

# Najnoviji napredak u karakterizaciji RO/NF membrana

---

**Leko, Josip**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:430168>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-02**



*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 Leko

NAJNOVIJI NAPREDAK U KARAKTERIZACIJI RO/NF MEMBRANA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitne komisije: prof.dr.sc. Krešimir Košutić  
doc. dr. sc. Davor Dolar  
izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2016.

## SAŽETAK

U ovom radu opisana je karakterizacija RO i NF membrana, danas najnovijim i najtočnijim metodama. Uvid u površinsku strukturu membrana omogućava predviđanje njezinih separacijskih karakteristika i mogućnosti primjene.

Rad daje pregled metoda kojima se karakteriziraju kemijska struktura, hidrofilnost, naboj i morfologija RO i NF membrana. To su: infracrvena spektroskopija, Raman spektroskopija, energetski disperzivna spektroskopija X – zrakama (EDS), fotoelektronska spektroskopija X – zrakama (XPS, ESCA), Auger elektronska spektroskopija (AES), sekundarna ionska masena spektroskopija (SIMS), mjerenje kontaktnog kuta, mjerenje tekućeg potencijala, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), mjerenje potencijala membrane, titracija, optička mikroskopija, konfokalna skenirajuća laserska mikroskopija (CSLM), skenirajući elektronski mikroskop (SEM), prijenosna elektronska mikroskopija (TEM) i mikroskopija atomske sile (AFM). Ukazano je na zaštitu membrana od bioblokiranja, koje uzrokuje promjene protočnih i separacijskih karakteristika, te kako utjecati na rad membrana u kontaktu s organskim otapalima.

**Ključne riječi:** reverzna osmoza (RO), nanofiltracija (NF), karakterizacija, kemijska struktura, hidrofilnost, naboj, morfologija, bioblokiranje, organska otapala

## **ABSTRACT**

This work describes characterization of RO and NF membranes with today's latest and most accurate methods. Insight in the surface structure of the membrane allows prediction its separation characteristics and applying possibility.

This work gives overview of the methods with which chemical structure, hydrophilicity, charge and morphology of RO and NF membranes are characterized. Those are: infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, energy-dispersive X – ray spectroscopy (EDS), X- ray photoelectron spectroscopy (XPS, ESCA), Auger electron spectroscopy (AES), secondary ion mass spectroscopy (SIMS), measurement of the contact angle, streaming potential measurement, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), membrane potential measurement, titration, optical microscopy, confocal scanning laser microscopy (CSLM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). It is pointed to protection of the membranes from biofouling, which causes changes in flow and separation characteristics and how to influence on membrane operation which are in contact with organic solvents.

**Key words:** reverse osmosis (RO), nanofiltration (NF), characterization, chemical structure, hydrophilicity, charge, morphology, biofouling, organic solvents

*Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na stručnim savjetima i raspravama tokom izrade ovog rada. Veliko hvala i članovima komisije doc. dr. sc. Davoru Dolaru te izv. prof. dr. sc. Jurju Šipušiću.*

*Zahvaljujem se roditeljima Snježani i Tomislavu, sestrama Ani i Karli i bratu Ivanu te djevojci Katji na njihovoj moralnoj podršci i razumijevanju.*

## SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Reverzna osmoza.....	1
2.1. Primjena RO membrana.....	1
2.2. Veliki napredak u RO membranama.....	2
2.2.1. Celulozno acetatne membrane.....	2
2.2.2. Aromatske poliamidne membrane sa šupljikavim vlakancima.....	2
2.2.3. Kompozitne membrane.....	3
2.3. Trendovi u tehnologijama RO membrana.....	4
2.4. Zaštita od bioblokiranja.....	5
3. Nanofiltracija.....	6
3.1. Uvod.....	6
3.2. Principi procesa.....	7
3.2.1. Membrane i dizajn procesa.....	7
3.2.2. Svojstva.....	7
3.2.3. Membransko blokiranje u NF.....	9
3.3. Nanofiltracija s organskim otapalom.....	10
3.3.1. OSN membrane.....	10
3.3.1.1. Polimerne membrane.....	10
3.3.1.1.1. Cjelovite asimetrične polimerne membrane.....	11
3.3.1.1.2. Kompozitne membrane tankog filma.....	12
3.3.1.2. Anorganske membrane.....	12
3.3.2. Primjena membrana u organskim otapalima.....	14
3.3.2.1. Koncentracija.....	14
3.3.2.2. Pročišćavanje.....	14
3.3.2.2.1. OSN – asistirana kemijska sinteza.....	15
3.3.2.2.2. Katalitički procesi.....	16
3.4. Zaključak.....	17
4. Karakterizacija površine membrana.....	17
4.1. Uvod.....	17
4.2. Karakterizacija kemijske strukture membrana.....	18
4.2.1. Infracrvena spektroskopija.....	18
4.2.2. Raman spektroskopija.....	20

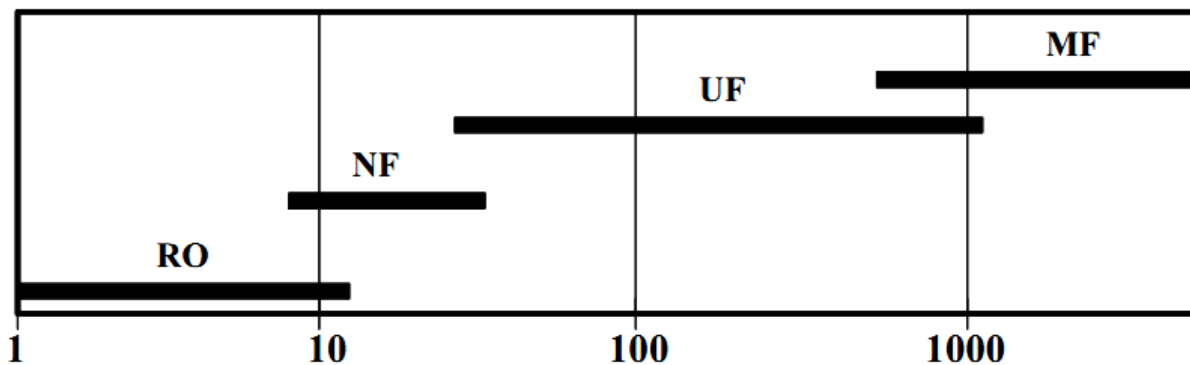
4.2.3. Energetski disperzivna spektroskopija X – zrakama (EDS).....	22
4.2.4. Fotoelektronska spektroskopija X – zrakama (XPS, ESCA).....	23
4.2.5. Auger elektronska spektroskopija (AES).....	24
4.2.6. Sekundarna ionska masena spektroskopija (SIMS).....	25
4.3. Karakterizacija hidrofilitnosti membrana.....	25
4.4. Karakterizacija naboja membrana.....	28
4.4.1. Mjerenje tekućeg potencijala.....	28
4.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	31
4.4.3. Potencijal membrane.....	31
4.4.4. Titracija.....	33
4.5. Karakterizacija morfologije membrana.....	33
4.5.1. Optička mikroskopija.....	34
4.5.2. Konfokalna skenirajuća laserska mikroskopija (CSLM).....	34
4.5.3. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM).....	35
4.5.4. Prijenosna elektronska mikroskopija (TEM).....	35
4.5.5. Mikroskopija atomske sile (AFM).....	37
4.6. Zaključak.....	39
5. Zaključak.....	40

## 1. UVOD

Zbog naglog rasta populacije, povećanih potreba za vodom te pogoršanja kvalitete i kvantitete vodnih zaliha, voda će biti najdragocjeniji resurs na svijetu. U 20. stoljeću napravljen je veliki napredak u tehnologiji pročišćavanja voda pomoću membrana. Ključne tehnologije koje omogućuju ovaj proces su:

1. Materijali membrana: materijali korisni za različite metode separacije
2. Morfologija visoko učinkovitih membrana
3. Elementi/Moduli: dizajn elemenata i modula za visokoučinkovite membrane
4. Membranski proces: dizajn postrojenja i tehnologija rada

U 21. stoljeću dolazi do daljnjeg napretka u karakterizaciji membrana primarno za pročišćavanje voda poboljšanjem membranskih performansi, razvijanjem membranskih sustava te membranske stabilnosti (antiblokirajuće membrane).



Slika 1.1. Raspon veličina pora (Å)

## 2. REVERZNA OSMOZA

### 2.1. PRIMJENA RO MEMBRANA

RO membrane se široko koriste za pročišćavanje voda u različitim područjima: proizvodnji pitke vode (desalinacija morske i bočate vode), u industriji (dobivanje ultračiste vode i vode za bojlere) te u pročišćavanju otpadnih voda i ponovom korištenju (industrijska voda, voda za potrebe poljoprivrede te indirektna pitka voda).

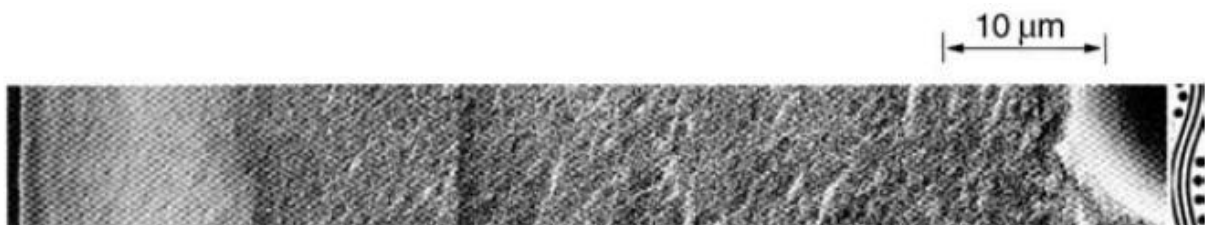


Daljnje proširenje korištenja RO membrana unaprijeđuje se redizajnom pogodnih membranskih materijala pri čemu se uzima u obzir: kemijska struktura, membranska konfiguracija, kemijska stabilnost i jednostavnost izrade. Također se, uz poboljšanja karakteristika membrana, razvija i primjena istih.

## 2.2. VELIKI NAPREDAK U RO MEMBRANAMA

### 2.2.1. CELULOZNO ACETATNE MEMBRANE

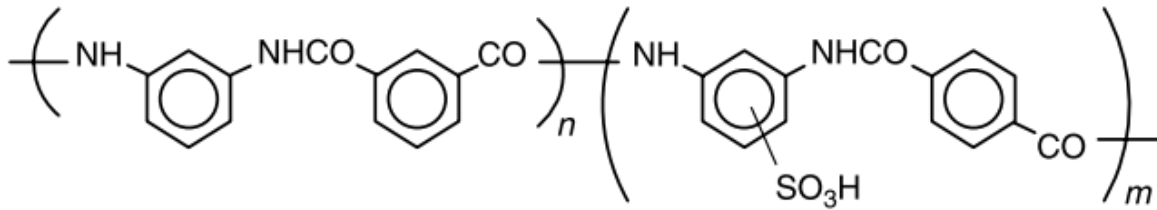
Reverznu osmozu izvorno je predstavio Ried 1953. Prva membrana koja je mogla biti industrijski korištena u pogonima za proizvodnju vode bila je bazirana na celuloznom acetatu, a pripravili su je Loeb i Sourirajan 1960. Ova membrana bila je asimetrična i anizotropne membranske strukture s jako tankim aktivnim slojem za odbijanje otopljenih tvari na hrapavom pomoćnom sloju (Sl. 2.1.). Membrana je napravljena od samo jednog polimernog materijala, celuloznog acetata, metodom separacije faza induciranom tvari u kojoj se ne otapa otopljena tvar. Tehnologije reverzne osmoze su na tržištu od oko 1964. godine, a široko su primjenjivane od 60-ih do 80-ih godina prošlog stoljeća, uglavnom za dobivanje čiste vode za industrijske procese, te ultračiste vode u industriji poluvodiča.



Slika 2.1. Celulozno acetatna asimetrična membrana

### 2.2.2. AROMATSKE POLIAMIDNE MEMBRANE SA ŠUPLJIKAVIM VLAKANCIMA

Kako bi se riješili problemi celulozno acetatnih membrana, predloženo je puno polimernih materijala, ali osim jednog, niti jedan se nije pokazao uspješnim. Taj materijal je linearni aromatski poliamid s grupama sulfonske kiseline (Sl. 2.2.).



Slika 2.2. Kemijska struktura linearne poliamidne membrane

Ove membrane imaju visok učinak odbijanja, što se može primjeniti za jednostupanjsku desalinaciju vode. Široko su bile korištene uglavnom za desalinaciju morske i bočate vode te uporabu vrijednih materijala kao što su električno taloženje boja.

### 2.2.3. KOMPOZITNE MEMBRANE

Pristupilo se i drugom načinu za dobivanje visokoučinkovitih RO membrana. Predloženo je mnogo metoda za dobivanje kompozitnih membrana. U početku, probalo se s vrlo tankim filmom polimera celuloznog acetata prevučeni preko supstrata kao što je porozni celulozni nitrat. No, ovaj pristup nije zadovoljio u industrijskoj proizvodnji membrana.

Sljedeći pristup koristio je reakciju polikondenzacije na granici faza kako bi se stvorio tanki polimerni sloj na supstratu. Cadotte je izumio visokoučinkovitu membranu koristeći se metodom in situ kondenzacijom na granici faza. U ovoj metodi događaju se reakcije kondenzacije na granici faza, između polimernog poliamina i monomernih polifunkcionalnih kiselina halida ili izocijanata, kako bi se stvorila prepreka tankog filma na supstratu.

Daljnja metoda pripreme kompozitnih membrana je metoda in situ monomerna kondenzacija koja koristi monomerni amin i monomerni kiseli halid, također izumljena od Cadottea. Puno je kompanija uspjelo u razvijanju kompozitnih membrana koristeći se ovom metodom, a performasne membrana su od tada drastično napredovale. Danas se kompozitne membrane od umreženih aromatskih poliamida smatraju najpopularnijim i najpouzdanijim materijalom na svijetu. Protok permeata se poboljšao 10 puta nego što je bio u početku razvoja membrana za reverznu osmozu s celulozno acetatnim membranama.

