

Određivanje granične molekulske mase ultrafiltracijskih membrana u obliku ravne plahte

Matković, Valerija

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:149:812511>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Valerija Matković

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Valerija Matković

ODREĐIVANJE GRANIČNE MOLEKULSKE MASE
ULTRAFILTRACIJSKIH MEMBRANA U OBLIKU
RAVNE PLAhte

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:
doc. dr. sc. Davor Dolar
prof. dr. sc. Krešimir Košutić
prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2019.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, ak. g. 2018./2019.



Vlada
Republike
Hrvatske

**Izravna uporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje membranskim tehnologijama
(ReHOHMem)**

*Projekt se financira u sklopu Programa Vlade Republike Hrvatske za poticanje istraživačkih i razvojnih
aktivnosti u području klimatskih promjena za razdoblje od 2015. do 2016. godine*

**Sadržaj ove publikacije isključiva je odgovornost Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*



REPUBLIKA HRVATSKA
MINISTARSTVO ZAŠTITE
OKOLIŠA I ENERGETIKE



ministarstvo znanosti
obrazovanja i sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I
ENERGETSKU UČINKOVITOST



HRZZ
Hrvatska zaklada
za znanost

Zahvaljujem doc. dr. sc. Davoru Dolaru na predloženoj temi, iskazanom povjerenju i pomoći prilikom izrade diplomskog rada pod njegovim mentorstvom.

Zahvaljujem svojoj obitelji ocu Marijanu, majci Dubravki i bratu Danijelu na neizmjerne podršci i ljubavi tijekom cijelog mog školovanja.

Zahvaljujem se i svom dragom Marinu koji mi je uvijek bio najveća podrška i potpora.

Također, zahvaljujem se svojim kolegicama Jeleni, Klaudiji, Katarini, Petri i Antonelli koje su postale prijateljice i koje su mi neizmjerne uljepšale moje studentske dane.

ODREĐIVANJE GRANIČNE MOLEKULSKE MASE ULTRAFILTRACIJSKIH MEMBRANA U OBLIKU RAVNE PLAHE

Sažetak

Ultrafiltracija (UF) je membranski separacijski proces koji se koristi u različitim granama industrije za pročišćavanje produkata, kod obrade otpadnih voda, te za dobivanje pitke vode i vode visoke čistoće koju pojedine industrije zahtijevaju. Kako bi procesi ultrafiltracije bili što uspješniji i kako bi se dobili podaci o separacijskim svojstvima membrane potrebno je provesti karakterizaciju. Jedan od najjednostavnijih načina karakterizacije ultrafiltracijskih membrana je određivanje njihove granične molekulske mase (MWCO) pomoću standardnih otopina poznatih koncentracija i molekulskih masa, te pri točno definiranim radnim uvjetima.

U ovome radu određivana je granična molekulska masa šest ultrafiltracijskih membrana: GH, GK, PT, PU, PW i MW. Navedenim membrana su granične molekulske mase koje je naveo proizvođač redom iznosile 2000 Da, 3000 Da, 5000 Da, 10 000 Da, 20 000 Da, 50 000 Da. Granične molekulske mase ispitivane su pomoću standardnih otopina polietilen glikola (PEG) i polietilen oksida (PEO) molekulskih masa u rasponu od 600 Da do 300 000 Da.

Sve membrane pokazale su određena odstupanja granične molekulske mase od one koju je naveo proizvođač. Odstupanja su bila najveća kod membrana s najvećim porama odnosno najvećom graničnom molekulskom masom (PW i MW), dok se najboljom pokazala membrana s najmanjom graničnom molekulskom masom (GH) kojoj je određena granična molekulska masa bila manja od one koju je naveo proizvođač. Pretpostavlja se da su razlozi odstupanja osjetljivost procesa na promjenu radnih uvjeta.

Ključne riječi: ultrafiltracija, granična molekulska masa, karakterizacija membrana

DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT CUT-OFF OF FLAT SHEET ULTRAFILTRATION MEMBRANES

Summary

Ultrafiltration (UF) is a membrane separation process used in different fields of industry as a method of purifying products, for wastewater treatment, for production of drinking water and for obtaining ultrapure water required in certain industries. To make ultrafiltration processes as successful as possible and in order to obtain information of separation properties, membranes need to be characterized. One of the simplest ways for membrane characterization is determination of molecular weight cut-off (MWCO) by using standard solutions for which concentration and molecular weight are known, in defined working conditions.

In this paper the molecular weight cut-off was determined for six ultrafiltration membranes: GH, GK, PT, PU, PW and MW. For those membranes molecular weight cut-offs determined by manufacturer were 2000 Da, 3000 Da, 5000 Da, 10 000 Da, 20 000 Da and 50 000 Da. Molecular weight cut-off was determined by using standard solutions of poly(ethylene glycole) (PEG) and poly(ethylene oxide) (PEO) with molecular weight span from 600 Da up to 300 000 Da.

All membranes have showed a certain deviation from molecular weight cut-off specified by manufacturer. The largest deviations were determined for membranes with the largest pore size and the largest molecular weight cut-off (PW and MW). The GH membrane proved to be the best. It has a smaller cut-off value than specified by manufacturer. It is assumed that the reason for deviation was in changed process conditions.

Key words: ultrafiltration, molecular weight cut-off, membrane characterization

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Opći dio	3
2.1. Membranski procesi.....	4
2.1.1. Tlačni membranski procesi.....	5
2.1.2. Prednosti i nedostaci membranskih procesa.....	5
2.3. Karakterizacija membrana	6
2.3.1. Karakterizacija poroznih membrana.....	7
2.3.2. Mikrofiltracija.....	8
2.3.3. Ultrafiltracija	10
2.4. Određivanje granične molekulske mase membrana	12
2.5. Polietilen glikol i polietilen oksid	14
3. Eksperimentalni dio.....	16
3.1. Materijali.....	17
3.1.1. Korištene kemikalije.....	17
3.2. Ispitivanje granične molekulske mase	18
3.2.1. Aparatura	18
3.2.2. Analitičke metode.....	19
3.3. Postupak rada	19
4. Rezultati i rasprava	22
4.1. GH membrana.....	23
4.1.1. Određivanje granične molekulske mase GH membrane	23
4.1.2. Protok permeata GH membrane	24
4.2. GK membrana.....	26
4.2.1. Određivanje granične molekulske mase GK membrane	26
4.3.1. Protok permeata GK membrane	27

4.3. PT membrana	28
4.3.1. Određivanje granične molekulske mase PT membrane	28
4.3.2. Protok permeata PT membrane	29
4.4. PU membrana	30
4.4.1. Određivanje granične molekulske mase PU membrane	30
4.4.2. Protok permeata PU membrane	31
4.5. PW membrana.....	32
4.5.1. Određivanje granične molekulske mase PW membrane	32
4.5.2. Protok permeata PW membrane	33
4.6. MW membrana	34
4.6.1. Određivanje granične molekulske mase MW membrane.....	34
4.6.2. Protok permeata MW membrane.....	35
5. Zaključci	37
6. Popis simbola i kratica.....	40
7. Literatura	42
8. Životopis.....	45

1. Uvod

Membranske tehnologije u današnje su vrijeme pronašle široku primjenu u različitim područjima. Koriste se u prehrambenoj industriji i industriji pića, u farmaceutskoj industriji u medicini, te u brojnim drugim područjima. Ipak najveću važnost i primjenu membranske tehnologije imaju u obradi voda. Pritom se membranski procesi koriste za dobivanje pitke vode, desalinacijom iz morske vode ili samo za pročišćavanje izvorskih voda koje sadrže male količine organskih ili anorganskih onečišćivala, te za obradu otpadnih voda. Prednosti membranskih procesa su što ne zahtijevaju dodatne kemikalije, imaju male energetske zahtjeve, te omogućuju uklanjanje onečišćivala koja se klasičnim ne mogu ukloniti[1].

Da bi membranski procesi bili uspješni membrane je potrebno karakterizirati. Karakterizacijom se dobivaju podatci o mehanizmu separacije, veličini pora membrane i raspodjeli veličini pora. Svojstva membrane poput protoka permeata, faktora zadržavanja, ovisiti će najviše o strukturi membrane, a zatim i o radnim uvjetima [2].

Separacija se kod poroznih ultrafiltracijskih membrana temelji na isključivanju prema veličini. Čestice i molekule koje su veće od pora membrane ne mogu kroz nju proći, a one koje su manje mogu. Sve pore neke porozne membrane nikada nisu iste veličine, odnosno promjera zbog čega se uglavnom ne govori o određenoj veličini pora već o raspodjeli veličina pora membrane[1].

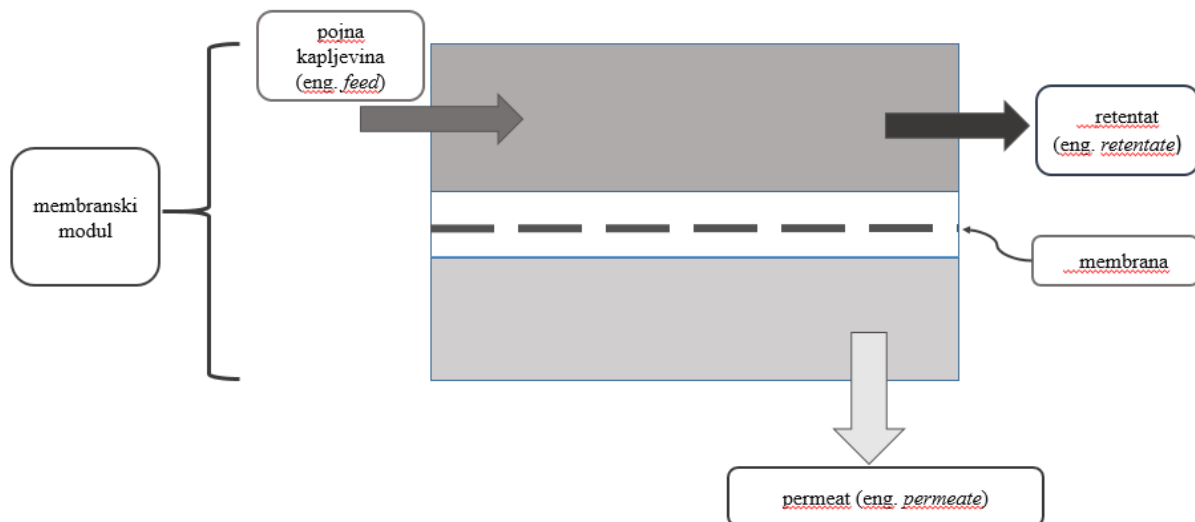
Kako je većina metoda karakterizacije membrana složena ili zahtijeva specifičnu aparaturu kao jedna od najjednostavnijih metoda karakterizacije nameće se određivanje granične molekulske mase membrane. Granična molekulska masa se definira kao ona molekulska masa kojoj je faktor zadržavanja (R) za određenu membranu veći od 90 %. Ova metoda zahtijeva korištenje standardnih otopina poznatih molekulskih masa koje se propuštaju kroz membranu. Pritom se moraju jasno definirati radni uvjeti poput tlaka temperature, protoka pojne kapljevine. Tijekom procesa prati se protok permeata te koncentracija otopljene tvari prije i nakon propuštanja kroz membranu[1].

U ovome rad testirano je šest ultrafiltracijskih membrana (GH, GK, PT, PU, PW, MW) raspona graničnih molekulskih masa od 2000 da do 50 000 Da (podatak dobiven od proizvođača) pri rasponu tlakova od maksimalnih 10 bara do 1,5 bara. Manji tlakovi korišteni su kod membrana s većim porama, odnosno većim graničnim molekulskim masama. Korištene su standarde otopine masene koncentracije $0,25 \text{ g L}^{-1}$, te raspona molekulskih masa 600 Da do 300 000 Da. Eksperimentalno dobiveni podatci potom su uspoređeni s onima koje je naveo proizvođač.

2. Opći dio

2.1. Membranski procesi

Membranski separacijski procesi su među novijima procesima separacije i njihova upotreba nije još toliko raširena kao neke druge metode. Proces se izuzetno brzo razvijaju i unaprjeđuju, a sve veći broj konkurentnih proizvođača dovodi i do sve prihvatljivih cijena tehnologija. Membranskim procesima, se u osnovi, ulazna struja (eng. *feed*) dijeli u dvije struje: permeat (eng. *permeate*) u kojem su sadržane sve tvari i čestice koje mogu proći kroz membranu, te retentat (eng. *retentate*) u kojem su sadržane sve tvari i čestice koje zaostaju na membrani, odnosno kroz nju ne mogu proći (Slika 2.1). Prema definiciji membrana je selektivna barijera između dviju faza[3,4].



