRIFTS), Ramanova spektroskopija, elektronska paramagnetska rezonancija (eng. *Electron paramagnetic resonance spectroscopy*, EPR), nuklearna magnetska rezonancija (eng. *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*, NMR) i rendgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) [22-26].

2.4.3. Naboj

Elektrokinetičke metode koje se koriste za karakterizaciju membrana su: elektroforeza, elektro-osmoza, strujanje potencijala i sedimentacija potencijala. Ove metode se razlikuju po pokretačkoj sili i po kretanju molekula između čvrste i tekuće faze [27]. Elektrokinetička mjerenja za određivanje naboja membrane pri čemu se određuje zeta potencijal površine (ζ) provodi se metodom strujanja potencijala. Kontaktom površine membrane i otopine elektrolita dolazi do disocijacije funkcionalnih skupina prisutnih u selektivnom površinskom sloju membrane pri čemu ona postaje nabijena. Također pore membrana mogu isto postati negativno nabijene uslijed izlaganja otopini elektrolita. Potrebno je određivati naboj membrane pri različitim pH vrijednostima kako bi se odredila kiselinsko-bazna svojstva same površine membrane [28].

2.5. Membransko blokiranje

Blokiranje membrana najveći je problem u efikasnosti membranskih procesa i teško ga je kontrolirati, a javlja se interakcijom između otapala, otopljene tvari i membrane tako što dolazi do adsorpcije ili taloženja unutar membranskih pora ili na površini membrane. Tehnike kontrole blokiranja uključuju redovito čišćenje membrane, povratno ispiranje ili korištenje membrane s površinskim karakteristikama koje smanjuju adheziju. Membransko blokiranje predstavlja najveći nedostatak svakog membranskog procesa. Glavni problem leži u smanjenju učinkovitosti procesa. Neizbježan rezultat fenomena blokiranja jest postupno smanjenje protoka obrađene vode. Osim što se na taj način narušava kvantiteta obrađene vode, membransko blokiranje utječe i na njenu kvalitetu i rezultira većim troškovima same obrade u vidu veće potražnje energije, kemijskog čišćenja, smanjenja trajanja membrana [4,9]. Membransko blokiranje možemo karakterizirati kao površinsko i unutarnje blokiranje kao što je prikazano na Slici 2. Površinsko blokiranje je taloženje krutog materijala na membrani (stvaranje kolač/gel sloja na uzvodnoj strani membrane). Ovaj sloj može se kontrolirati visokom turbulencijom za koju se koristi razdjelnik (eng. *spacer*), redovitim čišćenjem i korištenjem hidrofилne ili nabijene membrane kako bi se smanjilo prijanjanje na površinu membrane. Površinsko blokiranje općenito je reverzibilno. Unutarnje blokiranje uzrokovano je prodorom čvrste tvari u membranu, što rezultira začepljenjem pora. Unutarnje blokiranje općenito je nepovratno [4].



Slika 2. Shematski prikaz površinskog i unutarnjeg blokiranja na ultrafiltracijskoj membrani.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Membrane

U ovom radu za karakterizaciju ispitane su četiri UF membrane 2, 3, 5 i 10 kDa komercijalnih naziva GH, GK, PT i PU. Proizvođač membrana je Suez Water & Process Technologies (Nizozemska). Karakteristike i svojstva ispitanih membrana prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1. Karakteristike i svojstva ispitanih membrana.

Svojstvo	GH ^a	GK ^a	PT ^b	PU ^b
Tip membrane	UF	UF	UF	UF
Maksimalni radni tlak, p (bar)	27	27	10	10
Maksimalna radna temperatura, t (°C)	70	70	70	70
Dozvoljena pH vrijednost	1-11	1-11	1-11	1-11
MWCO, kDa	2	3	5	10

^a-Poliamid

^b-Polietersulfon/polisulfon

3.2. Priprema membrana za karakterizaciju

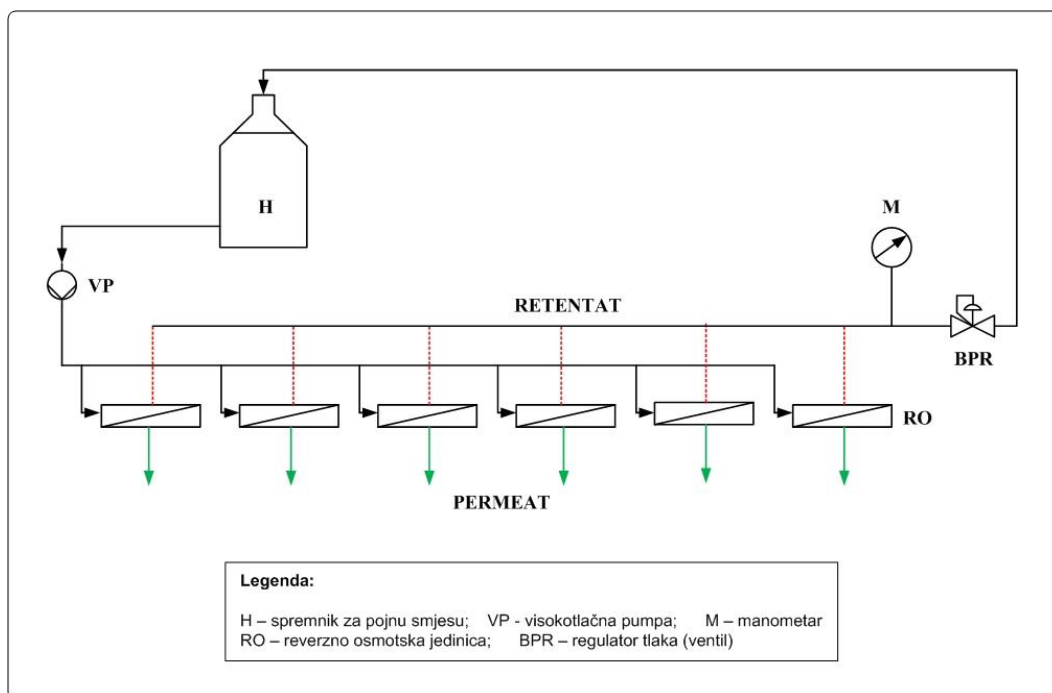
Prije same karakterizacije nove nekorištene membrane i membrane nakon obrade TOV-om su pripremljene tako što se nakon čuvanja na temperaturi hladnjaka izrežu na odgovarajuće dimenzije ($A=11,0 \text{ cm}^2$) da se mogu postaviti u ćelije uređaja za tlačni membranski proces. Nekorištene membrane i membrane nakon obrade TOV-om su nakon postavljanja u ćelije isprane s 5 L demineralizirane vode brzinom strujanja od 750 mL min^{-1} , bez tlaka, a kako bi došlo do uklanjanja konzervansa s membrana. Nakon pranja, nekorištene membrane su podvrgnute tlačnoj obradi u trajanju od 30 min pri tlaku od 5 bar, dok su membrane nakon obrade TOV-om podvrgnute tlačnoj obradi u trajanju od otprilike 3 h, odnosno do stabilizacije fluksa pri tlakovima od 10 bar za GH, 5 bar za GK, 4 bar za PT i 2 bar za PU membranu. Nakon