### 2.3. TRENDVI U TEHNOLOGIJAMA RO MEMBRANA

Slika 1.4. prikazuje nedavne trendove u tehnologijama RO membrana s dvije očite tendencije. Prva je tendencija prema nižem tlaku membrana kako bi se uštedjela energija prilikom desalinacije bočatih voda te proizvodnje ultračiste vode. Druga je tendencija prema visokom odbijanju membrana te njihovoj otpornosti na visoki tlak na tržištu desalinacije morske vode. [1]

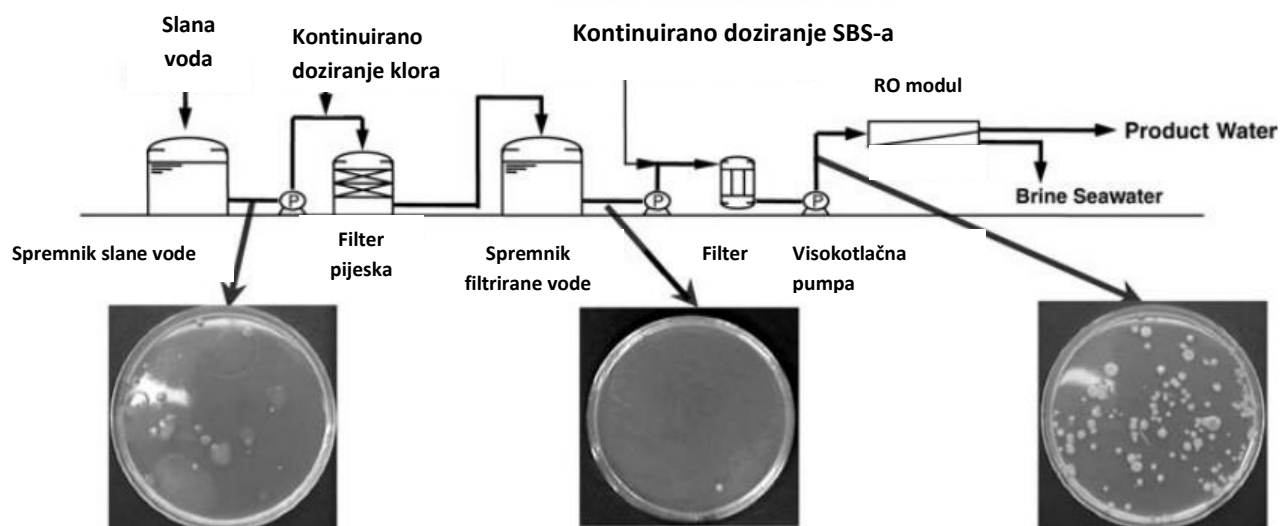
Radni tlak (Mpa)	Super ultraniski	Ultranski	Niski	Srednji	Visoki	Ultravisoki		
	0,3	0,5	1,0	1,5	4,0	7,0		10,0
Proizvodnja ultra-čiste vode							Visoko odbijanje Visoki protok (niska cijena)	
Desalinacija bočate vode							Visoko odbijanje Visoki protok (niska cijena)	
Desalinacija morske vode	Prvi stupanj							Visoko odbijanje
	Drugi stupanj							Visoko odbijanje Otpornost na visoki tlak

Slika 2.3. Trendovi tehnologija RO membrana

## 2.4. ZAŠTITA OD BIOBLOKIRANJA

Bioblokiranje je najozbiljniji problem prilikom desalinacije morske vode. Metoda za sprječavanje bioblokiranja je kontinuirano unošenje klora zajedno s morskom vodom te natrijevim bisulfitom ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), koji služi za naknadno uklanjanje klora koji šteti poliamidnim membranama. Međutim, došlo je do pogoršanja rada membrana zbog oksidacije prilikom korištenja i celulozno acetatne membrane i poliamidne membrane, tako da se bioblokiranje još uvijek nije riješilo u potpunosti. Toray je razvio novu metodu koja je učinkovita u sprječavanju bioblokiranja na membranama za desalinaciju morske vode te je potvrdio njenu učinkovitost na stvarnim postrojenjima.

Kao prvo, mjerenjem broja živih bakterija u postrojenju, u slučaju metode kontinuiranog doziranja klora/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , nađeno je da se broj bakterija drastično povećava odmah nakon doziranja  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (Sl. 2.4.) te je većina bakterija drugačija od onih nađenih u morskoj vodi.



Uzorak	Morska voda	Filtrirana morska voda	Ulazna voda RO modula
Žive stanice (x 1000/mL)	0,3	<0,1	1,5

Slika 2.4. Broj živih bakterija u RO postrojenju

Tako je dodavanje  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  u ulaznoj morskoj vodi u relativno visokim koncentracijama služilo sterilizaciji RO membrana. Međutim, kada je  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  dodan morskoj vodi, pH je pao na 6, a većina bakterija koja je obitavala u vodi ostala je živa. Ovaj rezultat ukazuje da je sposobnost  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  za sterilizaciju zbog niskog pH mala, a potrošnja kisika s  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  igra ulogu samo u sprječavanju rasta stanica. Konačno, Toray je izumio novi agent, MT-901, koji je djelotvoran u sprječavanju bioblokiranja na RO membranama. Dodavanje MT-901 vodi umjesto  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  djelotvorno ubija bakterije u kratkom periodu.

Rezultat ove metode potvrđen je na postrojenju za pročišćavanje morske vode reverznom osmozom (SWRO). U postrojenju je, kada je ulazna morska voda klorirana i deklorirana s kontinuiranim  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , a moduli RO membrana naizmjenično s  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , diferencijalni tlak modula se povećao postepeno. Kada se umjesto  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  koristio MT-901, diferencijalni tlak smanjio se unutar 10 dana. Štoviše, metoda naizmjeničnog kloriranja bila je djelotvorna u održavanju prvotnog diferencijalnog tlaka uz manju koncentraciju MT-901. [2]

### **3. NANOFILTRACIJA**

#### **3.1.UVOD**

Povijest nanofiltracije (NF) seže u 1970-te kada su počeli pokušaji razvijanja RO membrana s umjerenim protokom vode pri relativno niskim tlakovima. Visoki tlak u RO rezultirao je znatnom potrošnjom energije, ali s druge strane, kvaliteta dobivenog permeata bila je jako dobra, često i predobra. Prema tome, membrane s manjim odbijanjem otopljenih komponenti, ali s većim protokom vode bi bile veliki napredak za tehnologije separacije. Takve RO membrane niskog tlaka su postale poznate kao NF membrane. Prve primjene ovih membrana datiraju iz 1980-ih.

U usporedbi s RO i ultrafiltracijom (UF), NF nije lako opisati i definirati. Guste NF membrane su na neki način slične RO membranama, dok su rahle NF membrane ponekad klasificirane kao UF membrane. Specifične značajke NF membrana su uglavnom kombinacija jako visokog odbijanja multivalentnih iona (>99%) s niskim do umjerenim odbijanjem za monovalentne ione (0-70%) i visokim odbijanjem organskih komponenti (>90%) s molekulskom masom većom od granične molekulske mase komponente MWCO, koja obično iznosi za membrane 150-300 Da.

Međutim, NF je još uvijek siva zona u pogledu fizikalno kemijskih interakcija te transportnih mehanizama; prijelazna zona sa značajkama i UF i RO, ali i s vlastitim specifičnim karakteristikama. Danas su istraživanja NF membrana znatno povećana te je sve više primjena NF membrana uspješno i korisno. Kako se istraživanja nastavljaju, membrane postaje bolje definirane, manje sklone blokiranju i otpornije na ekstremne uvjete.

## 3.2. PRINCIPI PROCESA

### 3.2.1. MEMBRANE I DIZAJN PROCESA

Tradicionalni materijali korišteni za NF membrane su organski polimeri. NF membrane rade se faznom inverzijom ili polimerizacijom na granici faza. Membrane dobivene faznom inverzijom su homogene i asimetrične te se često rade od celuloznog acetata ili poli(eter)sulfona. Membrane napravljene polimerizacijom na granici faza su heterogene: sastoje se od kompozitnog sloja tankog filma na sloju UF supstrata. Također je moguće napraviti keramičke NF membrane, no njihova je veličina pora još uvijek relativno velika. Noviji trendovi su korištenje visoko umreženih polimera kako bi se održala poboljšana membranska stabilnost pri niskom ili visokom pH, pri visokim temperaturama ili u organskim otapalima. NF membrane sadrže funkcionalne grupe koje mogu biti nabijene ovisno o pH otopine u kontaktu s membranom. Obično su NF membrane negativno nabijene pri neutralnom pH s izoelektričnom točkom pri pH 3-4.

Većina ravnih NF membrana je složena u spiralne elemente; međutim, moguće su i ostale izvedbe: cilindrične i šupljikava vlakanca.

### 3.2.2. SVOJSTVA

Tri parametra su ključna prilikom rada NF membrana: propusnost otapala ili protok kroz membranu, odbijanje otopljenih tvari i konverzija.

Protok  $J$  ili propusnost (protok po jedinici tlaka) membrane je, kao i kod drugih tlakom pogonjenih membranskih procesa, ključan parametar. Većina NF membrana, osim onih koje se koriste za aplikacije otapala, su hidrofilne. Ako možemo pretpostaviti da vrijedi Hagen – Poiseuilleova jednadžba, parametri koji utječu na propusnost su očiti:

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

velika poroznost površine membrane ( $\varepsilon$ ), veliki radijus pora ( $r$ ) i mala zakrivljenost ( $\tau$ ) zajedno s malom debljinom membrane  $\Delta x$ , pogodni su za što bolji protok. Utjecaj viskoznosti ( $\eta$ ) je važan kada se mijenja temperatura: viskoznost je manja pri višim temperaturama što rezultira većim protokom. Povećanje temperature za 1°C odgovara povećanju protoka za 2-2,5%. Za koncentrirane otopine ili otopine visokog saliniteta potrebno je od narintog tlaka  $\Delta P$ , oduzeti osmotski tlak otopine  $\Delta\pi$ . Jednadžba za protok tada izgleda ovako:

$$J = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi),$$

gdje je  $L_p$  propusnost za otapalo, a  $\sigma$  (maksimalno) odbijanje otopljene tvari. Osmotski tlak se može izračunati pomoću van't Hoffove jednadžbe ili, točnije, korištenjem Pitzer modela. Slična jednadžba može biti postavljena i za otopljenu tvar:

$$J_s = P_s\Delta x \frac{dc}{dx} + (1 - \sigma)Jc$$

Gdje je  $c$  koncentracija otopljene tvari, a  $P_s$  propusnost za otopljenu tvar. Prvi član opisuje prijenos difuzijom, dok drugi opisuje doprinos konvekcije prijenosu (nenabijenih) molekula.

Odbijanje komponente  $i$  je definirano kao

$$R_i(\%) = \left(1 - \frac{c_{p,i}}{c_{f,i}}\right) 100$$

gdje je  $c_{p,i}$  koncentracija permeata i  $c_{f,i}$  ulazna koncentracija komponente  $i$ .  $R$  je bezdimenzijski parametar, a vrijednost mu varira od 100% (potpuno odbijanje otopljene tvari) do 0% (otopljena tvar i otapalo slobodno prolaze kroz membranu).

Odbijanje određene molekule može biti izračunato iz gornjih jednadžbi kao

$$R = \frac{\sigma(1 - F)}{1 - \sigma F}$$
$$F = \exp\left(-\frac{1 - \sigma}{P_s} J\right)$$

Odbijanje kod NF je uglavnom određeno veličinom molekula, hidrofobnošću i nabojem, ali utjecaj, na primjer, oblika molekula i dipolnog momenta, može također igrati ulogu.

Treći važan parametar je konverzija. To je parametar koji se koristi za dizajn industrijske primjene membrana više nego za opis karakteristika membrana. To je omjer toka permeata i toka ulazne otopine; vrijednost mu varira od 40-90%.

### 3.2.3. MEMBRANSKO BLOKIRANJE U NF

Problem s kojim se često susrećemo u praksi prilikom nanofiltracije je smanjenje protoka ulazne otopine u odnosu na protok čiste vode. Taj pad protoka može biti posljedica membranskog blokiranja. Blokiranje je uzrokovano taloženjem anorganskih komponenata kao što su  $\text{CaCO}_3$  ili  $\text{CaSO}_4$ , organskih komponenata ili mogućim rastom bakterija na površini membrane (bioblokiranje). Blokiranje može biti definirano kao ireverzibilan pad protoka koji može biti riješen samo, na primjer, kemijskim čišćenjem. Kada pad protoka nestaje mijenjanjem ulazne otopine čistom vodom, fenomen je reverzibilan te se tako ne može više smatrati blokiranjem. I reverzibilni pad protoka i blokiranje uzrokuju praktične probleme u primjeni nanofiltracije: za određenu membranu, pada konverzija, potrošnja energije raste jer je potreban veći tlak kako bi se održao jednak protok, prilikom čišćenja su potrebni dodatni kemijski reagensi, a smanjuje se i životni vijek membrane. Nadalje, odbijanje određenih komponenti se također može promijeniti. Možemo očekivati da će se odbijanje općenito povećati kada dođe do pada protoka, na primjer, zbog sužavanja pora, ali to nije uvijek slučaj.

Pad protoka zbog prisustva organskih spojeva u ulaznoj otopini uočen je prilikom nanofiltracije površinske vode koja sadržava visoke koncentracije prirodne organske tvari (NOM), gdje se interakcijama organskih spojeva i materijala membrane (u modulima sa šupljikavim vlakancima) može stvoriti i sloj kolača.



Obično je prihvaćeno da je pad protoka u vodenim otopinama koje sadrže organske molekule uglavnom uzrokovano adsorpcijom, pospješeno blokiranjem pora. Adsorpcija na NF membranama je bila povezana s karakteristikama visokoučinkovite tekućinske kromatografije (HPLC). Slični problemi javljaju se i kod UF i RO membrana. Kod UF, nađeno je da veličina molekula ima glavnu ulogu u određivanju pada protoka, dok kod RO su to različiti faktori koji se odnose na hidrofobnost. [3]

### **3.3. NANOFILTRACIJA S ORGANSKIM OTAPALOM**

Industrijski razvoj membrana započeo je još 1960-tih u prvim postrojenjima za desalinaciju vode temeljenim na tehnologiji reverzne osmoze. Danas membrane igraju ključnu ulogu u modernom životu i medicini. Međutim, njihova aplikacija za tekuće faze je još uvijek limitirana na separaciju vodenog toka. Razvoj nanofiltracijskih membrana za separaciju organskih otapala je privuklo mnogo pažnje pošto bi takve mogle imati potencijalne primjene u različitim područjima, kao što su separacija organometalnih katalizatora, izmjena otapala, odvoštavanje ulja za podmazivanje i sličnim. To otvara mnoge mogućnosti membranskim tehnologijama te je očekivano veliko proširenje u membranskim procesima u neiskorištenim područjima, kao što su naftna, elektrokemijska, farmaceutska i fina kemijska sinteza. Nažalost, trenutno dostupne membrane za organska otapala (OSN – organic solvent nanofiltration) imaju ograničenu kompatibilnost za otapala i životni vijek. Glavni izazov za tehnologije membrana je proizvesti membrane koje su funkcionalno stabilne u širokom rasponu organskih otapala te temperatura. Tako se nastavlja traganje za učinkovitim i isplativim materijalima otpornim na ekstremne temperature. I polimerni i anorganski materijali su korišteni za pripravu OSN membrana. Slijedi kratak sažetak trenutno dostupnih OSN membrana.