Slika 2.1. Shematski prikaz membranskog procesa.

Da bi se ostvario prijenos tvari kroz membranu mora postojati pokretačka sila koja je odgovorna za strujanje permeata kroz membranu. Pokretačka sila u membranskom procesu može biti [5]:

- razlika tlakova, Δp (mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza)
- razlika temperatura, ΔT (membranaska destilacija),
- razlika koncentracija, Δc (dijaliza),
- razlika električnog potencijala, ΔE (elektroosmoza).

2.1.1. Tlačni membranski procesi

U industriji i obradi otpadnih voda najviše se primjenjuju tlačni membranski procesi u kojima je pokretačka sila razlika tlakova. Tlačni membranski procesi dijele se na mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO)[3].

Tablica 2.1. Podjela tlačnih membranskih proces s obzirom na veličinu pora membranskog materijala [6].

Membranski proces	Pokretačka sila	Mehanizam separacije	Veličina pora / nm	Radni tlak / bar
MF	Δp	Razdvajanje na temelju razlike u veličini čestica u otopini i pora membrane.	>100	<2
UF	Δp	Razdvajanje na temelju razlike u veličini čestica u otopini i pore membrane.	2-100	1-5
NF	Δp	Razdvajanje na temelju razlike u veličini, interakcije između membrane otopine, te membrane i otopljene tvari, elektrostatske interakcije	1-2	5-20
RO	Δp	Razdvajanje na temelju razlike u veličini, interakcije između membrane otopine, te membrane i otopljene tvari, difuzija	<1	10-100

2.1.2. Prednosti i nedostaci membranskih procesa

Primjena membranskih procesa sve je raširenija upravo zbog njihovih mnogobrojnih prednosti od kojih su najvažnije [5,6]:

- omogućen je odabir optimalne membrane za svaki pojedinačnih slučaj te učinkovito razdvajanje sve do molekulske ionske razine jer je dobro definirana poroznost membrana,
- membranski procesi pročišćavanja zadovoljavaju vrlo visoke standarde što za posljedicu ima dobivanje vode vrlo visoke kvalitete,
- procesi se provode pri relativno blagim uvjetima,

- membranski moduli mogu se lako proširiti ukoliko postoji potreba za većim kapacitetom uređaja,
- količina korištenih kemikalija je vrlo mala,
- troškovi postrojenja i energije su relativno mali ukoliko se konstantno nadzire i održava,
- membrane se mogu pakirati vrlo gusto u membranske module zbog čega su ovakva postrojenja malog volumena i
- omogućena je automatizacija procesa i njegovo samopročišćavanje čime se smanjuje utjecaj ljudske pogreške.

Uz mnoge prednosti membranski procesi imaju i neke značajne nedostatke [7,8]:

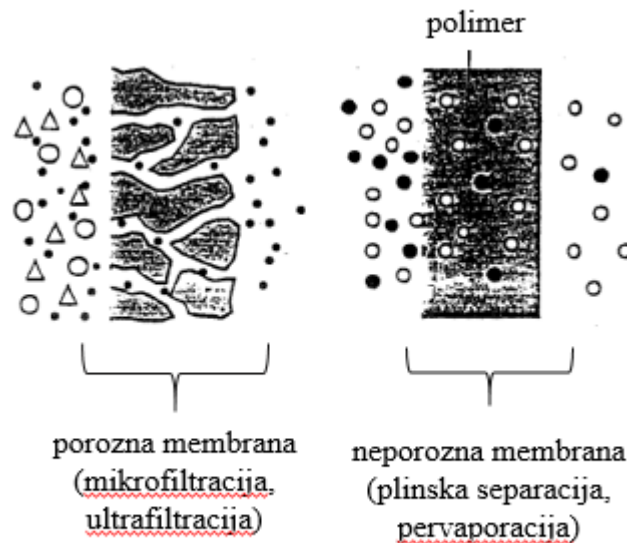
- sklonost membranskom blokiranju, zadržavanju čestica iz otopine na površini i u porama membrane zbog čega je nužna predobrada vode,
- pojava koncentracijske polarizacije i
- problem retentata i njegove daljnje obrade.

2.3. Karakterizacija membrana

Membrane je potrebno što detaljnije karakterizirati kako bi se prema svojim svojstvima mogle koristiti za specifične separacije ili skup separacija. Male promjene u sastavu membrane mogu značajno utjecati na njezinu strukturu, a time i direktno na separacijska svojstva. Uz svaku membranu proizvođač daje vrlo detaljne podatke o membrani, graničnu molekulsku masu (MWCO), veličinu pora i veličinsku raspodjelu pora. Kod odabira membrane za određenu namjenu najveći je izazov odabrati odgovarajuće parametre karakterizacije koji će biti uvaženi za dani sustav. Postoje različite vrste karakterizacije s obzirom na veličinu pora, poroznosti membrane, vrstu sustava koji je potrebno separirati[9].

Za potrebe karakterizacije membrane se dijele na porozne i neporozne. U porozne membrane spadaju mikrofiltracijske i ultrafiltracijske membrane s fiksnim porama. Prema veličini pora se dijele na makropore (> 50 nm), mezopore (2-50 nm) i mikropore (< 2 nm). Kod poroznih membrana zapravo se ne karakterizira materijal od kojeg je membrana načinjena nego pore membrane jer upravo o veličini pora, odnosno rasponu veličina pora ovisi koje će čestice proći kroz membranu, a koje neće. Kod gustih neporoznih membrana koje se koriste za

separaciju plinova i pervaporaciju nema fiksnih pora i proces ovisi prvenstveno o materijalu od kojeg je načinjena membrana[9].



Slika 2.2. Prikaz porozne i neporozne membrane [7]

2.3.1. Karakterizacija poroznih membrana

Karakterizacija poroznih membrana često daje podatke koji se u realnim slučajevima teško primjenjuju. Čak i kada je poznata veličina pora ili raspodjela veličina pora teško je predvidjeti učinkovitost separacije neke smjese tvari jer u stvarnim procesima separacije učinkovitost membrane većinom ovisi o drugim faktorima poput koncentracijske polarizacije i začepljenja odnosno zadržavanja čestica na površini membrane i u porama[10].

Jedan od bitnih parametara kod karakterizacije poroznih membrana svakako su oblik i geometrija pore. Parametar geometrije pora često je zanemaren pa se u jednadžbama koriste pretpostavke da su pore oblika pravilnih cilindara (Poiseuillova jednadžba) ili da su praznine između jednakih sfera koje su gusto pakirane jedna do druge (Kozeny-Carmanova jednadžba). Drugi bitan parametar kod karakterizacije poroznih membrana je raspodjela veličina pora. U pravilu pore membrana nikada nisu iste veličine već se nalaze unutar nekog raspona veličina. Membrane se mogu karakterizirati pomoću normalne ili apsolutne veličine pora. Apsolutna veličina je ona od koje su sve pore manje ili su njoj jednake, dok je normalna veličina pora, veličina od koje je 95 ili 98% pora manje ili njoj jednako. Važan parametar kod karakterizacije

poroznih membrana je poroznost površine membrane o kojem će ovisiti protok kroz membranu[11].

Karakterizaciji poroznih membrana se može pristupiti na više načina ovisno o tome koji su podaci za sustav najbitniji. Postoje dvije osnovne metode karakterizacije ovisno o parametrima koji se ispituju:

- metode koje daju informacije o parametrima vezanim uz strukturu: određivanje veličine pora i distribucije veličine pora i
- metode određivanja parametara vezanih uz permeaciju.

Metode karakterizacije znatno se razlikuju za procese mikrofiltracije i ultrafiltracije. Zbog toga se svake proučavaju zasebno[12].

2.3.2. Mikrofiltracija

Mikrofiltracijske membrane imaju pore veličina 0,1 do 10 μm , te za karakterizaciju ovakvih membrana postoje četiri različite metode[13].

1) Elektronska mikroskopija

Prilikom korištenje elektronske mikroskopije za karakterizaciju membrana koriste se pretražni elektronski mikroskop (SEM), transmisijski elektronski mikroskop (TEM), pretražni mikroskop s tuneliranjem i mikroskop atomskih sila (AFM)[13].

Pretražni ili skenirajući mikroskop pogodan je za vrlo precizno određivanje strukture svih slojeva porozne mikrofiltracijske membrane. Slika se dobiva na način da se snop elektrona visoke energije usmjeri na uzorak. Kada je uzorak ozračen elektroni atoma u uzorku su pobuđeni te emitiraju elektrone koji se sudaraju s detektorom mikroskopa. [11] Kod transmisijskog elektronskog mikroskopa slika je prikazana preko tamnih i svijetlih zona. Tamne zone predstavljaju područja u kojima su elektroni zaustavljeni dok svijetle zone predstavljaju dijelove kroz koje su elektroni transmitirani [14-16].

Mikroskop atomskih sila radi na principu mjerenja otklona vrlo fleksibilne igle uređaja, čija debljina na samom vrhu odgovara debljini jednog atoma. Do otklona dolazi zbog interakcija atomskih sila vršnog atoma igle i atoma na površini uzorka. Pretražni mikroskop s tuneliranjem (STM) radi na principu mjerenja struje elektrona koja prolazi izolacijsku zonu tunelirajućeg efekta. Karakterizacija membrana pomoću STM i AFM daje najbolje podatke o strukturi membrana jer omogućuju 3D prikaz površine. Njihova je primjena najpovoljnija kod ultrafiltracijskih membrana s porama veličine 1 do 30 nm [16,17].

Napredak mikroskopskih tehnika i pojednostavljenje postupka povećao je njihovu upotrebu kod karakterizacije membrana. Danas je moguće dobiti sliku unutarnje i vanjske strukture membrana. Jedini nedostatak je što se mikroskopske analize rade na izuzetno malom uzorku, odnosno izuzetno maloj površini membrane pa je upitna njihova statistička točnost[17].

2) Metoda mjehurića zraka (eng. Bubble-point methode)

Ovom metodom moguće je odrediti samo maksimalnu veličinu pora u membrani. Metoda mjeri tlak koji je potreban da bi se kroz membranu koja je ispunjena tekućinom propuhao mjehurić zraka. Mjehurić zraka će ući u poru kada mu je radijus ekvivalentan radijusu pore, a prvo će proći kroz najveće pore. Veza između radijusa najveće pore za koju se pretpostavlja da je oblika kapilare i tlaka dana je Young-Laplaceovom jednadžbom.

$$\Delta P = \frac{4\gamma_L \cos\theta}{2r_{p,max}}$$

Gdje je r_p radijus najveće pore (m), a γ_L površinska napetost tekućine (N m^{-1}), θ je kontaktni kut između tekućine i membranske površine ($^\circ$), a ΔP je izmjereni tlak (Pa) [17].

3) Metoda prodiranja žive (eng. Mercury intrusion)

Ova metoda zapravo je samo vrsta metode mjehurića zraka. U ovom slučaju membrana je suha, te se oko nje i u njoj nalazi samo zrak. Određeni volumen žive utiskuje se u suhu membranu kod određenog tlaka. Jednadžba za određivanje radijusa pore je ista samo što je u ovome slučaju kontaktni kut (θ) veći od 90° jer živa ne moći membranu. Zbog toga je $\cos\theta$ manji od 1 i jednadžba se mora pomnožiti sa -1[17].

4) Metoda mjerenja permeabilnosti (eng. Permeability methode)

Ukoliko se pretpostavi da su pore kapilarnog oblika njihova se veličina jednostavno može izračunati iz Hagen-Poiseuilleove jednadžbe ukoliko je poznat protok kroz membranu pri konstantnom tlaku.

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

Gdje je J protok vode kod pokretačke sile $\Delta P/\Delta x$ gdje je ΔP razlika tlakova (N m^{-2}), a Δx debljina membrane (m), r je radijus pore (m), η viskoznost tekućine (Pa s), τ faktor zakrivljenosti, a ε poroznost membrane ($\varepsilon = n\pi r^2/\text{površina membrane}$)[14].

2.3.3. Ultrafiltracija

Ultrafiltracijske membrane se smatraju poroznim membranama iako im je struktura asimetrična. Asimetrične membrane karakteriziraju dva sloja. Gornji tanki sloj odgovoran je za većinu otpora koji membrana pruža prijenosu mase. Ispod njega nalazi se znatno deblji porozni sloj. Veličina pora ultrafiltracijskih membrana kreće se od 2 do 100 nm. Zbog izuzetno male veličine pora metode karakterizacije mikrofiltracijskih membrana ne mogu se koristiti za ultrafiltracijske membrane, već se primjenjuju metode koje su prilagođene toj veličini pora[18].

