



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Emil Dražević

Prijenos neioniziranih organskih tvari kroz reverzno osmotske i nanofiltracijske membrane

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2014



University of Zagreb

Faculty of chemical engineering and technology

Emil Dražević

Transport of non-ionized organics through reverse osmosis and nanofiltration membranes

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2014



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Emil Dražević

Prijenos neioniziranih organskih tvari kroz reverzno osmotske i nanofiltracijske membrane

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, 2014



University of Zagreb

Faculty of chemical engineering and technology

Emil Dražević

Transport of non-ionized organics through reverse osmosis and nanofiltration membranes

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Krešimir Košutić, PhD

Vladimir Dananić, PhD

Zagreb, 2014

Bibliografski podaci:

- ❖ UDK: 628.33(043.3)
- ❖ Znanstveno područje: tehničke znanosti
- ❖ Znanstveno polje: interdisciplinarne tehničke znanosti
- ❖ Znanstvena grana: inženjerstvo okoliša
- ❖ Institucija: (Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju)
- ❖ Voditelji rada: prof. dr. sc. Krešimir Košutić, prof. dr. sc. Vladimir Dananić
- ❖ Broj stranica: 127
- ❖ Broj slika: 13
- ❖ Broj tablica: 0
- ❖ Broj priloga: 4
- ❖ Broj literaturnih referenci: 86
- ❖ Datum obrane: 7. ožujka 2014.
- ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
 - Prof. emeritus dr. sc. Branko Kunst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
 - Prof. dr. sc. Marica Ivanković, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
 - Izv. prof. dr. sc. Marin Matošić, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet
- ❖ Rad je pohranjen u:
 - Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
 - Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20;
 - Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;
 - Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i
 - Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na 157. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 19. prosinca 2011., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu, 14. veljače 2012.

„Ne smiš stat i uvik moraš ići naprid, jer ako staneš gotovo je.“ To su riječi mojeg pokojnog oca koje će pamtiti i slijediti do smrti. Svom ocu posvećujem ovaj doktorski rad. Moj roditelji nisu stali, već su u poslijeratnom Zadru teškom mukom, s puno odricanja i upornosti, mogli novac koji mi je omogućio studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, te posljedično izradu ovog doktorata.

Život nosi svoje uspone i padove, vesele i tužne trenutke, a ja sam sretan što svoj život mogu dijeliti s najboljim mogućim suputnicima, mojim ljubavima i najboljim prijateljima, Domagojem i Helenom. Hvala ti na strpljenju, potpori i ljubavi koju mi pružaš.

Zahvaljujem profesoru Krešimiru Košutiću na strpljenju, prijateljstvu i brojnim raspravama. Hvala na ukazanom povjerenju i stalnom poticanju svake moje ideje. To činite i dalje. Nadalje, zahvaljujem profesoru Vladimiru Dananiću na plodnim raspravama koje su mi omogućile da uronim u čarobni svijet fizike. Hvala Jeleni na lekturi rada. Zahvaljujem svim članovima Zavoda za fizikalnu kemiju, s kojima sam proveo brojne lijepе dane, uz brojne kavice, sitna slavlja i raspravice u kuhinji. Zadnjem, ali ni u kom slučaju manje vrijednom, zahvaljujem Slavi Fregeru što mi je rasvijetlio membranske procese, omogućio rad u njegovom laboratoriju i uvelike pomogao da se razvijem u boljeg znanstvenika i osobu.

Sažetak

Prijenos organskih tvari kroz polimerne reverzno osmotske (RO) i nanofiltracijske (NF) membrane ovisi o nekoliko parametara; koncentraciji organskih tvari na površini membrane, umreženosti polimera, polumjeru pora i molekula te međudjelovanjima membrana – voda i membrana – organska tvar. Cilj doktorskog rada bio je ispitati pojedinačni doprinos pojedinog parametra na prijenos organskih tvari. Ispitano je šest RO/NF membrana, tvorničkih naziva SWC1, LFC1, CPA3, ESPA1, NF270 te XLE. Membrane su ispitane s organskim tvarima različitih difuzivnosti i množinskih masa. Ispitana je primjenljivost Sherwoodove ovisnosti u predviđanju koeficijenata prijenosa tvari na membrani NF270. Utvrđeno je da se Sherwoodova ovisnost može primijeniti za organske tvari čiji je omjer polumjera molekule i prosječnog polumjera pora (λ) veći od 0,86. Pronađeno je da promjena koncentracije na površini membrane znatno utječe na prijenos organskih tvari čiji je λ manji od 0,8. Mjeren je volumni udio vode u selektivnim slojevima membrane te je utvrđeno da on korelira s gustoćom polimera, odnosno sa stupnjem umreženosti polimera. Pronađeno je da svojstvena propusnost vode polimera od kojih su građene RO/NF membrane pokazuje sličnu ovisnost o volumnom udjelu vode. S povećanjem udjela vode raste svojstvena propusnost vode polimera, prosječni polumjer pora te prijenos tvari. Kako bi se izdvojio utjecaj slobodne energije međudjelovanja, promijenjen je površinski karakter membrane NF270 iz hidrofobnog u hidrofilni prevlačenjem PVA filmom. Promjenom površinskog karaktera membrane promijenila se slobodna energija međudjelovanja te znatno poboljšala separacija hidrofobnih tvari. Izdvojen je utjecaj veličine molekula na ukupni prijenos organskih tvari ispitivanjem separacije organskih tvari iste množinske mase ($100,16 \text{ g mol}^{-1}$) i vrlo slične difuzivnosti u vodi. Izmjerene su različite separacije na membrani NF270, u rasponu od 60 do 90 %, što upućuje na zaključak da je slobodna energija međudjelovanja jednako bitan parametar kao i λ . Predložena je metoda za mjerenje koeficijenta raspodjele i difuzivnosti organskih tvari unutar membrane, koja se temelji na elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji, pri čemu su ispitani benzokinon i hidrokinon kao reverzibilni elektrokemijski par. Dobiven je koeficijent raspodjele, kao mjera međudjelovanja, reda veličine oko 10, te difuzivnost $\approx 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Ključne riječi: reverzna osmoza; nanofiltracija; koeficijent prijenosa tvari; svojstvena propusnost; koeficijent raspodjele; difuzivnost

Abstract

Transport of organics through polymeric reverse osmosis (RO)/nanofiltration (NF) membrane is governed by several parameters; concentration of organics at the membrane wall, cross-linking degree, pore and solute radius and membrane-water and membrane-organic solute interactions. The aim of this thesis was to evaluate the contribution of particular parameter in the overall transport of organics. Six commercial RO/NF membranes were examined; SWC1, LFC1, CPA3, ESPA1, NF270 and XLE. Membranes were tested with a number of organic solutes of different diffusivities and molar masses. This thesis evaluated the applicability of Sherwood relation in predicting the mass transfer coefficients of different solutes on high flux NF270 membrane. It was found that Sherwood relation is applicable for solutes with Stokes radius/pore radius ratio (λ) higher than 0.86. It was found that the change in concentration at the membrane wall significantly affects transport of organics with $\lambda < 0.8$. Measured water volume content in selective layers of commercial membranes correlates well with the density of the polymer and its cross-linking degree. Intrinsic water permeability of different polymeric materials showed similar dependence on water content. Increase in water content resulted in an increase in intrinsic water permeability, average pore radii and transport of solutes. The effect of energy of interaction on transport of organics was evaluated by changing the membrane affinity with PVA, which changed the surface characteristics from hydrophobic to hydrophilic. Surface change significantly affected the affinity between organic solute and membrane and improved rejection of hydrophobic solutes. Solutes of identical molar mass ($100.16 \text{ g mol}^{-1}$) and similar diffusivities were rejected by NF270 membrane in range from 60 – 90% indicating that free energy of interaction is an important parameter, equal to λ . Free energy of interaction may be quantified through partition coefficient. A method has been proposed, based on electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which may be used to measure partitioning and diffusivity of organic solutes within polyamide membrane. Hydroquinone and benzoquinone have been used as reversible electrochemical couple in EIS. Measured partitioning was of the order of 10, while that of diffusivity was $\approx 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Keywords; reverse osmosis; nanofiltration; mass transfer coefficient; intrinsic permeability; partition coefficient; diffusivity

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
1.1 MEMBRANSKI PROCESI	1
1.2 FENOMENOLOŠKE JEDNADŽBE U OPISU MEMBRANSKIH PROCESA.....	2
1.3 CILJEVI DOKTORSKOG RADA	4
2. DETALJAN PREGLED LITERATURE.....	5
2.1 PRIJENOS TVARI U PRAVOKUTNOM KANALU S MEMBRANOM – PROCJENA KONCENTRACIJSKE POLARIZACIJE PREKO KOEFICIJENATA PRIJENOSA TVARI	5
2.2 SVOJSTVENA PROPUSNOST VODE I VEZA S VOLUMNIM UDJELOM VODE U POLIMERU.....	8
2.3 SLOBODNA ENERGIJA MEĐUDJELOVANJA OTOPLJENIH ORGANSKIH TVARI I MEMBRANE – KOEFICIJENT RASPODJELE KAO MJERA SLOBODNE ENERGIJE MEĐUDJELOVANJA.....	10
3.) RASPRAVA.....	14
3.1 TESTIRANJE SHERWOODOVE OVISNOSTI U PRAVOKUTNOM KANALU S JEDNIM PROPUSNIM ZIDOM PREKRIVENIM MREŽICOM.....	14
3.2 OVISNOST SVOJSTVENE PROPUSNOSTI VODE POLIMERNE MEMBRANE O VOLUMNOM UDJELU VODE.....	19
3.3 MEĐUDJELOVANJA ORGANSKIH TVARI S POLIAMIDNIM MEMBRANAMA	26
4. ZAKLJUČAK.....	36
LITERATURA:.....	37
PRILOG	42
RAD 1	43
RAD 2	64
RAD 3	84
<i>Dodatak radu 3</i>	<i>108</i>
RAD 4	111

1. UVOD

1.1 Membranski procesi

Primjena membranskih procesa, točnije reverzne osmoze (RO) i nanofiltracije (NF), danas dominira globalnim tržištem desalinacije morske i boćate vode. Istovremeno, kapaciteti toplinskih procesa desalinacije (destilacije) na globalnoj razini stagniraju i bivaju sve manji [1, 2] te se postupno zamjenjuju membranskim procesima. Tržište svjetske membranske desalinacije danas je doseglo četiri milijarde američkih dolara, a prognoze za 2020. su sedam milijardi američkih dolara. Ovisno o kapacitetu RO postrojenja cijena proizvedene vode za piće se kreće u rasponu 0,5 do 2 USD/m³. Osim za potrebe desalinacije, membranski procesi svoju široku primjenu pronalaze u koncentriranju proteina ultrafiltracijom (UF), uklanjanju virusa i bakterija (UF i mikrofiltracija), mekšanju voda u energetici (NF) te u uklanjanju otrovnih organskih tvari, poput pesticida, hormona, farmaceutika ili bisfenola A (RO i NF) [3-5]. Brojne su dodirne točke spomenutih membranskih procesa, poput primjene polimernih membrana u modulima sa spiralnim namotajima, te neizbjegnih problema poput pojava koncentracijske polarizacije i blokiranja membrana, a koji se javljaju tijekom rada membranskog uređaja.

Budući se RO/NF procesi sve više upotrebljavaju u uklanjanju organskih tvari iz vode, cilj ove disertacije je razjasniti mehanizam koji određuje prijenos organskih tvari kroz RO/NF membrane. Bolje razumijevanje mehanizma prijenosa omogućilo bi lakše optimiziranje RO/NF procesa u uklanjanju organskih tvari iz vode. Primjerice, često se događa da se neka organska tvar, čiji je polumjer (Stokesov polumjer) veći od prosječnog polumjera pora membrane, slabije uklanja od neke druge tvari manjeg polumjera. To upućuje kako je međudjelovanje membrana-organska tvar u RO/NF procesima vjerojatno jednako bitan parametar kao i polumjer molekula. Pritom se ne predlaže da molekule polumjera većih od polumjera pora mogu proći kroz te pore već da su međudjelovanja između molekule i površine membrane takva da manji broj većih pora omogućava njihov veći prijenos kroz membranu.

1.2 Fenomenološke jednadžbe u opisu membranskih procesa

Tijekom prijenosa vode ili tvari kroz membranu dolazi do porasta entropije unutar membrane. U promatranom spontanom ireverzibilnom procesu, uz prepostavki konstantne temperature s obje strane membrane, u sustavu je jedna tvar otopljena u vodi, nepostojanje kemijske reakcije, brzina nastajanja entropije, Θ , se može napisati kao [6]:

$$\Theta = \sum_{i=1}^n \phi_i \text{grad}(-\mu_i), \quad i = w, s \quad (1)$$

Indeksi w i s predstavljaju vodu i otopljeni tvar, ϕ_i , tokove $a\mu_i$, kemijski potencijal pri određenom tlaku i temperaturi. Za jako razrijeđene otopine aktivitet se može zamijeniti mjerom koncentracijom, c , te se tokovi, ϕ_i , uz pripadajuće gradiente, mogu napisati kao sustav jednadžbi[7]:

$$\begin{aligned} \phi_w &= L_p \Delta p + L_{pd} \frac{\Delta c}{RT} \\ \phi_s &= L_{dp} \Delta p + L_d \frac{\Delta c}{RT} \end{aligned} \quad (2)$$

L_p , L_{pd} , L_{dp} i L_d su fenomenološki koeficijenti te je jednadžba (2) sustav dviju jednadžbi s četiri nepoznanice. Indeksi uz fenomenološke koeficijente su: P tlak te D , difuzija. Tok vode nastaje kao posljedica izravne pokretačke sile, Δp , te neizravne pokretačke sile, razlike u osmotskom tlaku otopine, a tok tvari kao posljedica barodifuzije i razlike u koncentracijama, Δc . Ako se primjeni Onsagerov zakon recipročnosti [8], tada je $L_{pd} = L_{dp}$, te se sustav svodi na tri nepoznanice, koje je moguće procijeniti iz skupa eksperimentalnih podataka. Za lakše intuitivno razumijevanje reverzne osmoze, razumno je prepostaviti da su barem tok vode uzrokovan osmozom te tok tvari uzrokovan barodifuzijom zanemarivo mali, ili samo dosta manji u odnosu na tokove uzrokovane njihovim izravnim pokretačkim silama.

U vrlo pojednostavljenom pogledu, RO/NF procesi se mogu opisati konceptom filtracije kroz porozni medij. U praktično primjenjenim RO/NF procesima, pojna otopina uvijek struji paralelno s plohom membrane. Paralelno strujanje omogućuje odnošenje čestica (tvari) s površine membrane te svođenje koncentracije čestica (tvari) uz membranu na minimum. Takvom izvedbom otpor prijenosu vode uzrokovanim nakupljanjem tvari postaje minimalan. Koncentracija čestica na površini ovisi o veličini čestica, brzini strujanja fluida kroz pravokutni kanal i geometriji samog kanala. Povećanjem fluksa otopine kroz membranu, pri-

istoj brzini protoka pojne otopine, povećava se nakupljanje čestica (tvari), te samim time raste kemijski potencijal, osmotski tlak i otpor prijenosu vode. U ovom smislu, izazov je procijeniti koncentraciju molekula uz površinu membrane.

Prema sustavu jednadžbi (2) prijenos tvari se odvija kao posljedica razlike kemijskih potencijalaotpljenih tvari s jedne i druge strane membrane. Prijenos vode, je pak proporcionalan primjenjenom tlaku umanjenom za osmotski tlak otopine. Sličan, premda obrnut proces, prirodno se događa u svim živim bićima, a naziva se osmozom. Kod živih bića ravnoteža se postiže povlačenjem vode u stanice, odnosno razrjeđivanjem otopine te smanjenjem kemijskog potencijala unutar stanice. U tom pogledu, RO je protuprirodan (umjetan) proces, jer se umjetno stvara neravnoteža čija je posljedica golema pokretačka sila, razlika kemijskih potencijala otopljenih tvari. Ta umjetno stvorena neravnoteža naziva se koncentracijska polarizacija. Stoga povećanje kemijskog potencijala uz membransku površinu uslijed koncentracijske polarizacije može povećati prijenos tvari kroz membranu.

Prijenos vode i otopljenih tvari ne ovise samo o razlici tlakova i kemijskih potencijala, već i o fizikalno–kemijskim svojstvima polimerne matrice (membrane). Ta svojstva su: efektivna debljina, stupanj umreženosti polimerne membrane te međudjelovanja vode, otopljenih tvari i membrane. Ispitivani sustav u ovoj disertaciji sastoji se od membrane smještene u pravokutni kanal čija je visina za red veličine manja od dužine i širine. Kanal se sastoji od dvije plohe (dva zida): nanoporoznog zida (membrane) i neporoznog zida (nehrđajućeg čelika). Prostor između ploha čini visinu kanala. Paralelno površini membrane, pod nekim tlakom p , struji voda brzinom u s nekom otopljenom tvari poznate koncentracije. Geometrija kanala i profil strujanja fluida unutar kanala određuju prijenos tvari unutar kanala, odnosno na površini membrane. Razumijevanje mehanizma prijenosa organskih tvari kroz RO/NF membrane može se poboljšati povezivanjem sva tri fenomena: prijenosa tvari u pravokutnom kanalu, prijenosa vode kroz membranu, koji je određen međudjelovanjem membrana–voda, te prijenosa organskih tvari kroz membranu, kojeg određuje polumjer molekula i polumjer pora te međudjelovanje membrana–organska tvar.

1.3 Ciljevi doktorskog rada

Ciljevi doktorskog rada bili su ispitati doprinos svakog pojedinog fenomena na ukupni prijenos organskih tvari kroz membranu:

- 1.) *Prijenos neioniziranih organskih tvari u pravokutnom kanalu odnosno procjena koncentracije organskih tvari uz površinu membrane.* Pod pojmom neionizirane organske tvari smatraju se organske tvari koje ne disociraju u vodi, ali se otapaju u njoj. Koncentracija molekula uz površinu membrane obično se procjenjuje preko koeficijenata prijenosa tvari primjenom Sherwoodove ovisnosti. Cilj je bio ispitati koliko točno Sherwoodova ovisnost procjenjuje vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari (koncentraciju tvari na membrani) u pravokutnom kanalu s jednim propusnim zidom. Ukoliko procjena ne zadovoljava, predložiti će se ovisnost koja znatno preciznije procjenjuje vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari (a samim time i koncentracije).
- 2.) *Ovisnost svojstvene propusnosti vode i soli RO/NF membrana s volumnim udjelom vode (bubrenjem u vodi).* Utvrdit će se je li volumni udio vode (bubrenje vodom) u gustim ili visoko umreženim polimernim materijalima, kakvi se koriste za pripravu RO/NF membrana, može biti mjeru međudjelovanja voda – membrana, neovisno o vrsti polimernog materijala. Drugim riječima, pokušat će se pronaći veza između propusnosti vode i bubrenja vodom, koja bi vrijedila za polimere koji se upotrebljavaju u RO/NF.
- 3.) *Međudjelovanje membrana–neionizirana organska tvar.* Organske tvari se zbog jačih međudjelovanja s polimernim membranama nešto slabije uklanjaju u odnosu na soli. Otprije su pronađene ovisnosti između dipolnih momenata i polarnosti molekula, izražene preko koeficijenta raspodjele organske tvari između n-oktanola i vode ($\log K_{o/w}$), i njihovih separacija iz vodenih otopina RO/NF membranama. Stoga je cilj bio ispitati molekule istih polimjera te različitih fizikalno – kemijskih svojstava i utvrditi koji se parametar ($\log K_{o/w}$ ili dipolni moment) može povezati slobodnom energijom međudjelovanja organskih tvari i poliamidne membrane. Izravna mjeru međudjelovanja može biti koeficijent raspodjele, odnosno omjer koncentracije otopljene tvari u membrani naspram one u masi otopine. Krajnji cilj ovog doktorskog rada bio je razviti metodu kojom bi se mjerio koeficijent raspodjele i difuzivnost organskih tvari u vrlo tankim (nanometarskim) filmovima te putem njih dodatno razjasniti mehanizam prijenosa organskih tvari kroz RO/NF membrane.

2. DETALJAN PREGLED LITERATURE

Kako bi se znanstveni doprinosi preciznije smjestili u tijek dosadašnjih istraživanja, pregled literature je podijeljen na tri dijela. Prvi dio se bavi pregledom dosadašnjih istraživanja na temu koncentracijske polarizacije i određivanja koeficijenata prijenosa tvari na membranama, drugi dio daje pregled istraživanja prijenosa vode kroz polimerne membrane, dok treći dio opisuje dosadašnji tijek istraživanja vezan uz problematiku međudjelovanja membrana – organska tvar.

2.1 Prijenos tvari u pravokutnom kanalu s membranom – procjena koncentracijske polarizacije preko koeficijenata prijenosa tvari

Prijenos tvari kroz RO membrane uvjetovan je razlikom tlakova i koncentracija [7]. U svim se tlačnim membranskim procesima (MF, UF, RO/NF) javlja koncentracijska polarizacija [9]. Koncentracijska polarizacija može se predočiti slikom 1 koja prikazuje nakupljanje otopljenih tvari neposredno uz površinu membrane, pri čemu je C_b koncentracija tvari u masi otopine, C_m koncentracija tvari uz površinu membrane te C_p koncentracija tvari nakon prolaska otopine kroz membranu. Pritom treba napomenuti da je $C_m \gg C_b \text{ i } C_p$. Koncentracijska polarizacija je neizbjegna pojava te je važnoprocijeniti njezin utjecaj na separacijske i protočne karakteristike membrane pri projektiranju membranskih procesa [10]. Kemijski inženjeri koncentracijsku polarizaciju procjenjuju preko koeficijenata prijenosa tvari [11]. Opće je prihvaćeno da mjerena separacija eksponencijalno ovisi o omjeru fluksa otopine kroz membranu (omjer volumnog protoka permeata i površine membrane), $J_v \text{ m s}^{-1}$, i koeficijenta prijenosa tvari, $k \text{ m s}^{-1}$, kako slijedi:

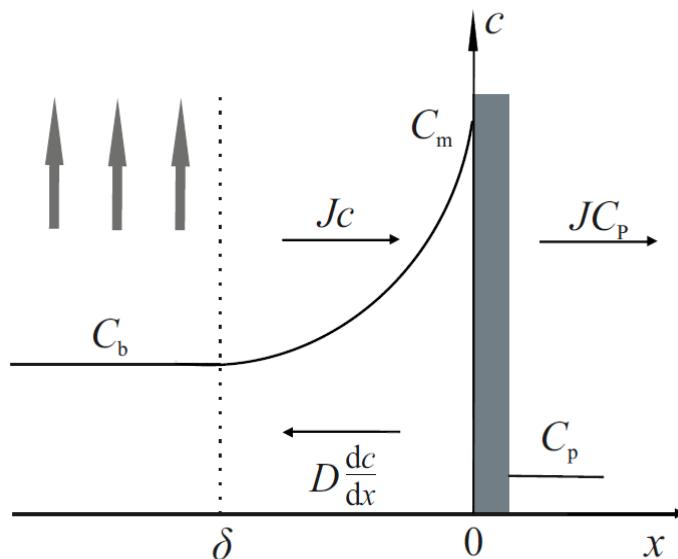
$$\ln\left(\frac{1-f}{f}\right) = \ln\left(\frac{1-f_m}{f_m}\right) + \frac{J_v}{k} \quad (3)$$

Pritom je fluks otopine suma flukseva, $J_v = J_s + J_w$, a gdje su J_s fluks otopljenih tvari te J_w fluks vode. U jednadžbi (3) uvode se pojmovi mjerene separacije, $f = 1 - C_p/C_f$, te stvarne separacije membrane, $f_m = 1 - C_p/C_m$. Stvarna separacija membrane je separacija koju bi membrana dala kada bi koeficijent prijenosa tvari bio beskonačno velik, odnosno kada ne bi bilo koncentracijske polarizacije. Pri konstantnom fluksu otopine, J_v , mala promjena u vrijednostima koeficijenta prijenosa tvari k može rezultirati velikom promjenom separacije koju membrana može postići. Iz jednadžbe (3) proizlazi da što je veći J_v , to će i promjena biti

veća (osjetnija). Svaki membranski proces treba dizajnirati tako da je omjer J_v/k minimalan [12]. Mali omjer J_v/k povoljno djeluje nablokiranje membrane te smanjuje učestalost čišćenja membrane, a samim time i troškove rada [13]. Koeficijenti prijenosa tvari uglavnom se procjenjuju preko Sherwoodovih ovisnosti općenitog oblika [9, 14]:

$$Sh = \frac{kd_H}{D} = aRe^b Sc^c \left(\frac{d_H}{L} \right)^d \quad (4)$$

U jednadžbi (4) simboli predstavljaju: d_H [m], hidraulički promjer, D [m s^{-2}] difuzivnost otopljene tvari u vodi pri beskonačnom razrjeđenju, L [m], duljinu kanala, Re , Reynoldsovaznačajka, Sh , Sherwoodovaznačajka te Sc , Schmidtovaznačajka. Koeficijenti a , b , c i d se mogu pronaći u literaturi za određenu geometriju unutar koje se nalazi membrana te profil strujanja fluida na površini membrane(laminarni ili turbulentni).