tlačne obrade uzorci su sušeni u sušioniku na 35 °C oko 20 h kako bi se osušila voda iz pora i s površine što je potrebno za daljnju karakterizaciju. Osušeni uzorci se nakon tlačne obrade karakteriziraju.

3.3. Korišteni uređaji u pokusima

3.3.1. Aparatura za tlačni membranski proces s paralelnim spojem sa šest ćelija

U ovom radu korišten je laboratorijski uređaj koji se zasniva na principu filter preše u kojem je paralelno spojeno šest ćelija. Svaka membrana se pere pod istim tlakom i istom brzinom strujanja. Membrane su smještene u uređaj u koji se šaržno uvodi pojna smjesa (voda/otopina) koja se iz spremnika potiskuje visokotlačnom pumpom preko površine membrane koje zadržavaju retentat, dok propuštaju permeat kroz ostale membrane u uređaju. Uređaj sadrži ventil za regulaciju tlaka i manometar za praćenje tlaka. Laboratorijski uređaj za tlačni membranski proces s paralelnim spojem prikazan je na Slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz aparature za tlačni membranski proces s paralelnim spojem sa šest ćelija.

3.3.2. Elektrokinetički analizator

Razlika napona, odnosno zeta potencijal određen je pomoću elektrokinetičkog uređaja Anton Paar SurPASS Electrokinetic Analyzer-type A (Austrija). Uređaj se sastoji od dvije elektrode i dvije pumpe koje provode elektrolit ($\text{KCl } 0,0001 \text{ mol L}^{-1}$). Membrane prije snimanja zeta potencijala se pripremaju tako da se odrežu na veličinu nosača ($2 \times 1 \text{ cm}$) te se zalijepe na njih. Nakon toga se nosači postavljaju u ćeliju jedan nasuprot drugog i namještaju na razmak koji mora biti između 120 i 130 μm . Prije početka mjerenja napravi se čišćenje uređaja destiliranom vodom 200 do 300 sekundi. Poslije čišćenja uređaja radi se ispiranje 500 sekundi. Na kraju se namješta tlak na 200 mbar i volumni protok između 120 do 130 mL min^{-1} . Grafičkom provjerom volumnog protoka i razmaka između nosača potrebno je dobiti linearnu ovisnost i nakon toga pokrenuti mjerenje. pH se podešava s otopinom HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) u području od 2 do 9.

3.3.3. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

Za utvrđivanje mogućih interakcija odabranih membrana snimao se FTIR spektar. Korišten je uređaj Bruker Vertex 70 (Bruker Corporation, SAD) opremljen s platinskim ATR jedno-reflektirajućim dijamantom ($n=2.4$) na principu kristala. FTIR spektri snimani su na $\nu = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Snimanje je prvo provedeno s neobrađenim membranama, a nakon toga s membranama nakon obrade TOV-a.

3.3.4. Goniometar

Goniometrom DanaPhysics OCA 20 (Njemačka) mjerena je hidrofobnost/hidrofilnost površine odabranih membrana. Za mjerenje kontaktnog kuta korištena je metoda kapi uz uvjete: volumen kapljice vode bio je 2 μL i pri sobnoj temperaturi $t = 20,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Za izračunavanje slobodne energije površine membrane iz kontaktnog kuta korištena je *Young-Dupréova* jednadžba (2):

$$\cos\theta_c = \frac{\gamma_{SL} + \gamma_{LG}}{\gamma_{SG}} \quad (2)$$

gdje je:

- γ_{SG} - međufazna energija između membrane i zraka,
- γ_{SL} - međufazna energija između kapljice vode i membrane,
- γ_{LG} - međufazna energija između kapljice vode i zraka i
- θ_c - ravnotežni kontaktni kut.

3.3.5. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila provedena je korištenjem uređaja Nanosurf CoreAFM (Švicarska) pri sobnoj temperaturi u ne kontaktnom načinu snimanja (eng. *dynamic/tapping mode*) uz silicijevo osjetilo (ElectriTap300-G) radijusa 10 nm te frekvencije vibracije 300 kHz, na površini $10 \times 10 \mu\text{m}$ i $1 \times 1 \mu\text{m}$, uz vrijeme akvizicije od 0,78 s. Slike su obrađene korištenjem Gwyddion programa za obradu.