1) Metoda adsorpcije i desorpcije plina (eng. Gas adsorption-desorption)

Ova metoda pogodna je za određivanje veličine pora kao i za određivanje distribucije veličine pora, te vrlo jednostavna ukoliko je na raspolaganju odgovarajuća aparatura. Adsorpcijska i desorpcijska izoterma inertnog plina, uglavnom dušika prikazana je kao promjena relativnog tlaka. Relativan tlak omjer je primijenjenog tlaka (p / Pa) i tlaka zasićenja (p_0 / Pa). Izoterma uglavnom počinje kod niskog relativnog tlaka. Kod nekog minimalnog tlaka tekućim dušikom će biti ispunjene najmanje pore membrane (oko 2 nm). Kako se tlak povećava tako će se postupno i sve veće membrane puniti dušikom. Kada se primijenjeni radni tlak približi tlaku zasićenja gotovo sve pore će biti popunjene tekućim dušikom i kod tog se tlaka može odrediti ukupni volumen pora membrane. Smanjivanjem tlaka dušik počinje isparavati iz pora membrane prvo iz najvećih pa onda redom prema najmanjima. Na taj je način dobivena i desorpcijska krivulja koja nikada ne slijedi adsorpcijsku. Radijus pora se može iz relativnog tlaka izračunati pomoću Kelvinove jednadžbe.

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V}{r_k RT} \cdot \cos \theta$$

Ako se pretpostavi da je kontaktni kut $\theta = 0$, onda je $\cos \theta = 1$. Pritom je r_k Kelvinov radijus kapilare koji se za karakterizaciju pomoću dušika može prikazati preko sljedeće jednadžbe.

$$r_k = \frac{4,1}{\ln \frac{p}{p_0}}$$

Radijus pora (r_p) tada se može izračunati preko jednostavne jednadžbe.

$$r_p = r_k + t$$

Gdje je t debljina sloja para adsorbiranih u pore. Uvijek vrijedi da je $r_k < r_p$. Debljina sloja para (t) može se procijeniti iz krivulja. Nedostatci ove metode su što se teško može odrediti geometrija pore, također plin se adsorbira i u nabore membrana koji nisu prave pore i kroz koje se ne vrši transport mase[18].

2) Termoporometrija (eng. Thermoporometry)

Termoporometrija se bazira na kalorimetrijskom mjerenju promjene faznog stanja iz krutog u tekuće, uglavnom čiste vode. Temperatura na kojoj se voda u porama smrzava ovisi o veličini pora. Kako se smanjuje veličina pora smanjuje se i temperatura na kojoj se voda u porama smrzava, odnosno voda se mora pothlađivati ispod temperature ledišta. Svaka pora ima svoju specifičnu temperaturu smrzavanja vode. Za cilindrične se membrane ovisnost radijusa pore (r_p / nm) o doseg u pothlađivanja (ΔT / °C) može prikazati jednačinom.[18]

$$r_p = 0.68 - \frac{32,33}{\Delta T}$$

3) Permporometrija (eng. Permporometry)

Dok se termoporometrijom određuje ukupan volumen pora čak i onih koje su otvorene samo na jedan kraj membrane i koje ustvari ne pridonose filtraciji, Permporometrija s druge strane omogućuje karakterizaciju samo aktivnih pora. Prema tome ukoliko se radi o asimetričnim membranama, kod kojih je transport kroz membranu određen gornjim tankim slojem, dovoljna je samo informacija o raspodjeli veličina pora u gornjem sloju. Permporometrija se bazira na blokiranju pora pomoću kondenzirajućeg plina uz istovremeno praćenje protoka kroz membranu. Ova metoda izuzetno je komplicirana jer je prilikom provedbe procesa potrebno s obje strane membrane održavati isti tlak para. Zbog toga je prije uspostavljanja termodinamičke ravnoteže potrebno točno pratiti protok plina kroz membranu[18].

4) Metoda određivanja veličine pora istiskivanjem tekućine (eng. Liquid displacement)

Ova metoda provodi se tako što se kapljevina koja je prisutna u porama membrane iz njih istiskuje pomoću druge kapljevine. Potrebne su dvije međusobno nemješljive kapljevine. Jedna kapljevina se koristi za popunjavanje pora, a druga za istjerivanje kapljevine koja se

nalazi u porama. Do istiskivanja kapljevina iz pora dolazi kada na njih djelujemo određenim tlakom preko kojeg pomoću Laplace-ove jednadžbe možemo izračunati radijus pora (r_p).

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cdot \cos \theta$$

U Laplace-ovoj jednadžbi γ je površinska napetost na granici dviju kapljevina izražena u N/m, ΔP je razlika tlakova iznad i ispod membrane (bar), a θ kontaktni kut ($^\circ$). Sekundarna kapljevina prodirati će najprije u najveće pore, uzrokujući tako protok koji se može opisati Hagen-Poiseuille-ovom jednadžbom. Povećanjem tlaka sekundarna će kapljevina ulaziti i u manje pore što će dovesti do povećanja protoka. Protok kroz membranu direktno je ovisan o radijusu pora pa se iz krivulje promjene protoka kroz membranu može izračunati i raspodjela veličina pora membrane. Ova metoda daje dobre rezultate, te kao i prethodna daje podatke samo o aktivnim porama[18].

2.4. Određivanje granične molekulske mase membrana

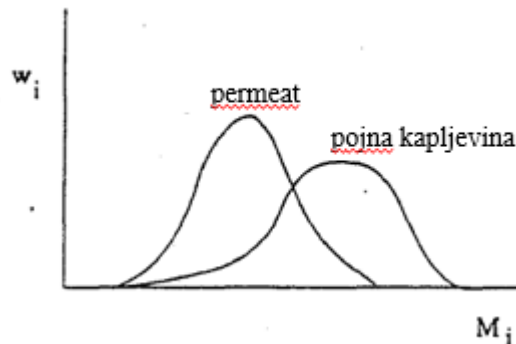
Metoda klasifikacije poroznih ultrafiltracijskih membrana koja je provedena tijekom izvedbe eksperimentalnog dijela ovog rada. Ova metoda temelji se na principu određivanja granične molekulske mase (MWCO, *eng. molecular weight cut-off*). Značenje granične molekulske mase je da je to molekulska masa tvari kojoj je faktor zadržavanja 90%. To znači i da će faktor zadržavanja svih tvari kojima je molekulska masa veća od granične biti 90% ili veći. Postoje membrane kojima se može vrlo precizno odrediti granična molekulska masa i one kod kojih se ne može odrediti točna nego samo raspon vrijednosti[19].

Separacijska svojstva membrane ne mogu se odrediti pomoću samo jednog faktora. Osim granične molekulske mase potrebno je znati i druge, bitnije parametre poput oblika i fleksibilnosti makromolekula u otopini, njihova interakcija s materijalom membrane. Pojava koncentracijske polarizacije i membranskog blokiranja nikako ne smiju biti zanemareni jer značajno utječu na separacijska svojstva membrane [19].

Granična molekulska masa može biti određivana pri različitim radnim uvjetima poput radnog tlaka, načina na koji kapljevina struji na membranu, koncentracije, vrste otopljene tvari i njezine molekulske mase. To se vrlo dobro može uočiti ukoliko se prati kakva su svojstva zadržavanja membrane za tri različite otopine iste molekulske mase. Svaka otopina imati će

drugu graničnu molekulsku masu. Ukoliko se u otopini nalaze dvije tvari čije se molekulske mase znatno razlikuju, separacija tvari s manjom molekulskom masom biti će pod značajnim utjecajem one s većom molekulskom masom zbog utjecaja graničnog sloja. Tvar veće molekulske mase biti će potpuno zadržana te će se na membrani stvoriti sloj koji će začeptiti pore i omogućiti bolju separaciju tvari manje molekulske mase. Kako bi se odredila stvarna separacijska svojstva membrane potrebno je u obzir uzeti i nastajanje graničnog sloja na membrani, te modificirati graničnu molekulsku masu. Stvaranje graničnog sloja može se smanjiti na minimum ukoliko se koriste tvari koje nemaju tendenciju adsorpcije na materijal membrane [19].

Podatci o koncentraciji otopljene tvari u pojnoj smjesi i u retentatu mogu se lako pratiti pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) (Slika 2.4.)



Slika 2.4. Prikaz raspodjele veličine molekulskih masa u permeatu i pojnoj kapljevini prilikom određivanja granične molekulske mase za neku membranu [19].

Faktor zadržavanja računa se za svaku tvar posebno prema jednadžbi:

$$R_{M_i} = 1 - \frac{c_{M_i(\text{permeat})}}{c_{M_i(\text{pojna kapljevina})}}$$

gdje je $c_{M_i(\text{permeat})}$ koncentracija u permeatu, a $c_{M_i(\text{pojna kapljevina})}$ koncentracija u pojnoj (ulaznoj kapljevini).

Zbog pojave koncentracijske polarizacije i blokiranja pora membrana, koncentracija uz samu površinu membrane može biti znatno veća nego u masi pojne kapljevine. Koncentracija tvari uz samu membranu mora se također uzeti u obzir ukoliko se žele dobiti stvarni podatci o separacijskim svojstvima membrane pa se faktor zadržavanja računa prema jednadžbi:

$$R_{M_i} = 1 - \frac{c_{M_i(\text{permeat})}}{c_{M_i(\text{membrana})}}$$

gdje je R_M faktor zadržavanja, $C_{M(permeata)}$ koncentracija otopljene tvari u permeatu, a C_M (membrana) koncentracija tvari uz samu membranu.

Koncentracija na membranskoj površini ne može biti direktno izmjerena, ali se može izračunati pomoću jednadžbi koje opisuju granični sloj nastao na membrani. Utjecaj koncentracijske polarizacije može se značajno smanjiti ukoliko se protok pojne kapljevine poveća jer će turbulentno strujanje spriječiti zadržavanje čestica uz samu membranu, ukoliko se radni tlak smanji, te ukoliko je koncentracija otopljene tvari vrlo mala [19].

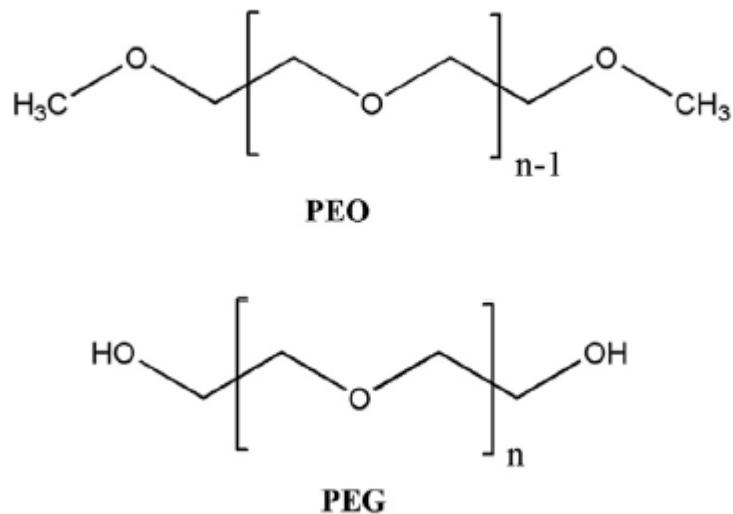
Rješavanju problema utjecaja koncentracijske polarizacije može se pristupiti i ukoliko se pretpostavi da je prolazak krutih čestica kroz membranu jednak procesu prosijavanja. Za sferične čestice koje se ne adsorbiraju na površinu membrane faktor zadržavanja može se povezati s omjerom radijusa čestica otopljenih tvari u pojnoj kapljevini (r_s) i radijusa pore (r_p). taj omjer označava se sa $\lambda=r_s/r_p$. Ovakav pristup značajno pojednostavlja proces jer ne uzima u obzor adsorpciju na površinu membrane, fizičke deformacije na molekulama uzrokovane protokom i druge hidrodinamičke efekte. Također istraživanja su pokazala da se na ovaj način mogu dobro definirati sustavi u kojima su čestice u otopini manje od veličine pora membrane ($\lambda < 1$) [19].

Polimerni lanci u otopini se mogu promatrati kao nasumični namotaji jer u otopini ne mogu zadržati ravnu strukturu. Njihova veličina može se izraziti preko radijusa okretanja (r_g), radijusa koji predstavlja udaljenost između krajeva polimernog klanca (r) ili hidrodinamičkog radijusa (r_h). Konformacija namotaja ovisiti će značajno o duljini lanca, silama koje djeluju unutar molekule, vrsti otapala temperaturi [19].