Slika 1. Shematski prikaz koncentracijske polarizacije. Sivi pravokutnik predstavlja membranu. Tri paralelne strelice označavaju smjer protjecanja pojne otopine. J_c je konvektivni fluks prema membrani a JC_p fluks otopljene tvari kroz membranu.

Sherwoodove ovisnosti su većinom sažete u preglednom radu Gekasa i Hallströma [14]. Za laminarno strujanje koeficijent b je oko 0,5, dok mu je vrijednost za turbulentno strujanje oko 0,33. Koeficijent c za laminarno strujanje iznosi oko 0,33, a za turbulentno strujanje oko 0,25. Vrijednost koeficijenta d se kreće uglavnom oko 0,33 [9]. Navedeni koeficijenti su dobiveni za određenu geometriju kanalu u kojem se nalazi samo membrana.

U praktičnoj primjeni membranskih procesa, unutar pravokutnog kanala prevladava laminarno ili prijelazno strujanje otopine. Premda bi turbulentno strujanje znatno smanjilo koncentracijsku polarizaciju, ono bi izazvalo veliki pad tlaka uzduž kanala koji su u industrijskim razmjerima duljine i do 10 m. Zbog toga je membrana pokrivena mrežicom koja povećava miješanje i sprečava potpuni razvoj graničnog sloja duž čitavog kanala [15]. To značajno mijenja hidrodinamiku unutar kanala, a samim time utječe i na uspješnost predviđanja koeficijenta prijenosa tvari jednadžbom (4).

Među rijetkima koji su se ozbiljno posvetili promatranju utjecaja geometrije mrežice na koncentracijsku polarizaciju unutar kanala su Da Costa i Fane [16]. Oni su ispitivali ultrafiltraciju dekstrana pri različitim koncentracijama dekstrana i geometrijama mrežice. Ustanovili su da geometrija mrežice znatno utječe na mjerenu separaciju kao i na pad fluksa kroz membranu. Osim toga primijetili su kako Sherwoodove ovisnosti ne predviđaju dobro koeficijent prijenosa tvari kada se u kanalu nalazi mrežica, pa su za izračunavanje k iz jednadžbe (4) uveli korekcijski faktor, koji je funkcija geometrijskih značajki mrežice. Uvođenje općenitog korekcijskog faktora među prvima predlažu Gekas i Hallström [14], kada se znatno mijenja viskoznost uz površinu membrane uslijed koncentracijske polarizacije. Naime, koncentracija tvari uz membranu može biti toliko velika da znatno utječe na viskoznost te se time usporava vraćanje tvari s površine membrane u otopinu. Stoga je bitno procijeniti koeficijente a , b , c i d koji odgovaraju kanalu s mrežicom i koji se mogu uspješno primijeniti u jednadžbi (4) kako bi se mogao procijeniti koeficijent prijenosa tvari. Kotsou i suradnici [17] su napravili veliki napredak u tom području, te su usporedbom podataka dobivenih računalnim modeliranjem dinamike fluida i eksperimentalnih koeficijenata prijenosa tvari dobili Sherwoodove ovisnosti koje odgovaraju određenoj geometriji mrežica. Schwinge i suradnici [18] sažimaju desetljeće istraživanja na temu mrežica koje obuhvaća i optimizaciju membranskih procesa. Utvrđeno je da dobro dizajnirana mrežica može smanjiti troškove ultrafiltracije do 40% [19].

Sherwoodove ovisnosti vrijede samo ako se zid može smatrati nepropusnim [20]. Pri dovoljno niskim tlakovima RO membrane se mogu smatrati nepropusnima jer je fluks vode kroz membranu vrlo nizak. Za njih uglavnom vrijede Sherwoodove ovisnosti. No pri višim tlakovima ili primjenom protočnijih RO membrana zid više nije nepropustan te je pronađeno da koeficijent prijenosa tvari treba drugu vrstu korekcije [21]. Tako su primjerice Geraldes i suradnici [22-24] pokušali uvesti korekcijski faktor koji je funkcija fluksa otopine kroz membranu. Pritom treba napomenuti da je najveća mana Geraldsovih opažanja što uzima da

je separacija membrane 100 %-na. Korekcijski faktor prema Geraldisu zapravo predviđa povećanje koeficijenta prijenosa tvari s povećanjem fluksa otopine kroz membranu. Koeficijenti prijenosa tvari mogu se eksperimentalno odrediti. Dvije najčešće korištene metode su: metoda mijenjanja brzine strujanja fluida [25], te elektrokemijska metoda [17]. Tako se eksperimentalni koeficijenti prijenosa tvari mogu usporediti s teorijskim, predviđenim uporabom Sherwoodovih ovisnosti. Za konstantnogeometriju sustava jednadžba (4) postaje funkcija s dvije varijable, Re i Sc . Reynoldsova značajka je $Re = (u d_H) / \nu$, gdje je u brzina strujanja otopine uz površinu membrane i ν kinematička viskoznost otopine, a Schmidtova značajka je $Sc = \nu/D$. Uliteraturi se Re mijenja promjenom brzine strujanja otopine, dok se Sc mijenja promjenom viskoznosti otopine [9, 14-19, 25-28]. Autori uzimaju jednu otopljinu tvar, primjerice dekstran ili NaCl, te mijenjaju viskoznost otopine promjenom temperature ili koncentracije otopljene tvari. Iz eksperimentalno dobivenih podataka Sh , Re i Sc , za konstantnu geometriju sustava, podešavanjem modela napodatake u jednadžbi (4) procjenjuju se parametri a , b i c koji daju minimum odstupanja modela od eksperimentalnih podataka.

U ovom radu jednadžba (4) je ispitana iz drugog kuta, tako da se Sc značajka mijenja s „promjenom difuzivnosti tvari“, pri konstantnoj viskoznosti otopine. Drugim riječima, ispitane su organske tvari različitih polimjera i različite difuzivnosti u vodi. Eksperimentalno su određeni koeficijenti prijenosa tvari metodom mijenjanja brzine strujanja otopine u pravokutnom kanalu. Ispitana je Sherwoodova ovisnost koja odgovara geometrijimrežice ispitane u ovom radu [17]. Svi su eksperimenti napravljeni pri visokim fluksevima otopine jer se tada membrana ne može smatrati nepropusnim zidom.

2.2 Svojstvena propusnost vode i veza s volumnim udjelom vode u polimeru

Općenito, bubrenje polimera u nekom otapalu može promijeniti njegovu fizičku strukturu te tako utjecati na propusnost polimerne membrane na neko otapalo kao i na separaciju otopljenih tvari [29]. Bubrenje polimera u otapalu ovisi o nizu parametara, primjerice o privlačnim silama između otapala i polimera te o stupnju umreženosti polimera. Bubrenje različitih vrsta polimera u vodi je važno za proces RO jer se u radnim uvjetima RO procesa polimerne membrane nalaze u vodi. Razlikujemo dvije vrste komercijalnih RO membrana; kompozitne (sastavljene) te asimetrične celulozno acetatne membrane [30]. Kompozitne membrane su pripravljene od tri sloja [31]. Prva dva sloja, poliestersko tkanje te polisulfon, služe kao mehanička potpora vrlo tankom selektivnom sloju debljine od 20 do 200

nm [31, 32]. Selektivni sloj komercijalnih kompozitnih membrana uglavnom čine polimeri aromatski poliamid te poli(piperazin-amid)[30]. Selektivni sloj RO membrane može se definirati kao gusta polimerna struktura s međumolekulskim šupljinama kroz koje se prenosi voda uslijed razlike tlakova [33]. Prethodne studije donose zaključke kako su selektivni slojevi kompozitnih membrana heterogene strukture [34]. Coronell i suradnici [35] primjećuju da su neki slojevi homogeni samo u malom dijelu filma, dok su neki izrazito nehomogeni duž čitavog filma. Nadalje, selektivni slojevi mogu imati bimodalnu raspodjelu međumolekulskih šupljina [36, 37], takozvanih pora, što može utjecati na bubrenje polimera u vodi. Pore mogu biti bilo kakvog slučajnog oblika, odnosno mreža međusobno povezanih međumolekulskih šupljina koje čine otvorene ili zatvorene putove za vodu. Takve pore mogu biti, a vrlo vjerojatno i jesu, izuzetno zavojite i nasumično raspoređene uzduž čitavog filma. Zanimljivo je ipak da protočnije RO membrane imaju veće šupljine ili bimodalnu raspodjelu šupljina [37, 38]. Freger je pokazao kako niskoprotične RO membrane manje bubre u vodi od visokoprotičnih polimernih membrana [31]. To je pokušao objasniti nižim stupnjem umreženosti visokoprotičnih RO membrana. Nedavnoistraživanje na visokoumreženim poliamidnim membranama doista pokazuje da se volumen međumolekulskih šupljina vrlo malo poveća kada se poliamidni film zasiti s vodom [39], što je pripisano visokoj čvrstoći i umreženosti tog polimera.

Meares je prije nešto manje od 40 godina proveo detaljnu studiju na asimetričnim RO membranama pripravljenim od celuloznih acetata [40]. U toj izvanrednoj studiji Meares je mjerio svojstvenu propusnost vode te udio vode u membrani. Pronašao je kako postoji linearna ovisnost svojstvene propusnosti vode i udjela vode u polimeru. Svojstvena propusnost vode nekog polimera dobije se množenjem mjerene propusnosti vode s mjerrenom debljinom membrane. Freger je 2004. [31] mjerio udio vode i svojstvenu propusnost vode nekih poliamidnih membrana primjeniti Mearesovu ovisnost. Neke poliamidne membrane su izvrsno odgovarale ovisnosti, dok se neke druge znatno odskakale od ovisnosti. Freger zaključuje kako ne postoji jedinstvena ovisnost koja bi povezala guste polimere od kojih se pripravljaju membrane za desalinaciju.

Selektivni slojevi kompozitnih membrana su vrlo tanki te je vrlo teško mjeriti njihovo bubrenje (volumni udio vode) i debljinu. Freger je razvio metodu koja može mjeriti debljinu suhih i mokrih poliamidnih filmovamikroskopijom atomskih sila (AFM) [31]. Iz razlike debljina mokrih i suhih filmova može se odrediti udio vode. Glavni nedostatak te metode je da AFM teško može procijeniti debljinu komercijalnog poliamidnog filma koji je prekriven

drugom polimernom prevlakom [41, 42], koja služi kao zaštita membrane od njezinog blokiranja. Također, neki selektivni slojevi građeni su tako da se iznad gусте, homogene i vrlo tanke jezgre poliamidnog sloja nalazi paperjasta struktura poliamida [31, 35, 43]. U oba slučaja debljine izmjerene AFM-om veće su od efektivnih debljina filmova, što dovodi do pogrešno izračunate svojstvene propusnosti vode. U ovom je doktorskom radu predložena nova metoda procjene debljine različitih tipova poliamidnih membrana, kombinacijom AFM-a i infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama s dodatkom za totalnu refleksiju infracrvenog vala (ATR-FTIR). Predloženom metodom preciznije su određene efektivne debljine filmova te svojstvena propusnost vode, što je omogućilo preciznije uklapanje kompozitnih membrana u ovisnost koju je dobio Meares [40].

2.3 Slobodna energija međudjelovanja otopljenih organskih tvari i membrane – koeficijent raspodjele kao mjera slobodne energije međudjelovanja

Proces RO se već dugo koristi u obradi vode za piće radi uklanjanja farmaceutika, pesticida, te ostalih opasnih i kancerogenih organskih tvari kao što je npr. bisfenol A. Već duže vremena rade postrojenja u Francuskoj [44] i u Njemačkoj pokrajini Ruhr namijenjena toj svrsi. Mehanizam kojim membrane uklanjanju organske tvari iz vode do danas nije u potpunosti razjašnjen. Nije iznenadujuće da se organske molekule koje su veće od prosječne „pore“ RO membrane slabije uklanjanju od nekih manjih molekula [45]. Košutić i suradnici [46] su objavili kako membrana s većim brojem pora manjeg polumjera ne postiže uvijek najbolju separaciju neke organske tvari te među rijetkim ukazuju da membrane nemaju uniformni polumjer pora već vrlo često bimodalnu raspodjelu polumjera pora, u kojoj dominiraju pore manjeg polumjera. To znači da manji broj većih pora ponekad omogućuje veći prijenos organskih tvari kroz membranu. Brojni autori primjećuju kako ne postoji jasna ovisnost između prosječnog polumjera molekula i prosječnog polumjera pora te separacije koju membrana postiže [5, 47, 48]. Očigledno je međudjelovanje otopljene organske tvari i membrane parametar koji bitno utječe na prijenos organskih tvari kroz RO membranu. To potvrđuje i nedavnoistraživanje[45] (rad 3 u prilogu) u kojem je promjena površinskog karaktera membrane NF270 iz hidrofobnog u hidrofilni znatno utjecala na prijenos organskih tvari kroz membranu. Važno je napomenuti kako je u istom radu pokazano kako NF270 ima bimodalnu raspodjelu polumjera pora.

Propusnost membrane za organske tvari ovisi o sili trenja koja se javlja pri prolasku tvari kroz membranu te o privlačenjima između organske tvari i membrane [5, 7, 49]. Trenje ovisi o polumjeru molekula te polumjeru i dužini puta kojim se molekula kreće, dok će privlačenje ovisiti o silama koje postoje između organske tvari i membrane, primjerice van der Waalsovih sila ili dipol – dipol međudjelovanja. Termodinamički gledano veći afinitet organske tvari prema membrani u odnosu na vodu znači da će se tvar slobodnije raspodijeliti u membrani nego u vodi. To rezultira većom koncentracijom organske tvari u membrani od one masi otopine [50]. Može se pretpostaviti kako privlačenje između tvari i membrane jače povećava ukupni koeficijent raspodjele nego što ga polumjer prosječne pore ili međumolekulske šupljine ograničava. Primjerice, neke organske tvari su kapljevine u kojima polimerna membrana može bubriti. Premda se nalaze u malim koncentracijama u vodi, njihova koncentracija unutar membrane može biti dovoljno velika [51] da promijeni fizičku strukturu membrane (ona nabubri) tako da molekule sebi same stvaraju prijenosne putove, koji ne moraju biti nužno isti kao ovi za vodu.

Na važnost određivanja koeficijenta raspodjele upućuju neke od studija u kojima je dobro predviđena separacija tvari upravo uzimajući u obzir međudjelovanja organskih tvari i membrane [52, 53]. U navedenim studijama koeficijent raspodjele je izračunat kao produkt steričkog koeficijenta [54] i Boltzmanovog faktora, gdje je slobodna energija međudjelovanja otopljene tvari i membrane procijenjena metodom kontaktnog kuta [48]. Metoda kontaktnog kuta procjenjuje polarne i nepolarne komponente slobodne energije površine tako da mjeri kontaktne kute triju referentnih kapljevina, vode, dijodometana i glicerola, na tri različite površine, primjerice na membrani, staklu i teflonu. Iz poznatih polarnih i nepolarnih komponenti kapljevine i membrane može se izračunati slobodna energija međudjelovanja kapljevine i membrane. Najveća mana ove metode jest da je membrana porozna te se teško može izmjeriti stički kontaktni kut, samim time su njihove procjene kuta kao i rezultati upitni i trebaju biti uzeti s rezervom. No iz navedene studije, točnije iz matematičkog modela koji je predstavljen, može se procijeniti energija međudjelovanja membrane – organska tvar ukoliko je poznata vrijednost steričkog koeficijenta. U ovom doktorskom radu koristi se jednadžba koju su predstavili Verliefde i suradnici [48] kako bi se procijenila energija međudjelovanja:

$$f_m = \frac{(1-\lambda)^2 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) K_c}{1 - \left(1 - (1-\lambda)^2 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) K_c\right) \exp\left(-\frac{J_v K_c \Delta x}{K_D D \varepsilon}\right)} \quad (5)$$

gdje su: f_m stvarna separacija membrane, $\lambda = R_{St}/R_p$, R_{St} je Stokesov polumjer otopljene tvari, R_p prosječni polumjer pore, ΔG slobodna energija međudjelovanja, T temperatura u K, k_B Boltzmannova konstanta [J K⁻¹], Δx debljina ispitivane membrane koja iznosi 19 nm za membranu NF270 [31], ε je poroznost koja se izražava kao udio vode, 0,2 za NF270 [31], te J_v fluks otopine. Faktori otpora, K_D i K_C , uzeti su iz [54] te opisani sljedećim jednadžbama:

$$K_D = 1 - 2,3\lambda + 1,154\lambda^2 + 0,224\lambda^3 \quad (6)$$

$$K_C = (2 - (1 - \lambda)^2)(1 + 0,054\lambda - 0,998\lambda^2 + 0,441\lambda^3) \quad (7)$$

Slobodna energija međudjelovanja procjenjuje se nelinearnom regresijom modela (jednadžba (5)) i eksperimentalnih podataka f_m i J_v , gdje je ΔG jedini parametar za podešavanje, a svi ostali parametri su poznati.

Neki autori su iz RO eksperimentata procijenili koliko tvari iz otopine adsorbira membrana [45, 55-57]. Iz količine adsorbirane (nestale) tvari, i volumena membrane može se odrediti koncentracija organskih tvari, a samim time i koeficijent raspodjele. No, membrana je kompozitna te se ispod 20 – 200 nm poliamidnog filma nalazi 50 μm polisulfonskog filma koji ima veliki afinitet prema hidrofobnim organskim tvarima, a samim time i adsorpcijski kapacitet [58]. Stoga je takvim i sličnim metodama nemoguće odrediti kolika je koncentracija tvari u selektivnom poliamidnom filmu, a kolika u polisulfonskom potpornom sloju. Neovisno o nedostatku takve metode, pronađena je ovisnost između količine adsorbirane tvari i sposobnosti membrane da ju ukloni.

Do sada su razvijene dvije metode koje mogu promatrati izdvojeni poliamidni sloj bez utjecaja potpornog polisulfonskog sloja. Prva metoda se zasniva na ATR–FTIR spektroskopiji [51]. Na dijamant ATR jedinice se izolira poliamidni film RO membrane [31]. Tada se mjeri intenzitet apsorpcije infracrvenog zračenja na nekoj valnoj duljini koja odgovara samo toj ispitivanoj organskoj tvari. Iz omjera intenziteta organske tvari u filmu i organske tvari u otopini bez filma i zakona optike može se procijeniti koeficijent raspodjele [59]. Upotreboom ove metode pronađeno je da koeficijenti raspodjele *n*-alkohola mjereni u poliamidnom filmu dobro koreliraju s mjerrenom separacijom. No, ta je metoda primjenjiva samo na organske koje koje jako međudjeluju s poliamidnim filmom te je ograničena debljinom filma, što ju čini izrazito nepreciznom [59]. Primjerice, za zadani sustav triju optičkih planarnih faza, dijamant, hidratizirani poliamidni film i otopinu tvari, dubina prodiranja nestajućeg infracrvenog vala je

oko 1–2 μm [60], dok je efektivna debljina filma najmanje 10–50 puta manja. To znači da je utjecaj otopine iznad filma na mjereni intenzitet apsorpcije infracrvenog vala dosta velik te unosi pogrešku. S druge strane, osjetljivost ATR–FTIR instrumenta je mala te često zahtijeva uporabu velikih koncentracija organskih tvari, oko 0,3 mol dm^{-3} , dok su stvarne koncentracije u praksi oko 1–10 mmol dm^{-3} .

Druga metoda procjene koeficijenata raspodjele zasniva se na elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji (EIS). Mjeri se tako da se elektroda prekrije selektivnim slojem membrane te uroni u otopinu u kojoj se nalazi reverzibilni elektrokemijski par, primjerice željezovi cijanidi [61, 62]. Elektroda se polarizira izmjeničnom strujom određene frekvencije iz negativnog u pozitivni naboј, brzinom polarizacije ovisnom o frekvenciji izmjenične struje. Pri dovoljno malim frekvencijama struje pokazuje se takozvana složena Warburgova impedancija [63] iz koje se kasnije može izračunati produkt difuzivnosti otopljene tvari te kvadrata koeficijenta raspodjele, $D_m K^2$ [64]. Propusnost, ω , RO/NF membrane za neku otopljenu tvar dana je sljedećom jednadžbom [7]:

$$\omega = \frac{D_m K}{\delta} \quad (8)$$

U jednadžbi (8) D_m je difuzivnost tvari kroz film, K koeficijent raspodjelete δ debljina filma. Iz RO eksperimenata te izmjerениh podataka J_v i f može se preko Spiegler – Kedemovog modela izračunati propusnost bilo koje tvari [7] te izračunati $D_m K$ iz jednadžbe (8), ukoliko je poznata efektivna debljina filma. Kad se podijeli $D_m K^2$ dobiven EIS-om te DK iz jednadžbe (8) dobije se koeficijent raspodjele i difuzivnost otopljene tvari. EIS je ograničena na otopljene tvari koje čine elektrokemijske parove, pa su jedine neionizirane organske tvari koje čine upravo par benzokinon i hidrokinon. Hidrokinon je difenol, s aromatskom jezgrom. Upravo se neionizirani organski spojevi koji imaju aromatsku jezgru, pesticidi, farmaceutici, hormoni te bisfenol A slabije uklanjanju RO membranama [5, 45, 56, 65-67]. Prema tome, ovaj elektrokemijski par bi mogao dati precizne informacije koje bi mogle vrijediti i za spomenute spojeve. EIS je primijenjena na četiri različita poliamidna filma pri tri različite koncentracije hidrokinona/benzokinona.

3.) RASPRAVA

U ovom dijelu doktorskog rada raspravljeni su rezultati objavljenih radova koji su dani u Prilogu. Eksperimentalne metode, materijali (tržišne membrane, neionizirane organske tvari) i instrumenti su detaljno opisani u priloženim radovima. Upotrebljavani su AFM, ATR-FTIR, SEPA II membranski uređaj, analizator ugljika, konduktometar, pH-metar te standardno laboratorijsko posuđe. Ukupno je ispitano trinaest neioniziranih organskih tvari koje različitih polumjera te polarnosti. Svi eksperimenti su ponovljeni najmanje dva, a i više puta, kako bi se provjerila ponovljivost dobivenih rezultata i povećala statistička težina eksperimentalnih podataka.