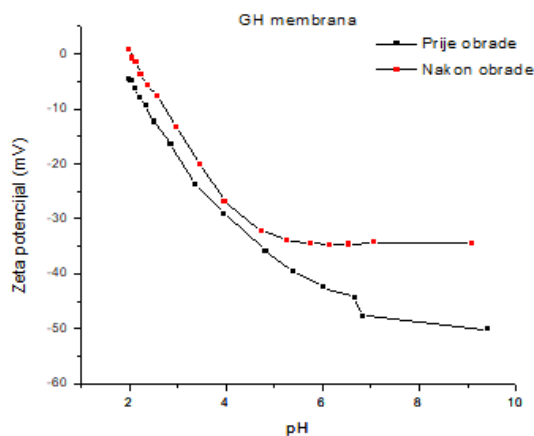
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija membrana

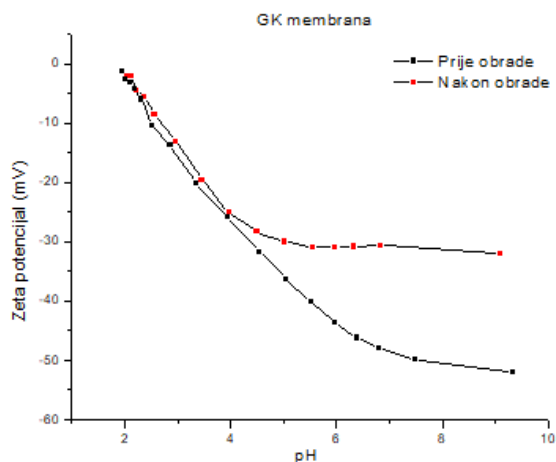
U ovom radu ispitivane su UF membrane na način da su okarakterizirani hidrofobnost/hidrofilnost, naboj te hrapavost površine prije i nakon obrade TOV-om.

4.1.1. Karakterizacija naboja membranske površine

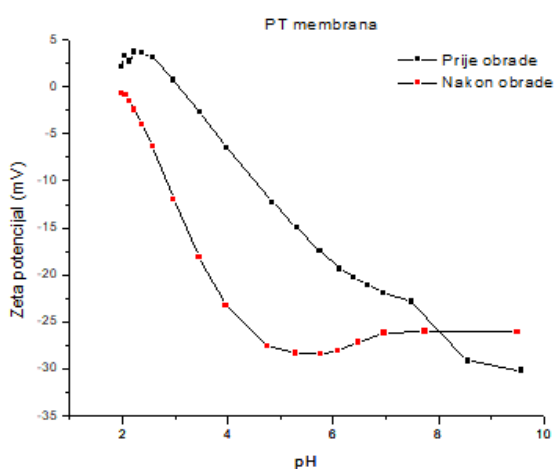
Zeta potencijal je pokazatelj površinskih nabojnih svojstava UF membrana prije i nakon obrade TOV-e. Nužno je provoditi mjerenja u širokom rasponu pH vrijednosti s obzirom da membranska površina pokazuje amfoteran karakter. Na Slici 4. dan je prikaz zeta potencijala UF membrana prije i nakon obrade TOV-om. PA membrane GH i GK ne prikazuju karakterističnu izoelektričnu točku, a razlog tome može biti što se koristila koncentracija elektrolita ($\text{KCl } 0,0001 \text{ mol L}^{-1}$) dok bi se povećanjem koncentracije na $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ili više naboj membrane mogao neutralizirati [29]. S druge strane PES/PSf PT i PU membrane pokazuju prisutnost izoelektrične točke, odnosno vrijednost u kojem membrana ne nosi električki naboj na $\text{pH} \approx 3,00$.



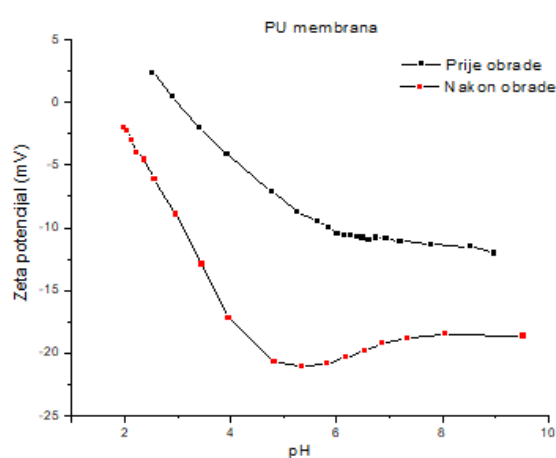
(a)



(b)



(c)



(d)

Slika 4. Zeta potencijal za UF membrane prije i nakon obrade TOV:

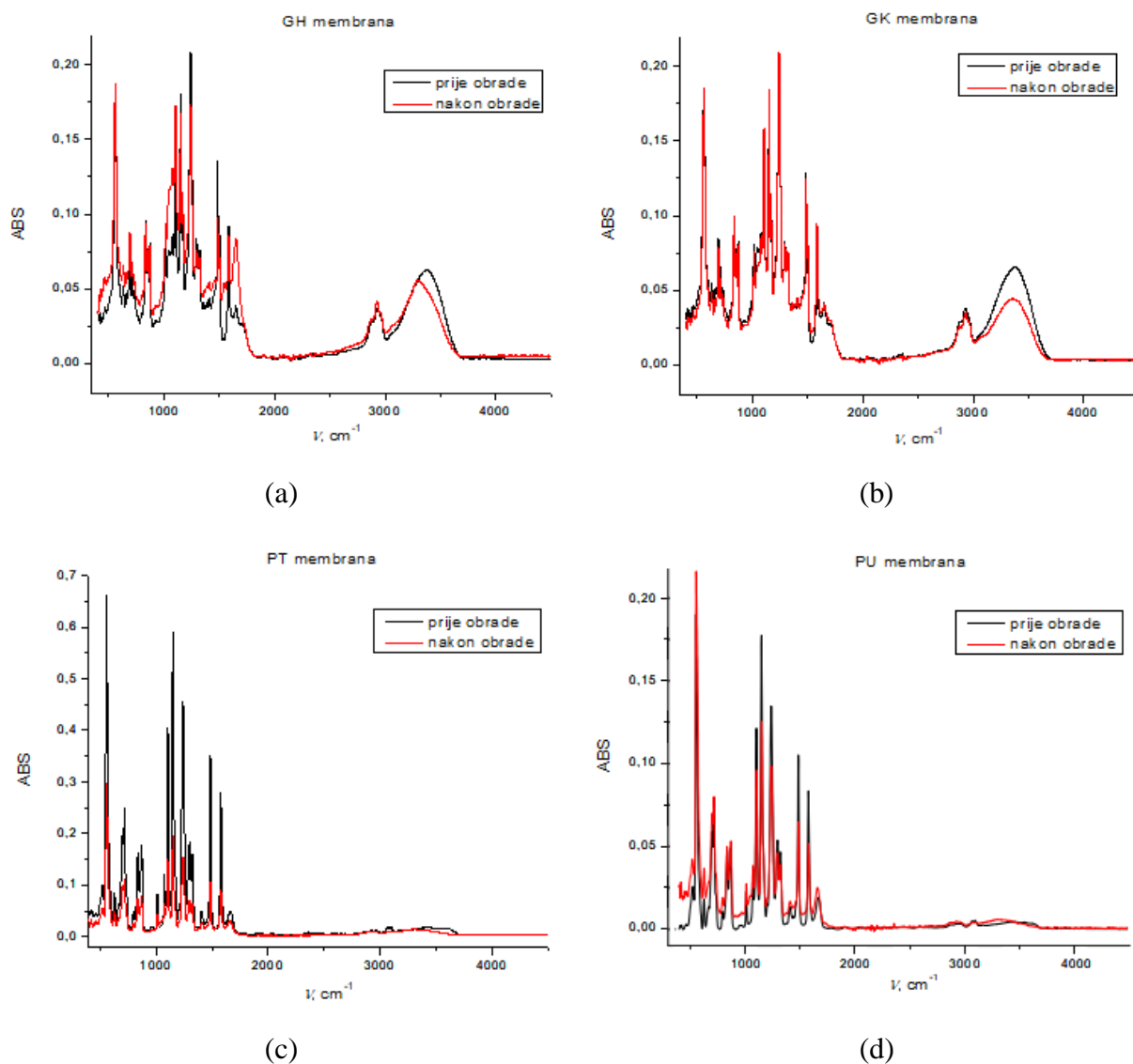
a) GH, b) GK, c) PT, d) PU.

Nakon obrade TOV-e GK, PT i PU membrana pri $\text{pH} \approx 2,00$ došlo je do smanjenja zeta potencijala zbog pojačanih elektrostatskih interakcija dok je kod GH membrane uočeno povećanje zeta potencijala, kao i prisutnost izoelektrične točke pri $\text{pH} \approx 2,00$ što može ukazati na to da onečišćujuće čestice nisu mogle prodrijeti unutar nje, zbog manjih pora nego su zaostale na površini. Također je vidljivo da se kod GK i GH membrane zeta potencijal držao gotovo konstantnim do $\text{pH} \approx 4,50$ te nakon toga raste prema pozitivnijem. S druge strane kod PT i PU zeta potencijal se držao konstantnim do $\text{pH} \approx 7,00$ te nakon toga se prvo smanjuje i zatim raste prema pozitivnijem, ali ne dolazi do pojave izoelektrične točke na što utječu veće pore membrana odnosno omogućena je veća adsorpcija onečišćujućih čestica, u obliku bojila ili koloida iz TOV-e unutar membrane nego na samu površinu. Utjecajem klorida iz otopine elektrolita utvrđeno je da kada je zeta potencijal pozitivan, elektrostatske interakcije su

minimizirane u membrani te se pore smanjuju. Također zbog utjecaja klorida pri višem pH dolazi do rascjepa (odvajanja) poliamidnog lanca pri čemu se povećava broj slobodnih skupina karboksilnih kiselina što rezultira negativnijim zeta potencijalom i dolazi do pojačanih elektrostatskih interakcija u membrani te se pore povećavaju [30]. Elektrostatski naboj membrana je osobito važan za razmatranje jer smanjuje onečišćenja membrane, tj. blokiranje membrane. Kad površina membrane i čestica imaju sličan naboj, elektrostatički otpor sile između površine membrane i čestice sprječava taloženje tvari na membrani i time smanjuje onečišćenje [30]. Male razlike u naboju mogu biti pod kontrolom hrapavosti površine [31].

4.1.2. Karakterizacija membranske strukture

FTIR spektroskopija je vibracijska spektroskopska tehnika koja može okarakterizirati i ispitati površinu membrane. FTIR spektar membrana prikazan je na Slici 5. Iz FTIR spektara vidljivi su karakteristični pikovi za PA i PES/PSf membrane. Kod GH i GK membrane pikovi na 837 i 1107 cm^{-1} karakteristični su za C-N vrpcu istezanja, dok je pik na 1045 cm^{-1} karakterističan za C-O vrpcu istezanja. Nadalje, pikovi na 1489 i 1585 cm^{-1} karakteristični su za N-H vrpcu savijanja. Također je vidljiv pik na 1650 cm^{-1} koji je karakterističan za C=O vrpcu istezanja sekundarnog amida te pik na 2931 cm^{-1} koji predstavlja C-H aromatsku vrpcu istezanja. Na kraju su vidljivi i pikovi na 3379 cm^{-1} kod GH membrane, odnosno 3430 cm^{-1} kod GK membrane predstavljaju O-H vrpcu istezanja [32]. PT i PU membrane u usporedbi s GH i GK još imaju izraženije i druge pikove koji su karakteristični za sulfone, kao npr. pik na 1149 cm^{-1} predstavlja O-S-O vrpcu istezanja, pik na 1240 cm^{-1} predstavlja O-C-O vrpcu rastezanja i pik na 1484 cm^{-1} predstavlja C-C aromatsku vezu. Također pikovi na 820 i 1010 cm^{-1} predstavljaju istezanje aromatskog prstena polisulfona. Slične vrijednosti pokazane su u studiji *Singh* i sur. [33] čime su pokazani karakteristični pikovi za PA i PES/PSf membrane.