2.5. Polietilen glikol i polietilen oksid

Sve metode određivanja granične molekulske mase zahtijevaju upotrebu standardnih otopina poznatih molekulskih masa poput dekstrana, proteina polietilen glikola (PEG) i polietilen oksida (PEO). Kod izbora tvari za određivanje granične molekulske mase mora se računati da su topive u vodi, ne reagiraju s materijalom od kojeg je napravljena membrana, ne ioniziraju, te se ne adsorbiraju na površinu membrane [20,21].

PEG i PEO su polimeri sastavljeni od C-O-C podjedinica. Dostupni su u širokom rasponu molekulskih masa, topivi su u vodi i u organskim otapalima [22].



Slika 2.5. Struktura polietilen oksida i polietilen glikola

PEO-ovi se dobivaju katalitičkom sintezom etilen oksida. Mogu imati molekulske mase od 200 do 7×10^6 Da. Opća formula im je $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ gdje n predstavlja prosječan broj oksoetilenskih grupa. PEO-ovi imaju specifične značajke poput zgrušavanja, flokuliranja, dispergiranja, te zadržavanja vode[23,24].

PEG-ovi imaju monomerne jedinice $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ s polarnim kisikovim atomom i nepolarnom $(\text{CH}_2)_2$ skupinom. Pripremaju se uglavnom neionskom lančanom polimerizacijom. Topivi su u različitim polarnim i nepolarnim otapalima. PEG-ovi malih molekulskih masa su viskozne bezbojne kapljevine, dok su oni većih molekulskih masa voštane krutine bijele boje kojima se temperatura tališta povećava razmjerno s molekulskom masom[25,26].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

Svrha ovog rada bila je karakterizacija šest ultrafiltracijskih membrana kako bi se odredile granične molekulske mase tvari koje te membrane mogu zadržati.

Šest ultrafiltracijskim membrana, za koje je ispitivana granična molekulska masa dobavljene su od proizvođača GE Water & Process Technologies (Nizozemska). Membrane se prvenstveno razlikuju po graničnoj molekulskoj masi, a osim toga razlikuju se i prema materijalima od kojih su načinjene. Specifikacije membrana dobivene od proizvođača, uključujući radne tlakove pri kojima se svaka od membrana koristi dane su u Tablici 3.1. Raspon graničnih molekulskih masa je 2000 – 50000 Da, a ispitivanja su provedena pri radnim tlakovima od 10 bar do 1,5 bar.

Tablica 3.1. Svojstva ispitivanih ultrafiltracijskih membrana

<i>Membrana</i>	<i>GH</i>	<i>GK</i>	<i>PT</i>	<i>PU</i>	<i>PW</i>	<i>MW</i>
<i>Materijal*</i>	PA	PA	PES / PSf	PES / PSf	PES / PSf	PAN
<i>MWCO / Da</i>	2000	3000	5000	10000	20000	50000
<i>Maksimalni radni tlak / bar</i>	27	24	10	10	10	7
<i>Dozvoljena pH vrijednost / -</i>	1-11	1-11	1-11	1-11	1-11	2-9
<i>Tipičan fluks / bar LMH / bar</i>	34/10,34	28,9/5,17	153/3,45	144/2,07	144/2,07	299/1,38

*PA-poliamid, PES/PSf-poli(eter-sulfon)/polisulfon, PAN-poliakrilonitril

3.1.1. Korištene kemikalije

Granična molekulska masa svake od membrana ispitivana je pomoću nekoliko otopina polietilen glikola (PEG) ili polietilen oksida (PEO) različitih molekulskih masa. U Tablici 3.2. nalaze se sve korištene kemikalije te osnovne informacije o njima.

Tablica 3.2. Podatci o korištenim kemikalijama

Molekulska masa / Da	Naziv	Proizvođač*
600	PEG	Aldrich Chemistry
950-1050	PEG	Aldrich Chemistry
1305-1595	PEG	Aldrich Chemistry
2050	PEG	Aldrich Chemistry
4000	PEG	Aldrich Chemistry
6000	PEG	Aldrich Chemistry
8000	PEG	Aldrich Chemistry
10000	PEG	Aldrich Chemistry
20000	PEG	Aldrich Chemistry
35000	PEG	Aldrich Chemistry
100000	PEO	Aldrich Chemistry
300000	PEO	Aldrich Chemistry

*Zemlja podrijetla: Njemačka

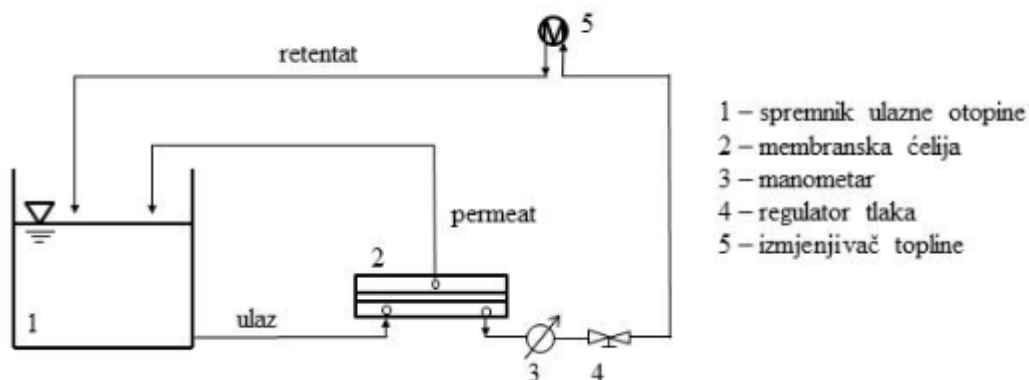
3.2. Ispitivanje granične molekulske mase

3.2.1. Aparatura

Aparatura za određivanje granične molekulske mase ultrafiltracijskih membrana sastojala se od:

1. Sepa CF II ćelije (Sterlitech corporation, USA) s križnim tokom,
2. Hydracell DO3SASGSSSCA pumpa (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, SAD),
3. izmjenjivač topline Danfoss XG10,
4. spremnik s otopinom i
5. spremnik za sakupljanje permeata.

Površine membrana iznosile su 138 cm². Kapljevina se potiskivala pomoću pumpe prema membrani koja je zadržavala retentat, a propuštala je permeat. Manometrom se pratio tlak. Shematski prikaz aparature prikazan je na Slici 3.2.



Slika 3.2. Shema aparature za ispitivanje granične molekulske mase ultrafiltracijskih membrana

3.2.2. Analitičke metode

U svrhu određivanja granične molekulske mase ultrafiltracijskih membrana korištena je samo jedna analitička metoda. Ulaznoj struji i permeatu određivan je ukupni ugljik (TC) kako bi se odredio faktor zadržavanja membrane za svaku pojedinu otopinu. Ukupni ugljik (mg C L^{-1}) određivan je na analizatoru ugljika, TOC- V_{ws} (Shimadzu, Japan) .

Analizator ugljika TOC- V_{ws} radi na principu kombinirane oksidacije uzorka pri povišenoj temperaturi od $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomoću persulfata i UV zračenja. Persulfat se u uređaju koristi jer je fotosenzibilan i jer zakiseljava uzorak na pH-vrijednost 2. Ugljik u vodenim uzorcima oksidira u CO_2 koji se detektira pomoću neraspršujućeg infracrvenog detektora.

3.3. Postupak rada

Prvi korak bilo je pripremiti membranu kako bi dimenzijama odgovarala korištenoj membranskoj jedinici. Membrana je zatim postavljena na razdjelnik (eng. *feed spacer*) u kojemu se postiže turbulentno strujanje. U uvjetima turbulentnog strujanja spriječeno je zadržavanje čestica iz otopine na membrani te je na taj način utjecaj koncentracijske polarizacije sveden na minimum.

Kada je membrana postavljena i sastavljena aparatura provodio se postupak prema sljedećim koracima:

1. Korištena ultrafiltracijska membrana isprana je s demineraliziranom vodom (do maksimalni 7 L) kako bi se isprao konzervans.

2. Stabilizacija protoka membrane pri radnom tlak. Postupak stabilizacije provodio se s 10 L demineralizirane vode uz recirkulaciju retentata i permeata do uspostave konstantnog protoka.
3. Kada je fluks stabiliziran slijedila je obrada pripremljenih otopina PEG ili PEO koncentracije $0,25 \text{ g L}^{-1}$. Pokusi su rađeni s 5 L početne otopine koja se propuštala 60 min uz recirkulaciju retantata i permeata. Nakon isteka 60 min određen je TC za ulaznu otopinu i permeat.
4. Nakon završetka rada s pojedinom otopinom membrane su ispirane s oko 25 L demineralizirane vode.

Protok permeata pratio se preko promjene mase spremnika u koji dotječe permeat pomoću tehničke vage KERN 440-35A (Njemačka). Brzina strujanja pojne smjese tijekom cijelog je pokusa iznosila 3 L min^{-1} ($0,75 \text{ m s}^{-1}$). Postupak se provodio pri temperaturi od 25 °C ($\pm 0,1 \text{ °C}$). Radni tlakovi i otopine koje su korištene za svaku ispitivanu membranu prikazani su u Tablica 3.3.. Za svaku membranu granična molekulska masa određivana je pomoću 3 ili 4 otopine. Nakon završetka rada s jednom membranom aparatura se rastavlja i stavlja se sljedeća membrana.

Tablica 3.3. Molekulske mase otopina korištene za određivanje granične molekulske mase pojedinih membrana

Membrana	Radni tlak / bar	Molekulska masa otopine / Da
GH	10	600
		950-1050
		1305-1595
		2050
		4000
GK	5	1305-1595
		2050
		4000
		6000
PT	4	2050
		4000
		6000
		8000
PU	2	6000
		8000
		10000
		2000
PW	2	10000
		20000
		35000
		100000
MW	1,5	35000
		100000
		300000

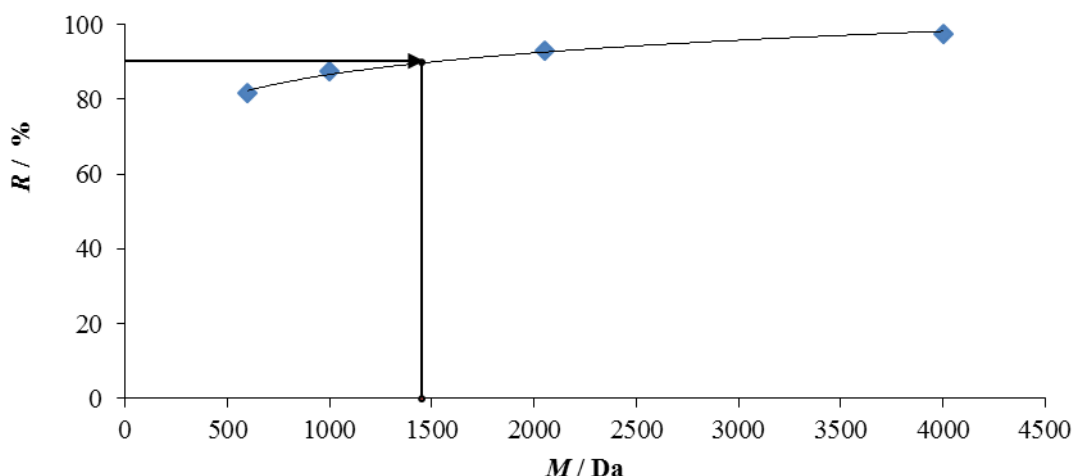
4. Rezultati i rasprava

U ovome radu ispitivana je granična molekulska masa šest ultrafiltracijskih membrana proizvođača GE Water & Process Technologies (Nizozemska) kako bi se utvrdilo koje molekulske vrste odabrane membrane mogu zadržati. Testirane su membrane s oznakama: GH, GK, PT, PU, PW, MW čije su granične molekulske mase definirane od proizvođača redom iznosile 2000, 3000, 5000, 10 000, 20 000 i 50 000 Da. Postupci ultrafiltracije s odabranim membranama provedeni su pri radnim tlakovima od 10, 5, 4, 2 i 1,5 bara. Za testiranje graničnih molekulskih masa korištene su standardne otopine PEG ili PEO koncentracije 0,25 g L⁻¹ raspona molekulskih masa od 600 do 300 000 Da. Kako bi se odredio faktor zadržavanja pojedine membrane za otopinu određene molekulske mase mjerio se ukupni ugljik u pojnoj kapljevini te u permeatu. Tijekom provedbe procesa mjereno je i protok permeata. Mjerenje protoka permeata je vrlo dobar način praćenja procesa ultrafiltracije jer će se svako odstupanje od definiranih uvjeta jasno vidjeti na promjeni protoka. Tijekom postupka uvijek može doći do blokiranja pora membrane, pojave izražene koncentracijske polarizacije, promjene radnog tlaka ili promjene nekog drugog parametra koji će značajno utjecati na separacijska svojstva membrane, a u konačnici i na određenu graničnu molekulsku masu membrane [27].