#### **3.3.1. OSN MEMBRANE**

##### **3.3.1.1. POLIMERNE MEMBRANE**

Većina polimernih OSN membrana ima asimetričnu strukturu i porozne su, s gustim gornjim slojem. Ova asimetrija može biti podijeljena u dva glavna tipa: cjelovite, u kojem je cijela membrana sastavljena od istog materijala, i kompozita tankog filma, gdje je separirajući sloj membrane napravljen od različitog materijala.

Polimerne membrane općenito ne uspijevaju zadržati svoju fizičku stabilnost u organskim otapalima zbog njihove sklonosti bubrenju ili otapanju. To je velika mana pošto nevodeni procesi zahtijevaju polimere koji su kruti i kristalni, temperaturno stabilni i otporni na zbijanje, inertni i nebubrujući za otapalo te stabilni prilikom dugog korištenja. Usprkos tome, postoji nekoliko polimernih materijala koji pokazuju zadovoljavajući otpor prema otapalu.[4] McCarthy kaže da je "kemijska otpornost polimernih materijala njihova sposobnost da izdrže kemijski napad s minimalnom promjenom u izgledu, dimenzijama, mehaničkim svojstvima i masi tokom vremena".[5] Često je povezana s temperaturnom stabilnosti, to znači da faktori koji pomažu temperaturnoj stabilnosti, pomažu također i kemijskoj stabilnosti. Kao osnovno pravilo, što je veća temperatura staklastog prijelaza (temperatura na kojoj polimer prelazi iz čvrstog, staklastog materijala u mekani, gumeni materijal) to je krući polimer i veća je njegova stabilnost u otopinama. Obično, faktori koji uzrokuju kemijsku stabilnost su:

- Aromatske ili heterocikličke okosne strukture, odnosno prisutnost rezonantnih struktura
- Odsustvo "reaktivnih" grupa kao što su nezasićene veze, -OH grupe, slobodne -NH grupe, alifatske grupe
- Prisustvo visokoenergetskih veza koje uzrokuju jake kemijske veze, na primjer, C – F, C – Si i C – P
- Polivezivanje: atomi su povezani s polimerom lancima s dvije ili više veza, što podrazumijeva da se lanci ne mogu slomiti puknućem jedne veze.

#### 3.3.1.1.1. CJELOVITE ASIMETRIČNE POLIMERNE MEMBRANE

Pripravljene su faznom inverzijom pri čemu je otopina polimera izlivena kao tanki film (obično na netkanom materijalu), ostavljena par sekundi na zraku kako bi se dobio gusti gornji sloj, i potopljena u otapalo za geliranje (vodu) u kojoj se polimer ne otapa. Organsko otapalo u kojem je polimer otopljen počinje difundirati iz homogenog tekućeg polimernog filma, a otapalo (voda) u kojem se ne otapa polimer difundira u film. Zbog prisustva otapala u kojem se ne otapa polimer, separacija faza odvija se u filmu polimera, a polimer se taloži kao čvrsta faza i tvori poroznu asimetričnu membransku strukturu.

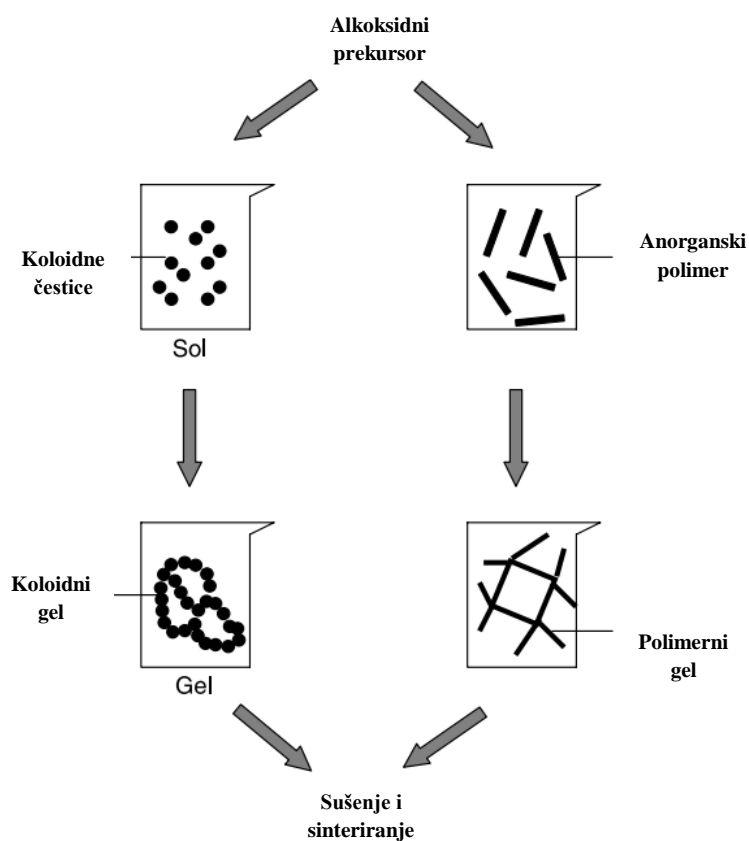
### 3.3.1.1.2. KOMPOZITNE MEMBRANE TANKOG FILMA

Kompozitne membrane sastoje se od najmanje dva, a najčešće tri različita materijala. Obično je selektivni materijal nanijet kao tanak sloj na poroznom podsloju, koji služi kao potpora. Prednost nad cjelovitim membranama je ta da svaki sloj može biti optimiran zasebno kako bi se postigla željena svojstva membrane. Postoji nekoliko dobrih metoda nanošenja tankog gornjeg sloja na potporni sloj: nanošenje aktivnog sloja potapanjem, nanošenje vrtnjom, polimerizacija na granici faza, in situ polimerizacija, plazma polimerizacija i cijepjenje.

### 3.3.1.2. ANORGANSKE MEMBRANE

Zbog ograničenja gornje temperature kod membrana baziranim na polimerima, postoji rastuće tržište za membrane koje se baziraju na materijalima otpornim na otapalo te onima koje mogu izdržati visoke temperature. Keramički materijali (silicijev karbid, cirkonijski oksid i titanov oksid) mogu izdržati ekstremne temperaturne uvjete i pokazuju stabilne performanse u otapalu i kao takvi su odlični materijali za pripravu membrana. Na tome je razvijena nova generacija OSN membrana, anorganske kompozitne membrane.

Anorganske membrane sa stabilnim porama bez defekata potrebnim za OSN membrane pripremaju se sol – gel procesom. Široko su korištena dva različita načina, s koloidnim gelom i s polimernim gelom (Sl. 3.1.). Oba načina počinju s alkoksidom koji je hidroliziran i polimeriziran. Sušenje gel strukture se smatra kao kritičan korak, a temperatura okoštavanja određuje veličinu pora membrane.



Slika 3.1. Priprema anorganskih membrana sol – gel procesom

Porozne OSN membrane (veličina pora 1-4nm) pripravlja se od silicij-cirkonij koloidnih soli, sol – gel procesom. Kontrola veličina pora ovih membrana bila je moguća prikladnim izborom veličine koloidnih čestica. Ove membrane su bile testirane u nevodenim otopinama etanola i metanola. Pri 323 K i 1,5 MPa protok čistog metanola bio je 28,8 L/m<sup>2</sup>h, a odbijanje polietilen glikola molarne mase 200 Da (g/mol) bilo je 40%. Jedna velika mana anorganskih membrana je njihova relativno velika vrijednost MWCO, koja je veća od 1000 Da, što ih čini nepogodnim za separacije iona ili malih molekula. Međutim, nedavno su u literaturi prezentirane anorganske membrane s MWCO<500 Da. [4]

### 3.3.2. PRIMJENA MEMBRANA U ORGANSKIM OTAPALIMA

Iako je OSN relativno nova tehnologija, već je našla svoje mjesto u znanstvenim i industrijskim istraživanjima. Opseg primjene varira od rafinerija do finih kemikalija i procesa kao što su uporaba otapala, poboljšana organska sinteza i farmaceutsko pročišćavanje. OSN ima potencijal promijeniti konvencionalni način provođenja reakcija, separacija i recikliranja u kemijskoj industriji. Osim samostalnog OSN-a, hibridni procesi također pružaju znatne prednosti. Pojačavanje procesa kombinacijom OSN-a i drugih tehnologija pročišćavanja može dovesti do čistih (zelenijih) procesa kao i do poboljšanog prinosa i čistoće.

#### 3.3.2.1. KONCENTRIRANJE

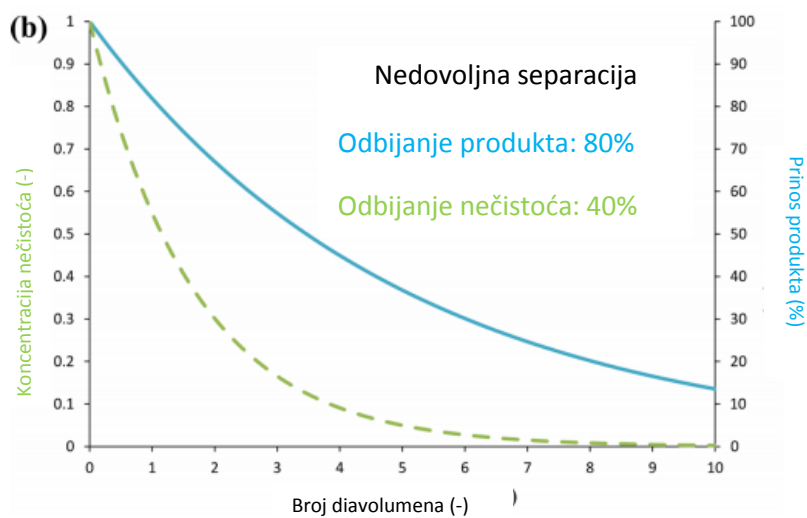
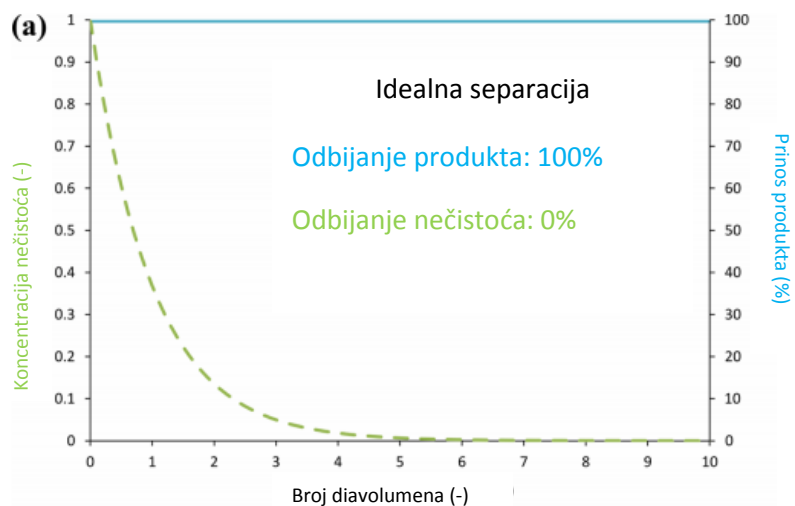
Bazira se na separaciji otopljene tvari iz otapala kako bi se oporabila ili otopljena tvar visoke vrijednosti iz razrijeđene otopine (obogaćivanje otopljene tvari) ili otapalo, uklanjanjem u njemu otopljenih nečistoća (uporaba otapala). Oba slučaja definira zadržavanje otopljene(ih) tvari na membrani i tako se koncentrira dok otapalo prolazi kroz membranu. Destilacija je konvencionalan proces za provedbu koncentriranja otopljene tvari. Međutim, destilacija obično zahtijeva povišene temperature i promjenu faza, što taj proces čini visokoenergetskim i može inducirati degradaciju vrijedne otopljene tvari. Tako je OSN odlučna alternativa destilaciji zbog svojih blagih radnih uvjeta. [6]

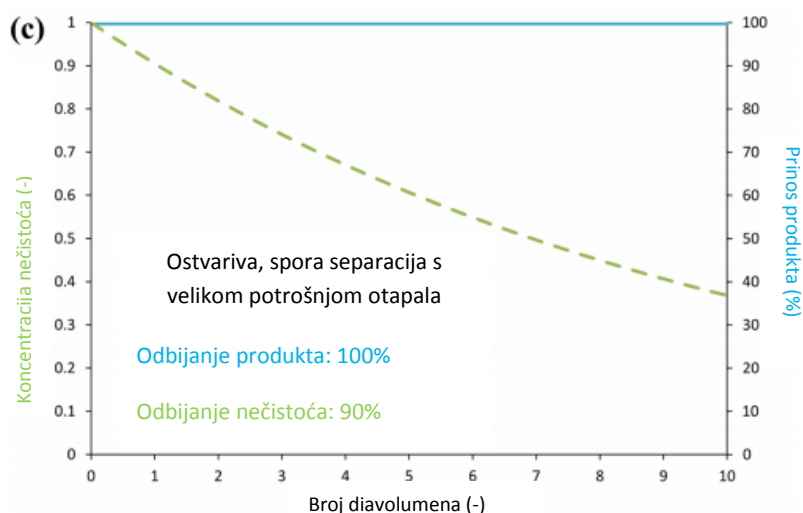
#### 3.3.2.2. PROČIŠĆAVANJE

Kombinirana prodaja globalno 50 najvećih kemijskih kompanija u 2012. godini iznosila je 961,8 mlrd\$. Proces pročišćavanja su odgovorni za do 90% ukupnih troškova proizvodnje, što otvara veliko tržište za OSN. Efikasnost OSN pročišćavajućih procesa može se opisati prinosom proizvoda (konverzijom) i njegovom čistoćom, kao i potrošnjom otapala (Sl. 3.2.). Nedovoljna separacija otopljenih tvari predstavlja jedan od najvećih izazova OSN pročišćavanja, što vodi do niskih konverzija i čistoće kao i visoke potrošnje otapala. [7]

### 3.3.2.2.1. OSN – ASISTIRANA KEMIJSKA SINTEZA

OSN se koristi pri kemijskoj sintezi farmaceutika i specijalnih kemikalija, pružajući prednosti u smislu iskorištenja procesa, cijene i potrošnje otapala.