Slika 5. FTIR spektri za UF membrane prije i nakon obrade TOV:

a) GH, b) GK, c) PT, d) PU.

Nakon obrade TOV-e na FTIR spektrima došlo je do određenih promjena koje se odnose na stvaranje novih pikova, prigušivanje (sužavanje područja izraženih pikova) ili potpuno nestajanje pika. Kod GK membrana došlo je do stvaranja novih pikova na 1459 i 1545 cm^{-1} koji su povezani s H-C-H vrpcom savijanja i sekundarnog amina. Također je vidljivo potpuno nestajanje pika na 1045 cm^{-1} dok se pojačao pik na 1650 cm^{-1} i smanjio odziv pika karakterističnog za O-H vrpcom istezanja na 3297 cm^{-1} . Kod GH membrane pik karakterističan za O-H vrpcom pokazuje prigušivanje na 3341 cm^{-1} . FTIR spektri PT i PU membrane nakon TOV pokazuju nestajanje pika na 3095 cm^{-1} koji je karakterističan za C-H vrpcom istezanja, a pokazuju veće rastezanje u području 3100 - 3700 cm^{-1} koje je karakteristično za O-H, N-H i -COOH skupine [33]. Ove membrane promjenom širokog pika na 3293 cm^{-1} ukazuju na postojanje

velikih O-H i N-H skupine na površini [34]. Razlike u FTIR spektru prije i nakon obrade TOV-om karakteristične su za štetna bojila i koloide iz TOV-e.

4.1.3. Karakterizacija hrapavosti površine

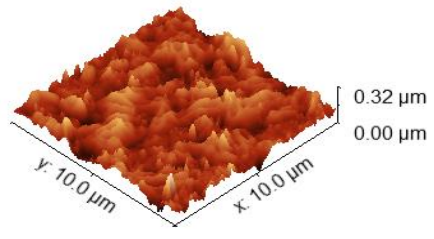
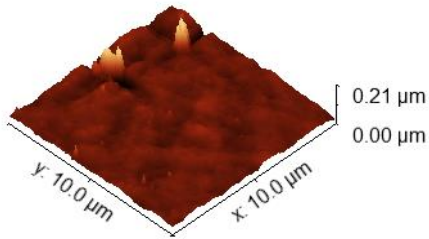
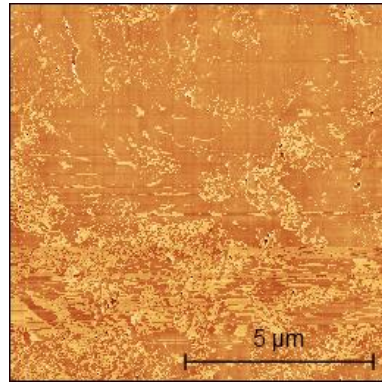
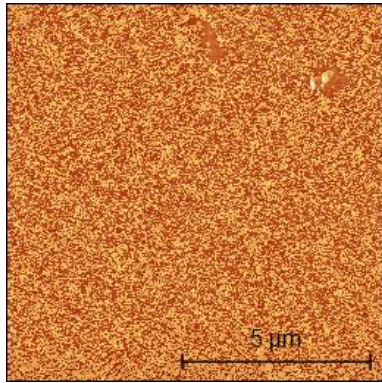
Hrapavost površine ovisi o veličini, obliku, učestalosti i raspodjeli površinskih izbočina. AFM pruža vizualnu i kvantitativnu karakterizaciju morfoloških parametara membranske površine UF membrana. U Tablici 2. i 3. prikazani su parametri hrapavosti površine: prosjek hrapavosti, S_a (eng. *roughness average*) i kvadrat hrapavosti, S_q (eng. *root mean square roughness*) dobiveni AFM metodom. Prosjek hrapavosti mjeri odstupanje površinskih izbočina od srednje vrijednosti visine, dok se kvadrat hrapavosti dobiva kvadriranjem svake vrijednosti površinskih izbočina membrane, a zatim uzimanjem kvadratnog korijena srednje vrijednosti.

Svi rezultati prije obrade pokazuju da su površine membrana prije obrade glatke. Na Slici 6. prikazane su AFM fotografije (fazni prikazi) membrana prije i nakon obrade TOV gdje se može primijetiti da prije obrade najgladju površinu ima GH membrana dok nakon obrade ima PU membrana. Na površini PU membrane nakon obrade zadržalo se najmanje onečišćujućih čestica što nije utjecalo na veći porast hrapavosti dok je GH membrana pokazala najveći porast hrapavosti od svih ispitivanih membrana. Što također potvrđuje rezultate mjerenja zeta potencijala i utjecaj veličine pora na unutarnje blokiranje membrane. Utvrđeno je da hrapavost membranske površine značajno smanjuje elektrostatski otpor između koloida i površine membrane te koloidi doživljavaju veću snagu prijanjanja. Korištenjem AFM tehnike pokazalo se da se čestice prvenstveno nakupljaju u unutrašnjosti hrapavijih membrana [16].