3.1 Testiranje Sherwoodoveovisnosti u pravokutnom kanalu s jednim propusnim zidom prekrivenim mrežicom

Propusni zid ispitivan u ovom dijelu doktorskog rada tržišna je Filmtecova visokoprotočna NF membrana. Ispitivana membrana tvorničkog imena NF270 ima selektivni sloj napravljen od poli(piperazin-amida), a njegova izmjerena debljina u vodi iznosi oko 19 nm [31]. Iznimno mala debljina čini ovu membranu izuzetno osjetljivom na bilo kakve promjene koncentracije uz površinu membrane [45]. Prije samog eksperimentalnog određivanja koeficijenata prijenosa tvari u pravokutnom kanalu, membrana je karakterizirana u određivanjem raspodjele polumjera pora i poroznosti. Eksperimentalna metoda određivanja raspodjele polumjera pora s popratnim računskim modelom detaljno je objašnjena u nedavnom istraživanju Dražević i suradnici (Dodatak radu tri u prilogu) [45]. Membrana NF270 ima bimodalnu raspodjelu polumjera pora. Najveći broj pora nalazi se oko polumjera 0,40 nm, a manji broj defekata oko 1,0 nm. Defekti su već prije primjećeni u istraživanju u kojem su ih autori nazvali mjeđurićima [43]. Dobivena računska poroznost membrane NF270 je oko 4,8%. Poroznost definira se kao omjer površine membrane zauzete porama i ukupne površine membrane. S obzirom da računalni model prepostavlja da je pora membrane cilindričnog i ravnog oblika, proračunati otpor prijenosu vode je manji nego u stvarnosti. To bi značilo da u stvarnosti postoji veći broj „cilindara“ s većim otporom prijenosu vode, ali istog polumjera. Razlog tomu je da put vode u nekom zavojitom nasumičnom poroznom mediju može biti nekoliko puta veći od mjerene debljine medija [68]. To bi značilo da je stvarna poroznost NF270 nekoliko puta veća od one proračunate. Ovo razmišljanje se poprilično dobro slaže s procijenjenim udjelom vode unutar membrane NF270, koji iznosi oko

20%. Razumno je pretpostaviti kako je udio vode vrlo blizu stvarnoj poroznosti ove membrane.

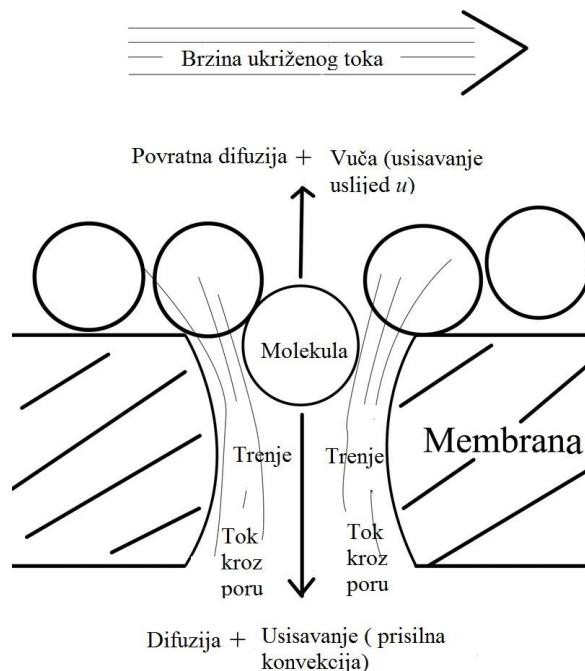
Visoka poroznost ove vrlo tanke barijere čini je prikladnom za primjenu jednadžbe (3). Naime, ova membrana na male promjene u koncentraciji odgovara velikim promjenama u mjerenoj separaciji, što olakšava eksperimentalnu procjenu koeficijenata prijenosa tvari. Uslijed promjene brzine strujanja otopine uz površinu membrane sustav je prisiljen pronaći novu ravnotežu, koja je funkcija koncentracije otopljene tvari na površini membrane [25]. Koeficijent prijenosa tvari u jednadžbi (3) se može procijeniti kao:

$$k \approx \text{konst} \cdot u^b \quad (9)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (9) u jednadžbu (3) dobije se linearna ovisnost $\ln [(1-f)/f]$ naspram u^{-b} , gdje su u brzina strujanja otopine uz površinu membrane, te b koeficijent koji ovisi o geometriji mrežice. Iz nagiba pravca dobije se konstanta u jednadžbi (9). S obzirom na geometriju mrežice koja je korištena u ovom radu, uzima se da je $b = 0,57$ [17]. Jednadžba (3) se pokazala primjenjivom u konkretnom slučaju pošto su koeficijenti prijenosa tvari svih jedanaest organskih tvari određeni uz koeficijente determinacije vrlo blizu 1, točnije u rasponu $0,935 < R^2 < 0,990$. Primjećeno je da se mjerena separacija malih organskih molekula promjenom brzine strujanja u kanalu može promijeniti do 280%. Primjerice separacija male molekule trimetilen-oksida je na najmanjoj brzini strujanja bila oko 9%, dok je na najvećoj brzini strujanja bila oko 25%. Ukupna relativna promjena separacije s brzinom strujanja korelira s polumjerom testiranih molekula, točnije s omjerom polumjera molekula i prosječnog polumjera pora, λ .

Radi jednostavnije rasprave može se zamisliti organsku molekulu koja se nalazi na ulazu pore čiji je polumjer najviše dvostruko veći od polumjera te molekule (slika 2). Kroz poru postoji vučna sila koja je proporcionalna fluksu otopine kroz membranu te je usmjerena prema pori. Ona nastaje uslijed paralelnog toka vode i tvari u istom smjeru, te voda „povlači“ molekulu sa sobom. Ta pojava se često naziva prisilna konvekcija. U smjeru okomitom na duljinu pore struji pojna otopina brzinom u . Posljedica brzine u je vučna sila nastala uslijed razlike tlakova, koja vuče molekulu od pore natrag u masu otopine. Koncentracija molekula na ulazu pore je veća od koncentracije molekula u masi otopine, te od one s druge strane cilindrične pore, u permeatu. Pritom se stvaraju gradijenti koncentracija koji tjeraju molekulu natrag u otopinu ili u poru. Prilikom gibanja molekule kroz poru nastaje trenje koje je proporcionalno λ

[54]. Na molekulu djeluje skup sila (slika 2), te ovisno o rezultanti sila molekula ili prolazi kroz poru, ili biva odnošena s površine pore natrag u masu otopine.



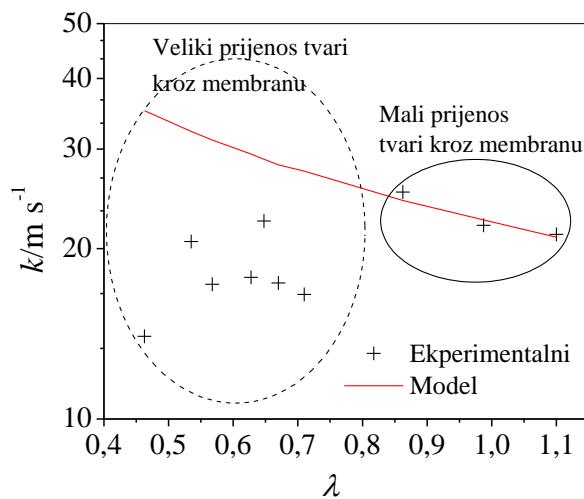
Slika 2. Shematski prikaz sila koje djeluju na organsku tvar na ulazu u poru

Sile koje djeluju u smjeru suprotnom od toka su trenje, vučna sila uslijed razlike kemijskih potencijala te vučna sila koja nastaje kao posljedica brzine u . Brian [69]okriva kako koncentracija molekula uz površinu membrane ovisi o separaciji ispitivane tvari. Primjerice, ako membrana ima separaciju od 90% znači da će doći do pojačanog nakupljanja otopljenih tvari uz površinu membrane.Slično, ako je separacija jako mala može se pretpostaviti da je koncentracija tvari uz površinu membrane malo veća od one u masi otopine te je shodno tome koncentračijski gradijent manji. S povećanjem brzine strujanja povećava se i separacija, te prema Brianu raste i koncentracija na površini membrane. To bi moglo biti zbumujuće, ako se to objašnjenje primjeni na dobivene rezultate.

Ovdje zapravo postoji konstantni fluks otopine kroz membranu (tok okomit na površinu membrane), te povećanjem brzine strujanja otopine dolazi do smanjenja koncentracije tvari uz površinu membrane. Tada vrijedi: (1) za organske tvari, čije je trenje s membranom maleno, promjena koncentracije (brzine strujanja pojne otopine) dovodi do velikih promjena u mjerenoj separaciji; te (2) premda je mjerena promjena velika, ukupna se separacija ne može povećati do 100% (primjerice za trimetilen oksid se povećala s 9% na 25%) jer je pri najvećoj

brzini strujanja u koncentracija najmanjih organskih tvari uz površinu membrane vjerojatno bila već slična koncentraciji u masi pojne otopine.

Separacija je u najvećoj mjeri odredena trenjem, jer je najveća separacija postignuta na molekulama čiji je λ blizu 1 [54]. Što je jače trenje, to je i manji mogući utjecaj koncentracijskog gradijenta na mjerenu separaciju. To znatno utječe i na vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari. Naime u daljnjoj raspravi je pokazano kako se eksperimentalne vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari slažu s onima predviđenim Sherwoodovom ovisnosti samo kada je prijenos organskih tvari kroz membranu vrlo malen (slika 3). Praktična poruka slike 3 je: kada je prijenos tvari kroz membranu veći, tada je i koeficijent prijenosa tvari manji, što bi značilo da je koncentracijska polarizacija veća.

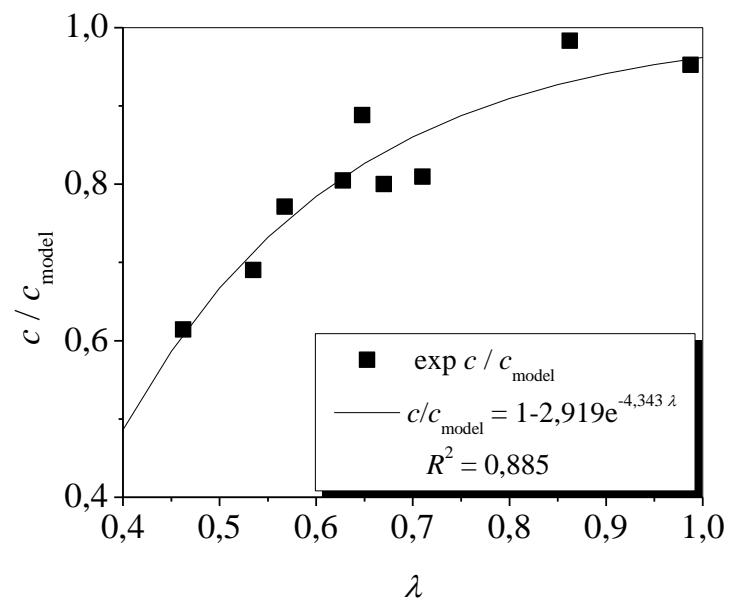


Slika 3. Usporedba eksperimentalnog i modelom određenog koeficijenta prijenosa raznih organskih tvari kao funkcije omjera polumjera molekule i prosječnog polumjera pore membrane.

Model (slika 3) stoga naizgled pravilno predviđa koeficijent prijenosa tvari, kada se smatra da će koeficijent prijenosa tvari biti veći, za tvari koje imaju veću difuzivnost u vodi, odnosno za manje molekule. To je i logično, jer će manja molekula lakše odlutati natrag u sredinu kanala. Ipak, to vrijedi samo kada je prijenos organskih tvari kroz pore membrane dovoljno malen, odnosno molekula teško prolazi kroz poru membrane. To upravo pokazuje slika 3. Za veće molekule čiji je λ blizu 1 trenje je veliko i većina molekula je odbijena od membrane. Tada Sherwoodova ovisnost sasvim dobro predviđa koeficijent prijenosa tvari. No u slučaju kada

membrana ima manju separaciju, odnosno kada je prijenos organskih tvari značajan, Sherwoodova ovisnost precjenjuje koeficijente prijenosa tvari.

Ovaj doktorski rad daje iskustvenu korekcijsku ovisnost koja rješava ovaj problem i omogućuje preciznije predviđanje koeficijenta prijenosa tvari. Model $Sh = 0,126Re^{0,57}Sc^c$ je podešavan na eksperimentalne podatke Sh i Re gdje je c jedini parametar podešavanja. Upotrebljavana je Levenberg – Marquardt metoda minimizacije (podešavanja) [70, 71]. Na taj način dobiveni su koeficijenti c za svaku Sc značajku odnosno za svaku otopljinu tvar. Koeficijenti c su prikazani spram λ te je uočeno kako podaci pokazuju određenu ovisnost. Tada se predložilo podesiti dvoparametarski model $c/c_{\text{model}} = 1 - Ae^{-B\lambda}$ na eksperimentalne podatke c naspram λ na, a gdje je $c_{\text{model}} = 0,42$ [17]. Rezultat je prikazan na slici 4.



Slika 4. Ovisnost koeficijenta c na Sc o λ .

U ispitanim pravokutnom kanalu predlaže se Sherwoodova ovisnost koja uzima u obzir trenje molekula, a samim time i prijenos molekula kroz membranu. U konkretnom slučaju ona bi bila oblika $Sh = 0,126 * Re^{0,57} Sc^c$, gdje je $c = 0,42 [1 - 2,919 e^{-4,343\lambda}]$.

U preglednom radu [14], Gekas i Hallström također predlažu korekcijski faktor na Sc značajci, međutim iz drugih razloga. Oni su bili usredotočeni na UF gdje su molekule i do tisuću puta veće množinske mase i gdje su koeficijenti prijenosa tvari za red veličine manji u odnosu na

reverznu osmozu. Tada se uz površinu membrane nalazi velika koncentracija makromolekula koje tvore gel. Viskoznost takvog gela veća je od viskoznosti otopine te znatno usporava prijenos tvari natrag u masu otopine. U ovom slučaju, koncentracije molekula su vrlo male, 10^{-3} mol dm⁻³, te čak i kada bi koncentracija uz površinu membrane bila 100 puta veća, što je nerealno, razumno je pretpostaviti kako bi i takva koncentracija (još uvijek mala) imala mali utjecaj na ukupnu viskoznost otopine. Stoga Sc treba korekcijski faktor zbog povećanog prijenosa tvari, odnosno uslijed prisilne konvekcije, koja očigledno smanjuje brzinu vraćanja tvari u masu otopine usred kanala. Budući da je Sc omjer difuzivnosti i viskoznosti, a viskoznost je konstantna, difuzivnost molekula uz površinu membrane u pravokutnom kanalu je ili pogrešno procijenjena ili ograničena, odnosno smanjena uslijed velikog prijenosa tvari kroz membranu, tj. konvekcije.

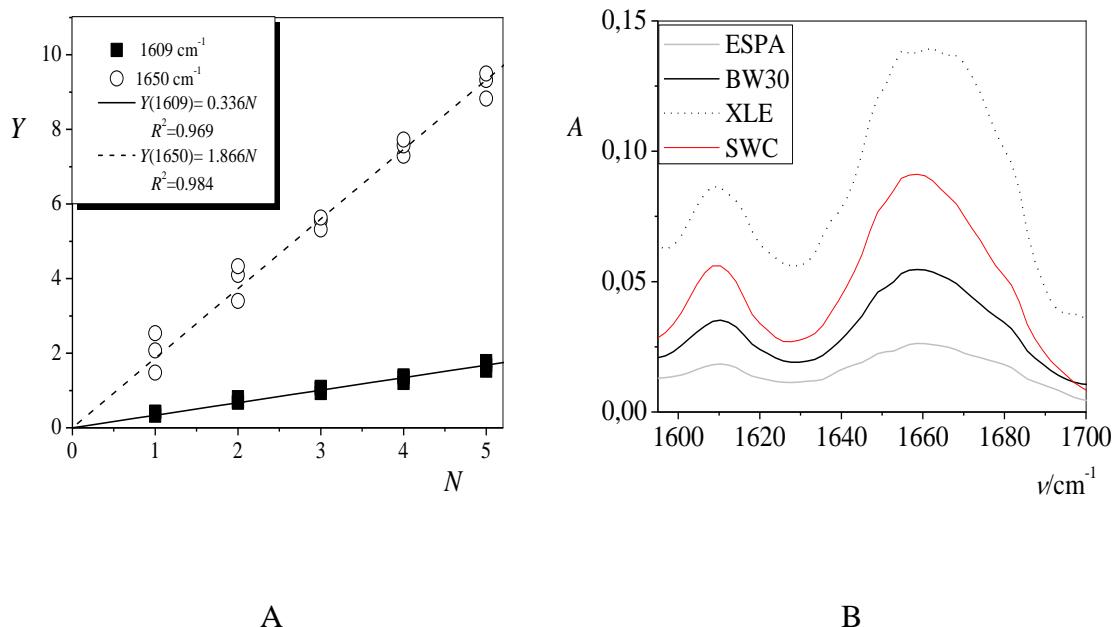
3.2 Ovisnost svojstvene propusnosti vode polimerne membrane o volumnom udjelu vode

U dalnjem dijelu rada ispitano je bubrenje četiri poliamidne RO membrane tržišnih oznaka i rastućeg protoka SWC4+, BW30, ESPA1 te XLE. SWC4+ je gusto umrežena poliamidna membrana koja se upotrebljava za desalinaciju morske vode. Ostale membrane su visoko protočne poliamidne membrane koje se upotrebljavaju za desalinaciju bočate vode. Sve četiri membrane su dobivene od identičnih monomera s različitim stupnjevima umreženosti što se zaključuje po njihovom atomskom sastavu i infracrvenim spektrima [42]. Ipak, postoje strukturne razlike među ovim membranama. Primjerice, membrana BW30 je prevučena polimernim alkoholom [41] kako bi se smanjilo njezino blokiranje organskim molekulama dok membrana ESPA1 ima „sendvič“ strukturu gdje je gusto umrežena jezgra prekrivena paperjastim poliamidom [34].

Debljine selektivnih slojeva suhih i mokrih filmova membrane određene su prvo metodom koju je razvio Freger [31]. Dobivene su različite debljine i različiti stupnjevi bubrenja ispitivanih membrana. Niskoprotočna membrana SWC4+ je najtanja, debljine oko 100 nm, s najmanjim bubrenjem, oko 13%, što se slaže s prijašnjim procjenama [31]. S druge strane, najprotočnija membrana XLE je najdeblja, oko 200 nm, te najviše bubri, oko 35%. Prema tome dvostruko deblja membrana XLE je desetak puta protočnija od membrane SWC4+ zbog većeg stupnja bubrenja, odnosno manje umreženosti selektivnog sloja [42]. Visokoprotočna membrana ESPA1, koja je nešto slabije protočna od membrane XLE, ima debljinu oko 190 nm te bubrenje od samo 7%. Rezultati dobiveni za ESPA1 slažu se s prijašnjim procjenama

[31]. Već je spomenuto kako membrana ESPA1 ima sendvič strukturu te se iz slike dobivenih transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM) vidi kako je debljina jezgre 10 – 15% ukupne debljine membrane [43]. Ako se pretpostavi da najveći dio otpora prijenosu vode čini gusta jezgra, tada je visoki protok kod membrana XLE i ESPA1 postignut na različite načine. Prva ima slabije umreženi a deblji selektivni sloj, dok druga ima vrlo tanki, gusto umreženi i dubinski homogen poliamidni sloj [35]. Membrana BW30 po debljini (120 nm) i mjerenoj bubrenju (21%) spada u sredinu među ispitivanim membranama. Za membranu BW30 je eksperimentalno potvrđeno da sigurno ima prevlaku od polimernog alkohola [42], te se ne može sa sigurnošću procijeniti niti njena efektivna debljina niti stvarno bubrenje poliamida ispod polimerne prevlake.

Potom je razvijena metoda kojom se može točnije procijeniti efektivna debljina poliamidnog filma za membrane kao što su ESPA1 te BW30, primjenom ATR–FTIR spektroskopije u kombinaciji s mjeranjima dobivenim AFM-om. Iz infracrvenog spektra ovih četiriju membrane može se zaključiti kako membrane imaju isti kemijski sastav. Spektar membrane BW30 ima nekolicinu drugačijih vrpci koje se pripisuju prevlaci od polimernog alkohola [42]. Premda sve membrane u infracrvenom spektru imaju iste vrpce, koje se pripisuju aromatskom poliamidu [72], intenzitet, odnosno površina ispod tih vrpcu različita je za svaku ispitivanu membranu. Budući da membrana SWC4+ ima najgušće umreženi poliamid [31], predložena je kao baždarni sloj s kojim se može procijeniti volumni udio poliamida u ostalim membranama. Drugim riječima, uzima se da u debljini membrane SWC4+ mjerenoj mikroskopom atomskih sila postoji 100% poliamida. Na površinu dijamanta ATR jedinice nanijeto je do pet slojeva membrane SWC4+, te je za svaki sloj, ili nakupinu slojeva, snimljen infracrveni spektar i izračunata prosječna površina ispod vrpcu koja odgovara prosječnom sloju membrane (slika 5A). Ako se mjerena površina ispod vrpce neke poliamidne membrane (slika 5B) podijeli površinom ispod iste vrpce membrane SWC4+, uz pretpostavku da su poliamidni filmovi slične gustoće, iz mjerene debljine membrane SWC4+ može se procijeniti efektivna debljina neke nepoznate membrane. Tako je primjerice efektivna debljina membrane ESPA1, 22 – 41 nm, odnosno 10 – 20% debljine procijenjene AFM-om, ovisno kojesu od dvije vrpce (slika 5) uzete za proračun debljine filma. Ovako dobivena debljina je u skladu s TEM opažanjima [34], što potvrđuje ispravnost metode i uzetih pretpostavki. Slično, dobivena debljina membrane BW30 je oko 80 nm, 40 nm manje od debljine mjerene AFM-om, što znači da je debljina polimerne prevlake iznad poliamida oko 40 nm. Procjena se slaže sa slikama koje su dobivene TEM-om za membranu BW30 [42].

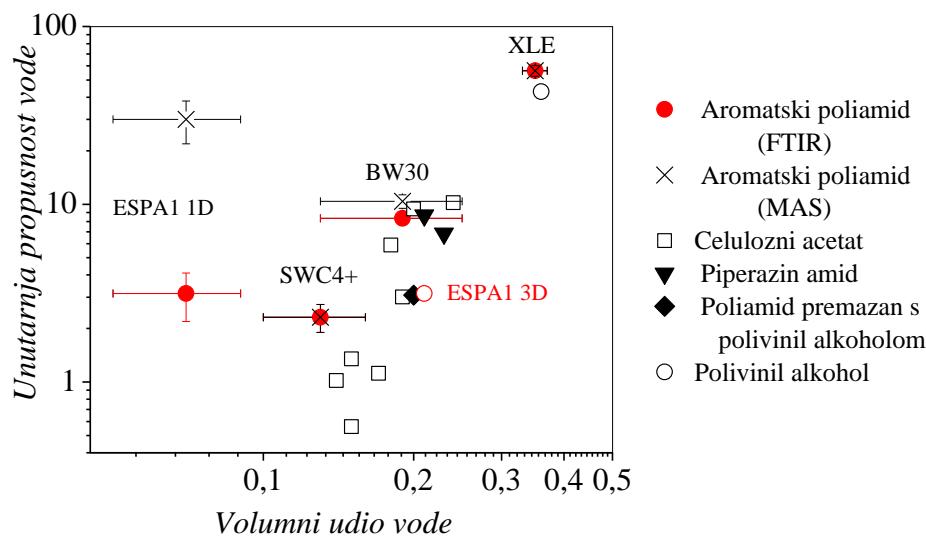


Slika 5.ATR-FTIR metoda za određivanje efektivne debljine filma: A) baždarni dijagram napravljen s membranom SWC4+; B) usporedba spektra različitih membrana.