Slika 3.2. (a) – idealna separacija, (b) – nedovoljna separacija, (c) – ostvariva, ali spora separacija s velikom potrošnjom otapala

### 3.3.2.2.2. KATALITIČKI PROCESI

Kemikalije visoke vrijednosti, kao aktivni farmaceutski sastojci (AFS) se tipično sintetiziraju reakcijama u više koraka, koje često sadržavaju homogene organometalne katalizatore. Korištenje takvih kompleksa u organskim sintezama obećava veću ekonomičnost nego alternativni putevi bazirani na stehiometrijskim reagensima. Međutim, separacija katalizatora od produkata reakcije kao i njihovo recikliranje, veoma je zahtjevno. Metalom bogati otpadni tokovi nastali su opsežnim nizvodnim procesima mješavina katalitičkih postreakcija, a moraju biti vraćeni dobavljaču katalizatora za analizu metala. Nadalje, nedostaci ovakvih procesa su velika potrebna energija i potrošnja otapala, kao i gubitak visoko vrijednih stabilizacijskih liganada metalnih katalizirajućih centara. Recikliranje topljivog katalizatora nanofiltracijom je zanimljiv pristup. Usprkos prvotnim neuspjelim pokušajima, ovaj pristup je pokazao veliki potencijal u pojačavanju procesa u enzimskoj, organskoj- i homogenoj katalizi. Recikliranje organometalnih katalizatora može biti izvedeno OSN tehnologijom kao alternativnim putem. Među glavnim prednostima, nema prijelaza faza niti je potreban bifazni rad. Tako je dobivena značajna ekonomska i procesna efikasnost kombinacijom kontinuiranih katalitičkih procesa i uporabe katalizatora pomoću OSN-a, u odnosu na šaržno baziranim sustavima i bifaznim operacijama. [8]

### 3.4. ZAKLJUČAK

Nanofiltracija je proces smišljen 1980-ih, s počecima industrijske primjene u prvoj polovici 1990-ih i brzim rastom u drugoj polovici 1990-ih. Kombinacija čistog permeata i relativno niskih zahtjeva za energijom, čine nanofiltraciju pogodnom za primjenu gdje je potrebno odvojiti viševalentne ione od monovalentnih i gdje se moraju odvojiti relativno male organske tvari.

Očekuje se nastavak evolucije NF. Neki od očekivanih napredaka uključuju modeliranje odbijanja u vodenim otopinama, razumijevanje performansi u organskim otapalima, predviđanje i kontrolu blokiranja, membrane s kontroliranom veličinom pora, mogućnost konfiguracije sa šupljikavim vlakancima, razvoj hidrofobnih keramičkih NF membrana i optimizacija hibridnih procesa s NF. [9]

## 4. KARAKTERIZACIJA POVRŠINE MEMBRANA

### 4.1. UVOD

Membrane se široko koriste, a zahtjevi za optimalnom membranom se mogu jako razlikovati. Postoje različite komercijalne membrane između kojih se može izabrati odgovarajuća. Međutim, potrebno je osnovno znanje o tome kako karakteristike membrane utječu na njihovu izvedbu prilikom određene primjene kako bi se osigurao dobar izbor. No, informacije dane u podacima za određenu membranu proizvođača su često nedovoljne. Zbog toga, potrebne su različite metode površinske karakterizacije membrana kako bi se dobilo dosta informacija o svojstvima membrana.

Najvažnije karakteristike membrane koje utječu na njihovu izvedbu i stabilnost u određenoj primjeni su njihov kemijski sastav, hidrofilnost/hidrofobnost, naboj i morfologija. Ova svojstva mogu biti karakterizirana korištenjem nekoliko različitih metoda. Kombinacijom metoda, moguće je karakterizirati membranu gotovo savršeno. Međutim, savršena karakterizacija nije uvijek potrebna za odabir optimalne membrane: informacije najbitnijih svojstava su općenito dovoljne. Stoga je cilj ovog dijela rada dati ideju koje metode mogu biti iskorištene kako bi se prikupile potrebne informacije. Mnogo je različitih metoda karakterizacije, stoga ih nije sve moguće uključiti ovdje, ali uključene su one koje se najčešće koriste.



## 4.2. KARAKTERIZACIJA KEMIJSKE STRUKTURE MEMBRANA

Informacije o kemijskoj strukturi membranske površine, njihovoj hidrofilitnosti i naboju potrebne su za bolje razumijevanje membranske stabilnosti u različitim uvjetima. Znanje o kemiji površine membrana također pomaže u razumijevanju blokiranja i odlučivanju o procedurama čišćenja. Proizvođači membrana obično daju informacije o najčešće korištenim membranskim materijalima, ali analitičke metode mogu dati ključne daljnje informacije o, npr. aditivima korištenim u pripravi membrane, orijentaciji polimernih lanaca i o kristalnosti polimera u membrani.

Analitičke metode obično korištene u ispitivanju kemijske strukture membrana su: Fourierova transformirajuća infracrvena (FTIR) spektroskopija, Ramanova spektroskopija, energetski disperzina spektroskopija X zrakama (EDS), elektronska spektroskopija za kemijsku analizu (ESCA, XPS), Augerova elektronska spektroskopija (AES) i sekundarna ion masena spektroskopija (SIMS). Principi rada ovih metoda se razlikuju, pa se tako i rezultati različitih metoda međusobno dopunjuju. Analiza podataka otkriva da su XPS, AES i SIMS najpogodnije metode za analizu tankih površinskih slojeva membrana, dok su kod FTIR-a, Ramana i EDS-a sadržane informacije i o površinskom sloju i o ostalim dijelovima membrana. Za određivanje kemijskog sastava membranske površine, na temelju rezultata, može se zaključiti da Raman, XPS, AES i SIMS daje detaljnije informacije o površinskom sastavu od FTIR-a. Budući da membrane u "mokrim" uvjetima njihova bi se karakterizacija trebala provoditi u tim realnim, mokrim uvjetima. Međutim, u većini gore nabrojanih metoda, uzorak se ispituje u suhim uvjetima, što zbog toga što voda može svojim jakim signalima prekriti signale komponenata membrane, ili zbog toga što uzorci trebaju biti stabilni pod vakuumom. Tako je velika prednost Raman spektroskopije mogućnost da se uzorak analizira u mokrim uvjetima.

### 4.2.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

U IC spektroskopiji zračenje je fokusirano na uzorak. Kada je frekvencija IC zračenja jednaka specifičnoj vibraciji molekula uzoraka, molekule apsorbiraju zračenje. IC zračenje koje prođe kroz uzorak je detektirano, a dobiveni spektar pokazuje promjene u intenzitetu IC zračenja kao funkciju frekvencije. Obično, pozicija apsorpcijskih pojasa je u spektru prikazana kao valni brojevi (broj valova po jedinici duljine), koji su izravno proporcionalni frekvenciji.

Intenzitet apsorpcijskih pojasa ovisi o promjeni dipolnog momenta molekule uzrokovanog apsorpcijom. Zbog toga, funkcionalne grupe koje sadrže polarne veze (npr. O – H, C = O i – NH<sub>2</sub>), mogu lako biti detektirane IC zračenjem, dok je analiza grupa koje sadrže nepolarne veze mnogo teža. IC spektroskopija omogućuje i kvalitativnu i kvantitativnu analizu, a primjenjiva je i za organske i za anorganske uzorke. IC spektroskopija je često korištena u određivanju kemijskog sastava uzorka membrane i u lokalizaciji različitih spojeva na površini uzorka. Može se koristiti i pri određivanju kristaličnosti polimernih membrana.

Danas su FTIR spektrometri najčešće korištena zbog njihovih boljih performansi od disperzivnih instrumenata. U FTIR spektrometru, mjere se interferogrami s i bez uzorka u fokusu zrake te se ti ferogrami matematički pretvaraju Fourierovom transformacijom u spektre uzorka i pozadine. S FTIR instrumentom dobije se cijeli spektar jednim mjerenjem, dok se kod disperzivnih instrumenata mogu mjeriti samo ograničeni pojasi valnih brojeva odjednom.

Najčešći način analize membranske površine je kombinacija FTIR spektrometrije s ATR (oslabljena totalna refleksija) tehnike, još poznato i kao spektroskopija unutarnjeg odbijanja (IRS). Kod ATR tehnike, uzorak je postavljen nasuprot ATR kristala, koji je napravljen od materijala propusnim za IC zračenje s velikim indeksom refrakcije. IC zračenje usmjereno je na jedan kraj kristala, gdje zraka prolazi kroz nekoliko unutarnjih refleksija prije nego izađe iz kristala i dođe do detektora. Zraka tijekom svake refleksije malo penetrira u uzorak i tako možemo dobiti spektar koji pruža informacije o kemijskoj strukturi površine membrane. FTIR-ATR je nedestruktivna analitička tehnika koja ne zahtijeva predtretmane. Međutim, zbog jake apsorpcije IC zračenja – OH grupe, njezini apsorpcijski pojasi pokrivaju i čine nejasnima druge zanimljive pojase ako je analiza provedena u mokrim uvjetima. Zbog toga, uzorci membrana moraju biti analizirani u suhom stanju.

Penetracija IC zračenja u uzorak tijekom FTIR-ATR mjerenja može biti kontrolirana promjenom ulaznog kuta zrake ili korištenjem kristala koji imaju različite indekse refrakcije. Uobičajeno korišteni materijali kristala su KRS 5 (talij-bromid-jodid), cinkov selenid i germanij. Dubina penetracije IC zrake također ovisi i o valnoj duljini. Zbog toga je FTIR-ATR tehnika pogodna za profiliranje dubine površine membrane. Informacije o kemijskoj strukturi uzorka možemo dobiti od dubina od 1 µm do 10 µm. FTIR-ATR metoda je najbolja u karakterizaciji gustih i glatkih selektivnih strana membrane zbog toga što površinska hrapavost i visoka poroznost smanjuju kontakt između kristala i površine membrane i tako

izazivaju smetnje pri mjerenjima. IC mikroskop također može biti opremljen s ATR objektivom (objektiv u koji je inkorporiran ATR kristal). U tom slučaju, kristal je u obliku male hemisfere, na koju je pritisnut uzorak. Najčešće korišteni materijali hemisfere su germanij i cinkov selenid, ali može se koristiti i dijamant.

Druge tehnike bazirane na IC spektroskopiji koje se mogu koristiti za karakterizaciju membranske površine su FTIR mikrospektroskopija i FTIR fotoakustična spektroskopija (PAS). FTIR mikrospektroskopijom može se sastaviti mapa kemijskog sastava površinskih uzoraka mjerenjem IC spektra u uskom pojasu frekvencija dok se žarišna točka pomiče preko površine. Lokacija ili koncentracija različitih funkcionalnih grupa može se odrediti ponavljanjem postupka s različitim frekvencijama pojasa. Ova metoda je vrlo pogodna pri detekciji defakata ili nečistoća na membranskoj površini. U PAS metodi uzorak, koji je smješten u zatvorenoj komori, ozračen je kratkim impulsima IC zračenja. Apsorbirano zračenje je rasuto iz uzorka kao toplina. Rasipanje topline stvara tlačne valove u plinu koji okružuje uzorak. Te promjene tlaka mjere se osjetljivim mikrofonima, a taj signal se transformira u spektar. Profiliranje dubine također je moguće PAS metodom zbog toga što dubina uzorkovanja može varirati od 1 do 100  $\mu\text{m}$  promjenom podesive frekvencije zračenja. FTIR-PAS spektar sadrži informacije i o površinskom sloju membrane i o membranskom poroznom sloju. Analizirani uzorak mora biti suh, a nisu potrebni nikakvi drugi predtretmani.

#### 4.2.2. RAMAN SPEKTROSKOPIJA

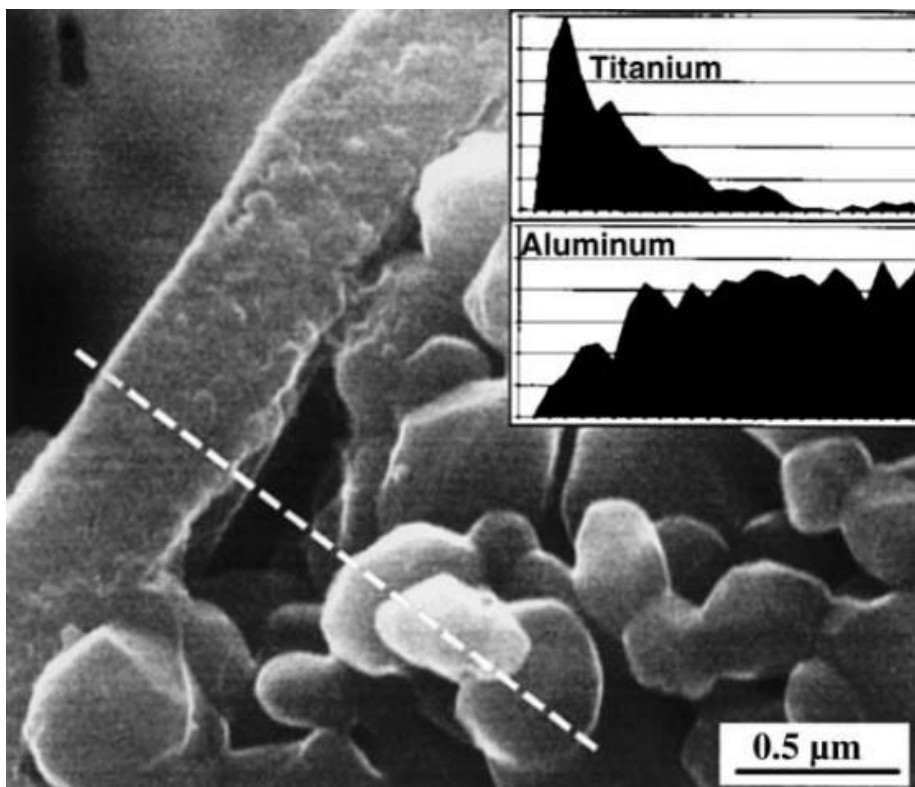
U Raman spektroskopiji uzorak je ozračen intenzivnim izvorom monokromatskog svjetla. Laser korišten kao izvor svjetla može raditi u područjima ultraljubičastog (UV), vidljivog (VIS) i blizu infracrvenog (NIC). Energija ulaznog svjetla uzrokuje promjene u energetskim nivoima molekulskih vibracija. Ramanovo raspršenje, koje se detektira u Raman spektroskopiji, znači da se molekulsko vibracijsko stanje ne vraća u početni položaj već ostaje na višem (Stokesovo raspršenje), ili nižem (anti-Stokesovo raspršenje) energetskom vibracijskom nivou. Intenzitet Ramanovog raspršenja je jak kada promjena energije molekulske vibracije uzrokuje promjenu u molekulskoj polarizabilnosti. Zbog toga se grupe kao dvostruke ili trostruke ugljik-ugljik veze, disulfidne veze i ugljik-vodik veze lako detektiraju Ramanovim spektrometrom, a Ramanovi pojasi za vodu su slabi. Ova neosjetljivost na vodu je prednost Ramanove spektroskopije u usporedbi s IC spektroskopijom zato jer se i mokri uzorci mogu analizirati bez smetnje vode na spektar.