4.1. GH membrana

4.1.1. Određivanje granične molekulske mase GH membrane

Granična molekulska masa GH membrane definirana od strane proizvođača iznosi 2000 Da. Postupak određivanja granične molekulske mase ove membrane provodio se pri tlaku od 10 bara s četiri standardne PEG otopine molekulskih masa 600 Da, 950-1050 Da, 2050 Da i 4000 Da. Separacijska svojstva membrane za svaku su otopinu praćena preko faktora zadržavanja koji ukazuje na odnos između količine otopljene tvari koju je membrana zadržala i one koja je kroz nju prošla [28]. Na Slici 4.1. prikazana je ovisnost faktora zadržavanja ispitivanih otopina o njihovoj molekulskoj masi za GH membranu.



Slika 4.1. Ovisnost faktora zadržavanja o molekularnoj masi pojne kapljive za GH membranu.

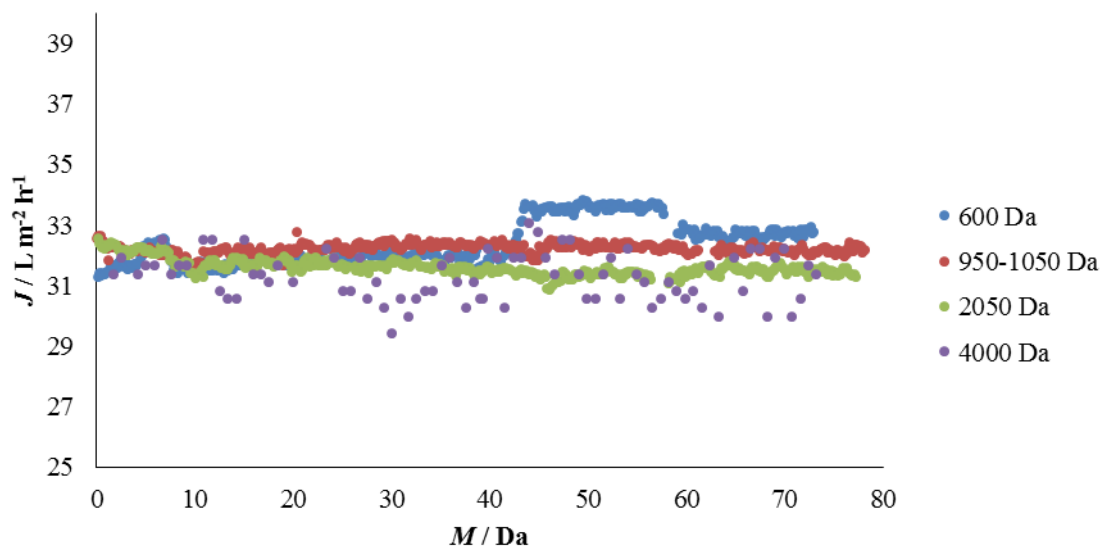
Faktor zadržavanja raste s porastom molekularne mase pojne kapljive kako je vidljivo na Slici 4.1. Za otopinu molekularne mase 600 Da postignut je faktor zadržavanja u iznosu od 81,57 %, a za otopinu molekularne mase 950-1050 Da 87,34 %. Prva otopina za koju je postignut faktor zadržavanja iznad 90 % je treća korištena otopina molekularne mase 1500 Da i iznosio je 97,6 %. Prema tome granična molekularna masa eksperimentalno određena za ovu membranu je oko 1500 Da i vidljivo je da malo manja od one koju je definirao proizvođač (2000 Da). Kako u podacima dobivenima uz membranu nisu točno navedeni uvjeti u kojima je granična molekularna masa određena razlog ovog odstupanja može biti u promjeni uvjeta provođenja postupka poput brzine strujanja, iskorištenja, temperature, koncentracije PEG-a, promjene vrste i veličine postrojenja u kojem su postupci provedeni. Kako je granična molekularna masa ove membrane određena od strane proizvođača iznosila 2000 Da, a eksperimentalno određena tijekom provedbe procesa približno 1500 Da može se zaključiti da je odstupanje granične molekularne mase ove membrane približno 25 %. S obzirom na to da je eksperimentalno određena granična molekularna masa manja od one dobivene od proizvođača ova se membrana može smatrati pouzdanom za separaciju tvari molekularne mase veće od 2000 Da.

4.1.2. Protok permeata GH membrane

Protok permeata praćen je tijekom obrade svih četiri otopina. Za sve membrane protok je praćen u tri faze na radnom tlaku. Prva faza bila je ispiranje membrane demineraliziranom vodom (rezultati nisu prikazani) sa svrhom stabilizacije protoka. Nakon toga slijedila je obrada

ispitivanih otopina (rezultati prikazani za svaku membranu i sve ispitivane molekulske mase). Zadnji korak bio je ispiranje membrana demineraliziranom vodom (rezultati nisu prikazani).

Druga faza je propuštanje otopine PEG-a. U sva četiri pokusa ova je faza trajala približno 80 min. Tijekom svakog pokusa propuštena je jedna od otopina. Može se primijetiti (Slika 4.2.) da je protok permeata gotovo konstantan kod propuštanja svih otopina. Kako se molekulske mase otopina povećavaju protok se postepeno smanjuje. Kod otopina molekulskih masa manjih od granične molekulske mase membrane nema značajnijih oscilacija u protoku, dok se kod otopina s molekulskom masom većom od granične molekulske mase mogu zamijetiti veće oscilacije protoka permeata. Razlog tomu je vjerojatno blokiranje pora do kojeg dolazi jer su molekule u otopini slične veličine kao pore membrane ili veće od njih [29]. Molekule otopljenog PEG-a zadržavaju se na površini membrane ili unutar pora membrane i na taj način ometaju prijenos mase kroz membranu.

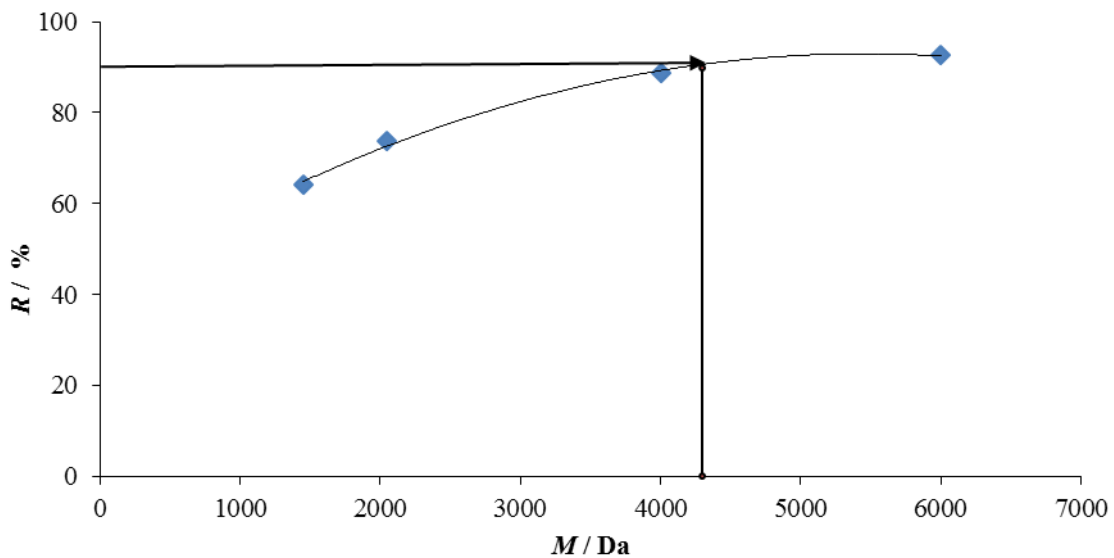


Slika 4.2. Ovisnost protoka permeata o vremenu, prilikom propuštanja otopina različitih molekulskih masa kroz GH membranu.

4.2. GK membrana

4.2.1. Određivanje granične molekulske mase GK membrane

Granična molekulska masa GK membrane definirana od strane proizvođača iznosi 3000 Da. Pokusi određivanja granične molekulske mase ove membrane provedeni su pri tlaku od 5 bar s otopinama molekulskih masa 1305-1595 Da, 2050 Da, 4000 Da i 6000 Da. Preko faktora zadržavanja svake od membrana eksperimentalno je određena granična molekulska masa membrane (rezultati su prikazani na Slici 4.3.).



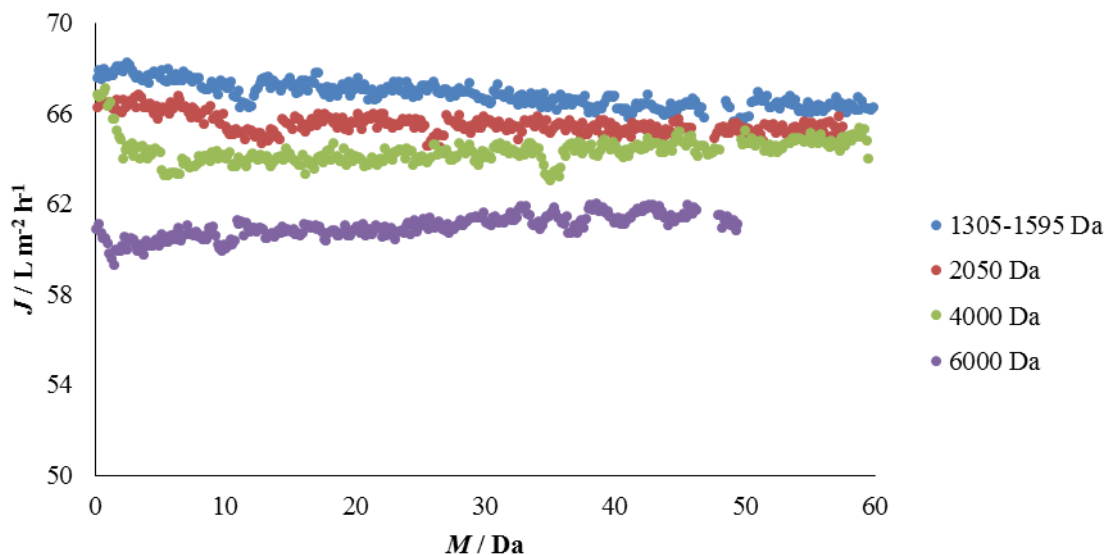
Slika 4.3. Ovisnost faktora zadržavanja o molekulskoj masi pojne kapljevine za GK membranu

Kako je i očekivano faktor zadržavanja za GK membranu raste s porastom molekulske mase pojne kapljevine (Slika 4.3.). Između otopina molekulskih masa 2050 Da i 4000 Da može se primijetiti značajnije povećanje faktora zadržavanja sa 73,8 % (kod 2050 Da) na 88,7 % (kod 4000 Da). Razlog tome je vjerojatno u tome što je molekulska masa otopine od 4000 Da veća od granične molekulske mase koju je odredio proizvođač, a koja iznosi 3000 Da. Faktor zadržavanja prelazi 90 % jedino kod otopine od 6000 Da čime se može zaključiti da je MWCO od GK membrane između 4000 i 6000 Da.. Grafički određena granična molekulska masa iznosi približno 4200 Da (Slika 4.3.), pa je odstupanje za GK membranu oko 29 %. Razlozi ovakvog odstupanja mogu, kao i kod GH membrane biti u promjeni uvjeta u kojima je vođen proces.

4.3.1. Protok permeata GK membrane

Kao i kod prethodne membrane za sve četiri otopine praćeni su protoci permeata i prikazani na Slici 4.4. Dio procesa tijekom kojeg su propuštane otopine PEG-a različitih molekulskih masa trajao je oko 60 min za sve otopine. Protok permeata GK membrane veći je od protok kod GH membrane. Razlog tome su veće pore GK membrane kroz koju je prijenos mase brži. Protok permeata smanjuje se s porastom molekulske mase pojne kapljevine. Protoci prve tri kapljevine 1305-1595 Da, 2050 Da su vrlo sličnih vrijednosti i kreću se od približno $67 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ kod 1305-1595 Da do približno $64 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ kod 4000 Da. Kod otopine molekulske mase 6000 Da vidljiv je znatno manji protok (oko $60 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) u odnosu na sve druge otopine. Takav pad protoka je i očekivan s obzirom na to da je molekulska mase te otopine dvostruko veća od očekivane granične molekulske mase. Molekule ovog PEG-a znatno su veće od pora membrane pa će vjerojatno koncentracijska polarizacija biti puno izraženija što otežava prijenos mase kroz membranu.