Meares je svojstvenu propusnost vode nekog polimera odredio tako da je mjerenu propusnost vode pomnožio s debljinom membrane te je uočio kako su svojstvene propusnosti vode RO membrane od celuloznih acetata te poli(vinil-alkohola) povezane s mjeranim udjelom vode [40]. Slično je napravljeno i u ovom doktorskom radu te je mjerena propusnost vode pomnožena sa spektroskopski određenom debljinom i debljinom mjerrenom AFM-om. Slika 6 uspoređuje svojstvenu propusnost s podacima koje je dobio Meares, te još s nekim sličnim literaturno dostupnim podacima [31, 39]. Ustanovljeno je da su membrane napravljene od različitih polimernih materijala, osim ESPA1, povezane istom ovisnošću svojstvene propusnosti vode o volumnom udjelu vode. Važno je napomenuti kako slika 6, za razliku od prethodnih pokušaja [31, 40] uspoređuje samo membrane koje imaju sposobnost uklanjanja soli iz vode.

Iz slike 6 se primjećuje kako je upotreba spektroskopske debljine dovela membranu ESPA1 bliže jedinstvenoj ovisnosti. Daljnja rasprava o precijenjenoj debljini filma bi bila krajnje nelogična, jer bi tada debljina membrane ESPA1 bila svega nekoliko nm. Membrana ESPA1 bi pripadala jedinstvenoj ovisnosti samo kad bi mjereno bubrenje bilo veće. Paperjasta struktura poliamida membrane ESPA1 vjerojatno utječe na ukupno mjereno bubrenje, budući

da čini najmanje 85% od ukupne debljine filma. Može se pretpostaviti kako paperjasta struktura poliamida, za razliku od umreženih filmova, može slobodno bubriti u sve tri dimenzije. Tadavrijednost od 7% izmjerena AFM-om ukazuje na bubrenje u samo jednoj dimenziji. Ukupno bi bubrenje moglo biti tri puta veće, oko 21%. Time bi se membrana ESPA1 pomakla udesno, bliže jedinstvenoj ovisnosti (slika 6).



Slika 6. Svojstvena propusnost vode kao funkcija volumnog udjela vode u različitim polimerima. Prikaz uspoređuje svojstvenu propusnost izračunatu spektroskopskom debljinom podijeljenom s mjeranim volumnim udjelom vode (●) sa svojstvenom propusnošću izračunatom množeći propusnost vode s mokrom debljinom mjerenoj AFM (x). ESPA 1D na slici označava unutarnju propusnost izračunatu iz „mokre“ spektroskopske debljine te „mokre“ debljine mjerene AFM. ESPA3D je izračunata iz spektroskopske debljine te pretpostavljenog bubrenja u sve tri dimenzije (21%).

Debljina membrane ESPA1 procijenjena AFM iznosi 190 nm, a bubrenje 7%. Tako se membrana u prosjeku povisi za 13 nm. Ako se pretpostavi kako paperjasti poliamid ne pridonosi značajno povećanju visine filma te da bubri samo gusta jezgra (koja čini više od 90% hidrodinamičkog otpora), tada se za spektroskopsku određenu debljinu od 41 nm može procijeniti bubrenje od oko 24% (13 nm/54 nm). Zanimljivo, kad se uzme da je stvarno bubrenje membrane ESPA1 21 – 24%, ona seuklapa u ovisnost (ESPA1 3D, slika 6).

S iste slike se može primijetiti kako membrana BW30 prilično dobro slijedi jedinstvenu ovisnost, s obje upotrijebljene debljine. To bi moglo značiti kako polimerna prevlaka odlično popunjava međumolekulske šupljine unutar membrane BW30 te da zajedno čine gotovo homogenu fazu. Ipak, nemoguće je procijeniti s kojim udjelima poliamid i polimerna prevlaka

sudjeluju u bubrenju. Membrana BW30 slijedi jedinstvenu ovisnost te se može pretpostaviti kako i poliamid i polimerna prevlaka slično bubre u vodi.

Jedinstvena ovisnost prikazana na slici 6 može se objasniti kao propusnost vode kroz nasumično porozni medij koji sadrži mrežu slučajno povezanih šupljina sličnih polumjera. Matematički, može se opisati kao [73]:

$$L_p d = \frac{b R_p^2}{\mu} \frac{\Phi}{\alpha} \quad (10)$$

Jednadžba (10) je poopćena Carman–Kozeny jednadžba. L_p je mjerena propusnost vode, d debljina, μ viskoznost, b parametar koji karakterizira geometriju pore, α zavojitost pora te Φ mjereni volumni udio vode. U originalnom izrazu umjesto udjela vode stoji poroznost, međutim, pretpostavlja se kako je poroznost slična izmjerenoj vrijednosti volumnog udjela vode. Ovisnost zavojitosti pora, α , o poroznosti slučajnog sustava je problem detaljno obrađen u literaturi [68] te se grafički prikaz te ovisnosti može pronaći u radu od Bason i suradnici[73]. Torquato [68] predlaže $b = 1/8$ za većinu slučajnih sustava, analogno sustavu promatranog u ovome radu.

Iz jednadžbe (10) se može zaključiti kako se povećanjem bubrenja povećava polumjer pora te se istovremeno smanjuje njihova zavojitost. Tada svojstvena propusnost vode može korelirati samo s mjerenim udjelom vode, što objašnjava jedinstvenu ovisnost na slici 6. Ovo opažanje vrijedi samo uz pretpostavku da su viskoznost i ponašanje vode u ispitivanim polimerima slični.

Strathmann i Michaels [74] su primijetili kako se u desalinacijskim membranama od aromatskog poliamida i celuloznog acetata voda nalazi u grupama od oko 2 – 3 molekule. Vieth i suradnici [75] su objavili kako grupiranje vode ne ovisi o mjerrenom udjelu vode u polimeru već isključivo fizikalno-kemijskim svojstvima materijala. Nedavne simulacije hidratiziranog poliamida uistinu pokazuju kako unutar ovog polimera voda ima koordinacijski broj 2,8 [76], tj. da jedna molekula vode radi vezu samo s 2,3 susjedne molekule vode te 0,5 veza s poliamidom. U slobodnoj vodi pak, jednu molekulu vode okružuju bar četiri molekule vode. Ding i suradnici [76] su primijetili da je gibanje vode unutar ovakvih gusto umreženih polimera otežano, te je samodifuzivnost vode u odnosu na slobodnu vodu za red veličine manja.

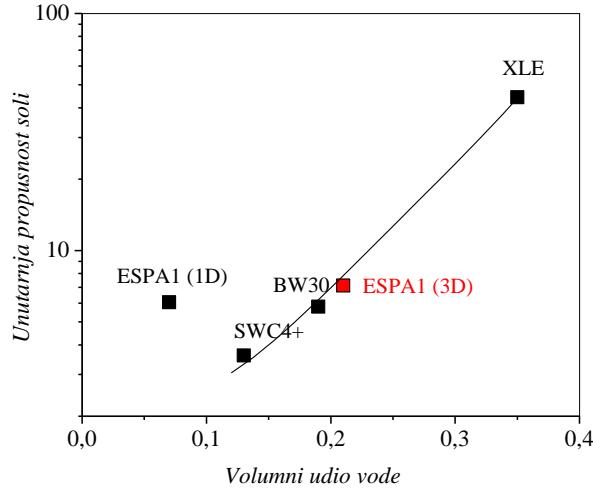
Slika 6 ipak pokazuje jedinstvenu ovisnost svojstvene propusnosti vode o volumnom udjelu vode, bez obzira što se voda unutar gusto umreženih polimera ponaša drukčije u nego „slobodna“ voda. Može se pretpostaviti da se u svim ispitivanim materijalima nalazi voda slična po viskoznosti i ograničenoj samodifuzivnosti, tj. voda u grupama od oko 2 – 3 molekule vode, gdje ukupni broj tih grupa određuje i ukupni udio vode, odnosno svojstvenu propusnost materijala na vodu. Na taj način može se pokušati objasniti primjećena jedinstvena ovisnost. Zajedničko svojstvo svih ispitivanih polimernih materijala, od kojih su pripravljene membrane na slici 6 je visoka čvrstoća te velik broj O i N atoma, koji se ponašaju kao adsorpcijska mjesta za vodu, odnosno mjesta s kojima voda stvara vodikove veze [39, 76]. Visoka čvrstoća se postiže visokim umrežavanjem (kod aromatskog poliamida i poli(vinil-alkohola)) [30], ili gustim pakiranjem polimernih lanaca (kod celuloznog acetata). Visoka čvrstoća onemogućuje širenje polimera, odnosno grupiranje vode u grupe veće od 3 molekule, što je izgleda ključno za minimalan prijenos soli.

Svojstvena propusnost soli ispitivanih membrana u jednakoj mjeri ovisi o bubrenju kao i sam prijenos vode (slika 7). Propusnost soli kroz neku membranu se može procijeniti jednadžbom:

$$B = J_v \frac{1-f}{f} \quad (11)$$

Svojstvena propusnost soli može se izraziti kao produkt $B \cdot d$, gdje je d u ovom slučaju efektivna (spektroskopska) debljina podijeljena s mjerenim volumnim udjelom vode.

Na slici 7 se ponovno uočava odstupanje membrane ESPA1 od trenda ako se uzme da bubri samo 7%. Međutim, kada se uzme 21% tada slijedi ovisnost kao i ostale membrane, što potvrđuje valjanost pretpostavke o pogrešno mjerrenom bubrenju membrane ESPA1. Očigledno bubrenje definira i prijenos soli i prijenos vode kroz desalinacijske membrane. Primjerice, dobiveno je da membrana XLE u svom filmu sadrži 70% ukupnog polimera u usporedbi s membranom SWC4+, odnosno da je manje umrežena od membrane SWC4+. Samim time ona više bubri u vodi, što uzrokuje stvaranje većih međumolekulskih šupljina i time veći prijenos soli. Debljina filma igra jednako važnu ulogu u prijenosu soli, što je logično obzirom da je tok tvari obrnuto proporcionalan debljini filma. Primjerice ESPA1 i XLE daju istu separaciju soli, oko 64%, premda membrana ESPA1 znatno manje bubri od membrane XLE, te bi se očekivalo da ona daje veću separaciju soli u odnosu na XLE. Međutim obje daju istu separaciju jer je ESPA1 tanja.

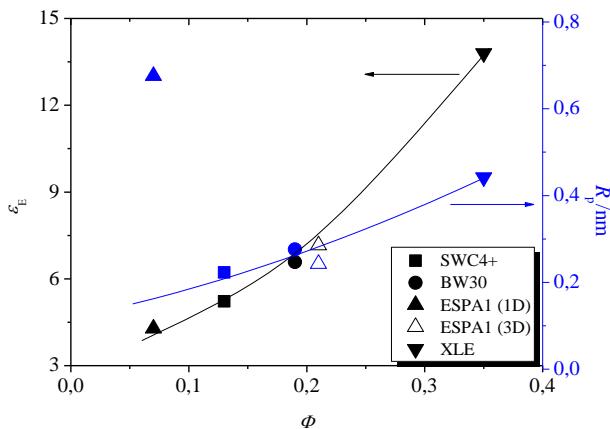


Slika 7. Svojstvena propusnost soli ispitivanih membrana kao funkcija bubrenja (volumnog udjela vode). Svojstvena propusnost je izračunata množeći mjerenu propusnost s „mokrom“ spektroskopskom debljinom. ESPA1 (3D) je izračunata uz prepostavljeno bubrenje u tri dimenzije (21%).

Slika 8 uspoređuje dielektričnu konstantu ispitivanih membrana, ϵ_E , i polumjer pore kao funkciju udjela vode. Pritom je polumjer pore izračunat iz jednadžbe (10), a dielektrična konstanta rješavanjem sljedećeg izraza [77]:

$$\Phi \frac{\epsilon_r(\text{voda}) - \epsilon_E}{\epsilon_r(\text{voda}) + 2\epsilon_E} + (1-\Phi) \frac{\epsilon_r(\text{poliamid}) - \epsilon_E}{\epsilon_r(\text{poliamid}) + 2\epsilon_E} = 0 \quad (12)$$

Dielektrična konstanta vode je 80, a poliamida oko 3,5. Vjeruje se kako je prijenos soli kroz membranu definiran Donnanovim, dielektričnim te veličinskim mehanizmima. Pritom Donnanov mehanizam ovisi o količini fiksног naboja, dielektrični mehanizam o dielektričnoj konstanti membrane, a veličinski mehanizam o omjeru polumjera iona i polumjera pora. Budući je količina fiksног naboja poliamidnih membrana slična [30] te ne ovisi o bubrenju, tada očigledno Donnanov mehanizam slabo utječe na trend prikazan na slici 7. S druge strane, i dielektrična konstanta membrane i polumjer pore znatno ovise o mjerenoj bubrenju vodom. Dielektrični mehanizam je već prepoznat kao mehanizam koji povoljno utječe na smanjenje prijenosa soli kroz membrane [78]. Međutim, polumjer Cl^- iona nije bitno manji od prosječnih polumjera pora te se može uzetikako je veličinski mehanizam, potpomognut dielektričnim mehanizmom, ipak dominantan u određivanju propusnosti soli nekog polimernog materijala. To osobito vrijedi za veće pore, kada dielektrični mehanizam postaje slabiji [79].



Slika 8. Dielektrična konstanta filma i prosječni polumjer pore kao funkcija volumnog udjela vode različitih filmova.

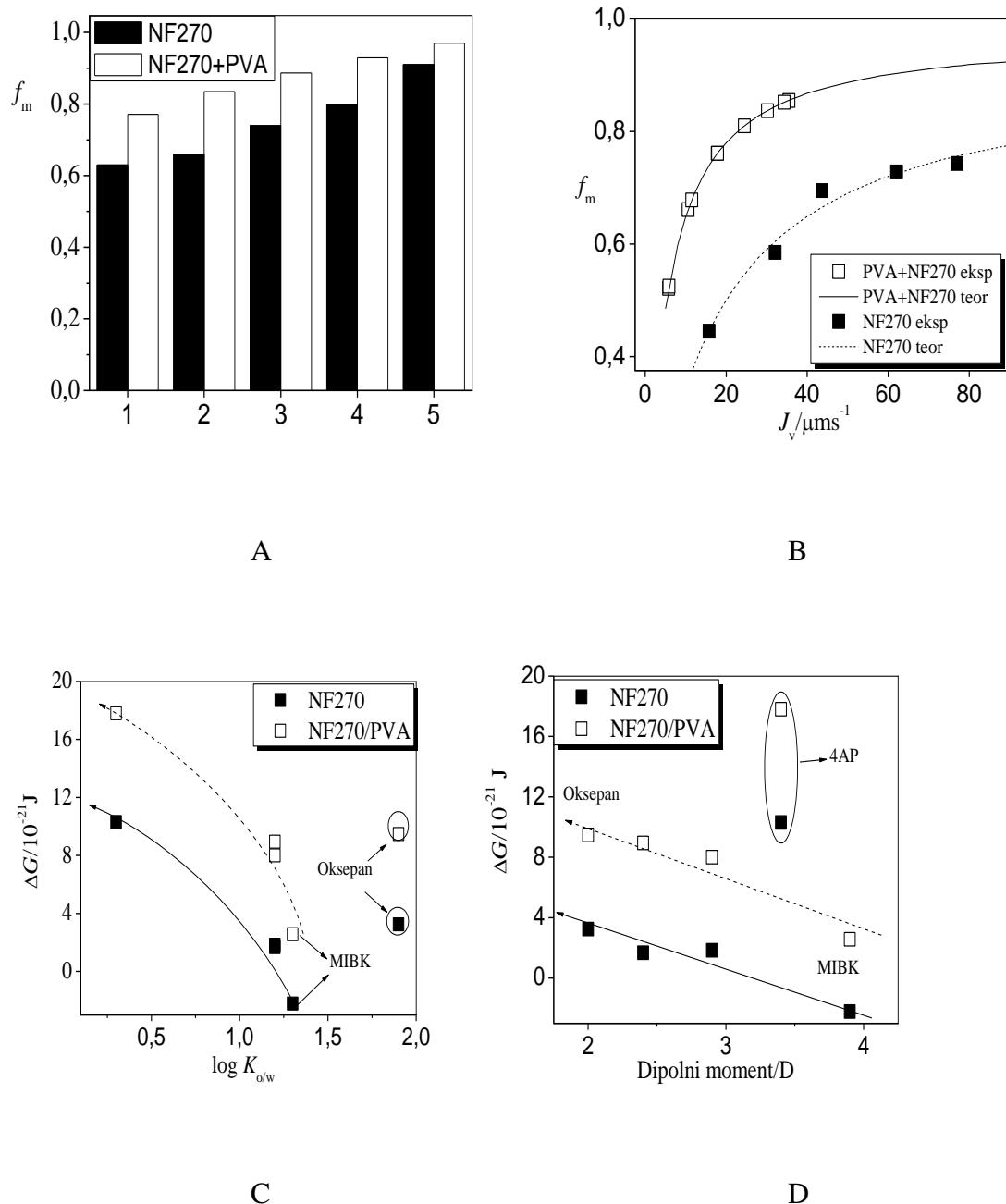
3.3 Međudjelovanja organskih tvari s poliamidnim membranama

U dalnjem tijeku rada ispitan je utjecaj slobodne energije međudjelovanja na separaciju različitih organskih tvari s piperazin-amidnom membranom NF270. Ispitane su organske tvari; metil-izobutil-keton (MIBK), 3,3-dimetil -2-butanon (33D2B), cikloheksanol (CHOL), oksepan te 4- amino piperidin (4AP), identičnih množinskih masa ($100,16 \text{ g mol}^{-1}$) te Stokesovih polumjera. Kako je prosječni polumjer membrane konstanta, može se pretpostaviti da separaciju u potpunosti određuje procijenjena energija međudjelovanja tj. fizikalno-kemijska svojstva ispitivane membrane i organskih tvari. To daje mogućnost određivanja parametra međudjelovanja. Slika 9 ukazuje na važnost energije međudjelovanja u nanofiltraciji; (1) separacija svih pet „istih“ tvari na NF270 je različita, te (2) promjenom površinskog karaktera membrane iz hidrofobnog u hidrofilni rastu mjerene separacije.

NF270 uklanja oko 63% MIBK te 80% 33D2B (slika 9A). Općenito je prihvaćeno da otopljene tvari s dipolnim momentom većim od 3 D (Debye), analogno MIBK, postižu slabiju separaciju NF membranama [80]. Manja separacija pokušava se tumačiti elektrostatskim privlačenjem suprotnog pola dipola i negativno nabijene membrane, gdje se molekule u kaotičnom gibanju uz površinu membrane okreću suprotnim polom dipola prema membrani [80]. Ipak, takvo tumačenje ne odgovara podacima u ovoj studiji budući je izmjerena porast separacije otopljenih tvari s povećanjem fiksног naboja (pH) na NF270 [81]. Vjerojatnije objašnjenje manje separacije MIBK, odnosno otopljenih tvari s većim dipolnim momentom,

je povlaštena fizikalna adsorpcija. Molekule s većim dipolnim momentom stvaraju vodikove veze s polarnim grupama ($-NH_2$ ili $-COOH$) u membrani NF270. Voda i otopljene tvari natječe se za ova polarna mjesta. Kada bi otopljena tvar imala znatno veći dipolni moment od vode, ona bi se mogla povlašteno adsorbirati te brže prolaziti kroz nanoporoznu strukturu membrane. Slično se primjećuje za CHOL i oksepan, gdje NF270 uklanja oko 66% CHOL te 74% oksepana, koji se razlikuju u dipolnim momentima (CHOL ima veći dipolni moment) i u log K_{ow} vrijednostima (K_{ow} , koeficijent raspodjele organske tvari u *n*-oktanolu i vodi). Međutim, ne postoji eksperimentalna vrijednost log K_{ow} oksepana već samo ona izračunata EPISUITE računalnim programom [82]. Štoviše, slična struktura i isti broj atoma CHOL i oksepana ukazuju da bi njihov log K_{ow} mogao biti sličan.

Slika 9B pokazuje primjer procijenjene slobodne energije međudjelovanja MIBK dobivene primjenom jednadžbe (5). Slika 9C pokazuje kako su procijenjene slobodne energije međudjelovanja oksepana i CHOL na NF270 poprilično slične, što dokazuje sličnost tih dviju tvari. Što je slobodna energija međudjelovanja negativnija, to je veći afinitet otopljene tvari prema membrani. 4AP pokazuje najpozitivniju slobodnu energiju međudjelovanja, što znači da između 4AP i membrane postoje izrazito odbojne sile. 4AP disocira u vodi, te ima izrazito mali log K_{ow} , što znači da je izrazito polarna i hidrofilna molekula. Membrana NF270 je nepolarna, kako se daje naslutiti iz slike 9C, jer procijenjene slobodne energije međudjelovanja postaju sve manje i negativnije porastom log K_{ow} vrijednosti otopljene tvari. Slika 9D prikazuje ovisnost slobodne energije međudjelovanja o dipolnom momentu. Iz ovog prikaza dobivaju se dvije važne informacije; (1) log K_{ow} više utječe na slobodnu energiju međudjelovanja u odnosu na dipolni moment, te je on dominantan parametar, jer 4AP znatno odskiče od trenda; te (2) kada su vrijednosti log K_{ow} bliske, slobodna energija međudjelovanja izvrsno korelira s dipolnim momentom, odnosno on postaje dominantan parametar. Slika 9. pokazuje jaku ovisnost slobodne energije međudjelovanja s ispitivanim parametrima, ali ne daje informacije o prijenosnim svojstvima membrane kao ni o tome što se događa unutar samog poliamidnog/piperazin-amidnog filma. Tom se problemu pristupilo primjenom druge metode, pomoću koje se može procijeniti koncentracija organskih tvari unutar membrane, kao i difuzivnost.



Slika 9. Usporedba čiste NF270 te NF270 prevučene sa PVA (1% MA). Predstavljeni rezultati prosjek su dvaju nezavisnih mjerena: (A) Separacije pet otopljenih tvari na pH = 7 i $J_v \approx 30 \mu\text{m s}^{-1}$, (1) MIBK, (2) CHOL, (3) Oksepan, (4) 33D2B, (5) 4AP; (B) Usporedba modela i eksperimentalnih podataka za MIBK; (C) ΔG naspram $\log K_{ow}$; (D) ΔG naspram dipolnog momenta.