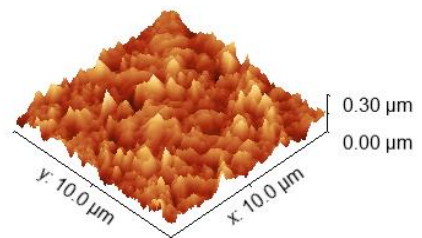
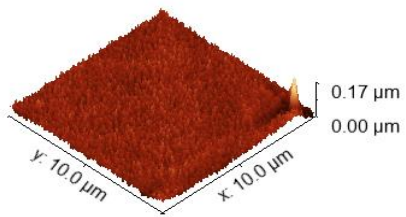
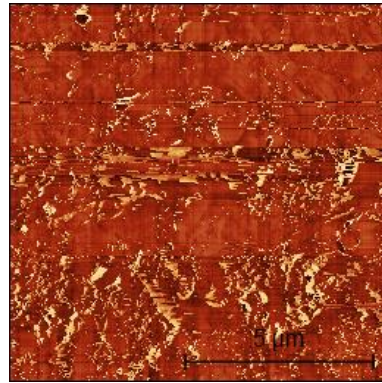
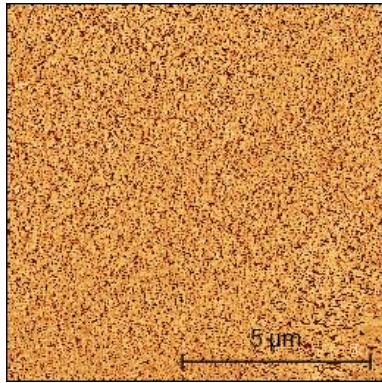
Prije obrade

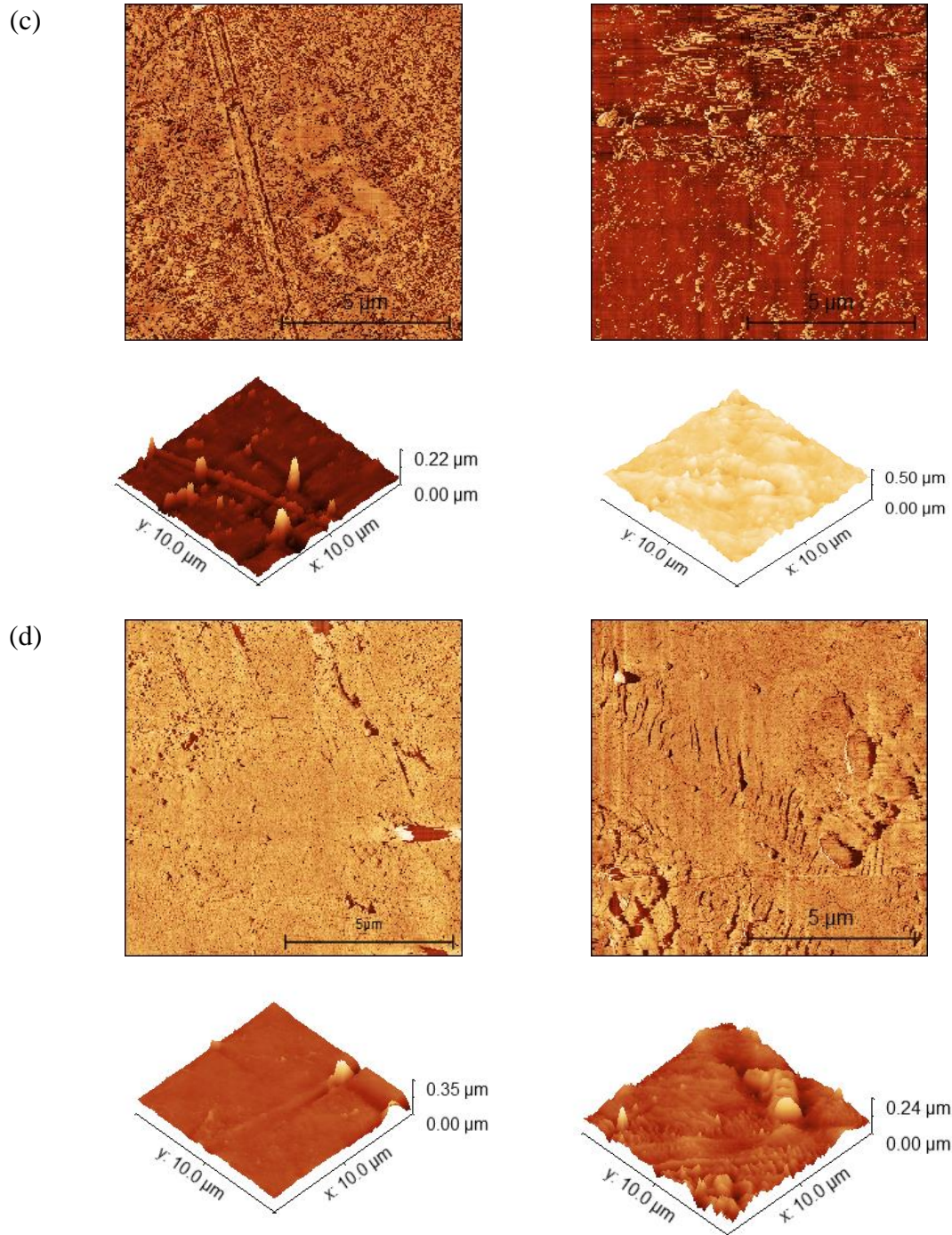
Nakon obrade

(a)



(b)





Slika 6. AFM fotografije (fazni prikaz) tlačno obrađenih UF membrana prije i nakon obrade TOV: a) GH, b) GK, c) PT, d) PU.

Tablica 2. Parametri hrapavosti površine UF membrana prije obrade TOV-a.

Membrana	S_a / nm	S_q / nm
GH	8,59	14,21
GK	18,09	23,20
PT	13,76	20,59
PU	13,91	22,09

Tablica 3. Parametri hrapavosti površine za UF membrana nakon obrade TOV-om.