U Ramanovom spektru pokazan je intenzitet raspršenog svjetla i Ramanov pomak. Ramanov pomak je razlika energije između ulaznog fotona i raspršenog (Raman) fotona. Ramanova spektroskopija može dati informacije o kemijskoj strukturi, morfologiji, međumolekulskim interakcijama i kristalichnosti uzorka, a također može biti korištena i za kvalitativnu i za kvantitativnu karakterizaciju. Međutim, teško je dobiti kvantitativne informacije zbog toga što osim koncentracije molekula u uzorku, nekoliko drugih faktora, uključujući snagu lasera i drugih faktora povezanih s opremom, imaju utjecaj na intenzitet pojasa. Primijenljiva je i za polimerne i za anorganske membrane, a dobar spektar se često može dobiti bez ili s vrlo malo predtretmana uzorka. Fluorescencija, optička čistoća i degradacija uzorka pod laserskim zračenjem visoke energije može smetati analizi iako utjecaj ovih fenomena može, do određene mjere, biti smanjen naprednim tehnikama analize. IC i Ramanova spektroskopija upotpunjuju jedna drugu, a pojas koji je često jak u IC spektru slab je u Ramanovom, i obrnuto. Najbolje informacije o kemijskoj strukturi uzorka dobijemo korištenjem obiju metoda. Snimanje Raman spektra je relativno brzo. Na primjer, u mikro-Raman spektroskopiji spektar dobre kvalitete dobije se unutar nekoliko minuta. Međutim, potraga za optimalnim uvjetima analize i interpretacijama spektra može biti dugotrajno.

Najmanje dvije Raman spektroskopske metode mogu se primijeniti za karakterizaciju površine membrana: Fourier transformirajuća Raman spektroskopija (FT-Raman) i mikro-Raman spektroskopija. U FT-Raman spektroskopiji molekule uzorka su uzbuđene s blizu IC (NIR) laserom i odgovarajuće konfigurirani Michelsonovi interferometri i Fourierovi transformirajući procesi koji su korišteni u skupljanju raspršenog svjetla i analizi sakupljenog svjetla. Skoro pa jedini zahtjev je da uzorak koji će biti analiziran FT-Ramanovom spektroskopijom ne smije biti crn. FT-Ramanova spektroskopija je vrijedan alat u određivanju cjelokupne kemijske strukture membrane, ali ne može karakterizirati asimetričnu strukturu porozne membranske matrice. U mikro-Raman spektroskopiji, spektrometar je povezan s mikroskopom, a odbijen Ramanov signal se skuplja tamo gdje prolazi laserska zraka usmjerena na uzorak za uzbuđivanje molekula uzorka. Ovaj sustav također omogućuje kemijsko mapiranje i slike površine uzorka. Mikroskop također može biti povezan s FT-Raman spektrometrom. Mikro-Raman spektroskopijom se također mogu detektirati male količine materijala iako je Ramanovo raspršenje slabo, zbog toga što se Ramanov signal skuplja s male specifične površine. Rezolucija ovakve spektroskopije ovisi o tipu mikroskopa i laseru korištenim kao izvora ulaznog svjetla.

#### 4.2.3. ENERGETSKI DISPERZIVNA SPEKTROSKOPIJA X-ZRAKAMA (EDS)

U elektronskom mikroskopu, usmjerena zraka elektrona je u interakciji s atomima u uzorku i generira se X-zraka specifična za određeni element. Te X-zrake mogu biti detektirane pomoću energetske disperzivne spektrometrije (EDS) spojene sa pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), ili s prijenosnim elektronskim mikroskopom (TEM). Zbog vakuumskih uvjeta u komori, uzorci se moraju analizirati u suhom stanju. EDS je koristan i u kvantitativnoj i u kvalitativnoj analizi elemenata atomskih brojeva iznad 4 pri tipičnim zrakama struje korištenim za dobivanje slika od sekundarnog elektrona u SEM-u. Detekcijski limit EDS-a je 0,1 atomskih % (postotak atoma jedne vrste u odnosu na ukupan broj atoma), a prostorna rezolucija 0,5-5  $\mu\text{m}$ . Prednost korištenja EDS-a sa SEM-om je mogućnost mapiranja elemenata i ispitivanja linija elemenata, što može prikazati profile intenziteta elemenata u uzorku (Sl. 4.1.)



Slika 4.1. Profili intenziteta titana i aluminijsa u keramičkom titanijevom nitridu s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  potporom

Sl. 4.1. prikazuje da sol koja sadržava titan za izradu membrane ne prodire u potpurnu keramiku. EDS je relativno brza metoda analize, kvalitativna analiza može biti izvedena u nekoliko minuta. Međutim, polimerne membrane i neki drugi nevodljivi uzorci moraju biti presvučeni s vodljivim materijalom prije analize. Tako, priprema uzorka oduzima puno vremena. Također, sloj kojim se presvlači uzorak može uzrokovati smetnje u analizi. Dubina analize ovisi o atomskom broju uzorka i energiji ulazne elektronske zrake. Informacije o elementima uzorka mogu biti dobivene već od dubine od 0,5  $\mu\text{m}$ . Geometrijski faktori, kao hrapavost površine i debljina uzorka također mogu utjecati na analizu. Daljnji problem je taj da se kod analize polimernih membrana sastav uzorka može promijeniti pod utjecajem elektronske zrake, a također i prevlaka može oštetiti površinu uzorka.

#### 4.2.4. FOTOELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA X-ZRAKAMA (XPS, ESCA)

U XPS-u, također poznatom i kao spektroskopija elemenata za kemijsku analizu (ESCA), X-zrake su usmjerene na uzorak, koji je smješten pod ultravisokim vakuumom. Zbog toga uzorak mora biti suh. X-zrake su u interakciji s uzorkom i uzrokuju različite fotoemisije, ali je primarni slučaj fotoemisija temeljnih elektrona. Vezne energije temeljnih elektrona su karakteristične za elemente i zbog toga što se vezna energija može odrediti kada je poznata kinetička energija. Detekcija emitiranih elektrona i njihova kinetička energija omogućavaju identifikaciju elemenata u uzorku.

S ovom metodom mogu biti detektirani svi elementi osim vodika. Maksimalni intenziteti u energetsom spektru su proporcionalni s brojem atoma u uzorku. Tako su moguće i kvalitativna i kvantitativna analiza pomoću XPS-a. Limit detekcije varira s različitim uzorcima, no uglavnom se kreće oko 1 atomskih %. Lokalno okruženje atoma utječe na vezne energije temeljnih elektrona i zbog toga kemijsko vezivanje atoma može biti viđeno kao kemijski pomak u XPS spektru.

Dubina analize je obični 1-3 nm, ali ovisno o energiji elektrona može čak biti i 10 nm. Zbog ove površinske osjetljivosti, XPS je posebno korisna za analizu tankog membranskog površinskog sloja, nanofiltracijskih membranskih struktura i modifikacija membranskih površina. Prednosti XPS analize su da zbog niske energije ulaznih X-zraka znači da analiza nije razarajuća i da nevodljivi materijali mogu biti analizirani bez vodljive prevlake.

Vrijeme analize, koje je obično nekoliko minuta, bi se trebalo držati što kraćim kako ne bi došlo do unuštavanja uzorka prilikom duljeg izlaganja zrakama. Na primjer, poznato je da (poli)vinildien difluorid (PVDF) membrane gube dijelove fluora tijekom duljeg vremena zračenja.

#### 4.2.5. AUGER ELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA (AES)

U ovoj metodi uzorak je bombardiran zrakama visoke energije. To uzrokuje ionizaciju atoma uzorka uklanjajući temeljni elektron. Posljedično, elektron s višeg nivoa pada na niži i uzbuđuje treći elektron emitiranom energijom pri čemu se detektira Augerov elektron. Energije Augerovih elektrona su specifične za određene elemente, pa tako elementi u uzorku i njihova kemijska stanja mogu biti identificirani dobivenim spektrom. Kristalična struktura uzorka može utjecati na Augerov signal. Zbog toga, AES se može koristiti i za ispitivanje reda kristaličnosti uzorka. Mogu se detektirati svi elementi osim vodika i helija, a moguća je i kvalitativna i kvantitativna analiza. AES je veoma površinski osjetljiva, dubina analize je nekoliko monoslojeva, pa se tako informacije dobivaju iz najgornjih površinskih slojeva membrana. Iz toga razloga AES je pogodnija u identificiranju finih površinskih struktura od XPS. Zraka ulaznog elektrona može biti fokusirana na vrlo malu površinu, pa tako prostorna rezolucija AES-a može biti i 0,5  $\mu\text{m}$ , a lateralna rezolucija može čak biti manja od 10 nm. Limit detekcije AES-a je 0,1-1 atomskih %. Skenirajuća Auger mikroskopija (SAM) u kojoj su Augerovi elektroni detektirani sa SEM-om omogućuje kemijsko mapiranje površina uzoraka. Kao i kod XPS-a, tako je i kod AES-a uzorak smješten u vakuumsku komoru te se zato analiza mora provoditi pri suhim uvjetima. Nevodljivi uzroci se oštećuju tijekom AES analize jer se nabijaju tijekom bombardiranja uzorka elektronskim zrakama visoke energije. To limitira korištenje AES-a u karakterizaciji membrana. Međutim, problemi nabijanja mogu se izbjeći kada se AES provodi fotoelektronskom spektrometrijom s X-zrakama. Usprkos toga, AES se još uvijek ne koristi puno u karakterizaciji površina membrana.

#### 4.2.6. SEKUNDARNA IONSKA MASENA SPEKTROMETRIJA (SIMS)

U SIMS-u zraka primarnih iona (npr. pliovi  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$  ili tekući metali  $\text{Ga}^+$  i  $\text{Cs}^+$ ) usmjerena je na površinu uzorka. Kao posljedica, malo materijala je raspršeno s površine. Frakcija raspršenog materijala sadrži pozitivno i negativno nabijene atome (ione elemenata) koji se detektiraju masenim spektrometrom. Tako se kao rezultat dobije pozitivni i negativni maseni ionski spektar koji prikazuje ionsku masu/naboj u odnosu na detektirani broj iona za svaku masu/naboj.

SIMS metoda pogodna za površinsku karakterizaciju naziva se statična SIMS (SSIMS). U ovoj metodi se ukupan broj primarnih iona drži niskim kako bi se omogućilo da je vjerojatnost da određeno područje bude dva puta pogođeno bude zanemariva. Tako je osigurana osjetljivost najgornjih monoslojeva dok je šteta uzorka minimizirana. SSIMS metoda je primjenjiva i za organske materijale. U dinamičnoj SIMS (DSIMS) metodi usmjeren je veći protok primarnih iona na površinu što uzrokuje brzu potrošnju površine uzorka. DSIMS je primjenjiva i u profiliranju dubine. SIMS metoda je vrlo dobro primjenjiva i za čiste i za blokirane membranske površine, kao i za ispitivanje odnosa adsorbant – membrana. Uzorci bi trebali biti analizirani direktno nakon pripreme kako ne bi došlo do difuzije na površini, reorientacije molekula ili kontaminacije površine prije analize. Također, stabilnost SIMS spektra ovisi o debljini i morfologiji uzorka. Nevodljivi uzorci postaju nabijeni pod ulaznim zrakama primarnih iona. To se može izbjeći modernom SIMS opremom izvorima poplave elektrona i tako naboj ne smeta analizi.

#### 4.3. KARAKTERIZACIJA HIDROFILNOSTI MEMBRANA

Hidrofilnost membrane je presudan faktor koji utječe na performanse membrane kada se organske molekule odvajaju iz vodene otopine, na primjer u membranskim destilacijskim procesima, obradi procesne vode iz hrane i otpadnih voda u papirnoj industriji. Zbog toga je određivanje hidrofilnosti membrane važan dio karakterizacije površine membrane.

Najčešća metoda određivanja hidrofilnosti je mjerenje kontaktnog kuta, koji opisuje granicu dvofazne granice, gdje završava na trećoj fazi. Kontaktni kut ovisi o napetosti između dviju faza koje sudjeluju. Kada stavimo kapljicu vode na čvrstu površinu, kapljica se oblikuje pod utjecajem tlaka različitih napetosti površine – granica faza dok se ne postigne ravnoteža.



Ako je površina vrlo hidrofilna, vodena kapljica smještena na površini raširi se po površini i tvori mali kontaktni kut. Na primjer, kontaktni kut između celulozne površine i vode manji je od 30°. Hidrofobna površina odbija vodu i tako teži tvorbi što manje moguće dodirne površine. Posljedično, kontaktni kut između hidrofobne površine i vode je velik. Na primjer, kontaktni kut između polipropilenske površine i vode je veći od 100°. Uz određivanje hidrofilnosti, mjerenje kontaktnog kuta može biti korisno i u karakterizaciji površinske napetosti membrane.

Određivanje kontaktnog kuta temelji se na Youngovoj jednadžbi u termodinamičkoj ravnoteži:

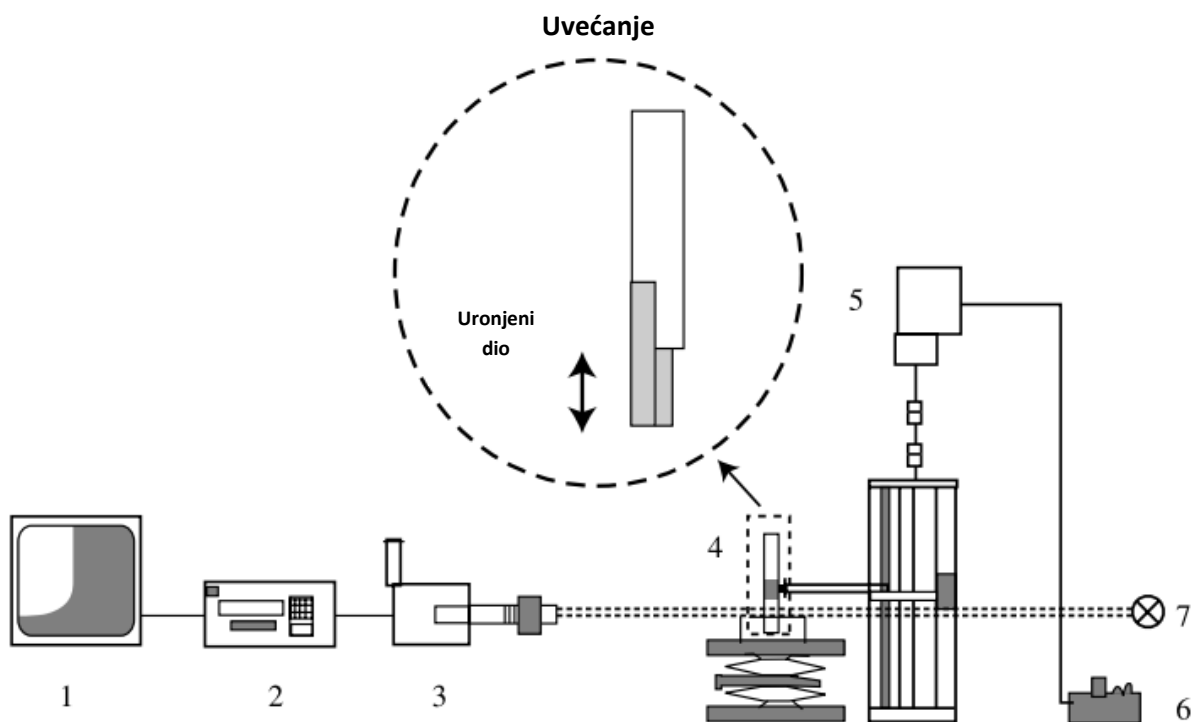
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

gdje su  $\gamma_{SV}$  i  $\gamma_{LV}$  površinske napetosti čvrste i plinovite faze, a  $\gamma_{SL}$  je napetost na granici faza krutina – kapljevina, a  $\theta$  je ravnotežni (Youngov) kontaktni kut. Međutim, jednadžba podrazumijeva da površina bude glatka, kruta i homogena, a zbog toga što površina membrane nije idealna površina često se uočava više od jednog kontaktnog kuta između površine membrane i kapljice vode. Ovaj fenomen zove se histereza kontaktnog kuta, a opseg promatranih kuteva se često određuje mjerenjem maksimalnog i minimalnog kontaktnog kuta. Maksimalni kutevi predstavljaju hidrofobne dijelove, dok minimalni predstavljaju hidrofilne dijelove membranske površine. Kemijska heterogenost površine, hrapavost površine i poroznost utječu na amplitudu histereznog fenomena.