Nadalje, ispitana je propusnost hidrokinona (HQ) i benzokinona (BQ) kroz RO membranu SWC1 u ovisnosti o koncentraciji organskih tvari u otopini. Kao što je navedeno, propusnost neke tvari, ω , kroz membranu dana je jednadžbom (8). Propusnost je procijenjena linearnom

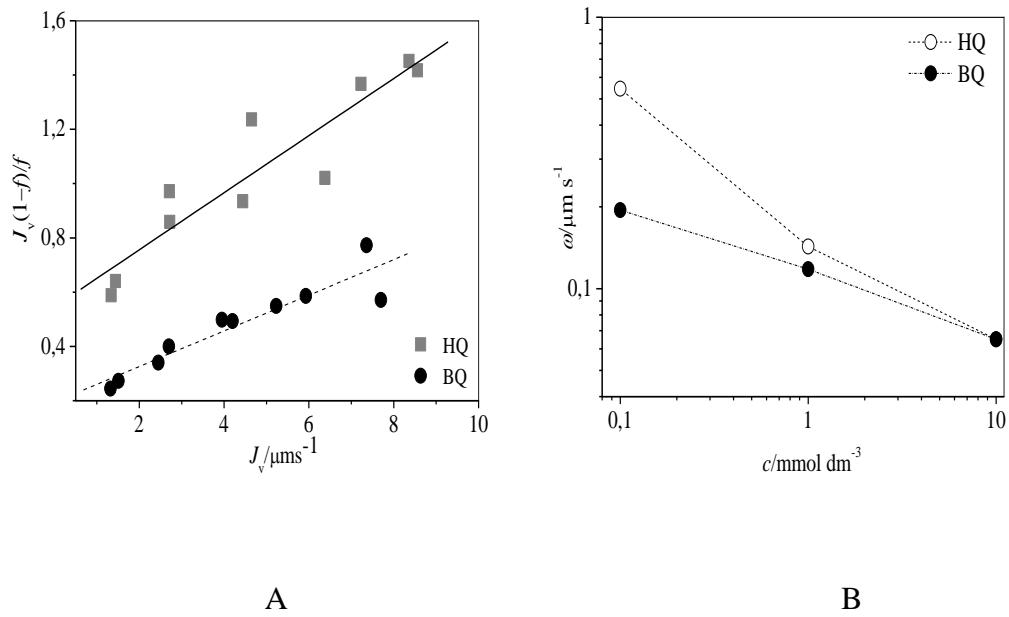
aproksimacijom Spiegler-Kedemovog modela [83] tako da se propusnost ekstrapolirala na fluks otopine, $J_v = 0$:

$$J_v \frac{1-f}{f} \approx \frac{1}{B} \left[1 + J_v \left(\frac{A}{2} + \frac{1}{k} \right) \right] \xrightarrow{J_v \rightarrow 0} \frac{1}{B} \approx \omega \quad (13)$$

U jednadžbi (13), $A = (1 - \sigma)/\omega$, te $B = 1/\omega$. Koeficijent σ je takozvani refleksijski koeficijent, što je zapravo najveća separacija koju membrana može dati pri velikom J_v i beskonačno velikom k [7]. Za vrlo velike separacije, $f > 0,9$, koje su mjerene pri malenom J_v , može se pretpostaviti kako je $\sigma \approx 1$, te tada $1/B$ postaje približno isto ω . Jednadžba (10) je prikladna jer nije potrebno odrediti koeficijent prijenosa tvari, k , kako bi se procijenila propusnost neke tvari. Slika 10A prikazuje jednadžbu (13) primijenjenu na eksperimentalne podatke, f i J_v , gdje se uviđa određena linearnost podataka. Vidljivo je da procijenjena propusnost HQ i BQ opada s koncentracijom organske tvari u otopini. Drugim riječima, s povećanjem njihove koncentracije povećava se i separacija mjereneh tvari. Membrana SWC1 nešto više propušta HQ u odnosu na BQ. Naime, HQ je difenol, koji zbog dvije OH grupe vjerojatno stvara vodikove veze s polarnim grupama unutar membrane (COOH, NH₂). To je u skladu sa slikom 9. gdje polarnije molekule, s većim dipolnim momentom, bivaju slabije uklonjene istom membranom [45, 56].

Povećanje separacije HQ/BQ odnosno smanjenje propusnosti s koncentracijom (jednadžba (8)) ne može se objasniti smanjenjem difuzivnosti hidrokinona ili benzokinona u poliamidnom filmu jer ona ne bi trebala ovisiti o koncentraciji, kao što ni efektivna debljina poliamidnog filma ne ovisi o koncentraciji, to su konstante sustava. Smanjenje propusnosti se može objasniti preko koeficijenta raspodjele, K , u jednadžbi (8). K se smanjuje s povećanjem koncentracije HK/BK u otopini, što rezultira smanjenom propusnošću membrane na otopljenu tvar. Ovo opažanje je u skladu s prethodnim studijama [50, 51] gdje je uočeno kako se koeficijent raspodjele organskih tvari smanjuje s povećanjem njihove koncentracije. Zasićenje membrane s nekom organskom tvari može se opisati nelinearnom adsorpcijskom izotermom [50]. Zanimljivo je utvrditi kako se soli ponašaju upravo suprotno od organskih tvari, jer se koeficijent raspodjele soli povećava s njezinom koncentracijom [61], budući je prijenos soli definiran Donnanovim, dielektričnim te veličinskim mehanizmima. Ako se na površini ispitivane membrane poveća koncentracija soli, količina fiksног naboja nije dovoljna da odbije sve ione koji dolaze na/u membranu, samim time dosta iona prolazi, te se koeficijent raspodjele povećava. Upravo zato se visokoprotocne NF membrane, sa znatnim negativnim

nabojem, koriste za mekšanje voda, kada je koncentracija soli u otopini dosta mala [61]. Kao što je već spomenuto u pregledu literature, koeficijent raspodjele može se procijeniti kombinacijom RO eksperimenata te s elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom [61].

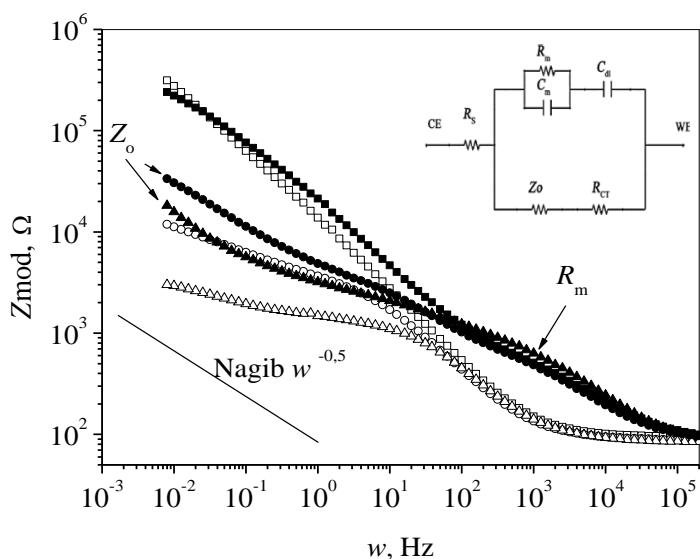


Slika 10. Propusnost HQ i BQ na RO membrani SWC1: A) ekstrapolacija ω na koncentraciju $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, B) ovisnost procijenjene propusnosti o koncentraciji HQ ili BQ u otopini.

Pripravljena je ekvimolarna smjesa BQ i HQ u fosfatnom puferu, elektroda je prekrivena poliamidnim filmom te je mjerena impedancija pri različitim frekvencijama struje. U slučaju elektrode prekrivene filmom SWC1 unosi se određena pogreška (slika 10B). Osnovna pretpostavka je pretpostavka EIS da su propusnosti HQ i BQ kroz film iste, no propusnost hidrokinona je nešto veća od propusnosti benzokinona. Ipak, na slici 10B se primjećuje kako ove razlike postaju zanemarivo male s povećanjem koncentracije ekvimolarne smjese, te kako se ovaj utjecaj vjerojatno može zanemariti pri većim koncentracijama otopina, konkretno pri 1 i 10 mmol dm^{-3} .

Slika 11. prikazuje impedancijski spektar dobiven EIS. Na slici 11., simboli predstavljaju sljedeće veličine: w frekvenciju struje, Z_{mod} mjerenu impedanciju, R_s otpor otopine, R_m i C_m otpor i kapacitet membrane, C_{dl} kapacitet električnog dvosloja, Z_0 traženu Warburg (difuzijsku) impedanciju te R_{ct} otpor elektrokemijskoj reakciji. Primjećuje se kako dodatak filma na elektrodu povećava impedanciju u području oko 1 kHz . To povećanje pripisano je

električnom otporu samog filma, jer film smanjuje dotok iona iz pufera, a time i elektrokemijskog para, do površine elektrode. Naime, koncentracija soli iz pufera u polimernom filmu puno je manja od koncentracije u otopini te je samim time i električna vodljivost filma manja od električne vodljivosti otopine.



Slika 11. Impedancijski spektar dobiven elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfatnom puferu pri raznim ekivmolarnim koncentracijama benzokinona/hidrokinona, 0 ($\square \blacksquare$), 1 ($\circ \bullet$) te 10 ($\Delta \blacktriangle$) mmol dm^{-3} . Prazni simboli predstavljaju čistu elektrodu a puni elektrodu prekrivenu filmom. Umetnuta slika je zamišljeni električni krug iz kojeg su se procijenile impedancije i otpori od interesa.

Vidi se kako se dodatkom elektrokemijskog para u otopinu i za čistu elektrodu i za elektrodu prekrivenu filmom smanjuje mjerena impedancija u području ispod 10 Hz. Smanjenje se pripisuje difuziji (Z_0) i reakciji elektrokemijskog para (R_{ct}) na površini elektrode. Pojednostavljeni, ukupna impedancija se smanjuje jer je otopina električki aktivnija uslijed izmjene elektrona elektrode s elektrokemijskim parom. Ta izmjena je uvjetovana difuzijom i otporom kemijskoj reakciji.

Difuzija je zapravo od najvećeg interesa u ovom radu, a vidljiva je u području ispod 1 Hz, i to kada ovisnost mjerene impedancije o frekvenciji ima nagib $w^{-0,5}$. Dodatak elektrokemijskog para povećava mjerenu impedanciju u području ispod 1 Hz što se pripisuje difuziji benzokinona/hidrokinona kroz granični sloj i kroz polimerni film. Međutim, važno je primjetiti iz slike 11 kako povećanje impedancije u tom području postoji i u slučaju čiste elektrode s elektrokemijskim parom. Ta impedancija nastaje uslijed difuzije kroz granični

sloj. Stoga treba razjasniti složenu difuziju kroz granični sloj i polimerni film kako bi se dobila čista difuzija kroz polimerni film. U ovom doktorskom radu to je uspješno napravljeno samo za najgušće umreženi polimerni film, tj. membranu SWC1, jer je difuzija kroz film SWC1 puno manja od difuzije kroz granični sloj. Međutim, bit će pokazano na drugi način kako su koeficijenti raspodjele vjerojatno sličnog reda veličine u svim ispitivanim membranama.

Debljina graničnog sloja može se smanjiti povećanjem brzine miješanja otopine u koju je uronjena elektroda, ali pri velikim brzinama miješanja nastaje smično naprezanje koje može uzrokovati otkidanje filma s površine elektrode. Tako je Warburgova impedancija uspješno dobivena samo za dvije koncentracije, 1 i 10 mmol dm⁻³ ekvimolarne smjese. Matematičkim modeliranjem dobivene ovisnosti mjerene impedancije o frekvenciji struje na električki krug umetnut na slici 11, može se dobiti Y_0 parametar koji je zapravo funkcija umnoška $D_m K^2$ [61]:

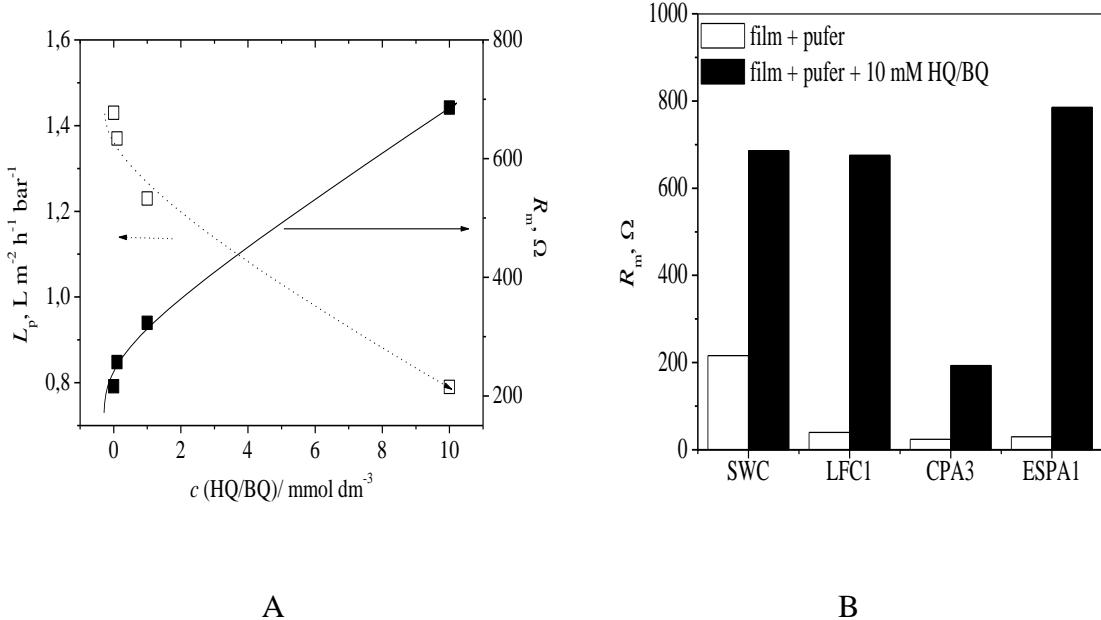
$$D_m K^2 = \frac{4RTY_0}{z^2 F^2 CA} \quad (14)$$

gdje su, R opća plinska konstantna, T temperatura, z broj izmijenjenih elektrona, F Faradayeva konstanta, C ukupna molarna koncentracija obiju vrsta te A površina elektrode. Budući da jemjerena debljina membrane SWC1 100 nm, mogao se izračunati produkt $D_m K$ iz jednadžbe (8) te njime podijeliti produkt iz jednadžbe (14).

U istom se eksperimentalnom postavu pokušalo procijeniti propusnost organskih tvari kroz film membrane primjenom kronoamperometrije. Mjerena je jakost struje u otopini HQ ili BQ u ovisnosti o vremenu, na čistoj elektrodi i na elektrodi prekrivenoj filmom. U priloženom radu može se primijetiti kako je propusnost hidrokinona ili benzokinona određena kronoamperometrijom drukčija od propusnosti određenom RO eksperimentima. Naravno, razlika može uzrokovati to što se kod kronoamperometrije ispituje čisti poliamidni film bez polisulfonskog potpornog sloja. Ipak treba primijetiti kako u pokusima s kronoamperometrijom nije postignuto stacionarno stanje te se ne može sa sigurnošću tvrditi kako su propusnosti određene ovom metodom precizne. Propusnost benzokinona ili hidrokinona određena kronoamperometrijom za red je veličine veća od onih određenim RO eksperimentima. Budući da su RO eksperimenti trajali satima, što je dovoljno da se membrana zasiti ispitivanom organskom tvari, predlaže se u dalnjem rasprave razmatrati samo propusnosti procijenjene iz RO eksperimenata, u kojima je postignuto stacionarno stanje.

Procijenjene difuzivnosti hidrokinona/benzokinona u membrani SWC1 su oko $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ što je otprilike $10^5 - 10^6$ puta manje od njihove difuzivnosti u čistoj vodi. Može se činiti kako je difuzijski koeficijent pre malen, međutim, već je ranije izmjerena slično malena difuzivnost soli unutar aromatskog poliamida [84], reda veličine $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Čak je i samodifuzivnost vode unutar RO membrana manja [76]. Dobiveni rezultati nisu iznenađujući s obzirom da je najveći broj pora membrane SWC1 (slika 8) grupiran oko polumjera pora nešto većeg od 0,2 nm, dok je Stokesov polumjer HQ/BQ oko 0,3 nm. Mjereni je koeficijent raspodjele procijenjen na 21 za otopinu koncentracije 1 mmol dm⁻³ te približno 10 za otopinu koncentracije 10 mmol dm⁻³. Slična ovisnost koeficijenata raspodjele o koncentraciji već je dobivena za nekolicinu organskih tvari uključujući i HQ[51]. To pokazuje kako membrana ima golem afinitet prema organskim tvarima, jer je primjerice za soli koeficijent raspodjele ispod 1 [7, 61, 84].

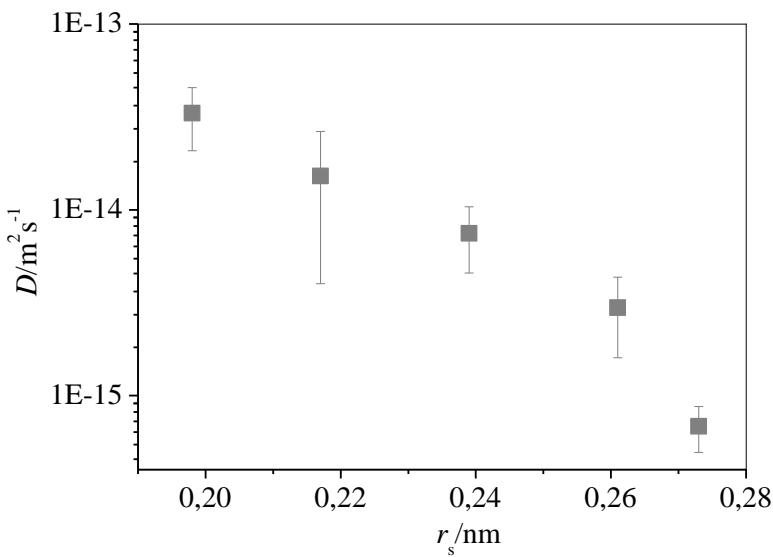
Čini se malo vjerojatnim da otopljena tvar uđe u membranu ako je njen polumjer veći od prosječnog polumjera pora. Visoka koncentracija tvari u membrani može se objasniti adsorpcijom na površini membrane ili pretpostavljajući da je membrana heterogena matrica koja nema jedan uniformni polumjer pora već bimodalnu raspodjelu polumjera pora. Prethodne studije ukazuju kako se membrana ne može zamišljati kao homogena matrica [35] s jednim uniformnim polumjerom pora [37], već radije kao heterogena matrica s određenom raspodjelom polumjera pora [46]. Otopljena tvar vjerojatno uslijed jakog afiniteta prema membrani ulazi u međumolekulske šupljine koje su veće od njenog polumjera i blokira taj put. Doista, primjećuje se kako je za veću koncentraciju procijenjena difuzivnost HQ/BQ dvostruko manja od difuzivnosti procijenjene za manju koncentraciju. Stoga ne iznenađuje da za najmanju ekvimolarnu koncentraciju HQ/BQ, 0,1 mmol dm⁻³, nije bilo moguće procijeniti difuzivnost odnosno vidjeti Warburgovu impedanciju. U tom slučaju može se pretpostaviti da je blokiranje pora bilo još uvijek dovoljno malo te je difuzivnost kroz film bila veća, slična difuzivnosti kroz granični sloj. Visoki koeficijent raspodjele ukazuje na to da je koncentracija HQ/BQ unutar polimernog filma dovoljno velika da bi mogla promijeniti propusnost vode ili iona. Propusnost vode može se jednostavno mjeriti iz RO eksperimenata, dok informaciju o boljem ili lošijem prijenosu iona daje električni otpor membrane. Primjerice, ako je prijenos iona dobar, tada će i vodljivost membrane biti veća, te samim time i otpor manji. Slika 12. uspoređuje mjerenu propusnost vode i električni otpor pri tri različite koncentracije benzokinona/hidrokinona. Propusnost vode pada s koncentracijom hidrokinona/benzokinona dok istovremeno mjereni otpor membrane raste.



Slika 12. Utjecaj koncentracije HQ/BQ na propusnost vode i iona. A) Membrana SWC1, mjerena propusnost vode L_p te električni otpor membrane R_m u ovisnosti o koncentraciji. B) Električni otpor R_m svih ispitivanih membrana pri najvećoj koncentraciji HQ/BQ.

Dogada se da membrana postaje hidrofobnija, HQ/BQ zauzimaju adsorpcijska mjesta za vodu, blokiraju putove te smanjuju ukupnu propusnost vode. Istovremeno se smanjuju i polumjeri međumolekulske šupljina i pada ukupna dielektrična konstanta membrane što uzrokuje manji prijenos iona i veći mjereni otpor membrane. Premda se za ostale membrane nije uspjelo izmjeriti difuzivnosti, visoke vrijednosti mjerenih otpora (slika 12B) ukazuju dasu vrijednosti koeficijenata raspodjele jednako visoke za sve ispitivane membrane. Slični rezultati dobiveni su u drugoj studiji [56] gdje je adsorpcija pesticida smanjila propusnost vode.

Nedavno je razvijena ATR-FTIR metoda za mjerjenje difuzivnosti organskih tvari kroz RO membrane [85]. Fieldson i Barbari su razvili metodu i pripadajući matematički model [86], a u ovom radu osmišljeno je kako primijeniti istu metodu na ispitivani sustav. Preliminarno dobiveni rezultati [85] prikazani na slici 13.daju težinu prethodno predstavljenim podacima za hidrokinon i benzokinon.



Slika 13. Ovisnost mjerene difuzivnosti kroz membranu SWC4+ o Stokesovom polumjeru molekula

Slika 13. pokazuje da mjerena difuzivnost pada s povećanjem Stokesovog polumjera organskih molekula. Također se primjećuje da je za manje molekule difuzivnost reda veličine od oko $10^{-14} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ dok je za veće molekule za red veličine manja. Polumjer najveće molekule (0,27 nm) upravo odgovara polumjeru hidrokinona i benzokinona, kao što se i red veličine mjerene difuzivnosti podudara s onim procijenjenim elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Propusnost membrane SWC4+ zatvari sličnog polumjera kao i HQ/BQ je reda veličine 10^{-6} m s^{-1} . Budući je debljina membrane SWC4+ reda veličine 10^{-7} m prema jednadžbi (8) koeficijent raspodjele bi trebao biti reda veličine 10. Upravo je taj red veličine dobiven za benzokinon i hidrokinon elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

4. ZAKLJUČAK

Hidrodinamički uvjeti unutar pravokutnog kanala ispitivanog SEPA II membranskog sustava znatno utječu na prijenos organskih tvari kroz membranu. Utvrđeno je da brzina strujanja u kanalu znatno utječe na prijenos organskih molekula ($\lambda < 0,8$) a slabo utječe na prijenos većih organskih tvari ($\lambda > 0,8$) odnosno molekula koje slabo prolaze kroz membranu.

Sherwoodova ovisnost dobro predviđa koeficijent prijenosa tvari za koje se membrana ponaša kao gotovo nepropusni zid. Ovaj rad predlaže korekciju Sherwoodove ovisnosti u vidu eksponenta c na Sc značajci u Sherwoodovoj ovisnosti: $c/c_{\text{model}} = 1 - 2,919e^{-4,343\lambda}$, gdje je c_{model} koeficijent koji vrijedi za nepropusni zid. Predložena korekcijska ovisnost vrijedi za membranu NF270, te $\lambda > 0,25$, neovisno o geometriji unutar koje se nalazi membrana NF270.

Različiti polimerni materijali upotrebljavani u pripravi RO/NF membrana pokazuju jedinstvenu ovisnost svojstvene propusnosti vode o volumnom udjelu vode. Jedinstvena ovisnost može se pripisati činjenici da se unutar ispitanih polimernih materijala nalazi „slična voda“, u grupama od 2 – 3 molekule vode. Ukupni broj grupe molekula vode bi mogao biti uvjetovan brojem O i N atoma dok bi broj molekula vode unutar grupe mogao biti određen stupnjem umreženosti polimera. Povećanjem udjela vode povećao se prosječni polumjer pora, prijenos vode i prijenos tvari.

Međudjelovanje organskih tvari s membranom znatno utječe na njihov prijenos. Testiranje membrane NF270 s organskim tvarima vrlo sličnog Stokesovog polumjera je pokazalo da su separacije svih pet tvari na NF270 različite, u rasponu od 60 – 90%. Slobodne energije međudjelovanja organskih tvari i membrane NF270 su pokazale povezanost s vrijednostima $\log K_{\text{ow}}$, kao mjere polarnosti molekula. Kod sličnih vrijednosti $\log K_{\text{ow}}$ slobodne energije međudjelovanja su pokazale povezanost s dipolnim momentima molekula. Određeni koeficijenti raspodjele su reda veličine 10, te ukazuju na jake privlačne sile između poliamidnih membrana i organskih tvari. Red veličine mjerene difuzivnosti unutar membrane SWC4+ se nalazi u rasponu $10^{-14} - 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, ovisno o polumjeru molekule. Mala vrijednost difuzivnosti upućuje kako bi membrana trebala gotovo u potpunosti uklanjati organske tvari. Stoga, parametar koji znatno određuje prijenos organskih tvari kroz gusto umreženu poliamidnu membranu je koeficijent raspodjele, odnosno koncentracija organske tvari unutar poliamidnog filma. Ravnotežni udio neke organske tvari unutar membrane bi mogao određivati svojstvenu propusnost membrane za neku organsku tvar.