Membrana	S_a / nm	S_q / nm
GH	31,38	39,04
GK	30,41	39,07
PT	36,14	46,84
PU	19,66	28,86

4.1.4. Karakterizacija hidrofилности/hidrofobnosti membrane

Hidrofилna ili hidrofobna svojstva membranske površine temelje se na procjeni kontaktnog kuta formiranog između kapi vode i površine membrane. Ako je površina vrlo hidrofилna, kapljica vode postavljena na površinu širi se po površini. Kontaktni kutovi za sve membrane prije obrade manji su od 90° kao što je prikazano u Tablici 4., odnosno da je membrana površine hidrofилna. Nakon obrade TOV kod navedenih membrana dolazi do blagog povećanja kontaktnog kuta, odnosno povećanja hidrofилnosti kao što je prikazano u Tablici 5. Najveće povećanje kontaktnog kuta dobiveno je za PU membranu što se može pripisati adsorpciji hidrofobnih tvari iz TOV-e na površinu membrane. Kontaktni kut na membranama usko je povezan s površinskim značajkama, uključujući funkcionalne skupine, zeta potencijal i površinsku hrapavost. Visoki zeta potencijali GH i GK membrane i grube (hrapavije) površine omogućuju slabije povećanje njihovih kontaktnih kutova nakon obrade TOV-om. Dok je s druge strane glađa površina PU membrane i niži zeta potencijal omogućuje veće povećanje kontaktnog kuta. To može biti jer hrapava membranska površina povećava slobodnu energiju, a veća slobodna energija je povoljna za smanjenje kontaktnog kuta [17].

Tablica 4. Vrijednosti kontaktnog kuta za UF membrane prije obrade TOV.

Membrana	Kontaktni kut / °
GH	54,61
GK	54,10
PT	58,06
PU	46,19

Tablica 5. Vrijednosti kontaktnog kuta za UF membrane nakon obrade TOV.

Membrana	Kontaktni kut / °
GH	61,86
GK	56,52
PT	64,82
PU	64,09

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivala se karakterizacija četiri UF membrana prije i nakon obrade TOV, kao i njihova struktura i površinska svojstva. Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti da je blokiranje najizraženije kod membrana s većim porama. Iz dobivenih podataka mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. U cijelom području mjerenja nakon obrade TOV zeta potencijal je pozitivniji kod GH i GK membrane, nego kod PT i PU membrana što znači da je utjecaj elektrolita i elektrostatskih privlačenja bio više izraženiji kod membrana s većim porama koje su u većem dijelu mjerenja (pri višim pH vrijednostima) bile još više povećane.

2. FTIR spektri PT i PU membrana nakon obrade TOV prikazuju manje promjena karakterističnih pikova od GH i GK membrana zbog različite vrste polimera i zbog toga što je moguće veće unutrašnje prodiranje blokirajućih čestica.

3. Hrapavost površine se povećava kod svih membrana dok se najviše povećava kod GH membrane jer dolazi do adsorpcije bojila na površinu membrane i stvaranja novog aktivnog sloja.

4. Do povećanja hidrofilnosti dolazi zbog adsorpcije hidrofilnih tvari iz TOV na površinu membrane, čime dolazi do većeg blokiranja kod PU membrane koja pokazuje najveću promjenu kontaktnog kuta.

6. SIMBOLI I OZNAKE

ABS	–	apsorbancija
AFM	–	mikroskopija atomskih sila (eng. <i>Atomic force microscopy</i>)
B	–	veličina koja karakterizira membranu, a ovisi o svojstvima membrane, te o međudjelovanju membrane i komponenata otopine
Δc	–	razlika koncentracija
ΔE	–	razlika električnog potencijala
Δp	–	razlika tlakova
ΔT	–	razlika temperatura
$\Delta \Pi$	–	razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i izlaznog permeata
DRIFTS	–	spektroskopija difuzne refleksije (eng. <i>Diffuse reflectance spectroscopy</i>)
EPR	–	elektronska paramagnetska rezonancija (eng. <i>Electron paramagnetic resonance spectroscopy</i>)
FESEM	–	elektronski pretražni mikroskop niske energije zračenja (eng. <i>Field emission scanning electron microscopy</i>)
FTIR	–	infracrvenom spektrofotometrijom s Fourierovom transformacijom signala (eng. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
γ_{LG}	–	međufazna energija između kapljice vode i zraka
γ_{SG}	–	međufazna energija između membrane i zraka
γ_{SL}	–	međufazna energija između kapljice vode i membrane
J	–	protok ($L m^{-2} h^{-1}$)
KPK	–	kemijska potrošnja vode
MF	–	mikrofiltracija
min	–	minuta
MWCO	–	granična molekulska masa komponente
NF	–	nanofiltracija
NMR	–	nuklearna magnetska rezonancija (eng. <i>Nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
p	–	tlak (bar)
PA	–	poliamid
PES/PSf	–	polietersulfon/polisulfon
pH	–	negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

R	– koeficijent zadržavanja
RO	– reverzna osmoza
S_a	– prosjek hrapavosti (nm) (eng. <i>roughness average</i>)
SEM	– elektronski pretražni mikroskop visoke energije zračenja (eng. <i>Scanning electron microscopy</i>)
S_q	– kvadrat hrapavosti (nm) (eng. <i>root mean squared</i>)
τ	– temperatura (°C)
TEM	– transmisijska elektronska mikroskopija (eng. <i>Transmission electron microscopy</i>)
TOV	– tekstilna otpadna voda
θ_c	– ravnotežni kontaktni kut
UF	– ultrafiltracija
ν	– valna duljina (cm ⁻¹)
XPS	– rendgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
ζ	– zeta potencijal (mV)