Kod prve tri otopine može se zamijetiti blagi pad protoka tijekom provođenja procesa. To se može pripisati pojavi blokiranja membrane jer su molekule prve tri otopine dovoljno male da mogu ući u pore membrane i tamo se zadržati.

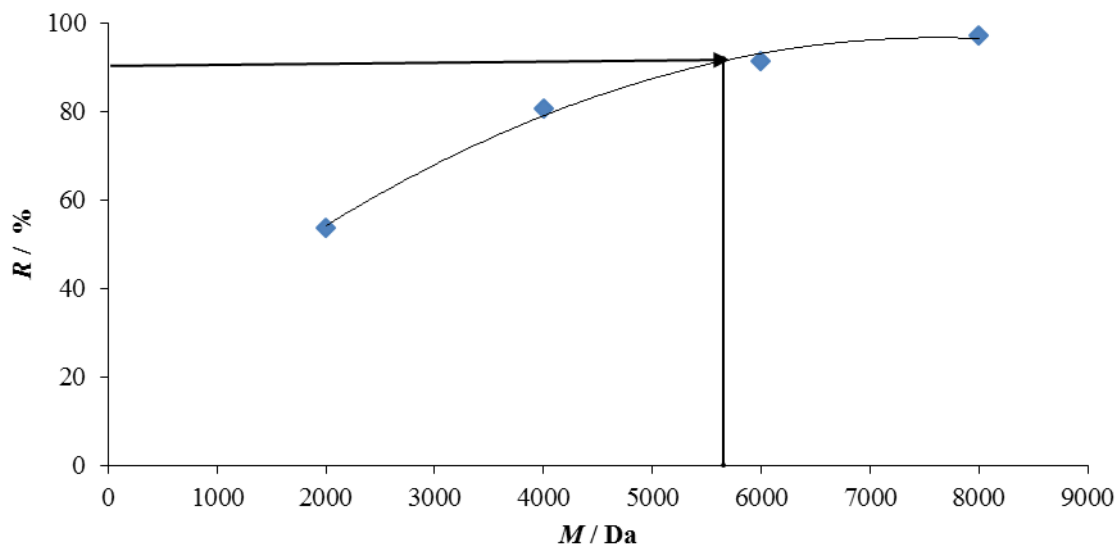


Slika 4.4. Ovisnost protoka permeata o vremenu, prilikom propuštanja otopina različitih molekulskih masa kroz GK membranu

4.3. PT membrana

4.3.1. Određivanje granične molekulske mase PT membrane

Granična masa definirana od strane proizvođača za PT membranu je 5000 Da. Postupak određivanja granične molekulske mase za ovu membranu provodio se s četiri otopine molekulskih masa 2050 Da, 4000 Da, 6000 Da i 8000 Da pri radnom tlaku od 4 bar. Granična molekulska masa eksperimentalno je određena preko faktora zadržavanja otopina PEG-a. Rezultati dobivenih faktora zadržavanja u ovisnosti o molekulskoj masi ispitivanih otopina za PT membranu prikazani su na slici 4.5..



Slika 4.5. Ovisnost faktora zadržavanja o molekulskoj masi pojne kapljavine za PT membranu

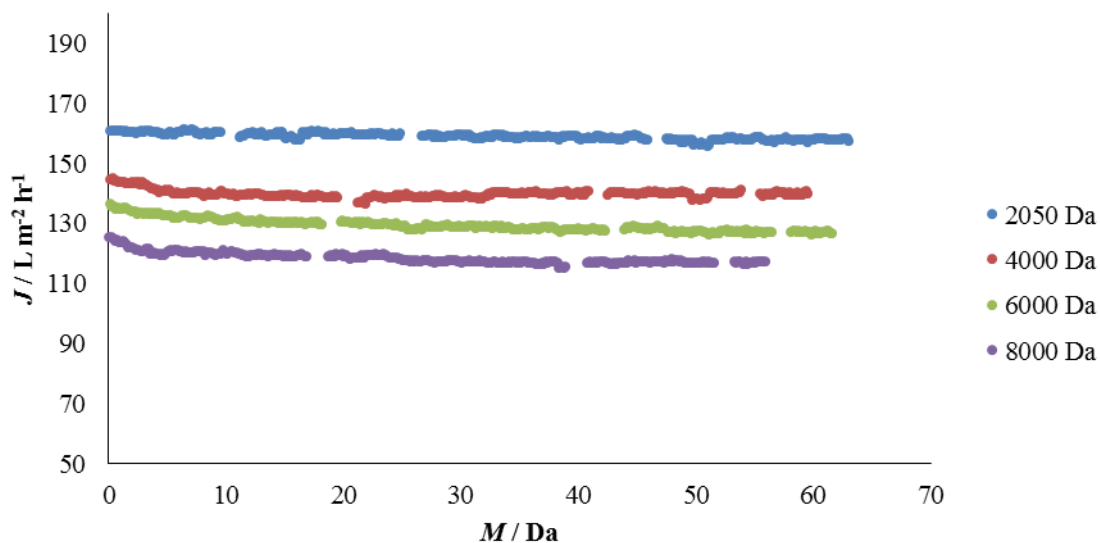
Faktor zadržavanja PT membrane raste s porastom molekulske mase pojne kapljavine. Za otopinu 2050 Da i 4000 Da dobiveni su faktori zadržavanja 53,63 % i 80,8 %. Faktor zadržavanja prelaze 90% kod otopina molekulskih masa 6000 i 8000 Da. Time je potvrđeno da je eksperimentalno dobiveni MWCO između 4000 i 6000 Da. Iz Slike 4.5. točno očitana vrijednost pokazuje da je MWCO približno 5800 Da. Odstupanje granične molekulske mase od one koju je definirao proizvođač je oko 14 %. Razlozi odstupanja su vrlo vjerojatno slični kao i u prethodnim otopinama uz dodatni razlog što je promijenjena vrsta standardne otopine pomoću koje je određena granična molekulska masa. Granična molekulska masa određena od strane proizvođača određena je pomoću dekstrana dok su u ovom radu korištene otopine PEG-

ova. Korištenje različitih otopina za određivanje granične molekulske mase može znatno utjecati na određenu vrijednost.

4.3.2. Protok permeata PT membrane

Protok PT membrane praćen je na isti način te su rezultati prikazani na Slici 4.6. Vidljivo je da su protoci najveći u odnosu na prethodne membrane, a razlog je veličina pora što je ujedno potvrđeno određivanjem MWCO vrijednosti.

Tijekom provedbe procesa protok se blago smanjuje. Kod otopina 2050, 4000 i 6000 Da smanjenje protoka je neznatno, dok je kod otopine molekulske mase 8000 Da ipak malo izraženije, pogotovo na početku obrade. Razlog značajnijem padu protoka vjerojatno je u membranskom blokiranju jer su molekule od 4000 Da pa nadalje dovoljno velike da zaostanu unutar pora ili na površini membrane onemogućavajući neometan prijenos mase kroz membranu. Protok se smanjuje porastom molekulske mase. Kod najmanje molekulske mase od 2050 Da protok je najveći i iznosi oko $160 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, a najmanji za otopinu molekulske mase 8000 Da u iznosi oko $120 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

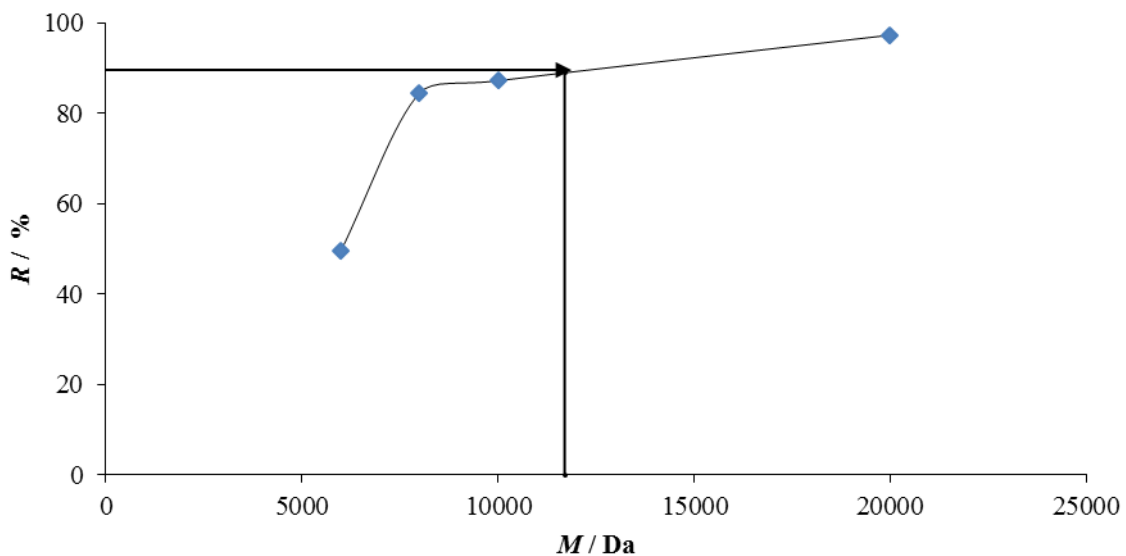


4.6. Ovisnost protoka permeata o vremenu, prilikom propuštanja otopina različitih molekulskih masa kroz PT membranu.

4.4. PU membrana

4.4.1. Određivanje granične molekulske mase PU membrane

Granična molekulska masa definirana od strane proizvođača za ovu membranu iznosi 10 000 Da. Postupak određivanja granične molekulske mase ove membrane proveden je pomoću četiri standardne otopine PEG-a molekulskih masa 6000 Da, 8000 Da, 10 000 Da i 20 000 Da pri tlaku od 4 bar. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 4.7..



Slika 4.7. Ovisnost faktora zadržavanja o molekulskoj masi pojne kapljevine za PU membranu.

Ponašanje molekula ovako velikih molekulskih masa teško je predvidjeti što se može uočiti prema nepravilnoj promjeni faktora zadržavanja u odnosu na ostale membrane. Faktor zadržavanja kod otopine molekulske mase 8000 Da iznosi 84,5 %, te je gotovo dvostruko veći od faktora zadržavanja prethodne otopine od 6000 Da koji je iznosio 49,7 %. Razlog ovakvog skoka faktora zadržavanja može biti u aglomeraciji čestica PEG-a molekulske mase 8000 Da zbog nedovoljne homogenizacije otopine. Tako nastali aglomerati mogli su začepiti pore membrane i onemogućiti prolaz molekula kroz membranu čime se faktor zadržavanja za tu otopinu znatno povećao.

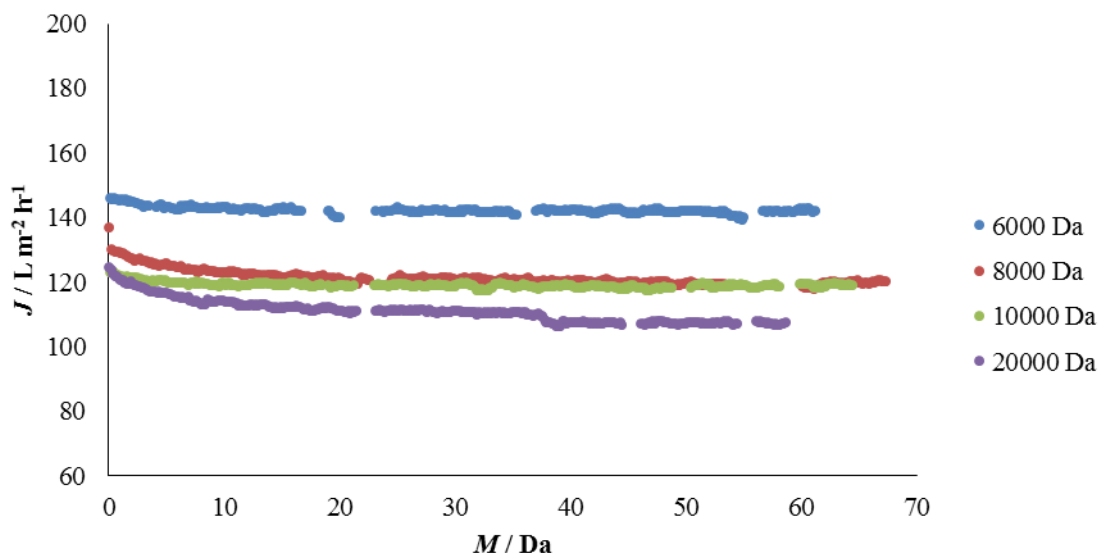
Granična molekulska masa PU membrane određena tijekom provedbe ovog procesa iznosi približno 12 000 Da što je odstupanje od oko 17 % u odnosu na graničnu molekulska masu koju je naveo proizvođač. Kao mogući razlozi odstupanja ponovno se mogu navesti promjena radnih uvjeta u kojima je granična molekulska masa određivana, te promjena

korištene kemikalije jer je proizvođač naveo da je za određivanje granične molekulske mase PU membrane korištena standardna otopina dekstrana dok su u ovom radu korištene otopine PEG-ova.