LITERATURA:

- [1] R. Semiat, D. Hasson, Water desalination, *Rev. Chem. Eng.*, 28 (2012) 43-60.
- [2] R. Semiat, Energy Issues in Desalination Processes, *Environ. Sci. Tech.*, 42 (2008) 8193-8201.
- [3] M.G. Buonomenna, Nano-enhanced reverse osmosis membranes, *Desalination*, 314 (2013) 73-88.
- [4] N. Ghaffour, T.M. Missimer, G.L. Amy, Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability, *Desalination*, 309 (2013) 197-207.
- [5] C. Bellona, J.E. Drewes, P. Xu, G. Amy, Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review, *Water Res.*, 38 (2004) 2795-2809.
- [6] A.K. Katchalsky, P.E. Curran, Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard University Press, Cambridge, MA, SAD, 1975.
- [7] M. Soltanieh, W. Gill, Review of reverse osmosis membranes and transport models, *Chem. Engin. Comm.*, 12 (1981) 279-363.
- [8] L. Onsager, Reciprocal Relations in Irreversible Processes: Part 1, *Phys. Rev.*, 37 (1931) 405-425.
- [9] G.B. Berg, I.G. Racz, C.A. Smolders, Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 47 (1989).
- [10] S.S. Sablani, M.F.A. Goosen, R. Al-Belushi, M. Wilf, Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, *Desalination*, 141 (2001) 269-289.
- [11] L. Song, Concentration polarization in a narrow reverse osmosis membrane channel, *AICHE J.*, 56 (2009) 143 - 149.
- [12] D.E. Wiley, C.J.D. Fell, A.G. Fane, Optimisation of membrane module design for brackish water desalination, *Desalination*, 52 (1985) 249-265.
- [13] J. Gutman, S. Fox, J. Gilron, Interactions between biofilms and NF/RO flux and their implications for control— A review of recent developments, *J. Membr. Sci.*, 421-422 (2012) 1-7.
- [14] V. Gekas, B. Hallström, Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations, *J. Membr. Sci.*, 30 (1987) 153.
- [15] A.R.D. Costa, Fluid flow and mass transfer in spacer filled channels, Ph.D. Thesis, u:School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, University of South Wales, 1993.
- [16] A.R.D. Costa, A.G. Fane, D.E. Wiley, Spacer characterization and pressure drop modelling in spacer-filled channels for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 87 (1994) 79-98.
- [17] C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels: Effects of spacer geometrical characteristics and Schimdt number, *J. Membr. Sci.*, 326 (2009) 234-251.
- [18] J. Schwinge, P.R. Neal, D.E. Wiley, D.F. Fletcher, A.G. Fane, Spiral wound modules and spacers: Review and analysis, *J. Membr. Sci.*, 242 (2004) 129-153.
- [19] J. Schwinge, D.E. Wiley, A.vG. Fane, R. Guenther, Characterization of a zigzag spacer for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 172 (2006) 19-31.
- [20] V. Geraldes, M.D. Afonso, Generalized Mass-Transfer Correction Factor for Nanofiltration and Reverse Osmosis, *AICHE J.*, 52 (2006) 3353-3362.
- [21] D.G. Thomas, Forced Convection Mass Transfer in Hyperfiltration at High Fluxes, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 12 (1973) 396-405.

- [22] V. Geraldes, M.D. Afonso, Prediction of the concentration polarization in the nanofiltration/reverse osmosis of dilute multi-ionic solutions, *J. Membr. Sci.*, 300 (2007) 20–27.
- [23] V. Geraldes, V. Semião, M.N. Pinho, Flow and mass transfer modelling of nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, 191 (2001) 109-128.
- [24] C. Rodrigues, V. Geraldes, M.N. de Pinho, V. Semião, Mass-transfer entrance effects in narrow rectangular channels with ribbed walls or mesh-type spacers, *Chem. Eng. Sci.e*, 78 (2012) 38-45.
- [25] C.E. Boesen, G. Jonsson, Concentration polarization in a reverse osmosis test cell, *Desalination*, 21 (1977) 1-10.
- [26] J. Schwinge, D.E. Wiley, A.G. Fane, R. Guenther, Characterization of a zigzag spacer for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 172 (2000) 19.
- [27] S. Deon, P. Dutournie, P. Fievet, L. Limousy, P. Bourseau, Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: Influence of the filtrated solution and operating conditions, *Water Res.*, 47 (2013) 2260-2272.
- [28] A.I. Cavaco Morão, A.M. Brites Alves, V. Geraldes, Concentration polarization in a reverse osmosis/nanofiltration plate-and-frame membrane module, *J. Membr. Sci.*, 325 (2008) 580-591.
- [29] E.S. Tarleton, J.P. Robinson, S.J. Smith, J.J.W. Na, New experimental measurements of solvent induced swelling in nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 261 (2006) 129-135.
- [30] R.J. Petersen, Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, 83 (1993) 81-150.
- [31] V. Freger, Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 3168 - 3175.
- [32] E. Dražević, K. Košutić, V. Freger, Permeability and selectivity of reverse osmosis membranes - correlation to swelling revisited, *Water Res.*, 49 (2013) 444-452.
- [33] P. Meares, The physical chemistry of transport and separation by membranes, in: P. Meares (Ed.) *Membrane separation processes*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- [34] V. Freger, Nanoscale Heterogeneity of Polyamide Membranes Formed by Interfacial Polymerization, *Langmuir*, 19 (2003) 4791-4797.
- [35] O. Coronell, B.J. Mariñas, D.G. Cahill, Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 4513-4520.
- [36] K. Košutić, L. Kaštelan-Kunst, B. Kunst, Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin film composite membranes, *J. Membr. Sci.*, 168 (2000) 101.
- [37] S.H. Kim, S.-Y. Kwak, T. Suzuki, Positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology-controlled thin-film-composite (TFC) membrane, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 1764-1770.
- [38] L. Kaštelan-Kunst, V. Dananić, B. Kunst, K. Košutić, Preparation and porosity of cellulose triacetate reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.*, 109 (1996) 223–230.
- [39] J. Lee, C.M. Doherty, A.J. Hill, S.E. Kentish, Water vapor sorption and free volume in the aromatic polyamide layer of reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.*, 425-426 (2013) 217–226.
- [40] P. Meares, F.H. Stillinger, F. Franks, D.A.T. Dick, The mechanism of water transport in membranes., *Philos. Trans. R. Soc. London, B*, 278 (1977) 113-150.
- [41] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR

and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, Desalination, 242 (2009) 149–167.

[42] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements, *J. Membr. Sci.*, 287 (2007) 146-156.

[43] C.A. Pacheco, I. Pinna, M. Reinhard, J.O. Leckie, Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques, *J. Membr. Sci.*, 358 (2010) 51-59.

[44] B. Cyna, G. Chagneau, G. Bablon, N. Tanghe, Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant, France, *Desalination*, 147 (2002) 69-75.

[45] E. Dražević, K. Košutić, V. Dananić, D. Mutavdžić-Pavlović, Coating layer effect on performance of thin film nanofiltration membrane in removal of organic solutes, *Sep. Purif. Technol.*, 118 (2013) 530-539.

[46] K. Košutić, B. Kunst, RO and NF membrane fouling and cleaning and pore size distribution variations, *Desalination*, 150 (2002) 113.

[47] L. Braeken, R. Ramaekers, Y. Zhang, G. Maes, B. Bruggen, C. Vande Castele, Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, *J. Membr. Sci.*, 252 (2005) 195–203.

[48] A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, S.G.J. Heiman, E.M.V. Hoek, G.L. Amy, B. Bruggen, J.C.V. Dijk, Influence of Solute-Membrane Affinity on Rejection of Uncharged Organic Solutes by Nanofiltration Membranes, *Environ. Sci. Tech.*, 43 (2009) 2400-2406.

[49] S. Sourirajan, T. Matsuura, Chapter 4, u:Reverse osmosis/ultrafiltration process principles, National Research Council Canada, Canada, 1987, pp. 279-358.

[50] A. Ben-David, Y. Oren, V. Freger, Thermodynamic Factors in Partitioning and Rejection of Organic Compounds by Polyamide Composite Membranes, *Environ. Sci. Tech.*, 40 (2006) 7023–7028.

[51] A. Ben-David, S. Bason, J. Jopp, Y. Oren, V. Freger, Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation to rejection, *J. Membr. Sci.*, 281 (2006) 480-490.

[52] A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, S.G.J. Heijmana, J.Q.J.C. Verberk, G.L. Amy, B. Bruggen, J.C.J.v. Dijk, Construction and validation of a full-scale model for rejection of organic micropollutants by NF membranes, *J. Membr. Sci.*, 339 (2009) 10-20.

[53] V. Yangali-Quintanilla, A.R.D. Verliefde, TU. Kime, A. Sadmania, M. Kennedy, G.L. Amy, Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.*, 342 (2009) 251-262.

[54] W.R. Bowen, A.W. Mohammad, N. Hilal, Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Membr. Sci.*, 126 (1997) 91-105.

[55] K. Kimura, G. Amy, J. Drewes, Y. Watanabe, Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection, *J. Membr. Sci.*, 221 (2003) 89-101.

[56] E. Dražević, K. Košutić, S. Fingler, V. Drevenkar, Removal of pesticides from the water and their adsorption on the reverse osmosis membranes of defined porous structure, *Desalin. Water Treat.*, 30 (2011) 161–170.

[57] C.F. Schutte, The rejection of specific organic compounds by reverse osmosis membranes, *Desalination*, 158 (2003) 285-294.

- [58] J. Lindau, A.S. Jönsson, R. Wimmerstedt, The influence of a low-molecular hydrophobic solute on the flux of polysulphone ultrafiltration membranes with different cut-off, *J. Membr. Sci.*, 106 (1995) 9-16.
- [59] V. Freger, A. Ben-David, Use of attenuated total reflection infrared spectroscopy for analysis of partitioning of solutes between thin films and solution, *Anal. Chem.*, 77 (2005) 6019-6025.
- [60] W.N. Hansen, Electric Fields Produced by the Propagation of Plane Coherent Electromagnetic Radiation in a Stratified Medium, *JOSA*, 58 (1968) 380-388.
- [61] S. Bason, Y. Oren, V. Freger, Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy: II: Examination of the polyamide layer of RO membranes, *J. Membr. Sci.*, 302 (2007) 10-19.
- [62] S. Bason, Y. Kaufman, V. Freger, Analysis of Ion Transport in Nanofiltration Using Phenomenological Coefficients and Structural Characteristics, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 3510-3517.
- [63] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Wiley Interscience, 2005.
- [64] I. Rubinstein, J. Rishpon, S. Gottesfeld, An AC-impedance study of electrochemical processes in Nafion-coated electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 729 - 734.
- [65] V. Yangali-Quintanilla, S.K. Maenga, T. Fujioka, M. Kennedy, G. Amy, Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse, *J. Membr. Sci.*, 362 (2010) 334 - 345.
- [66] Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert, J. Yoon, Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes, *Desalination*, 202 (2007) 16 - 23.
- [67] S. Yüksel, N. Kabay, M.Yüksel, Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes, *J. Hazard. Mater.*, 263 (2013) 307-310.
- [68] S. Torquato, Random heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties, Springer, New York, 2002.
- [69] P.L.T. Brian, Chapter 5, u: U. Merten (Ed.) Desalination by Reverse Osmosis, M.I.T. Press, Cambridge, 1966.
- [70] K. Levenberg, A method for the solution of certain problems in least squares, *Q. Appl. Math.*, 5 (1944) 164-168.
- [71] D. Marquardt, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, *SIAM J.Appl. Math.*, 11431-441.
- [72] D.J. Skrovanek, S.E. Howe, P.C. Painter, M.M. Coleman, Hydrogenbonding in polymers—infrared temperature studies of an amorphous polyamide, *Macromolecules*, 18 (1985) 1676-1683.
- [73] S. Bason, Y. Kaufman, V. Freger, Analysis of Ion Transport in Nanofiltration Using Phenomenological Coefficients and Structural Characteristics, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 3510-3517.
- [74] H. Strathmann, A.S. Michaels, Polymer-water interaction and its relation to reverse osmosis desalination efficiency, *Desalination*, 21 (1977) 195-202.
- [75] W. Vieth, A.S. Douglas, R. Bloch, Membrane-Water Structural Interactions in Reverse Osmosis Transport, *J. Macromol. Sci.-Phys.B*, 4 (1969) 737-749.
- [76] M. Ding, A. Ghoufi, A. Szymczyk, Molecular simulations of polyamide reverse osmosis membranes, *Desalination*, (2013)<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.09.024>.
- [77] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Annalen der Physik*, 416 (1935) 636-664.

- [78] A. Szymczyk, P. Fievet, Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model, *J. Membr. Sci.*, 252 (2005.) 77 - 88.
- [79] A.E. Yaroshchuk, Dielectric exclusion of ions from membranes, *Adv. Colloid Interf. Sci*, 85 (2000) 193-230.
- [80] B. Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Van De Casteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, 156 (1999) 29-41.
- [81] D. Norberg, S. Hong, J. Taylor, Y. Zhao, Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes, *Desalination*, 202 (2007) 45-52.
- [82] U. EPA., Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.10, in, U.S.E.P. Agency, Washington, DC, USA, 2011.
- [83] S. Bason, O. Kedem, V. Freger, Determination of concentration-dependent transport coefficients in nanofiltration: Experimental evaluation of coefficients, *J. Membr. Sci.*, 326 (2009) 197–204.
- [84] M.A. Frommer, J.S. Murday, R.M. Messalem, Solubility and diffusivity of water and salt in aromatic polyamide film, *Eur. Polym. J.*, 9 (1973)367-373.
- [85] E. Dražević, K. Košutić, V. Freger, Effective diffusivity of organics through reverse osmosis membrane-test of hindrance factors correlations, in: N. Hilal (Ed.) 1st International Conference on Desalination using Membrane Technology, Elsevier, Sitges, Spain, 2013.
- [86] G.T. Fieldson, T.A. Barbari, The use of FTi.r.-a.t.r. spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers, *Polym. Int.*, 34 (1993) 1146-1153.

PRILOG

Prijevodi objavljenih radova, redom:

Rad 1: E. Dražević, K. Košutić, V. Dananić, Mass transfer of differently sized organics solutes at spacer covered and permeable nanofiltration wall, *Chem. Eng. J.* **244** (2014) 152-159.

Rad 2: E. Dražević, K. Košutić, V. Freger, Permeability and selectivity of reverse osmosis membranes - correlation to swelling revisited, *Water Res.*, **49** (2013) 444-452.

Rad 3: E. Dražević, K. Košutić, V. Dananić, D. Mutavdžić-Pavlović, Coating layer effect on performance of thin film nanofiltration membrane in removal of organic solutes, *Sep. Purif. Technol.*, **118** (2013) 530-539.

Rad 4: E. Dražević, S. Bason, K. Košutić, V. Freger, Enhanced partitioning and transport of phenolic micropollutants within polyamide composite membranes, *Environ. Sci. Technol.*, **46** (2012) 3377-3383.

Rad 1

Prijenos organskih tvari različitih veličina na propusnom nanofiltracijskom zidu prekrivenom mrežicom

Emil Dražević^{1,*}, Krešimir Košutić¹ i Vladimir Dananić²

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

¹Zavod za fizikalnu kemiju ²Zavod za fiziku

Sažetak

Koncentracijska polarizacija (KP) važan je optimizacijski parametar u nanofiltraciji (NF) s ukriženim tokovima budući da može znatno utjecati na propusnost vode i uklanjanje organskih tvari. Većina modela previđa KP koristeći vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari koji se procjenjuju iz postojećih Sherwoodovih (Sh) ovisnosti općenite forme, $Sh = a^* Re^b Sc^c$. U većini slučajeva Sh ovisnosti dobro predviđaju vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari. Ipak, takve su ovisnosti, općenito gledajući, valjane samo za nepropusne zidove. Sh ovisnosti se obično mogu eksperimentalno provjeriti tako da se uzme binarna otopina jedne otopljene tvari i vode pri čemu se Schmidtova (Sc) značajka mijenja promjenom temperature ili gustoće otopine, uz konstantnu ili promjenljivu Reynoldsovuznačajku (Re). U ovom radu pristup je drugačiji, uzeto je deset organskih tvari različitih difuzivnosti u vodi, pri konstantnoj koncentraciji i viskoznosti otopine, od kojih svaka predstavlja jednu Sc značajku u intervalu od 850 – 2022. Ova studija uzima postojeću Sh ovisnost te ispituje njenu sposobnost previđanja prijenosa organskih tvari različitih veličina u pravokutnom kanalu s propusnim nanofiltracijskim zidom definirane poroznosti te prekrivenim mrežicom. Usporedba eksperimentalnih (dobivenih metodom mijenjanja brzine pojne otopine) i modelnih Sh ukazuje da Sh ovisnost točno predviđa prijenos organskih tvari samo kada je fluks organske tvari kroz propusni nanofiltracijski zid dovoljno malen. Predložena je korekcija ovisnosti preko koeficijenta c na Sc u modelnoj Sh ovisnosti, gdje se c približava modelnoj vrijednosti, 0,42, s povećanjem veličine organskih tvari. Dodatno je primijećeno da se uklanjanje organskih tvari može povećati čak i do 280% mijenjanjem hidrodinamičkih uvjeta u kanalu. Ključne riječi: nanofiltracija; poroznost; koncentracijska polarizacija; veličinska raspodjela pora; koeficijent prijenosa tvari

*Autor za dopisivanje: Emil Dražević, edraz@fkit.hr

1. Uvod

Nanofiltracijske (NF) membrane se široko upotrebljavaju u obradi vode za piće [1], industrijskih vodenih tokova [2], mekšanju voda [3], ili koncentriranju sokova [4]. NF procesi obično uklanjaju većinu otopljenih tvari iz vode pri čemu se otopljene tvari nakupljaju na površini membrane razvijajući koncentracijsko-polarizacijski (KP) sloj. S obzirom da su NF procesi uvjetovani razlikom tlakova i koncentracija [5], povećana koncentracija na površini membrane može znatno utjecati [6] na njenu efikasnost u smislu smanjenja propusnosti vode i uklanjanja otopljenih tvari [7]. U tom smislu, KP se može smatrati jednim od najvažnijih parametara u optimizaciji NF procesa. Brojne su se studije bavile KP fenomenom [8, 9] i njegovim utjecajem na uklanjanje soli ili smjesa soli [10], ali malo njih se sustavno posvetilo ispitivanju njegovog utjecaja na uklanjanje organskih tvari [7], osobito u nanofiltraciji. NF procesi se sve više upotrebljavaju u uklanjanju organskih tvari [1, 11] te je važno ispitati utjecaj hidrodinamičkih uvjeta na njihovo uklanjanje kao i pravilno opisati ovu pojavu. Većina modela koji opisuju KP trebaju vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari [12].

Koeficijenti prijenosa tvari mogu se odrediti eksperimentalno, primjerice, koristeći metodu mijenjanja brzine (MMB) [13] ili elektrokemijske metode [14]. MMB je poznata desetljećima kao jednostavna i efikasna metoda primjenjiva za otopljene tvari koje se u potpunosti ne uklanjuju membranom [8]. Ipak, MMB je često znanstveno kritizirana budući da hidrodinamički sloj u NF kanalima nije razvijen i nije uniformne debljine. Pretpostavka o uniformnosti sloja može proizvesti znatne pogreške budući lokalna koncentracija na zidu membrane varira kroz duljinu kanala [6, 15]. Postavljanjem mrežice na površinu membrane potiče se turbulencija i lokalno miješanje budući gusta mrežica konstantno prekida razvijanje hidrodinamičkog sloja; u tom se slučaju debljina hidrodinamičkog sloja može smatrati uniformnom i statičnom. Doista, u nedavnoj numeričkoj simulaciji prijenosa tvari u kanalima s mrežicom, Koutsou i suradnici [14] pokazuju kako se hidrodinamički sloj približava uniformnosti za $Re > 159$ te $Sc > 100$.

Koeficijenti prijenosa tvari se određuju koristeći *Shovisnosti*, koje vrijede za nepropusne kanale [8, 16]. NF membrane su ekonomski isplative upravo zbog svojih visokih flukseva vode. Pri visokim se fluksevima vode, međutim, pojavljuje značajno „usisavanje“ te se NF membrane više ne mogu smatrati nepropusnim zidovima. „Usisavanje“ može znatno utjecati na koeficijent prijenosa tvari te tako povećati koncentracijsku polarizaciju [17], gdje poroznost membrane i veličina pora mogu odigrati važnu ulogu. Prethodne su studije

pokazale kako membrane, koje mogu biti smatrane propusnim zidovima pri znatnim fluksima vode, variraju u debljini i bubrenju [18] te heterogenosti [19]. Košutić i suradnici su objavili kako RO membrane imaju gušću i manje poroznu strukturu od NF membrane [20]. Nije jednostavno ispitati raspodjelu polumjera pora te broj pora (aktivnu poroznost) NF membrana budući da su polumjeri pora NF membrane manji od 1 nm [21]. Stoga je u ovom radu korištena neizravna metoda, slična nedavno objavljenoj [22], koja ispituje raspodjelu polumjera te broj pora, tj. aktivnu poroznost membrane koja predstavlja propusni zid.

Cilj rada je provjeriti opravdanost upotrebe *Shovisnosti* u predviđanju koeficijenata prijenosa tvari u pravokutnom kanalu s jednim visoko propusnim zidom. Organskim tvarima različite množinske mase i difuzivnosti upotrebom MMB eksperimentalno određeni su koeficijenti prijenosa tvari koji su potom uspoređeni s onima dobivenim *Shovisnosti* koja dobro opisuje hidrodinamičke uvjete u ovoj studiji [14]. Organske tvari su odabrane tako da odgovaraju rasponu *Scznačajki* koje su od osobitog interesa za NF, 850 – 2022. Visokopropusni zid u ovom radu predstavlja komercijalna visoko protočna NF membrana, NF270, dok su koeficijenti prijenosa tvari određeni pri fluksu otopine od $40 \mu\text{m s}^{-1}$, kada se pojavljuje znatno „usisavanje“ [23].

2. Teorija

2.1 Sherwoodovaovisnost

Shovisnost koja u potpunosti opisuje hidrodinamičke uvjete u sustavu [24] opisana je sljedećim općenitim izrazom:

$$Sh = \frac{kd_H}{D} = aRe^b Sc^c \left(\frac{d_H}{L} \right)^d \quad (1)$$

Jednadžba (1) upotrebljava se za procjenu vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari dok se empirijski koeficijenti a, b, c i d mogu pronaći u literaturi i ovise o hidrodinamičkim uvjetima u kanalu, kao i karakteristikama mrežice na membrani [8, 14, 16]. Reznačajka u jednadžbi (1) se računa kao $Re = (u d_H)/v$, a Sc kao $Sc = v/D$, gdje u predstavlja brzinu ukriženog toka u kanalu, d_H hidraulički promjer, D difuzivnost molekule, te v kinematičku viskoznost otopine. Duljina i visina kanala su konstante te se jednadžba (1) može pojednostaviti uzimajući da je $a^* = a (d_H/L)^d$:

$$Sh = a^* Re^b Sc^c \quad (2)$$

Hidraulički promjer, d_H , za pravokutni kanal s mrežicom izračunat je po prijedlogu Shocka i Miquela [25].

$$d_H = \frac{4P}{2/h + (1-P)(S_{SP}/V_{SP})} \quad (3)$$

U jednadžbi (3) P je poroznost mrežice, $P = 1 - V_{SP}/V_{TOT(SP)}$, S_{SP} je ukupna površina mrežice, V_{SP} je volumen mrežice, i $V_{TOT(SP)}$ ukupni volumen mrežice. Prosječna brzina ukriženog toka se tada može izračunati koristeći dolje navedeni izraz.

$$u \left[\text{m s}^{-1} \right] = \frac{Q \left[\text{m}^3 \text{s}^{-1} \right]}{P_{FC} A \left[\text{m}^2 \right]} \quad (4)$$

U jednadžbi (4) Q je volumni protok pojne otopine kroz kanal, A je površina poprečnog presjeka kanala te P_{FC} poroznost kanala koja se može izraziti kao $P_{FC} = V_{SP} / V_{FC}$, a gdje je V_{FC} ukupni volumen kanala.