7. LITERATURA

- [1] Basile, A., Cassano, A., K. Rastogi, N., *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Elsevier, Oxford, 2015., str.1., 242.
- [2] N. Blais, H., Schroën, K., Tobin T., A review of multistage membranefiltration approachesfor enhanced efficiency during concentration andfractionation of milk and whey, *Int. J. Dairy Technol* (2022) 1.
- [3] Arslan, S., Eyvaz, M., Gürbulak, E., Yüksel, E., A Review of State of the Art Technologies in Dye Containing Wastewater Treatment – The Textile Industry Case, u: Akçakoca Kumbasar, E.P., Körlü, A.E., *Textile Wastewater Treatment*, ExLi4EvA, 2016., str. 2-3., 5.
- [4] Baker, R.W., *Membrane Technology and applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004., str. 4.-5.,209., 215.-216., 238.-239., 241.-242., 392.
- [5] <https://www.britannica.com/topic/textile/The-modern-textile-industry> (pristup 15.8.2022.)
- [6] Quist-Jensen, C.A., Macedonio, F., Drioli, E., Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse, *Desalination* **364** (2015) 2.
- [7] Koyuncu, I., Sengur, R., Turken, T., Guclu, S., Pasaoglu, M.E., *Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration*, u: *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Elsevier, Oxford, 2015., str. 84.
- [8] Sanchez Marcano, J.G., Tsotsis, Th. T., *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002., str.1.
- [9] Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, *Disertacija*, 2009., str. 3.-38.
- [10] Madsen, Taekker, H., *Membrane Filtration in Water Treatment – Removal of Micropollutants*, u: *Chemistry of Advanced Enviromental Purification Process of Water*, Oxford, Elsevier, 2014., str. 199.-248.
- [11] Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1996., str. 5., 295.-303.
- [12] Dolar, D., Košutić, K., *Removal of Pharmaceuticals by Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF), and Reverse Osmosis (RO)*, u: *Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals*

in the Water Cycle, Petrović, M., Perez., S., Barcelo., D., Oxford, Elsevier, 62, 2013. str. 319.-344.

[13] Kucera, J., Reverse Osmosis, John Wiley & Sons Ltd, New Jersey, 2010., str. 341.

[14] Al-Hobaib, A. S., Al-Sheetan, K. M., Shaik, M. R., Al-Andis, N. M., Al-Suhybani, M. S., Characterization and Evaluation of Reverse Osmosis Membranes Modified with Ag₂O Nanoparticles to Improve Performance, *Nanoscale Res Lett.* **379** (2015) 2.

[15] Wenten, I.G., Khoiruddin K., Hakim, A.N., Himma, N.F., The Bubble Gas Transport Method u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 199.

[16] Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.W., Matsuura, T., Advanced Membrane Technology and Applications, Wiley, New Jersey, 2008., str. 867.-868.

[17] Hebbbar, R.S., Isloor, A.M., Ismail, A.F., Contact Angle Measurements, u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 223., 230-234.

[18] Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hashikeh, R., Hilal, N., A review on membrane fabrication: Structure properties and performance relationship, *Desalination*, 2013., str. 77.-95.

[19] Baek, Y., Kang, J., Theato, P., Yoon, J., Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angle via sessile drop and captive bubble method: A comparative study, *Desalination*, 2012., str. 23.-28.

[20] Johnson, D., Oatley-Radcliffe, D.L., Hilal, N., Atomic Force Microscopy, u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 115.

[21] Tang, C.Y., Yang, Z., Transmission Electron Microscopy (TEM), u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 145.

[22] Mohamed, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Othman, M.H.D., Rahman, M.A., Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 3.-6., 8.-10.

- [23] Goh, P.S., Ismail, A.F., Ng, B.C., Raman Spectroscopy, u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 31.
- [24] Khulbe, K.C., Ismail, A.F., Matsuura, T., Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy, u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 47.
- [25] Sathishkumar, R., Arthanareeswaran, Ismail, A.F., Abdullah, M.S., Cheer, N.B., u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 69.
- [26] Aziz, M., Ismail, A.F., X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 82.
- [27] Oatley-Radcliffe, D.L., ALjohani, N., Williams, P.M., Hilal, N., Electrokinetic Phenomena for Membrane Change, u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 408.
- [28] Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G., Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – A literature review, *Water Res.*, 2004., str. 2795.-2809.
- [29] Oatley-Radcliffe, D.L., Williams, P.M., Hilal, N., The Use of Modeling for Characterization of Membranes, u: Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., Oatley-Radcliffe, D., Membrane Characterization, Elsevier, Oxford, 2017., str. 374.-375.
- [30] Simon, A., Nghiem, L.D., Le-Clech, P., Khan, S.J., Drewes, J.E., Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds by NF/RO filtration processes, *J. Membr. Sci.* **340** (2009) 16.-25.
- [31] Li, Q., Pan, X., Qu, Z., Zhao, X., Jin, Y., Dai, H., Yang, B., Wang, X., Understanding the dependence of contact angle of commercially RO membranes on external conditions and surface features, *Desalination* **309** (2013) 38.-45.
- [32] Singh, K., Devi, S., Bajaj, H. C., Ingole, P. G., Chaudhari, J., Harshad, B., Optical Resolution of Racemic Mixtures of Amino Acids through Nanofiltration Membrane Process, *Separation Science and Technology* (2014) 11.
- [33] <https://www.chem.ucla.edu/~bacher/spectroscopy/IR1.html> (pristup 6.9.2022.)

[34] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table> (pristup 29.8.2022.)

8. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Svoje osnovnoškolsko obrazovanje sam započeo u Osnovnoj školi „Braća Radić“ Koprivnica. Srednjoškolsko obrazovanje sam završio 2017. godine u prirodoslovno-matematičkoj gimnaziji Gimnazija „Fran Galović“, Koprivnica. Od 2017. godine pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Studentsku stručnu praksu odradio sam na Zavodu za analitičku kemiju Hrvatskog veterinarskog instituta u Zagrebu.