Najlakši način mjerenja kontaktnog kuta između vode i membranske površine je metoda učvršćene kapljice. U ovoj metodi, kapljica vode smješta se na membransku površinu injektiranjem ili mikropipetom. Kapljica se promatra mikroskopom, a kontaktni kut mjeri se goniometrom. Maksimalni kut se ovom metodom mjeri povećanjem volumena kapljice, a minimalni smanjenjem volumena. Obično se membrana analizira ovom metodom u suhom stanju. Međutim, kontaktni kut membrane može varirati zbog promjena u okruženju i zbog toga kontaktni kut suhe membranske površine ne mora biti isti kao i mokre. Membrane se koriste u mokrom stanju i zbog toga bi se mjerenja kontaktnog kuta trebala obavljati u mokrim uvjetima. Kontaktni kut mokre membranske površine može se mjeriti korištenjem metode zatočenog mjehurića/kapljice u kojoj se kapljica zraka ili kapljevine stavi na membransku površinu uronjenom u kapljevinu iglom U oblika. U ovoj metodi se kontaktni

kut također mjeri goniometrom. Ako se koristi tekuća kapljica, kapljicine korištene u eksperimentu ne smiju biti mješljive. Opet se maksimalni kontaktni kut mjeri povećanjem volumena mjehurića, dok se minimalni mjeri smanjenjem volumena. U objim metodama vibracije i iskrivljenja mjehurića/kapljice smetaju pri mjerenju. Mora se uzeti u obzir da je kut dobiven mjerenjem u obje metode statički kontaktni kut, a ako dođe do histereze kontaktnog kuta, statička ravnoteža nam ne daje dovoljno informacija o hidrofilnosti membrane.

Kontaktni kut može se mjeriti i Wilhelmy metodom štapa u kojoj je dio membrane čvrsto vezan oko vertikalnog štapa djelomično uronjenog u kapljevinu. Statički kontaktni kut dobije se kada štap miruje, dok se dinamički dobije kada je štap u pokretu. Maksimalni i minimalni kut mogu se odrediti umakanjem, odnosno izvlačenjem štapa iz kapljevine. Prednosti Wilhelmyove metode su te da je kontaktni kut mjereno s mokrim membranskim uzorcima te da je lako primjenjiva i u studijama blokiranja.



Slika 4.2. Oprema korištena za mjerenje kontaktnog kuta Wilhelmyovom metodom. 1- monitor, 2- video snimač, 3- video kamera, 4- štap umočen u otopinu za mjerenje, 5- motor povezan s vijkom za dizanje, 6- kontrolna ploča za brzinu dizanja i 7- izvor svjetlosti.

Metoda kontaktnog kuta je široko korištena u procjeni hidrofilitnosti membranske površine zbog toga što je jednostavna. Potrebni su mali dijelovi membrane za mjerenja, a mjerenja su sama po sebi brza. Iako nije moguće točno odrediti vrijednosti kontaktnog kuta zbog neidealnosti površine membrane, kontaktni kut može se iskoristiti kao relativni indeks membranske hidrofilitnosti/hidrofobnosti.

#### 4.4. KARAKTERIZACIJA NABOJA MEMBRANA

Površina membrane postaje nabijena kada se dovede u kontakt s vodenom otopinom elektrolita. Nabijanje se odvija zbog, npr., disocijacije funkcionalnih grupa, adsorpcije iona iz otopine i adsorpcije polielektrolita, ionskih površinski aktivnih tvari i nabijenih makromolekula. Također je moguće da i površina unutarnjih pora membrane postane nabijena. Naboj membrane jako utječe na separacijska svojstva membrane, pa su tako potrebne informacije o električnim karakteristikama. Iako je moguće procijeniti naboj membrane ako je poznata kemijska struktura membrane, u praksi je potrebno eksperimentalno odrediti naboj i gustoću. Svojstva površinskog naboja se često karakteriziraju zeta ( $\zeta$ ) potencijalom, koji se procjenjuje metodom mjerenja tekućeg potencijala. Električna karakterizacija površine membrane također može biti izvedena impedancijskom spektroskopijom, mjerenjem potencijala membrane i titracijom. Ove metode daju uvid u naboj membrane i kvalitativno i kvantitativno. Međutim, moraju se uzeti u obzir različite metode mjerenja kada se uspoređuju kvantitativni rezultati.

##### 4.4.1. MJERENJA TEKUĆEG POTENCIJALA

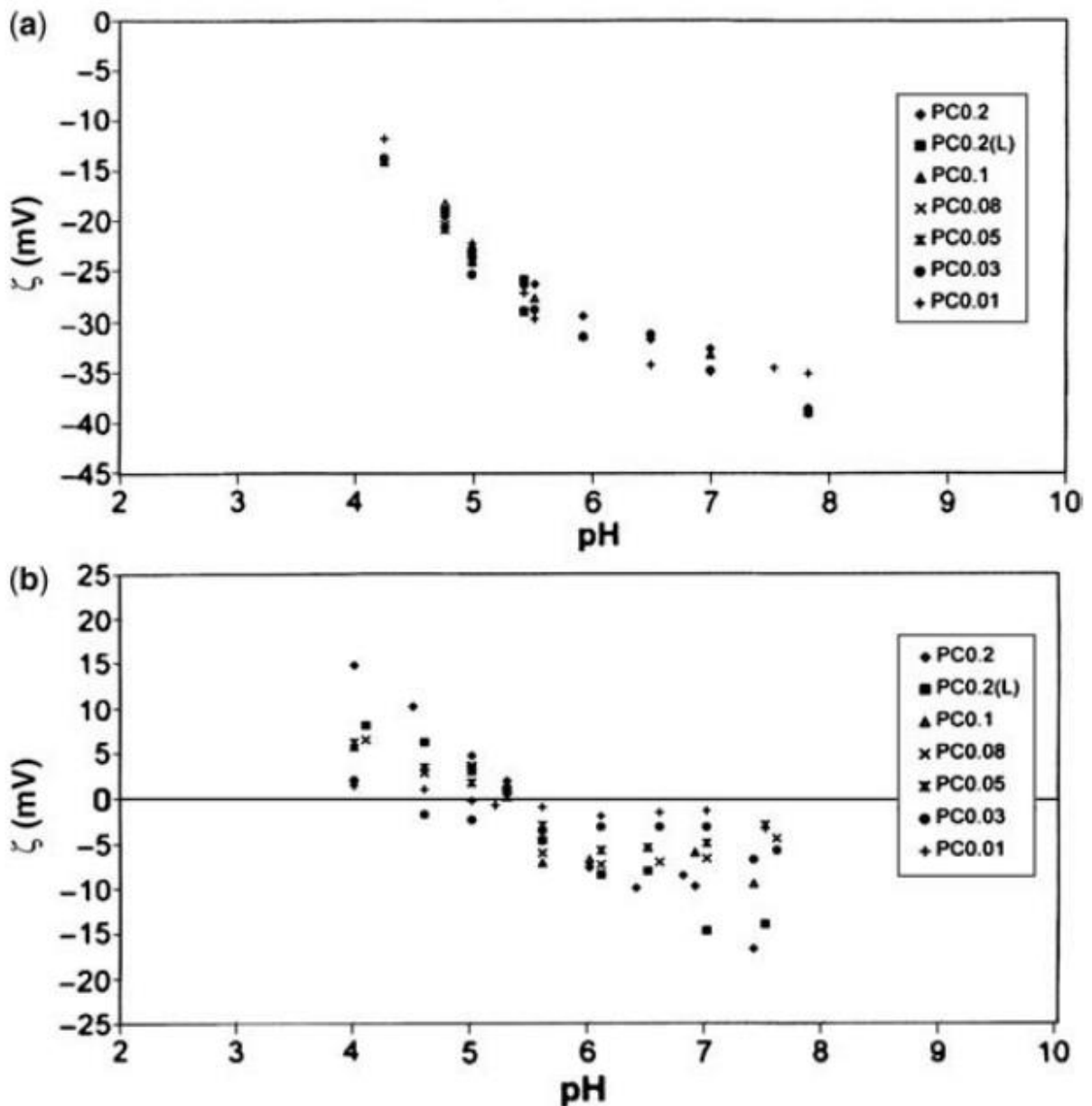
Ova mjerenja koriste se za određivanje  $\zeta$  potencijala.  $\zeta$  potencijal je potencijal na ravni smicanja između nabijene površine i kapljevine koje se kreću u odnosu jedna prema drugoj. Prilikom mjerenja tekućeg potencijala, razlika tlakova je narinuta preko cijele membrane koja se nalazi u otopini elektrolita. Kao posljedica, tok fluida uzrokuje smicanje električnog dvostrukog sloja i premještanje električnog naboja difuznog dijela dvostrukog sloja. Kao rezultat, generira se potencijal između krajeva kanala za mjerenje. Razlika potencijala proporcionalna je naboju na površini i korištenog tlaka. Tekući potencijal se određuje kao pad potencijala u odnosu na tlak ( $\Delta E/\Delta p$ ) koji bi trebao završiti u nuli kako bi se osiguralo da nema nikakvih asimetričnih potencijala. Tekući potencijal se također može odrediti

primjenom pulsa tlaka na jednoj strani membrane i mjerenjem trenutne razlike potencijala koja nastaje. Ova metoda, međutim, vrijedi samo onda kada je razlika potencijala linearno ovisna o transmembranskom tlaku. Uzorak membrane se ne uništava tokom mjerenja tekućeg potencijala.

Kada se tekući potencijal mjeri duž površine membrane, tada su elektrode postavljene na istoj strani membrane, a kada se mjeri kroz pore membrane, elektrode se postavljaju na obje strane membrane. Mjerenja se provode u specifičnom rasponu pH ovisno o materijalu elektrode, a  $\zeta$  potencijal se može izračunati iz rezultata kod različitih pH koristeći različite modifikacije Helmholtz – Smolukowskijeve jednadžbe. Zeta potencijali se obično prikazuju kao funkcije pH.

Naboj površine procijenjen mjerenjem tekućeg potencijala je prosjek naboja površinskog i potpornog sloja ako je mjerenje provedeno kroz pore membrana. U obzir se moraju uzeti asimetrična priroda membrana, membranska poroznost i geometrija pora, kao i činjenica da priroda iona u otopini elektrolita utječe na rezultate mjerenja. Zbog toga se znakovi i promjene tekućeg potencijala koriste za usporedbu, ali većina sustava mjerenja tekućeg potencijala ne može dati točna, apsolutno brojčana rješenja naboja površine bez adsorbiranih iona.

Unutrašnja membranska struktura ima veći utjecaj na zeta potencijal kada se mjerenja provode kroz pore. To se može vidjeti na sl. 4.3. gdje su prikazani  $\zeta$  potencijali polikarbonatnih rezanih membrana koje imaju različite veličine pora, a mjerenja su provedena duž površine i kroz pore. Rezultati pokazuju da je  $\zeta$  potencijal mjeren duž površine jednak za sve membrane, dok se kod mjerenja kroz pore vidi utjecaj veličine pora na rezultate. Za membrane koje imaju veće pore veći je opseg  $\zeta$  potencijala. Ovaj fenomen je otkriven još u ranijim istraživanjima, a može se objasniti razlikama u kemijskoj strukturi površine membrane i površine pora uzrokovanih procesima pripreme membrana, gdje je materijal više oksidiran kada su dobivene veće pore.



Slika 4.3. Zeta potencijali rezanih polikarbonatnih membrana u ovisnosti o pH. (a) – mjerenje duž površine, (b) – mjerenje kroz pore. Membrana PC0.2 ima najveće pore, dok membrana PC0.01 ima najmanje pore.

$\zeta$  potencijal ovisi kemijskoj strukturi membranskog materijala. Ako membrana sadrži jake kiselinske grupe, dolazi do trenutne disocijacije grupa kod niskih pH, a može se očekivati da će  $\zeta$  potencijal biti jako negativan čak i pri niskim vrijednostima pH (2-3). Kada membrana sadrži slabo kisele grupe, može se očekivati negativniji  $\zeta$  potencijal od početka disocijacije, do potpune disocijacije grupa. Slično tome, jako bazne grupe daju pozitivne potencijale u većini pH područja, dok slabo bazne grupe nemaju pozitivne naboje kod pH vrijdnosti većih

od 8. Izoelektrična točka membrane može se procijeniti iz pH ovisnosti o  $\zeta$  potencijalu. Izoelektrična točka se ne mijenja promjenom metode mjerenja, ali se može modificirati adsorpcijom specifičnih soli, modifikacijskih agenata ili blokatora.