2.2 Koeficijenti prijenosa tvari – MMB i Shovisnost

U ovoj studiji MMB metoda [13] je upotrijebljena za procjenu koeficijenata prijenosa tvari.

$$\ln \left(\frac{1-f}{f} \right) = \ln \left(\frac{1-f_m}{f_m} \right) + \frac{J_v}{K \cdot u^B} \quad (5)$$

U jednadžbi (5), koeficijent prijenosa tvari, k , može se procijeniti kao [6] $k \approx K \cdot u^B$ gdje je u prosječna brzina ukriženog toka. Jednadžba (5) se primjenjuje u jednostavnoj eksperimentalnoj proceduri gdje se umjenja pri konstantnom fluksu otopine, J_v , i konstantnoj temperaturi, a mjere se separacija, f , i brzina ukriženog toka, u . Linearnom regresijom eksperimentalnih podataka dobije se konstanta K kojom se procjenjuje prosječni koeficijent prijenosa tvari u kanalu kao i stvarna separacija membrane, f_m . Vrijednost koeficijenta B mora se odabrati prije linearne regresije, te ova studija uzima B na sljedeći način. Kombinirajući jednadžbe (1) i (2), koeficijent prijenosa promatrane otopljene tvari se može izraziti kao:

$$k = a^* \frac{D}{d_H} Re^b Sc^c \quad (6)$$

U jednadžbi (6) Re je jedina varijabla jer su ostali parametri konstantni, budući se promatra samo jedna otopljena tvar u razrijeđenoj otopini pri konstantnoj temperaturi i geometriji kanala. Jednadžba (6) tada se može drukčije napisati, kao što je ispod navedeno, pri čemu članovi u vitičastim zgradama predstavljaju konstantu.

$$k = \left\{ a^* \frac{D}{d_{\text{H}}} Sc^c \left(\frac{d_{\text{H}}}{\nu} \right)^b \right\} u^b \quad (7)$$

Može se primijetiti analogija između $k = K u^B$ u jednadžbi (5) i jednadžbi (7). Očigledno, parametar B u jednadžbi (5) može biti uzet kao koeficijent b na Re broju u Shovisnosti, koja je obično dostupna u literaturi. Parametri b , c i B koji odgovaraju geometriji mrežice ($l_M/d_f = 12$ i $\beta = 90^\circ$) te hidrodinamičkim uvjetima u ovom radu su uzeti iz rada Koutsoua i suradnika [14]. Teoretski koeficijent prijenosa tvari, k , u ispitivanom sustavu se tada može izračunati kako je predloženo ispod.

$$k = 0,126 Re^{0,57} Sc^{0,42} \frac{D}{d_{\text{H}}} \quad (8)$$

Kada postoji prikladna ovisnost kojom se može izračunati koeficijent prijenosa tvari, poput jednadžbe (8), tada se može primijeniti korekcijski faktor za „usisavanje“ za procjenu koeficijenta prijenosa tvari, k_s , pri većim fluksevima otopine, odnosno usisavanju.

$$k_s = \left[\frac{J_v}{k} + \left(1 + 0,26 \left(\frac{J_v}{k} \right)^{1,4} \right)^{-1,7} \right] k \quad (9)$$

2.3 Raspodjela polumjera pora, broj pora te aktivna poroznost NF270 membrane

Raspodjela polumjera pora je izračunata primjenom "SF–PF" modela (protok kroz pore pod utjecajem površinskih sila). "SF–PF" model su razvili i detaljno opisali Sourirajan i Matsuura [26]. Ukratko, fundamentalne pretpostavke ovog modela su: pore u selektivnom sloju membrana su cilindričnog oblika te međudjelovanja otopljenih tvari s hidratiziranom membranom mogu biti opisane kao Lennard–Jonesove funkcije potencijala. Detaljan opis računalne procedure upotrijebljene u ovom radu nedavno je opisan u studiji Draževića i suradnika [22]. Ukratko, eksperimentalno su određene separacije, f , te fluksevi otopina, J_v , šest različitih organskih tvari, trimetilen oksida, 1,3-dioksolana, 1,4-dioksana, 12-K-4, 15-K-5

te 18-K-6. Računalna procedura traži raspodjelu polumjera pora i broj pora tako da minimizira razliku kvadrata eksperimentalnih i teoretskih vrijednosti separacija i flukseva otopina svih šest otopljenih tvari. Jednom kada su dobiveni prosječni polumjeri pora i njihovi pripadajući brojevi, aktivna poroznost membrane se računa primjenom sljedećeg izraza:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n \pi r_i^2 N_i / A \quad (10)$$

gdje su r_i dominantni polumjer pora, N_i broj pora prosječnog polumjera r_i , te A radna površina membrane u SEPA II ćeliji, $0,0138 \text{ m}^2$. Dominantni polumjer pora s najvećim brojem pora uzet je kao prosječni polumjer pora ispitivane membrane.

3. Eksperimentalni dio

3.1 Membrane i materijali

Tablica 1. Karakteristike organskih tvari (čistoća, porijeklo, množinska masa i difuzivnost u vodi)

Organska tvar	Proizvođač	M/g mol^{-1}	$D/10^{-10}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	S_c , $T=298\text{K}$	r_{S_t}/nm
Trimetilen-oksid, 97%	Acros Organics, New Jersey, SAD	58,08	11,8	850	0,185
1,3-dioksolan, 99,8%	Sigma-Aldrich, SAD	74,08	11,0	912	0,198
Glicerol, 98%	VebLaborchemie, Apolda, Njemačka	92,09	10,2	983	0,214
1,4-dioksan, 99,8%	Sigma-Aldrich, SAD	88,11	9,6	1046	0,227
Eritritol, min 99%	Sigma-Aldrich, SAD	122,12	8,7	1153	0,251
1,4-cikloheksandion, 99%	Fluka, Švicarska	112,13	8,4	1192	0,259
Cikloheksanol, 98 %	Riedel-De Haen Ag Seelze, Njemačka	100,16	8,1	1232	0,268
Pinakol, 99%	Sigma-Aldrich, SAD	118,17	7,7	1308	0,284
12-K-4, purum; ≥ 98%	Fluka, Švicarska	176,21	6,3	1585	0,345
15-K-5, > 98%	Merck-Schuchardt, München, Njemačka	220,27	5,5	1814	0,395
18-K-6, ≥ 99,5% (GC)	Fluka, Švicarska	264,32	4,9	2022	0,440

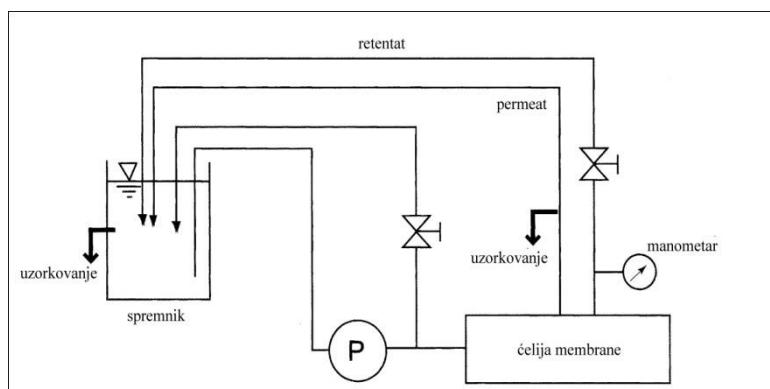
U ovom radu ispitana je komercijalna nanofiltracijska membrana NF270 (Dow/Filmtec, Midland, MI, USA). Ispitane organske molekule su navedene u tablici 1. Difuzivnosti organskih tvari u tablici 1 procijenjene su upotrebom Wilke-Changove ovisnosti [27, 28]:

$$D_{AW} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\Psi \cdot M_w)^{0,5} \cdot T}{\eta_w \cdot V_A^{0,6}} \quad (11)$$

gdje su η viskoznost vode u Pa s, T temperatura u K, $\Psi = 2,26$, faktor otapala (vode), M_w množinska masa vode u kg mol⁻¹, a V_A u m³ mol⁻¹ Le Bass molarni volumen otopljene tvari A.

2.2. Eksperimentalni uvjeti i izvedba NF procesa

NF aparatura korištena u ovom radu shematski je prikazana na slici 1. Eksperimenti su izvedeni u membranskoj jedinici s ukriženim tokom SEPA CF II (Sterlitech Corporation, SAD) koja može zaprimiti membranu površine 0,0138 m² u kanal dimenzija 14,5 x 9,5 x 0,02 cm³ (duljina x širina x visina). Dimenzije jednog romba u mrežici površine (14,5 x 9,5 cm²) su kako slijede: debljina niti, $d_f = 0,4$ mm, duljina niti, $l_M = 4,6$ mm, debljina mrežice $h_{SP} = 1,2$ mm, te pripadajuća poroznost mrežice, $P = 0,377$, a poroznost kanala, $P_{FC} = 0,83$.



Slika 1. SEPA II membranska jedinica

Pumpa Hydracell DO3SASGSSCA s motorom varijabilne brzine (Wanner engineering inc., Minneapolis, SAD) protiskuje pojnu otopinu iz pet litarskog spremnika kroz membransku jedinicu pri različitim volumnim protocima (1, 2, 3, 4 i 5 L min⁻¹). Protok kroz membranu je određen prikupljanjem i vaganjem permeata kroz određeno vrijeme pri konstantnoj temperaturi ($25,0 \pm 0,1$ °C). Temperatura je održavana konstantnom pomoću vodene kupelji i Danfoss XG10 pločastog izmjenjivača topline. Eksperimenti su provedeni na tlaku od oko 1,10 MPa (11,0 bar).

Pripravljena koncentracija organskih tvari u spremniku je bila oko 0,1 g L⁻¹ (100 ppm). Prije svakog eksperimenta protok vode je stabiliziran na tlaku od 2,2 MPa (22,0 bar) u vremenu od

2 sata, te su potom eksperimenti provedeni u reciklirajućem tipu za svaku organsku tvar mijenjajući volumni protok pojne otopine od najvećeg prema najmanjem te obrnuto. Koncentracija organskih tvari u pojnoj otopini i permeatu određena je s analizatorom ukupnog organskog ugljika, Shimadzu TOC Vws.

4. Rezultati i diskusija

4.1 Svojstva NF270 membrane – raspodjela polumjera pora i aktivna poroznost

Veličina pora i njihov broj procijenjeni su uzimajući podatke mjerene debljine hidratizirane membrane NF270, 19 nm [18], te mjereneh separacija i flukseva otopina kroz membranu šest organskih molekula diskastog oblika, koristeći računalnu proceduru koju su nedavno opisali Dražević i suradnici. [22]. Polumjeri i brojevi pora, predstavljeni u tablici 2, prilično su slični nedavnim procjenama za membranu NF270 [22]. Semiao i suradnici [29] su primjerice dobili identičan polumjer za membranu NF270, 0,40 nm, dok su veće pore (defekti) primijećene u nedavnoj studiji TEM-om na membrani NF270 [30]. No pretpostavljajući da su stvarne pore u membrani NF270 cilindrične, hidrodinamički otpor direktno korelira s hidratiziranom debljinom selektivnog sloja, ΔX_{wet} , što znatno utječe na izračunatu površinsku poroznost membrane. Pretpostavljajući da je brzina unutar pore konstantna u vremenu i ne rotira, minimizira se i hidrodinamički otpor pore.

Tablica 2. Strukturalna svojstva membrane NF270 dobivena računalnom procedurom te jednadžbom (19); AFM podaci su preuzeti iz Fregerovog rada [18].

AFM		Polumjer		Broj pora		Poroznost		L_p $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$
ΔX_{dry}	ΔX_{wet}	r_1/nm	r_2/nm	N_1	N_2	ϵ		
14,1	19,0	0,40	1,00	1,19E+15	1,09E+13	0,048		12,5

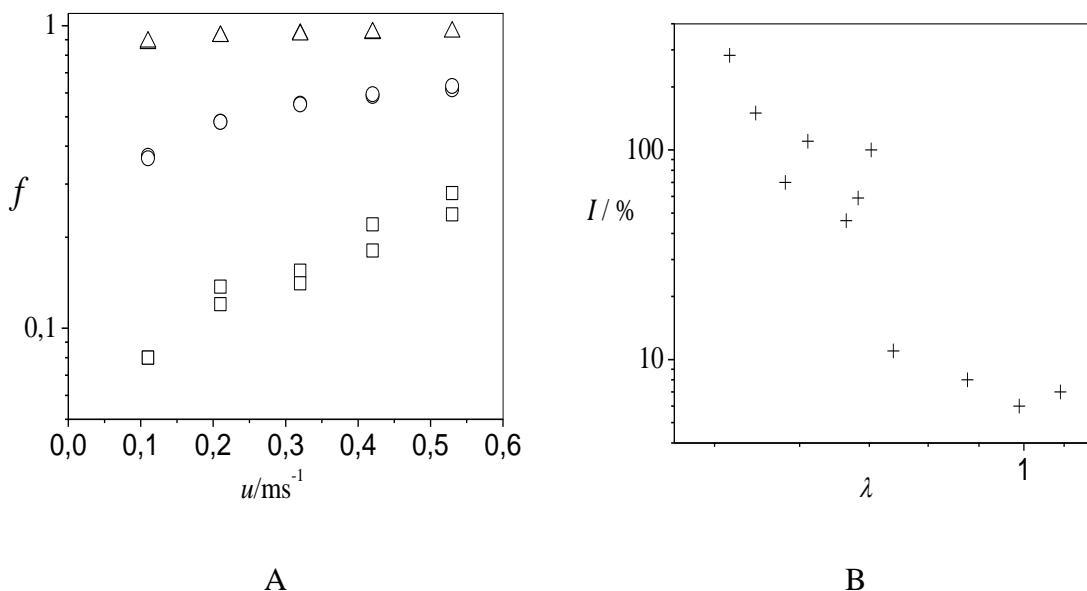
Ova pojednostavljenja su dovela do toga da je debljina dominantan parametar koji određuje ukupan broj pora, odnosno poroznost dobivenu jednadžbom (10). Zbog ovih pojednostavljenja, stvarna poroznost membrane bi trebala biti puno veća od izračunate (4,8%) budući da je hidrodinamički otpor stvarne, zavojite pore iste debljine veći od onog idealizirane ravne cilindrične pore. Stoga bi stvarna poroznost membrane NF270 trebala biti nekoliko puta veća, što se neposredno vidi iz mjerenog visokog volumnog udjela vode, 20%

[18]. Stoga se čini kako je propusnost vode (L_p) (tablica 2) membrane NF270 visoka zbog vrlo tankog selektivnog sloja, 19 nm [18], i relativno visoke poroznosti. Iz ovih razmatranja može se zaključiti kako bi membrana NF270 mogla biti vrlo prikladna za MMB metodu jer bi prijenos tvari preko ove membrane mogao biti iznimno osjetljiv na promjene u koncentraciji uz površinu membrane [22]. Štoviše, viša poroznost membrane NF270 omogućuje pravilniju raspodjelu polarizacijskog sloja na površini membrane.

4.2 Utjecaj prosječne brzine ukriženog toka na mjerenu separaciju organskih tvari – ovisnost sa Stokesovim polumjerom organskih tvari

Slika 2A uspoređuje mjerene separacije triju reprezentativnih organskih tvari različitih polumjera pri različitim brzinama ukriženog toka. Treba napomenuti kako ovdje dobiveni podaci vjerojatno vrijede samo za ovu pravokutnu membransku jedinicu te ne moraju u potpunosti vrijediti u nekoj drugoj geometriji, primjerice cijevnoj, gdje je KP manje izražena. Unatoč tome, eksperimentalni podaci ukazuju da mjerene separacije jako ovise o hidrodinamičkim uvjetima, što čini KP važnim parametrom u optimizaciji NF procesa za najbolje uklanjanje neke organske tvari. Slika 2B pokazuje kako su relativne promjene separacije s brzinom ukriženog toka od nevjerojatnih 280% za najmanje organske tvari do samo 6% za najveće organske tvari. Promjena separacije s povećanjem prosječne brzine ukriženog toka mogla bi se povezati sa strukturnim svojstvima selektivnog sloja membrane NF270, poput njene visoke poroznosti i iznimno male debljine. Oba svojstva bi mogla povećati osjetljivost membrane NF270 na promjenu u koncentraciji uz površinu membrane. Koncentracija otopljenih tvari uz površinu membrane direktno je povezana s vrijednošću koeficijenta prijenosa tvari u kanalu [12]. Pri konstantnom fluksu otopine logaritam koeficijenta prijenosa tvari je proporcionalan prosječnoj brzini ukriženog toka, jednadžba (7), te njegovo povećanje izravno smanjuje koncentraciju otopljenih tvari na površini membrane. Budući da koncentracija otopljenih tvari na površini membrane izravno utječe na prijenos tvari preko selektivnog sloja membrane NF270, prijenos tvari postaje manji što rezultira s povećanjem mjerene separacije. Nedavna studija na membrani NF270 pokazuje slično velike promjene u separaciji organskih tvari, koje su vjerojatno povezane s promjenom koncentracije organskih tvari uz površinu membrane [22]. Važno je primijetiti kako se u spomenutoj studiji [22] koncentracija organskih tvari mijenjala na sasvim drugačiji način. Membrana je prevučena hidrofilnim slojem, odnosno promijenjen je afinitet membrane, što je značajno utjecalo na separacije organskih tvari koje su mjerene pri konstantnoj brzini ukriženog toka.

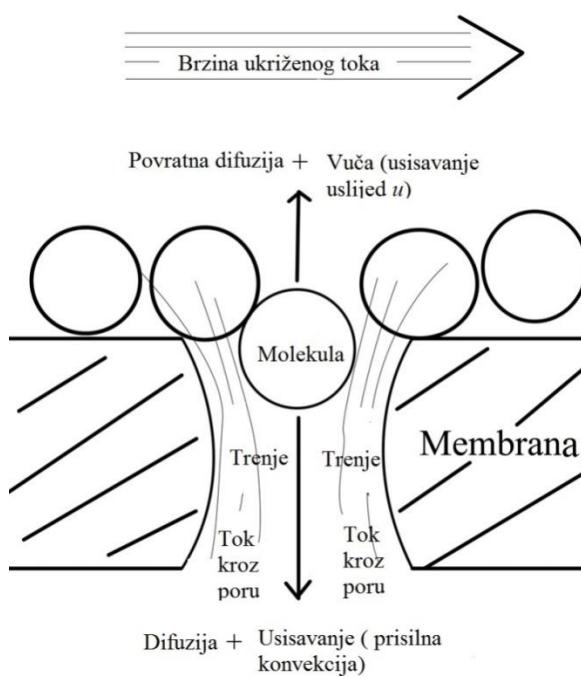
Brian [12] zaključuje kako koncentracija otopljenih tvari na zidu membrane u uvjetima ukriženog toka ovisi o separaciji otopljene tvari, fluksu otopine te vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari. Prema Brianu, pri konstantnom fluksu otopine, koncentracija slabije separiranih otopljenih tvari (slika 2A) bi trebala biti malo veća od pripadajućih koncentracija u masi otopine. Međutim, najmanje organske tvari s najmanjom separacijom pokazuju najveću mjerenu promjenu u separaciji s brzinom ukriženog toka. Primjerice, separacija trimetilen-oksida je narasla s 9% na 24% dok je 18-K-6 etera narasla s 87% na 95%.



Slika 2. Utjecaj brzine ukriženog toka na mjerenu separaciju: A) trimetilen-oksid (\square), glicerol (\circ) i 18-K-6 (Δ); B) Relativna promjena u separaciji, $\lambda = r_{\text{st}}/r_p$ (NF270), $r_p = 0,40 \text{ nm}$, $I / \% = \left\{ [f(u=0,56) - f(u=0,11)] / f(u=0,11) \right\} 100$.

Primjećuje se da opća separacija organskih tvari ovisi najvećim dijelom o polumjeru tvari i prosječnom polumjeru pora [31]. Što je veća otopljena tvar, veće je trenje između zida membrane i otopljene tvari te je manji prijenos te tvari preko membrane (slika 3). Što je trenje veće membrana je manje osjetljiva na promjene u koncentraciji na njenoj površini. Očigledno je trenje između malih organskih tvari, poput trimetilen-oksida, i zida pore membrane maleno, što čini membranu NF270 osjetljivom na promjene u koncentraciji manjih organskih tvari. Pokretačka sila (razlika u koncentracijama) je u ovoj studiji smanjivana povećanjem brzine ukriženog toka. Separacija trimetilen oksida tada ne može narasti puno više od 30% budući da je pri najvećoj brzini ukriženog toka njegova koncentracija uz površinu membrane vjerojatno bila blizu one u masi otopine.

Kako bi se olakšala diskusija, može se zamisliti otopljena tvar na ulazu u poru te opisati sile koje djeluju na nju, kako je prikazano slikom 3. Pri konstantnom fluksu otopine, sila „usisavanja“ koja vuče promatranu otopljenu tvar u poru može se smatrati konstantnom i najvećim dijelom uravnoteženom silom trenja i povratnim difuzijskim tokom. Nadalje, povratni difuzijski tok je proporcionalan vrijednosti koeficijenta prijenosa tvari te razlici koncentracija na površini membrane i u otopini. Slijedi da se iz slike 2 može zaključiti kako povratni difuzijski tok slabo utječe na silu „usisavanja“, budući da je promjena u pokretačkoj sili slabo utjecala na separaciju većih organskih tvari.



Slika 3. Sile koje djeluju na otopljenu tvar na površini membrane

Čini se kako je sila „usisavanja“ u najvećoj mjeri uravnotežena silom trenja koja je funkcija veličine otopljene tvari i pore membrane. Predlaže se da se promjena separacije organskih tvari poveže s veličinom organskih tvari i strukturnim svojstvima membrane NF270, ili preciznije s omjerom Stokesovog polumjera i prosječnog polumjera pore, λ (slika 2B). Parametar λ se široko upotrebljava u ovisnostima za faktor otpora [32] koje predviđaju otežani prolaz otopljenih tvari u porama ispunjenima vodom. U tom smislu, λ se može uzeti kao parametar koji korelira sa silom trenja između otopljene tvari i membrane (slika 3). Slika 2B uistinu pokazuje jaku ovisnost promjene separacije s omjerom polumjera otopljene tvari i prosječnog polumjera pora. Može se potvrditi, pozivajući se na sliku 2B, kako se pri visokom i konstantnom fluksu otopine, analogno fluksu u ovoj studiji, pojavljuje značajno „usisavanje“

manjih organskih tvari [17]. Utjecaj „usisavanja“ na povratni difuzijski tok, odnosno na vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari raspravljen je u sljedećem dijelu.

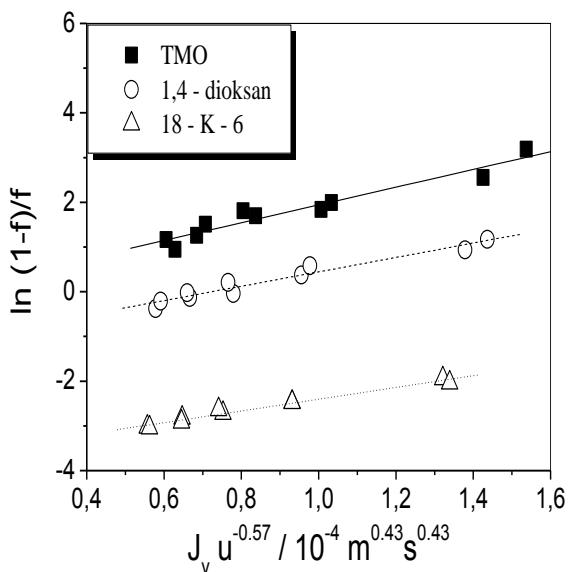
4.3 Usporedba teoretskih i eksperimentalnih vrijednosti koeficijenata prijenosa tvari – ovisnost o fluksu otopljenih tvari kroz membranu

Koeficijenti prijenosa tvari su dobiveni eksperimentalno primjenom jednadžbe (5) kako je prikazano na slici 4. Vrijednosti K su procijenjene linearnom regresijom te se njima izračunao prosječni koeficijent prijenosa tvari u analogno jednadžbi (7), odnosno kao $k_{\text{exp}} = K u^{0,57}$, gdje je K procijenjen iz prosjeka dvaju nezavisnih mjerena (slika 4).