4.4.2. Protok permeata PU membrane

Protok permeata otopina PEG-a kroz PU membranu nije se znatno povećao u odnosu na PT membranu. Granična molekulska masa PU membrane dvostruko je veća od granične molekulske mase PT membranu pa su prema tome i pore PU membrane znatno veće od pora PT membrane. Ukoliko promotrimo samo otopine 6000 Da i 8000 Da koje su korištene i kod prethodne PT membrane možemo uočiti da su njihovi protoci porasli za oko $10\text{-}20\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ što je u skladu s očekivanim jer su molekulske mase tih otopina znatno manje od granične molekulske mase PU membrane. Otopine molekulskih masa 10 000 Da i 20 000 Da nisu imale znatno veći protok permeata jer je vjerojatno došlo do grupiranja izuzetno velikih molekula u nakupine što je uzrokovalo značajno blokiranje membrane.

Propuštanje otopina kroz membranu za PU membranu trajalo je oko 60 min za svaku otopinu. Tijekom tih 60 min kod nekih se otopina može zamijetiti lagani pad protoka permeata prema kraju procesa. Takav pad protoka pogotovo kod otopina molekulskih masa 10 000 Da i 20 000 Da ponovno upućuje na to da je došlo do blokiranja membrane.

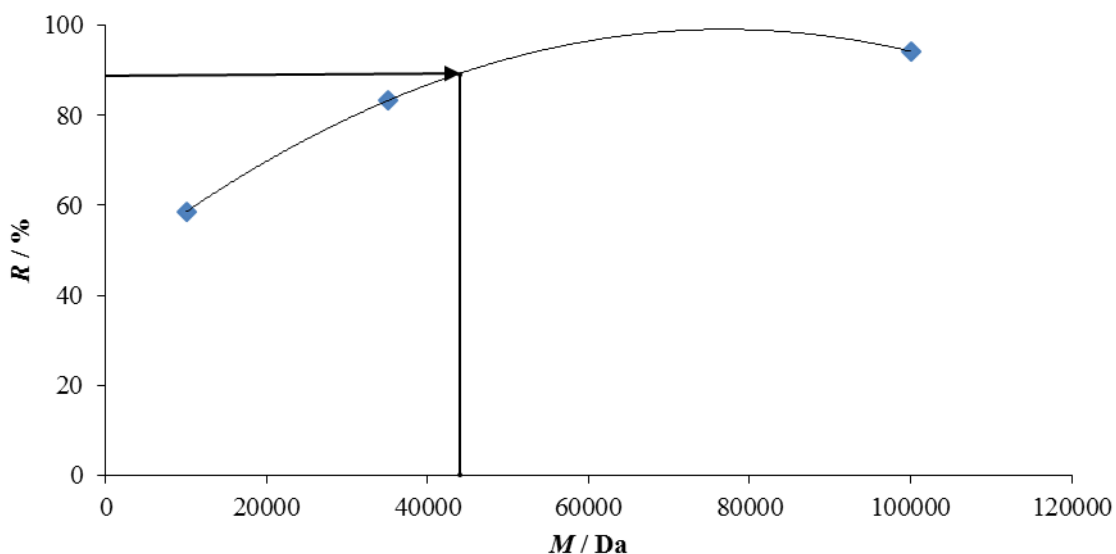


Slika 4.8. Ovisnost protoka permeata o vremenu, prilikom propuštanja otopina različitih molekulskih masa kroz PU membranu.

4.5. PW membrana

4.5.1. Određivanje granične molekulske mase PW membrane

Sljedeća membrana bila je PW za koju proizvođači navode da je MWCO 20 000 Da. U ovome radu granična molekulska masa PW membrane određivana je pri tlaku od 2 bar pomoću standardnih otopina PEG-a molekulskih masa 10 000 Da, 35 000 Da, 100 000 Da. S obzirom na MWCO koju je naveo proizvođač odabrane su samo 3 otopine. Nažalost otopine molekulskih masa između 35 000 i 100 000 Da nisu bile dostupne. Rezultati za ispitivane otopine s PW membranom prikazani su na Slici 4.9.



Slika 4.9. Ovisnost faktora zadržavanja o molekularnoj masi pojne kapljavine za PW membranu.

Faktor zadržavanja raste s porastom molekulske mase kako je i očekivano, no granična molekulska masa znatno je veća od one koju je odredio proizvođač. Određena granična molekulska masa za PW membranu je približno 45 000 Da što je odstupanje od 55 % u odnosu na definiranu od strane proizvođača. Tek faktor zadržavanja otopine od 100 000 Da prelazi 90 %, odnosno iznosi 99,2 %.

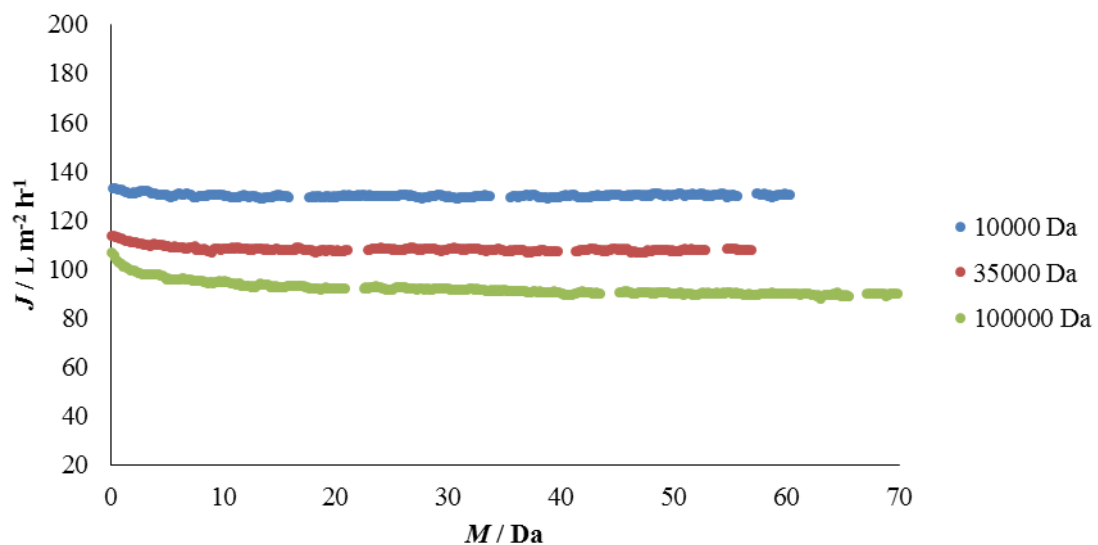
Razlozi ovako velikog odstupanja vjerojatno su u različitim uvjetima kod kojih je određivana granična molekulska masa. Molekule ovako velikih molekulskih masa vjerojatno će se različito ponašati i stupati u jače interakcije ukoliko se postupak provodi u manjem postrojenju. Značajnu će ulogu onda imati i homogenizacija otopine te koncentracija otopljene tvari. Osim toga proizvođač je dao podatak da je granične molekula masa PW membrane određivana pomoću proteina što je vjerojatno i najznačajnije pridonijelo ovako velikoj razlici u

graničnim molekulskim masama. Proteini i PEG će stupati u različite interakcije s membranom, a te će interakcije u konačnici značajno utjecati na faktor zadržavanja otopine.

4.5.2. Protok permeata PW membrane

Protok kod PW membrane nije znatno porastao u odnosu na PU membranu te se zadržao na vrijednostima od oko 100 do 130 L m⁻² h⁻¹, što je i očekivano s obzirom na to da su procesi s ove dvije membrane provođeni pri istom radnom tlaku od 2 bara. Propuštanje otopine je i za ovu membranu trajalo oko 60 min. Tijekom propuštanja može se primijetiti lagani pad potoka prema kraju procesa. Razlog tome vjerojatno je blokiranje membrane velikim molekulama i molekulskim nakupinama PEG-a i PEO-a. Pad protoka prema kraju procesa veći je kod većih molekulskih masa otopina.

Protok otopina koje imaju molekulsku masu veću od granične molekulske mase membrane (35 000 Da i 100 000 Da) vidljivo je manji od protoka otopine koja ima manju molekulsku masu od granične za PW membranu. Takav pad protoka permeata ukazuje na blokiranje velikim molekulama PEG-a i PEO-a.

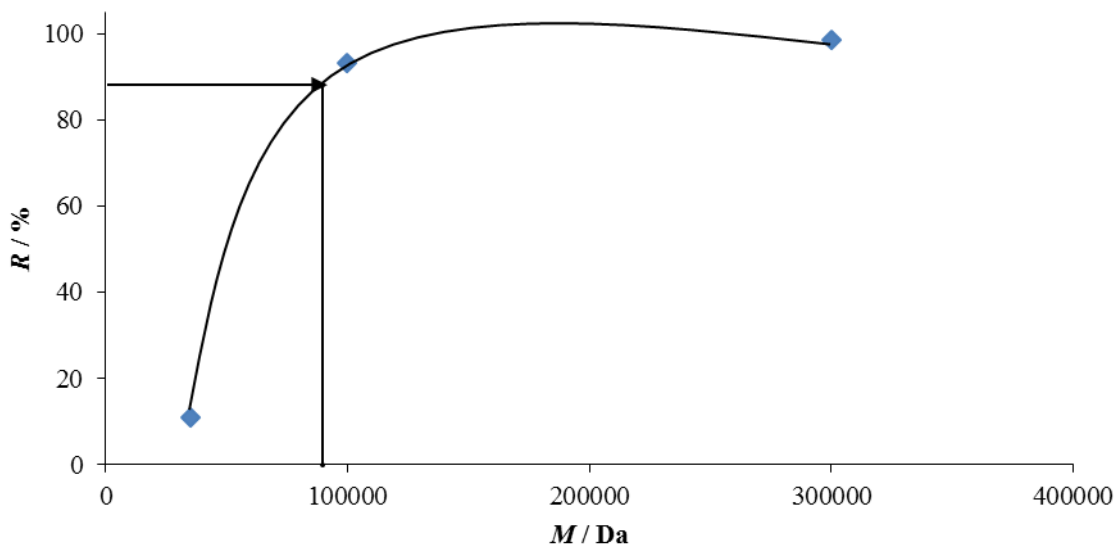


Slika 4.10. Ovisnost protoka permeata o vremenu, prilikom propuštanja otopina različitih molekulskih masa kroz PW membranu.

4.6. MW membrana

4.6.1. Određivanje granične molekulske mase MW membrane

Posljednja ispitivana membrana bila je MW za koju su proizvođači dobili MWCO u iznosu od 50 000 Da. MW membrana je membrana s najvećim porama odnosno sposobna zadržati molekule izuzetno velikih molekulskih masa. Određivanje granične molekulske mase provodilo se pri najmanjem tlaku u odnosu na prethodne membrane. Radni tlak ove membrane iznosio je 1,5 bar. Razlog ovako malog tlaka je u velikim porama membrane kroz koje je prijenos mase dobar pa previsok tlak može negativno utjecati na proces separacije. U ovom procesu korištene su otopine PEG-a 35 000 Da i PEO-a 100 000 Da i 300 000 Da i rezultati su prikazani na Slici 4.11..



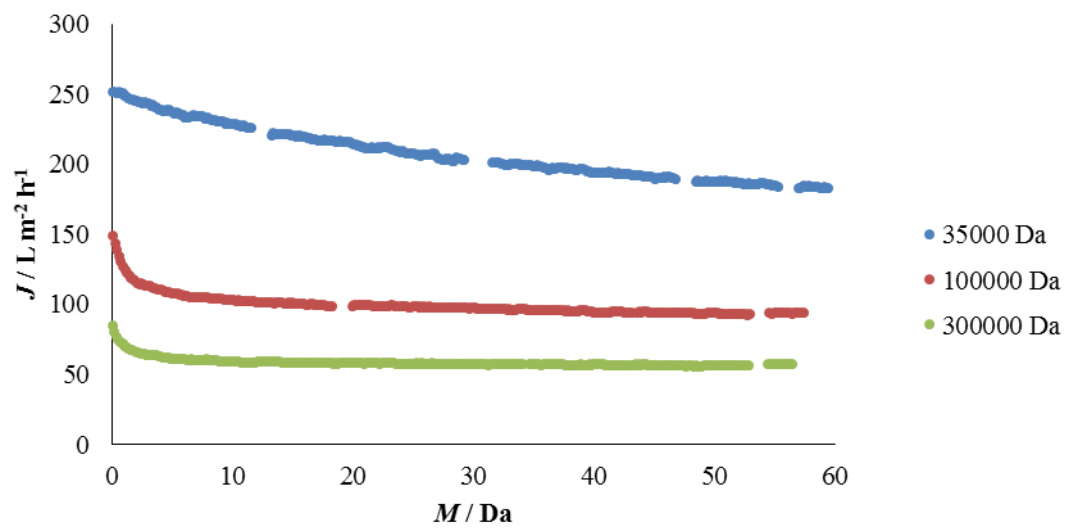
Slika 4.11. Ovisnost faktora zadržavanja o molekulskoj masi pojne kapljavine za MW membranu.