#### 4.4.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)

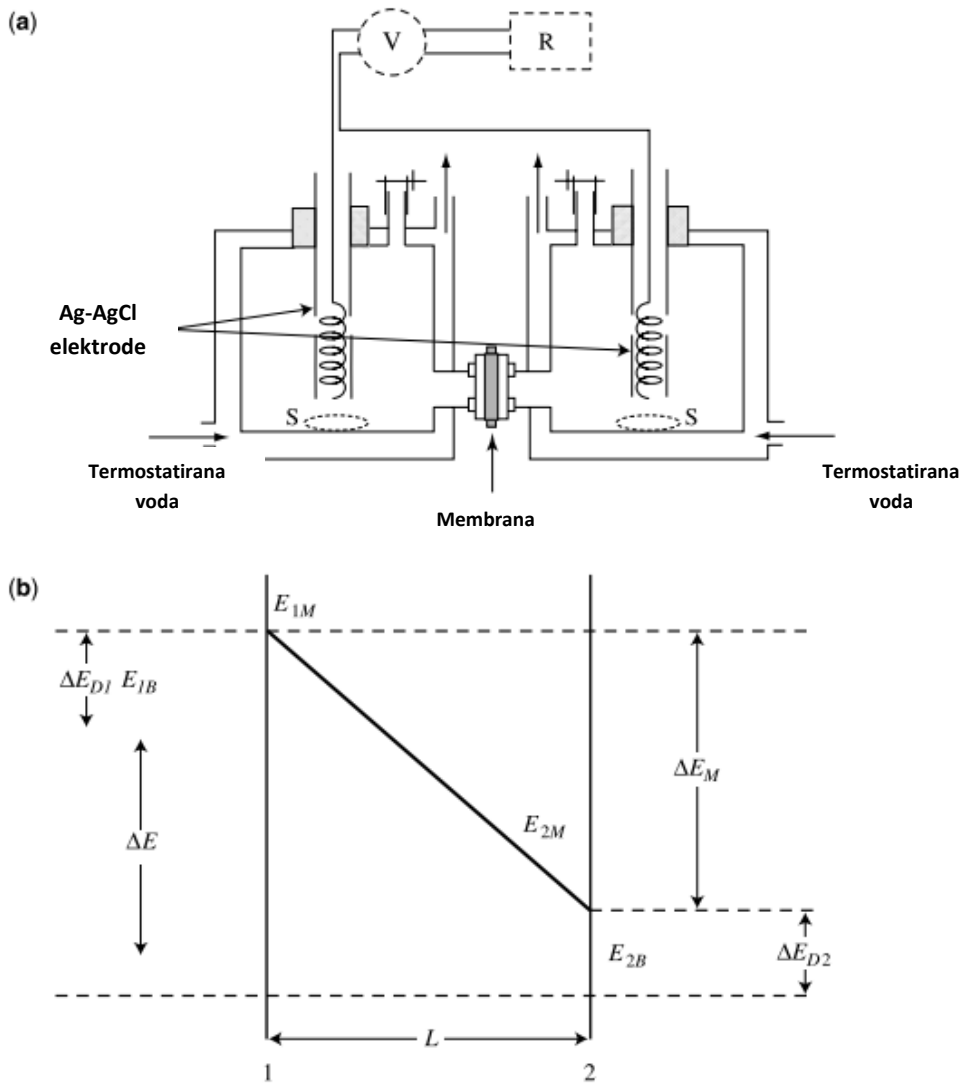
U EIS mjerenju membrana je stavljena u otopinu elektrolita određene koncentracije. Dvije elektrode se nalaze na membranskoj površini, a na sustav se primjeni mala izmjenična struja poznate frekvencije male amplitude. Mjeri se razlika faza i amplituda simultanih električnih potencijala koji se razvijaju duž membrane. U mjerenjima se koristi široki raspon frekvencija, a pretpostavlja se da je membrana ravan kondenzator. Kao rezultat, dobije se otpor i kapacitet membrane i može se procijeniti debljina membrane. Poznavanjem dielektrične konstante vode i materijala membrane i uz poznavanje poroznosti membrane mogu se procijeniti vrijednosti kapaciteta. Impedancija se može izračunati iz vrijednosti otpora i kapaciteta: stavljanjem u odnos impedancije i vrijednosti frekvencije korištenim u mjerenjima, dobiju se informacije o molekularnoj strukturi i o strukturi slojeva. Vrijednosti otpora i kapaciteta, tako i poroznosti i debljine, mogu se dobiti za svaki podsloj posebno. Također, membrana se ne oštećuje tijekom EIS mjerenja.

#### 4.4.3. POTENCIJAL MEMBRANE

U mjerenjima potencijala membrane, membrana je pozicionirana između dvije polućelije. Čelije su punjene otopinom elektrolita: otopina veće koncentracije elektrolita je u kontaktu s aktivnom stranom membrane, a otopina niže koncentracije elektrolita je u kontaktu s membranskim potpornim slojem. Razlika električnog potencijala mjeri se stavljanjem elektroda direktno u masu otopine. Mjerenje potencijala membrane procjenjuje količinu naboja unutar membrane.

Potencijal membrane je razlika električnog potencijala između dvije strane membrane kada membrana odvaja dvije otopine istog elektrolita, ali različite koncentracije. Potencijal membrane je zbroj triju djelova: dva Donnanova potencijala ( $\Delta E_{D1}$  i  $\Delta E_{D2}$ ) i difuzijskog potencijala ( $\Delta E_M$ ). Donnan potencijali su razlike potencijala koji nastaju na granici faza

između membrane i otopine zbog postojanja konstantnog membranskog naboja koji uzrokuje distribuciju iona između membranske faze i mase otopine. Opseg Donnanovog potencijala, pa tako i potencijala membrane, ovisi o radijusu pora membrane. Difuzijski potencijal potječe od razlike u transportnim brzinama aniona i kationa kroz membranu.



Slika 4.4. (a) – aparatura za mjerenje membranskog potencijala: potenciometar (V), snimač (R) i mješalica (S). (b) – shematski dijagram potencijala asimetrične membrane: difuzijski potencijal u membrani ( $\Delta E_M$ ), površinski potencijal na granici faza 1 i 2 ( $\Delta E_{D1}$  i  $\Delta E_{D2}$ ), potencijal membrane ( $\Delta E$ ), debljina membrane ( $L$ ) i masa otopine (B);  $\Delta E = \Delta E_D + \Delta E_M$ , a  $\Delta E_D = \Delta E_{D2} - \Delta E_{D1}$ .

#### 4.4.4. TITRACIJA

U titraciji, pozitivne i negativne nabijene grupe na površini membrana određuju se odvojeno. Princip titracije je jednostavan. Membrana je potopljena u otopinu koja ima visoku koncentraciju iona. Pretpostavlja se da se zbog visoke koncentracije iona u otopini, originalni protuioni s površine membrane razmjenjuju s ionima iz otopine. Tako sve nabijene grupe na površini imaju ion iz otopine kao protuion. Nakon toga, membrana se ispiri vodom, pa se uranja u drugu otopinu koja ima nižu koncentraciju iona i drugi tip iona. Ioni iz druge otopine preuzimaju mjesto iona iz prve otopine kao protuiona, a ioni iz prve otopine se oslobađaju u otopinu. Otopina se analizira, a broj iona iz prve otopine je jednak broju negativno ili pozitivno nabijenih grupa s površine membrane. Za određivanje negativno nabijenih grupa, prva otopina za otapanje može biti na primjer CsCl, a druga MgCl<sub>2</sub>, dok kod određivanja pozitivno nabijenih grupa mogu biti korištene NaF i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grupe. Naboj membranske površine također se može odrediti potenciometrijskom titracijom.

#### 4.5. KARAKTERIZACIJA MORFOLOGIJE MEMBRANA

Strukturna obilježja membrana se jako razlikuju ovisno o njihovoj krajnjoj funkciji (RO, NF). Zbog toga, morfologija membrana može se klasificirati na mnogo načina. Na primjer, membrane mogu biti kategorizirane kao porozne i neporozne, a porozne mogu biti dalje grupirane prema veličini pora. Karakterizacija morfologije membrana postaje sve teža s manjom veličinom pora.

Za karakterizaciju morfologije membrana često se koriste mikroskopske metode jer su, za razliku od ostalih, pogodne za karakterizaciju i poroznih i neporoznih membrana. Optička mikroskopija, konfokalna skenirajuća laserska mikroskopija (CSLM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i mikroskopija atomske sile (AFM) direktno vizualiziraju morfologiju membrane. CSLM, SEM i TEM se mogu koristiti u karakterizaciji kemijskog sastava membrana, a AFM se može koristiti u ispitivanju sila (Londonove – van der Waalove sile i sile električnog dvosloja) koje utječu na interakcije između površine membrane i koloida u procesnoj otopini.



#### 4.5.1. OPTIČKA MIKROSKOPIJA

Prilikom optičke mikroskopije, svjetlo koje prolazi kroz uzorak ili je reflektirano od uzorka tvori sliku, koja je uvećana sustavom leća. Prednosti nad elektronskom mikroskopijom su te da je jeftinija za nabavu i za korištenje i da interakcije između uzorka i korištene radijacije ne uzrokuju gotovo nikakve distorzije na uzorku. Nije potreban nikakav predtretman uzorka, a uzorak se može analizirati i u svojem mokrom i suhom stanju jer nije izložen vakuumu prilikom analize. Međutim, rezolucija optičkog mikroskopa je loša u usporedbi s drugim mikroskopskim metodama: reda veličine od samo 1  $\mu\text{m}$ . Tako je korištenje optičke mikroskopije ograničena na karakterizaciju makrostrukture površine. Na primjer, brzo ispitivanje da se osigura uspješno presvlačenje površine može se izvesti optičkim mikroskopom.

#### 4.5.2. KONFOKALNA SKENIRAJUĆA LASERSKA MIKROSKOPIJA (CSLM)

Kod CSLM-a izvor ulaznog svjetla je laser. Laserska zraka je fokusirana na ograničeno mjesto na uzorku, a svjetlo reflektirano, odbijeno ili emitirano s ograničenog mjesta je detektirano. Pinhole ispred detektora ometa reflektirano, odbijeno ili emitirano svjetlo iz osvijetljenog područja uzorka odozdo i točke u fokusu odozgo da dođe do detektora. Tako se istovremeno promatra samo jedna točka uzorka. Kako bi se dobila slika uzorka, laserske zrake se skeniraju duž površine uzorka, a detektirani signal se snima točku po točku kako bi se stvorila slika. Mjerenja se mogu iznijeti okomito na optičku os mikroskopa, u x-y ravninu, kao i paralelno na optičku os, u x-z ili y-z ravninu. Kombinacijom serija slika snimljenih na različitim dubinama promjenom pozicije fokalizacijske ravnine, trodimenzionalna slika može biti izgrađena.

CSLM se može koristiti u tri različite metode. U reflektivnom načinu svjetlo odbijeno od uzorka stvara sliku koja opisuje topografiju uzorka. U fluorescentnom načinu slika daje informacije o lokaciji različitih spojeva u uzorku jer je sastavljena od fluorescentnog svjetla, koje emitiraju spojevi u uzorku. CSLM se također može koristiti i u prijelaznom načinu kao konvencionalni optički mikroskop. Također je moguće izvoditi mjerenja na dva načina istovremeno kako bi se dobilo povezano propuštanje i intenzitet slike.

Ako je uzorak membrane proziran, reflektirajući način CSLM-a omogućuje da se dobije trodimenzionalna površinska poroznost bez fizičkog rezanja uzorka. Primjer se može vidjeti na sl. 9. gdje CSLM slike vizualiziraju razlike u morfologiji membrane na različitim dubinama. Crna područja na slici predstavljaju pore membrane, dok bijela predstavljaju materijal membrane. Slika tako pokazuje da je struktura membrane gušća na dubini od 4  $\mu\text{m}$  nego što je na površini. Prednost CSLM-a je da membrane mogu biti analizirane u suhom ili mokrom stanju kao i stavljene u ulje. Međutim, u najboljem slučaju, rezolucija CSLM-a je 180 nm u fokalnoj ravnini (x, y) i samo 500-800 nm duž optičke osi (z), pa je tako karakterizacija ograničena na mikrofiltracijske membrane.

#### 4.5.3. PRETRAŽNI ELEKTRONSKI MIKROSKOP (SEM)

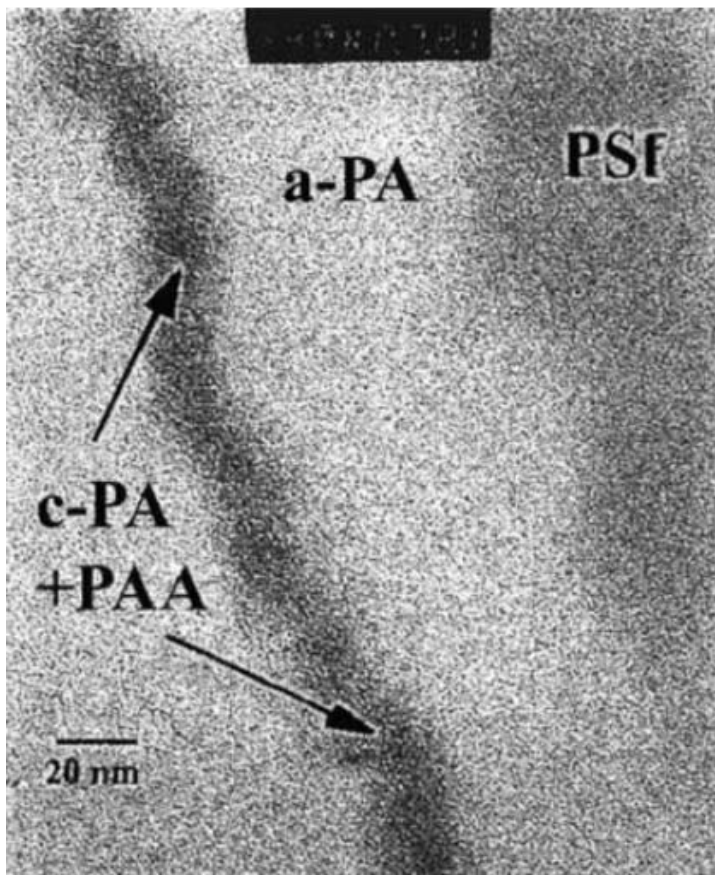
U SEM- u, fina zraka elektrona skenira membransku površinu. To uzrokuje nekoliko različitih interakcija koje generiraju različite signale od kojih se sekundarni elektroni (SE) i odbijeni elektroni (BSE) koriste u formiranju slike.

Slike dobivene pomoću sekundarnog elektrona mogu se koristiti u karakterizaciji morfologije membrane, na primjer za geometriju pora, veličinu pora, raspodjelu veličina pora i poroznost površine. Lateralna rezolucija konvencionalne SEM je 10-50 nm što omogućuje određivanje morfologije ultrafiltracijskih membrana. Sa SEM-om s emisijom polja (FESEM), koja ima rezoluciju 1-5 nm, moguće je određivanje fine morfologije ultrafiltracijskih membrana.

#### 4.5.4. TRANSMISIJSKA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (TEM)

U TEM-u zraka elektrona je usmjerena na uzorak, a elektroni koji prolaze kroz uzorak se detektiraju za stvarne slike. Tako, tamniji dijelovi slike predstavljaju područja uzorka kroz koje je prošlo manje elektrona, a svjetlija ona područja kroz koje je prošlo više elektrona. TEM analiza se odvija u vakuumu i zbog toga uzorak mora biti u suhom stanju prilikom analize. Maksimalna rezolucija TEM-a je 0,3-0,5 nm te se kao takva može koristiti za karakterizaciju NF i RO membrana. TEM vizualizira veličinu pora membrane, a raspodjela veličina pora može biti dobivena analizom slike. Ova je metoda korisna i u karakterizaciji multifaznih morfologija zbog toga što pruža informacije o unutarnjoj strukturi čestica i omogućava prikaz razlika u kemijskoj strukturi u uzorku kao kontrasta na slici. Dan je primjer

na sl. 4.5. gdje je pomoću TEM-a vizualiziran tanki dio koji sadrži kompozitnu membranu tankog filma s poluaromatskim piperazin-baziranim poliamidnim (PA) slojem modificiranim s akrilnim kiselinama na polisulfidnom (PS) sloju. TEM slika jasno prikazuje dvoslojnu strukturu površinskog dijela membrane: PA koji sadrži uranil-obojene karboksilne grupe (c-PA) može se vidjeti kao tanak tamni sloj na vrhu membrane a polimer bez karboksilnih grupa (a-PA) je vidljiv između potpornog PSf sloja i gornjeg c-PA sloja.