Razlika između faktora zadržavanja između prve i druge otopine je izuzetno velika, za otopinu molekulske mase 35 000 Da faktor zadržavanja iznosi samo 11 % dok za otopinu molekulske mase 100 000 Da iznosio već 93,2 %. Razlog ovako velikog odstupanja je u velikoj razlici između molekulskih masa otopina, no u laboratoriju nisu bili dostupni PEG-ovi i PEO-ovi drugih molekulskih masa koje bi bile pogodne za određivanje granične molekulske mase MW membrane.

Pomoću otopina molekulskih masa 35 000, 100 000 i 300 000 Da određena je granična molekulska masa MW membrane te je ona iznosila približno 90 000 Da što je odstupanje od 44 % u odnosu na graničnu molekulsku masu definiranu od strane proizvođača. Molekulska masa znatno utječe na pojedina svojstva i ponašanje molekula u otopini [30], a kako se u ovom slučaju radi o molekulama izuzetno velikih molekulskih masa moguće je da su upravo interakcije među molekulama odgovorne za veliko odstupanje granične molekulske mase MW membrane. Odstupanju su vjerojatno pridonijele i razlike u radnim uvjetima, te u korištenim otopinama. U ovome su radu korištene otopine PEG i PEO dok je granična molekulska masa koju je dao proizvođač određena pomoću proteina.

4.6.2. Protok permeata MW membrane

Ovu membranu karakterizira velika razlika između protoka otopine najveće i najmanje molekulske mase. Protok permeata za otopinu molekulske mase 35 000 Da izuzetno je velik jer su molekule tog PEG-a relativno male u odnosu na veličine pore MW membrane, no usprkos tome može se pretpostaviti do blokiranja membrane jer se zamjećuje pad protoka permeata za ovu otopinu s početnih oko $250 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ na oko $200 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Kod otopina molekulskih masa 100 000 Da i 300 000 Da koje imaju molekulsku masu veću od granične protoci su znatno manji. Kod ovih otopina pad protoka tijekom procesa puno je brži, protok se znatno smanji u prvih nekoliko minuta nakon čega je konstantan. Takav pred protoka vjerojatno je posljedica toga što su molekule PEO-a u pojnoj kapljevini izuzetno velike te je do blokiranja membrane došlo na samom početku procesa. Proces je i u ovom slučaju trajao oko 60 min za svaku otopinu.



Slika 4.12. Ovisnost protoka permeata o vremenu, prilikom propuštanja otopina različitih molekulskih masa kroz MW membranu.

5. Zaključci

Cilj ovog rada bio je ispitati granične molekulske mase šest ultrafiltracijskih membrana u djelomično izmijenjenim radnim uvjetima te ih usporediti s graničnim molekulskim masama koje je za njih definirao proizvođač. Veći broj podataka o membrani olakšava odabir membrane za željeni proces, te pospješuje separaciju.

O ispitivanim se membranama može zaključiti sljedeće:

1. Granična molekulska masa GH membrane određena u ovom radu iznosila je približno 1500 Da i približno je 25 % manja od granične molekulske mase koju je naveo proizvođač. Kako je granična molekulska masa manja od one koju je naveo proizvođač ova se membrana može smatrati pouzdanom za uklanjanje molekula čije su molekulske mase 2000 Da i veće.
2. Granična molekulska masa određena za GK membranu iznosila je približno 4200 Da što znači da je približno je 29 % veća od granične molekulske mase koju je naveo proizvođač.
3. Granična molekulska masa PT membrane određena u ovom radu približno je 14 % veća od granične molekulske mase koju je dao proizvođač, te iznosi 5800 Da. Odstupanje prema većim molekulskim masama ukazuje na smanjena separacijska svojstva membrane no s obzirom da se radi o velikim molekulskim masama ovako odstupanje je relativno malo. Ova membrana imam najmanje odstupanje granične molekulske mase.
4. Granična molekulska masa PU membrane određena u ovom radu iznosila je približno 12 000 Da, te približno je 23 % veća od granične molekulske mase koju je naveo proizvođač. Odstupanje je relativno malo u odnosu na membrane s većim porama, no svakako umanjuje separacijska svojstva membrane.
5. Granična molekulska masa PW membrane određena u ovom radu iznosi približno 45 000 Da (što je najveće odstupanje) i približno je 55 % veća u odnosu na graničnu molekulsku masu koju je naveo proizvođač. To znači da su joj separacijska svojstva lošija od onih koje je naveo proizvođač. Ovakva razlika u graničnoj molekulskoj masi upućuje i na veliku osjetljivost membrane na promjenu radnih uvjeta.
6. Granična molekulska masa MW membrane određena u ovom radu približno je 44 % veća u odnosu na graničnu molekulsku masu koju je naveo proizvođač, te iznosi 90 000 Da. Ovakvo veliko odstupanje upućuje na lošija separacijska

svojstva i veliku osjetljivost membrane na promjenu radnih uvjeta, te na promjenu korištene kemikalije za određivanje granične molekulske mase.

Testiranjem ovih membrana različitih molekulskih masa može se zaključiti da samo podatak o graničnoj molekulskoj masi membrane nikako nije dovoljan kod odabira membrane za provedbu nekog procesa. Nužno je detaljno definirati radne uvjete za uspješnu separaciju. S porastom veličine pora membrane raste i utjecaj radnih uvjeta na separacijska svojstva membrane. Praćenjem protoka permeata može se jasno vidjeti dali je tijekom provedbe procesa došlo do nekih odstupanja i nepravilnosti koje dovode do promjene radnih uvjeta.

6. Popis simbola i kratica

AFM - *atomic force microscope*, mikroskop atomskih sila

HPLC - *high-performance liquid chromatography*, tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

J - protok permeata [$L m^{-2}h^{-1}$]

M - molekulska masa [Da]

MF - mikrofiltracija

MWCO - *molecular weight cut-off*, granična molekulska masa [Da]

NF - nanofiltracija

p - tlak [bar]

PA - poliamid

PAN - poliakrilonitril

PEG - polietilen glikol

PEO - polietilen oksid

PES- poliakrilonitril

PSf - poli(eter-sulfon)

R -faktor zadržavanja, [%]

r_K - Kelvinov radijus pora [m]

RO - reverzna osmoza

r_p - radijus pore membrane [m]

SEM - *scanning electron microscope*, pretražni elektronski mikroskop

TC - *total carbon*, ukupni ugljik [$mg L^{-1}$]

TEM - *transmission electrom microscope*, transmisijski elektronski mikroskop

UF - ultrafiltracija

V - volumen pore [L]

γ_L - površinska napetost tekućine [$N m^{-1}$]

η - viskoznost tekućine

θ - kontaktni kut između kapljevine i membrane [°]

τ - faktor zakrivljenosti

ε - poroznost membrane

π - osmotski tlak [Pa]

Δc - razlika koncentracija [c mol^{-1}]

ΔE - razlika električnih potencijala [V]

Δp - razlika tlakova [bar]

ΔP - transmembranski tlak [bar]

ΔT - razlika temperatura [K]

Δx - debljina membrane [nm]

7. Literatura

1. H. Strathmann, Ion-Exchange Membrane Separation Processes, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1981), 121-189.
2. S. Judd, Membrane technology, u: Judd, S., Jefferson, B., Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use, Oxford, Elsevier, (2003) 14-39
3. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, (2014).
4. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2 (1996) 7-8.
5. Charis M. Galanakis, Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology, Food Waste Recovery Group, ISEKI Food Association, Vienna, Austria, (2019) 6-9.
6. Federation, W. E., Membrane Systems for Wastewater Treatment, McGraw-Hill, (2006) 151-152.
7. Zebić Avdičević, M., Primjena membranskih separacijskih postupaka pri obradi otpadnih voda tekstilne industrije, doktorski rad, (2017) 4-19.
8. Parimal P., Industrial Water Treatment Process Technology, Oxford, (2017) 143-145.
9. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2 (1996) 150-180.
10. Tanford, C., Physical Chemistry of Macromolecules, Wiley, New York, (1961).
11. Capanelli, G., Becchi, I., Bottino, A., Moretti, P., and Munari, S., in 'Characterization of Porous Solids', Unger, K.K. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, (1988) 283
12. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2 (1996) 162-182.
13. Binnig, G., Quate, C.F., and Gerber, C., Phys. Rev. Lett., 12 (1986) 930.
14. Dietz, P., Hansma, P.K. Henmann, K.H., Inacker, O., Lehmann, H.D., Ultramicroscopy, 3 (1991) 155.
15. Drioli E., Giorno L., Comprehensive Membrane Science and Engineering, Institute of Membrane Technology, ITM-CNR, University of Calabria, Rende (CS), Italy, 1 (2010) 312-318.
16. House L, Hill J, Atomic Force Microscopy in Process Engineering, Introduction to AFM for Improved Processes and Products, Oxford, 1 (2010) 1-30.
17. Eyraud, C., ESMST Summerschool on Membrane Science and Technology, Cadarache, France, (1984).

18. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2 (1996) 172-187.
19. Woo E.M, Barlow JW, Paul DR. Phase behavior of blends of aliphatic polyesters with a vinylidene chloride/vinyl chloride copolymer. J Appl Polym Sci,3 (1986) 97.
20. Thomas S, Shanks R, Chandrasekharakurup S, editors. Nanostructured polymer blends. William Andrew, (2013).
21. Bailey FE, Koleske JV. Poly(ethylene oxide). New York: Academic Press, (1976).
22. Subbu C, Mathew CM, Kesavan K, Rajendran S. Electrochemical, structural and optical studies on poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile) based polymer blend membranes. Int J Electrochem Sci, (2014) 8.
23. Son WK, Youk JH, Lee TS, Park WH. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly (ethylene oxide) fibers. Polymer (2004) 66.
24. Harris JM, editor. Poly (ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications. Springer Science & Business Media (2013).
25. Dinc, CO , Kibarer G, Güner A. Solubility profiles of poly (ethylene glycol)/solvent systems. II. Comparison of thermodynamic parameters from viscosity measurements. J Appl Polym Sci (2010) 19.
26. Boerlage , S. F. E. Scaling and particulate fouling in membrane filtration sistem, Wageningen University and UNESCO-IHE, (2001).
27. Z. F. Cui, H. S. Muralidhara, Membrane Technology (A Practical Guide to Membrane Technology and Application in Food and Bioprocessing), Butterworth-Heinemann Publishers. Oxford, (2010), 5-6.
28. Field, R., Fundamentals of Fouling, u: Peinemann, K.-V., Pereira Nunes, S., Membrane Technology: Membranes for Water Treatment, Weinheim, Wiley-VCH,4(2010)11-15 .
29. S. Ted Oyama, Susan M. Stagg-Williams, Membrane Science and Technology, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, (2011) 333-352.

8. Životopis

Valerija Matković

Pohadala je Osnovnu školu Mirka Pereša u Kapeli. Srednjoškolsko obrazovanje počinje 2008. godine u Gimnaziji Bjelovar, smjer prirodoslovno-matematički. Maturirala je 2012. godine, iste godine upisuje Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu odrađuje 2016. godine u Laboratoriju za supramolekularnu kemiju, Zavoda za organsku kemiju i biokemiju na Institutu Ruđer Bošković. Pritom radeći na sintezi supramolekulskih gelova. 2017. godine završava preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo te stječe titulu univ. bacc. ing. cheming. Završni rad pod nazivom "*Aktivnost ketoreduktaza pri oksidaciji diola*" izrađuje na Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu. Iste godine upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo. 2018. godine sudjeluje na XII. susretu mladih kemijskih inženjera kako koautor rada "*Kompostiranje biootpada*". 2019. godine sudjeluje na 2. ZORH-susretu na temu zaštita okoliša u Republici Hrvatskoj s radom "*Ubrzanje procesa kompostiranja biootpada bakterijama *Bacillus subtilis* i *Pseudomonas aeruginosa**". Govori engleski jezik.