Slika 4.5. Tanki dio NF-270 membrane nakon modificiranja s akrilnim kiselinama

Prilikom TEM analize uzorak mora biti dovoljno tanak kako bi elektroni mogli prolaziti kroz njega (manje od 50 nm). Tako dubina analize ovisi o debljini uzorka. Priprema ovako tankog dijela uzorka je teška i potrebno je dugo vremena te može dovesti do grešaka u završnoj slici. Također, neki materijali trebaju biti obojeni solima teških metala kako bi se povećao kontrast slike. Uzorak za TEM analizu može također biti pripremljen smrzavanjem – lomom uzorka te replikacijom loma površine korištenjem ugljika ili ugljika/platine. Replika se tada karakterizira TEM-om. Ukupna membranska struktura se vidi kada se koristi metoda tankog dijela uzorka, dok se fina struktura površine karakterizira korištenjem brzog smrzavanja i metodom pripreme replike s dubokim nagrizanjem. Tako se najbolje informacije o strukturi

površine dobiju kada se analizira uzorak pripremljen pomoću obje metode. Zbog navedene pripreme koja može izazvati greške u krajnjem rezultatu i analize uzorka u suhom stanju, procijenjena poroznost pomoću TEM analize može biti manja nego što je u stvarnosti.

#### 4.5.5. MIKROSKOPIJA ATOMSKIH SILA (AFM)

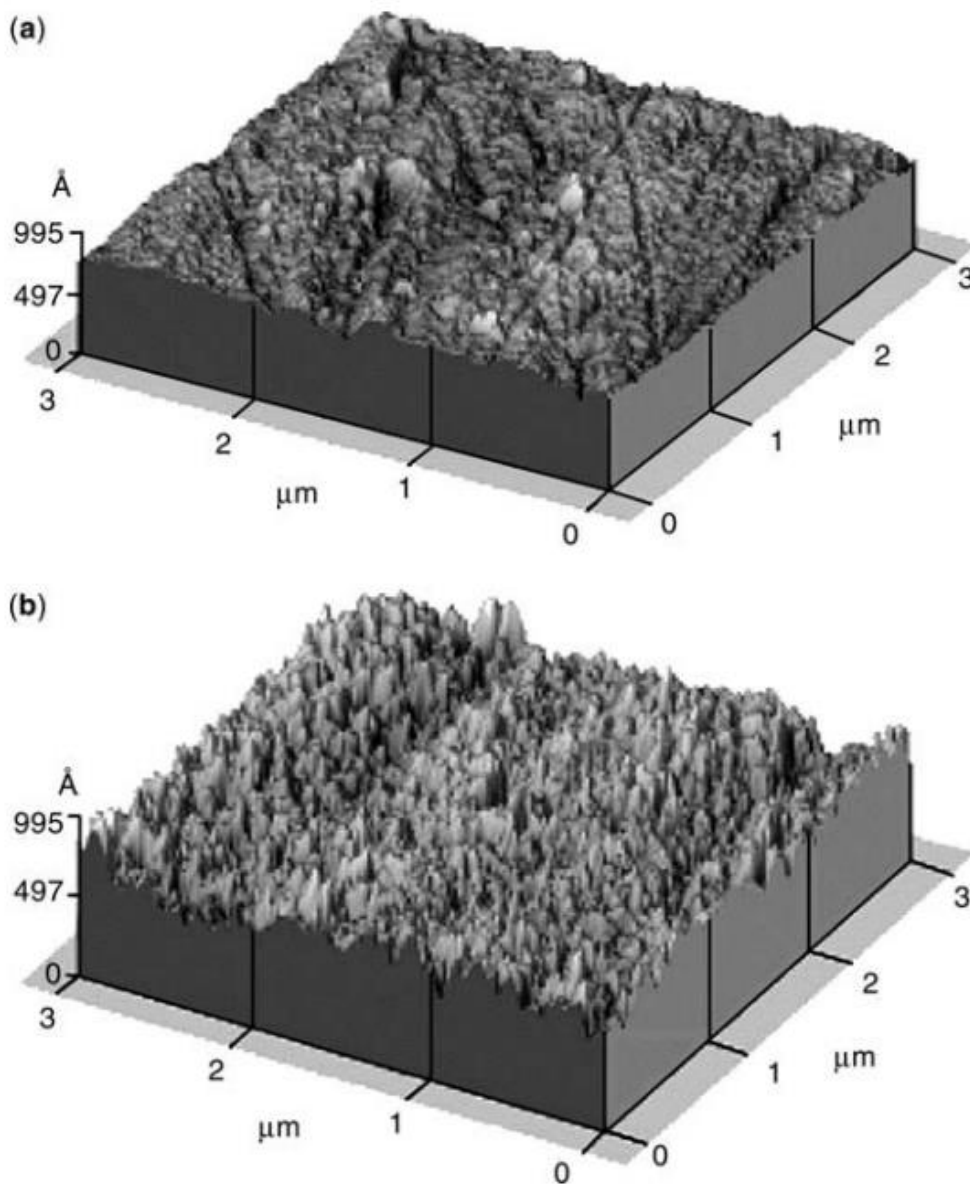
U AFM-u, također poznatom kao pretražna mikroskopija sila (SFM), mali, oštri vrh skenira površinu uzorka. Vrh se nalazi na slobodnom dijelu nosača. Interakcija sila između vrha i površine uzorka uzrokuje da se nosač savija ili otklanja. Detektor mjeri otklone nosača i generira se trodimenzionalna mapa površinske topografije uzorka na temelju rezultata mjerenja.

U kontaktnom AFM (C-AFM) načinu, poznatom i kao odbojnom načinu, vrh se nalazi na udaljenosti manjoj od nanometra od površine koja se snima, a reagira na jako kratke opsege odbojnih interakcija (Bornova odbijanja) s uzorkom. Pri nekontaktnom načinu mjerenja (NC-AFM), vrh općenito vibrira na udaljenosti od 5 do 10 nm od površine, a reagira na privlačne van der Waalsove interakcije s uzorkom. U NC-AFM metodi sile su manje pa je metoda posebno pogodna za polimerne membranske materijale koji su mekani ili podložni mehaničkom oštećenju. Slika čvrstog uzorka karakterizirana i s C-AFM-om i NC-AFM-om izgleda isto. Međutim, slike se razlikuju kada nekoliko monoslojeva kondenzirane vode leži na površini čvrstog uzorka. C-AFM će probiti sloj vode i prikazati površinski sloj, za razliku od NC-AFM koji će prikazati površinu vodenog sloja. Isprekidani kontaktni način (IC-AFM), poznat i kao način kuckanja, je hibrid C-AFM-a i NC-AFM-a. Kao i kod NC-AFM, nosač vibrira, a drži se bliže dodirnoj površini. Tako na donjoj granici kretanja nosača, vrh dodiruje površinu uzorka. Zbog isprekidanog dodira vrha i površine uzorka, IC-AFM je manje vjerojatan da ošteti površinu uzorka od C-AFM-a.

AFM se puno koristi u karakterizaciji morfologije membranske površine, od mikrofiltracijskih membrana, do reverzno osmotskih i membrana za separaciju plinova. Jedna od prednosti je da i lateralna i dubinska (z smjer) rezolucija mogu postići vrijednosti ispod nanometra. Ostale prednosti u odnosu na elektronsku mikroskopiju su da se uzorak ne treba pripremati za analizu i da se slikanje može izvoditi direktno na zraku ili kapljevini. Direktno iz AFM slike možemo dobiti veličinu pora, površinsku poroznost (omjer površine pora i ukupne površine) i

gustoću pora (broj pora po jedinici površine). AFM metoda također omogućuje određivanje raspodjele veličine pora i hrapavost površine.

AFM slike koje opisuju hrapavost površine nanofiltracijskih membrana NF-PES10 I Desal 5 DL prikazane su na sl. 4.6. Mjerenja su izvedena NC-AFM metodom. Prema autorima eksperimenta, vrijednosti hrapavosti izmjerene IC-AMF tehnikom su istog reda kao vrijednosti izmjerene NC-AMF tehnikom. Međutim, nađeno je da su rezultati mjerenja hrapavosti usporedivi samo kada je skenirana jednaka površina.



Slika 4.6. AFM slike koje opisuju hrapavost površine nanofiltracijskih membrana: (a) NF-PES10 i (b) Desal 5 DL. Mjerenja su provedena NF-AMF metodom.

U karakterizaciji fine morfologije membrana s AFM-om, mora se uzeti u obzir da su pore membrana manje nego ih procjenjuje vrh u AFM metodi. Očekuje se da će ovaj efekt biti manje značajan kod NC-AMF nego kod C-AMF metode. AMF slike mogu također sadržavati oštećenja uzrokovana fizičkom distorzijom ili štete zbog vrha (C-AFM). Oštećenja se mogu javiti i zbog netočnosti u mehanizmu skeniranja AFM-a. Velika površinska hrapavost također može smetati karakterizaciji fine morfologije membrane.

Uz morfološku karakterizaciju, AFM može kvantificirati površinske sile koristeći se metodom koloidne sonde. U ovoj metodi je umjesto vrha na nosač zaljepljena koloidna čestica. Mjerenje adhezije na membranskoj površini omogućava određivanje tendencije blokiranja membranske površine bez kompletnih filtracijskih eksperimenata, što olakšava procese razvoja membrana. Nadalje, korištenjem metode koloidne sonde s AFM mjerenjima u vodenim otopinama, mogu se kvantificirati električna svojstva membranske površine. AFM se također može koristiti u ispitivanju bubrenja membrana.

#### 4.6. ZAKLJUČAK

Karakteristike membranske površine utječu na izvedbu membrana u filtracijskom procesu, pa je tako potrebno znanje o površinskim karakteristikama membrana. Informacije dane od proizvođača membranskog materijala često trebaju biti dopunjene s informacijama iz ranije opisanim metoda karakterizacije.

Kemijska struktura membrane može se analizirati spektroskopskim metodama, od kojih je FTIR-ATR (Fourierova transformirajuća infracrvena spektroskopija s oslabljenom totalnom refleksijom) metoda koja se najviše upotrebljava. Međutim, Ramanova i IC spektroskopija se međusobno upotpunjuju i, ako se koriste obje metode, dobivene informacije o kemijskoj strukturi membrane su prilično opsežne.

Naboj membrane, kao i hidrofilnost, može se odrediti poznavajući kemijsku strukturu membrane. Često su, međutim, potrebne detaljnije informacije. Mjerenja kontaktnog kuta pružaju brz i jednostavan način da se dobiju potrebne informacije o hidrofilnosti. Nekoliko se metoda može primjeniti u karakterizaciji električnih svojstava membrana. Najkorištenija metoda je određivanje  $\zeta$  (zeta) potencijala mjerenjem tekućeg potencijala. Vrijednosti  $\zeta$

potencijala daju informacije o ukupnom naboju površine membrane, dok se naboj unutar membrane može odrediti mjerenjima potencijala membrane. Ako su potrebne informacije o električnim svojstvima različitih podslojeva membrane, može se koristiti elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Informacije o negativnim i pozitivnim grupama u membrani se mogu odrediti titracijom.

Izravne informacije o poroznoj strukturi membrane i strukturi podsloja dobiju se mikroskopskim metodama. Najčešće primjenjivane metode su SEM i AFM jer je rezolucija mikroskopa dovoljno dobra za karakterizaciju UF, NF, pa čak i RO membrana. [10]

## **5. ZAKLJUČAK**

Izbor metode karakterizacije membrana se općenito bazira na problemu kojeg je u određeno vrijeme potrebno riješiti, novcu i dostupnim resursima. Međutim, najbolji podaci dobiju se kombiniranjem rezultata različitih metoda.

## Literatura

[1] **Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura**

Advanced Membrane Technology and Applications, Part 1: Membranes and applications in water and wastewater, 1. Thin-film composite membranes for reverse osmosis 3-7

[2] **Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura**

Advanced Membrane Technology and Applications, Part 1: Membranes and applications in water and wastewater, 1. Thin-film composite membranes for reverse osmosis 13-14

[3] **Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura**

Advanced Membrane Technology and Applications, Part 1: Membranes and applications in water and wastewater, 11. Nanofiltration 271-275

[4] **Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura**

Advanced Membrane Technology and Applications, Part 2: Membranes for biotechnology and chemical/biomedical applications, 16. Nanofiltration in organic solvents 451-458

[5] **Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura**

Advanced Membrane Technology and Applications, Part 1: Membranes and applications in water and wastewater, 6. Water treatment by Microfiltration and Ultrafiltration 147

[6] **Patrizia Marchetti, Maria F. Jimenez Solomon, Gyorgy Szekely, and Andrew G. Livingston**

Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, Membrane Applications in Organic Solvents 10782

[7] **Patrizia Marchetti, Maria F. Jimenez Solomon, Gyorgy Szekely, and Andrew G. Livingston**

Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, Membrane Applications in Organic Solvents 10786

[8] **Patrizia Marchetti, Maria F. Jimenez Solomon, Gyorgy Szekely, and Andrew G. Livingston**

Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, Membrane Applications in Organic Solvents 10791-10792



[9] **Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura**

Advanced Membrane Technology and Applications, Part 1: Membranes and applications in water and wastewater, 11. Nanofiltration 287

[10] **Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, and T. Matsuura**

Advanced Membrane Technology and Applications, Part 6: Membrane materials and characterization, 32. Membrane surface characterization 841-868

# CURRICULUM VITAE

## Osobne informacije

Ime i prezime **Josip Leko**  
Adresa Mašekova 5, 10000 Zagreb (Croatia)  
Mobitel 099 5609 432  
E-mail leko2404@gmail.com  
Nacionalnost Hrvat  
Datum rođenja 24 travanj 1994.

## Obrazovanje

Datumi 09/2009 - 15/05/2013  
Dodijeljena titula Srednja stručna sprema  
Ime i tip ustanove koja pruža obrazovanje III. Gimnazija (Opća škola)  
Kušlanova 52, 10000 Zagreb (Hrvatska)  
Datumi 09/2001 – 06/2009  
Ime i tip ustanove OŠ Ivan Filipović

## Osobne vještine i kompetencije

Materinji jezik **Hrvatski**  
Ostali jezici **Engleski i njemački**  
Računalne vještine i kompetencije Dobro baratanje Microsoft Office alatima (Word - izvrsno, Excel - izvrsno, Power Point - izvrsno)  
Hobiji Rukomet, Rukomet na pijesku  
Vozačka dozvola B

## Dodatne informacije

Pozvan na širi popis hrvatske seniorske reprezentacije za svjetsko prvenstvo u rukometu na pijesku 2016. godine  
**Certifikati** Certificate in Advanced English (CAE) - University of Cambridge