Tablica 3. Vrijednosti konstante K i koeficijenata prijenosa tvari, k_{exp} pri $u = 0,11 \text{ m s}^{-1}$, dobiveni linearnom regresijom eksperimentalnih podataka na membrani NF270, pri $J_v \approx 40 \mu\text{m s}^{-1}$.

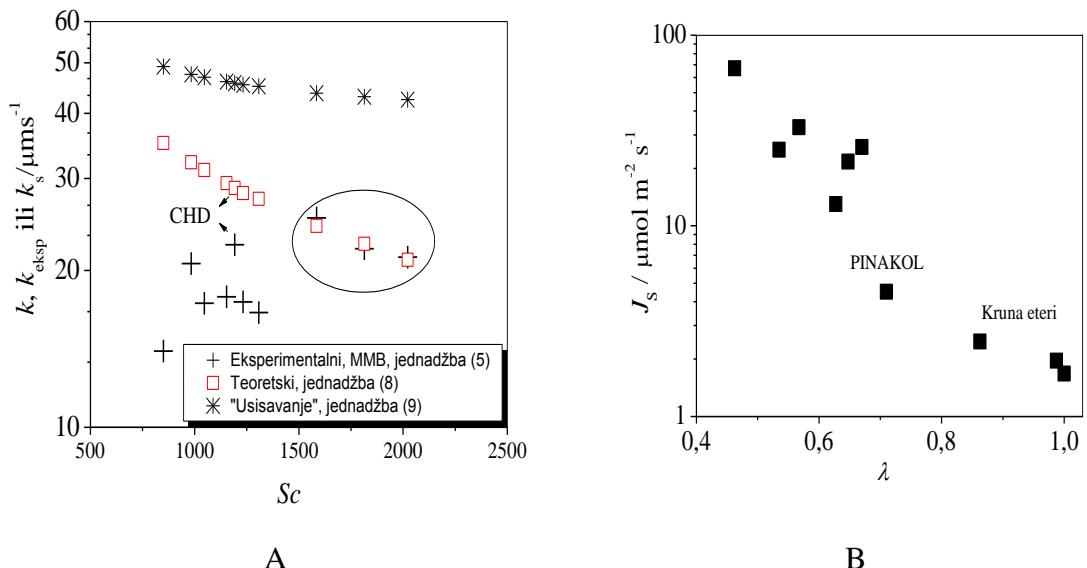
Organska tvar	$K/10^{-5}$	R^2	$k_{\text{exp}}/\mu\text{m s}^{-1}$
Trimetilen oksid	4,93	0,935	14,0
1,3-dioksolan	4,61	0,953	13,1
Glicerol	7,25	0,983	20,6
1,4-dioksan	6,09	0,953	17,3
Eritritol	6,26	0,978	17,8
1,4-cicloheksandion	7,88	0,961	22,4
Cicloheksanol	6,12	0,990	17,4
Pinakol	5,84	0,959	16,6
12-K-4	8,87	0,959	25,2
15-K-5	7,74	0,936	22,0
18-K-6	7,46	0,977	21,2

Tablica 3 prikazuje mjerene koeficijente prijenosa tvari s pripadajućim konstantama K i koeficijentima korelacije pravaca, R^2 . Pretpostavka o uniformnoj debljini filma u kanalima s mrežicom je prilično valjana, budući da su prosječne greške, prikazane kroz koeficijente korelacije, male (tablica 3). Slika 5A uspoređuje eksperimentalno dobivene koeficijente prijenosa tvari (tablica 3) s teoretskim vrijednostima k , koje su dobivene jednadžbom (8) [14]. Začudo, eksperimentalne i teoretske vrijednosti k pokazuju suprotne ovisnosti za malene vrijednosti Sc , a obje se ovisnosti spajaju pri većim Sc , kada separacija organskih tvari postaje dovoljno velika, $f > 85\%$.



Slika 4. Metoda mijenjanja brzine, procjena koeficijenata prijenosa tvari triju različitim organskim tvari na NF270, linije su dobivene linearnom regresijom pri $J_v \approx 40 \mu\text{m s}^{-1}$.

Može se zamisliti da je „usisavanje“ zapravo fluks otopljenih tvari kroz poru membrane, te flukseve otopljenih tvari, J_S , eksperimentalno izračunati iz mjerene koncentracije i fluksa otopine, kao $J_S = J_v C_p$, gdje je C_p , mol m^{-3} , koncentracija otopljene tvari u permeatu. Podaci prikazani na slici 5B ukazuju kako su koeficijenti prijenosa tvari organskih molekula s manjim polumjerom pora znatno manji od teoretskih, predviđenih *Shovisnosti*, jer je fluks manjih organskih tvari (slika 5B) do trideset puta veći od onog većih tvari. Drugim riječima, postoji snažno "usisavanje" manjih tvari u pore NF270 membrane. Organske tvari s manjim *Sc* imaju veće difuzivnosti (manji Stokesov polumjer) u vodi i općenito manju množinsku masu što ih čini osjetljivijim na „usisavanje“. Zanimljivo, koeficijent prijenosa 1,4-cikloheksadiona (CHD), čija je separacija s NF270 oko 50%, znatno je manje precijenjen u odnosu na neke druge ispitivane organske molekule sličnog *Sc*. Štoviše, fluks CHD je sličan fluksu drugih ispitivanih tvari sličnih *Sc*, oko $25 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Razlika između mjerenog i teoretskog koeficijenta prijenosa tvari za CHD je međutim, oko 20%, kako je prikazano na slici 5A. To podrazumijeva da fluks otopljene tvari nije jedini parametar koji određuje koeficijent prijenosa tvari te da međudjelovanje otopljene tvari i membrane utječe na samu vrijednost koeficijenta prijenosa tvari, kako je ranije primjećeno u separaciji otopljenih tvari [22, 33-35].



Slika 5. Ispitivanje eksperimentalnih i teoretskih koeficijenata prijenosa tvari: A) usporedba eksperimentalnih, k_{exp} , i teoretskih, k i k_s , na pripadajućem Sc , $Re = 118$; B) fluks otopljene tvari, $J_s = J_v C_p$, kao funkcija omjera polumjera otopljene tvari i polumjera pora, λ , na $Re = 118$.

U tom smislu, odbijanje između CHD i površine membrane može objasniti manju razliku između teoretskog i eksperimentalnog k , premda takve tvrdnje moraju biti provjerene dodatnim eksperimentalnim radom, koji nije tema ovog rada. Unatoč tome, očigledno je kako je fluks otopljenih tvari kroz membranu dominantan parametar.

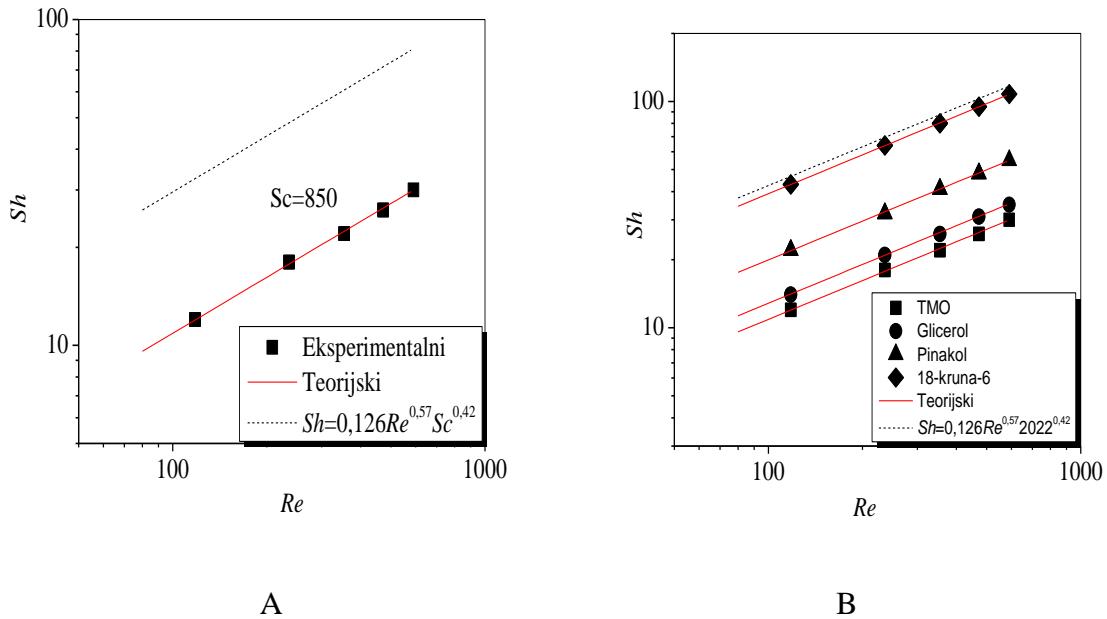
Veći eteri (12-K-4, 15-K-5 i 18- K-6) pokazuju dobro slaganje eksperimentalnih i teoretskih podataka za koeficijente prijenosa tvari (zaokruženo područje na slici 5A) što zapravo govori da se na fluksevima otopljenih tvari jednakim ili ispod $2,5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ može očekivati dobra procjena koeficijenata prijenosa tvari postojećom *Shovisnosti*. Važno je napomenuti kako je dobro slaganje eksperimentalnih i teoretskih vrijednosti k za veće etere izravan dokaz ispravnosti biranja koeficijenta B u jednadžbi (5) koristeći analogiju s jednadžbom (7).

Teoretski k se može korigirati za usisavanje s korekcijskim faktorom kakvog su predložili Geraldes i Afonso [17], koristeći jednadžbu (9), koja je dobivena računalnim modeliranjem dinamike fluida za idealan slučaj kada je separacija 100 %. Geraldes i Afonso tvrde kako je predloženi korekcijski faktor primjenjiv za raspone separacija $0,10 < f \leq 0,999$, te omjera $J_v / k < 20$. Koeficijenti prijenosa tvari korigirani za „usisavanje“ su prikazani na slici 5A zajedno s eksperimentalnim i teoretskim k . Može se primjetiti kako koeficijenti prijenosa tvari korigirani za „usisavanje“ jasno odstupaju od eksperimentalnih i teoretskih vrijednosti k ,

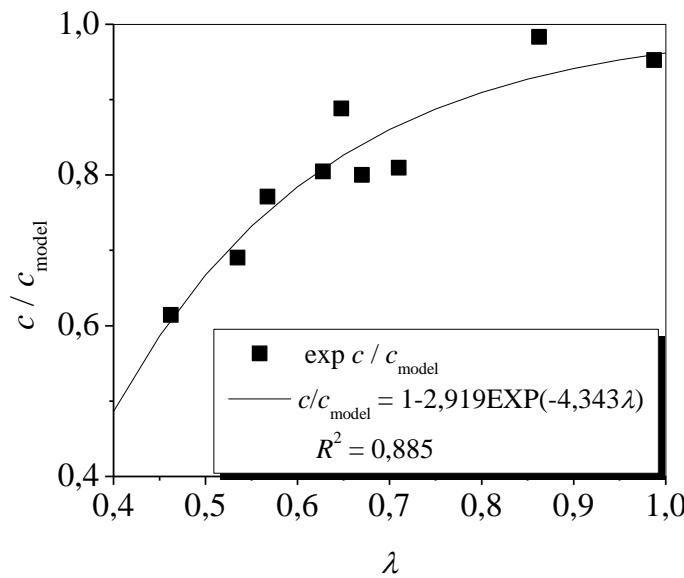
upućujući na zaključak da takva korekcija ne vrijedi za ovaj ispitivani sustav. Takva korekcija precjenjuje koeficijent prijenosa tvari, vjerojatno jer prepostavlja 100%-nu separaciju otopljenih tvari, što je nerealno. Drugim riječima, Geraldes i Afonso su prepostavili da ne postoji fluks otopljenih tvari kroz membranu. Stoga njihovo računalno modeliranje vjerojatno predviđa povećanje koncentracije otopljene tvari na površini membrane koje povećava samo povratni difuzijski tok natrag u masu otopine, ali ne i difuziju otopljenih tvari kroz membranu u permeat.

4.4 Numeričko ispitivanje *Shovisnosti* – korekcijski faktor za koeficijent c na Sc

Slika 6 uspoređuje eksperimentalni i teoretski Sh . Eksperimentalni Sh je izračunat primjenom jednadžbe (8) te poznatih vrijednosti k_{exp} , D and d_H . Teoretska *Shovisnost* [14] (slika 6A) apsolutno precjenjuje Sh pri malim Sc , ako se uzme da je koeficijent na Sc , $c = 0,42$ [14]. Očigledno se precjenjivanje može pripisati visokim fluksevima manjih organskih tvari. Nelinearnom regresijom modela $Sh = 0,126 Re^{0,57} Sc^c$ i eksperimentalnih podataka za Sh i Re , dobiva se parametar c , koji daje najmanje odstupanje modela i eksperimentalnih podataka (slike 6A i 6B). Može se primijetiti kako novi parametar c *Shovisnosti* sada dobro opisuje eksperimentalne podatke Sh i Re , kao i da je vrijednost parametra c drukčija za svaku ispitivanu organsku tvar (slika 7). Pronađeno je da parametar c korelira s omjerom polumjera organske tvari i prosječnog polumjera pora, λ , odnosno sa silom trenja između zida pore i organske tvari. Parametri c različitih otopljenih tvari se približavaju modelnoj vrijednosti 0,42 s padom fluksa otopljene tvari kroz membranu (slika 5B). Nelinearnom regresijom dvoparametarskog modela $c/c_{\text{model}} = 1 - Ae^{-B\lambda}$ podataka parametra c i pripadajućih λ dobiva se korekcijska ovisnost (slika 7) koja vjerojatno vrijedi samo za ispitanoj membranskoj jedinici pri fluksu otopine $J_v \approx 40 \mu\text{m s}^{-1}$. Predložena korekcija za c podrazumijeva da na višem λ , već na $\lambda > 2$, c više ne treba korekciju.



Slika 6. Usporedba eksperimentalnih i teoretskih podataka o Sh , kao prosjek dvaju mjerena: A) Trimetilen oksid (TMO), $Sc = 850$, eksperimentalni i modelni Sh [14], crvena linija dobivena nelinearnom regresijom variranjem parametra c u $Sh = 0,126 Re^{0,57} Sc^c$; B) Nelinearna regresija podataka pri različitim Sc te usporedba eksperimentalnog, teoretskog i Sh dobivenog nelinearnom regresijom na $Sc = 2022$.



Slika 7. Omjer c/c_{model} (■) dobiven nelinearnom regresijom (Slika 6) kao funkcija λ . Nelinearnom regresijom modelac/ $c_{model} = 1 - Ae^{-B\lambda}$ i podataka c/c_{model} s pripadajućim λ pronađeni su parametri A i B u koji daju minimalna odstupanja.

Prije par desetljeća Gekas i Hallströmpredložili se korekciju na Sc kada dolazi do znatne promjene difuzivnosti i viskoznosti uz površinu membrane uslijed koncentracijske polarizacije. Primjerice, koncentracijska polarizacija može znatno povećati viskoznost otopine i smanjiti difuzivnost otopljenih tvari uz površinu stijenke pore, što je osobito važno u ultrafiltraciji gdje su fluksevi otopina puno veći, a koeficijenti prijenosa tvari puno manji [36]. Međutim, koncentracije organskih tvari u ovom radu su premale ($5 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³) da značajno utječu na viskoznost otopine i njihovu difuzivnost, čak i ako polarizacija poveća koncentraciju deset puta. Ako se pretpostavi da je viskoznost otopine uslijed koncentracijske polarizacije konstantna, što je razumno, može biti da uporaba teoretske difuzivnosti pri izračunu Sc uzrokuje opažene razlike između teoretskih i eksperimentalnih koeficijenata prijenosa tvari (slika 6). Budući da je povratni difuzijski koeficijent određen dvjema vučnim silama i trenjem, kako je prikazano na slici 3, tada bi pravi povratni difuzijski koeficijent trebao biti manji, proporcionalno fluksu otopljenih tvari kroz membranu. S obzirom da je koeficijent prijenosa tvari omjer, $k = D/\delta$, gdje je D povratni difuzijski koeficijent, mogao bi se očekivati znatno precijenjen koeficijent prijenosa tvari k za manje organske tvari, što je jasno pokazano na slici 5A.

5. Zaključak

Razlika ove i prethodnih studija o fenomenima prijenosa tvari je u načinu mijenjanja Sc . Prethodne studije su mijenjale Sc tako da bi uzele jednu otopljinu tvar (sol, dekstran, glukoza, itd.) i mijenjale viskoznost, bilo promjenom koncentracije otopljenih tvari, odnosno gustoće otopine, bilo jednostavnije mijenjanjem temperature, ili oboje. Ova studija, međutim mijenja Sc uzimajući otopljeni tvari koje imaju drukčiju difuzivnost u vodi, odnosno polumjer molekule, pri konstantnoj temperaturi i koncentraciji, i u tako ispituje *Shovisnost* iz drugog kuta.

Pronađeno je da se teorijskom *Shovisnosti* ne mogu uspješno predvidjeti koeficijenti prijenosa tvari i koncentracijska polarizacija manjih organskih tvari, u pravokutnoj SEPA II ćeliji s jednim propusnim zidom od nanofiltracijske membrane definiranih polumjera pora i poroznosti. Koeficijenti prijenosa manjih organskih tvari su znatno precijenjeni pri većim fluksevima otopina koristeći teorijsku *Sh* ovisnost. To se objašnjava znatnim fluksom manjih organskih tvari preko selektivnog sloja membrane NF270. Pri većem λ , $\lambda > 0,86$, kada je fluks otopljenih tvari jednak ili manji od $2,5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, teoretska *Shovisnost* je primjenljiva i dobro predviđa koeficijente prijenosa tvari. Općenito, utvrđeno je da je uklanjanje manjih

organских tvari jako ovisno o brzini ukriženog toka u pravokutnom kanalu. Pokazano je kako povećanje brzine ukriženog toka u kanalu može povećati uklanjanje organskih tvari 6 – 280%, ovisno o polumjeru molekule.

Sc u Shovisnosti zahtijeva korekciju za fluks otopljene tvari kada postoji značajan fluks otopljene tvari kroz NF zid. Ovaj rad predlaže korekciju preko jake ovisnosti dobivene između parametra c u $Sh = 0,126 * Re^{0,57} Sc^c$, i λ (omjer polumjera otopljene tvari i polumjera pore), koji je prikladna mjera za fluks otopljene tvari. Ovisnost, koja ima oblik $c/c_{\text{model}} = 1 - 2,919 e^{-4,343\lambda}$, može poslužiti za procjenu parametra c i tako preciznije procijeniti koeficijent prijenosa organskih tvari različitih veličina na NF270 membrani u SEPA II pravokutnom kanalu pri fluksu otopine od $40 \mu\text{m s}^{-1}$.

Zahvala

Autori ovog rada zahvaljuju gosp. Ivanu Periši na većini eksperimentalnih podataka prikazanim u ovom radu. Rad je financiralo Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa kroz projekt 125-1253008-3009 “*Membranski i adsorpcijski postupci uklanjanja organskih tvari pri obradbi voda*”.

Literatura

- [1] B. Cyna, G. Chagneau, G. Bablon, N. Tanghe, Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant, France, Desalination, 147 (2002) 69-75.
- [2] Y. Bennani, K. Krešimir, E. Dražević, M. Rožić, Wastewater from wood and pulp industry treated by combination of coagulation, adsorption on modified clinoptilolite tuff and membrane processes, Environ. Technol., 33 (2012) 1159-1166.
- [3] S. Lee, C.-H. Lee, Effect of operating conditions on CaSO_4 scale formation mechanism in nanofiltration for water softening, Water Res., 34 (2000) 3854.
- [4] W. Koschuh, V.H. Thang, S. Krasteva, S. Novalin, K.D. Kulbe, Flux and retention behaviour of nanofiltration and fine ultrafiltration membranes in filtrating juice from a green biorefinery: A membrane screening, J. Membr. Sci., 261 (2005) 121-128.
- [5] M. Soltanieh, W. Gill, Review of reverse osmosis membranes and transport models, Chem. Engin. Comm., 12 (1981) 279-363.

- [6] S. Deon, P. Dutournie, P. Fievet, L. Limousy, P. Bourseau, Concentration polarization phenomenon during the nanofiltration of multi-ionic solutions: Influence of the filtrated solution and operating conditions, *Water Res.*, 47 (2013) 2260-2272.
- [7] A. Bouchoux, H.e.R.-d. Balmann, F. Lutin, Nanofiltration of glucose and sodium lactate solutions Variations of retention between single- and mixed-solute solutions, *J. Membr. Sci.*, 258 (2005) 123-132.
- [8] G.B. Berg, I.G. Racz, C.A. Smolders, Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 47 (1989) 25 - 51.
- [9] S.S. Sablani, M.F.A. Goosen, R. Al-Belushi, M. Wilf, Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, *Desalination*, 141 (2001) 269-289.
- [10] V. Geraldès, M.D. Afonso, Prediction of the concentration polarization in the nanofiltration/reverse osmosis of dilute multi-ionic solutions, *J. Membr. Sci.*, 300 (2007) 20–27.
- [11] C. Bellona, J.E. Drewes, P. Xu, G. Amy, Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review, *Water Res.*, 38 (2004) 2795-2809.
- [12] P.L.T. Brian, *Poglavlje 5*, u: U. Merten (Ed.) *Desalination by Reverse Osmosis*, M.I.T. Press, Cambridge, 1966.
- [13] C.E. Boesen, G. Jonsson, Concentration polarization in a reverse osmosis test cell, *Desalination*, 21 (1977) 1-10.
- [14] C.P. Koutsou, S.G. Yiantzios, A.J. Karabelas, A numerical and experimental study of mass transfer in spacer-filled channels:Effects of spacer geometrical characteristics and Schimdt number, *J. Membr. Sci.*, 326 (2009) 234-251.
- [15] L.Song, Concentration polarization in a narrow reverse osmosis membrane channel, *AIChE J.*, 56 (2009) 143 - 149.
- [16] A.R.D. Costa, A.G. Fane, D.E. Wiley, Spacer characterization and pressure drop modelling in spacer-filled channels for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 87 (1994) 79-98.
- [17] V. Geraldès, M.D. Afonso, Generalized Mass-Transfer Correction Factor for Nanofiltration and Reverse Osmosis, *AIChE J.*, 52 (2006) 3353-3362.
- [18] V. Freger, Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 3168 - 175.
- [19] O. Coronell, B.J.Mariñas, D.G.Cahill, Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 4513-4520.

- [20] K. Košutić, L. Kaštelan-Kunst, B. Kunst, Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thinfilm composite membranes, *J. Membr. Sci.*, 168 (2000) 101-108.
- [21] S.H. Kim, S.-Y. Kwak, T. Suzuki, Positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology-controlled thin-film-composite (TFC) membrane, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 1764-1770.
- [22] E. Dražević, K. Košutić, V. Dananić, D. Mutavdžić-Pavlović, Coating layer effect on performance of thin film nanofiltration membrane in removal of organic solutes, *Sep. Purif. Technol.*, 118 (2013) 530-539.
- [23] V. Geraldes, V. Semião, M.N.d. Pinho, Flow and mass transfer modelling of nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, 191 (2001) 109-128.
- [24] V.Gekas, B. Hallström, Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations, *J. Membr. Sci.*, 30 (1987) 153 - 170.
- [25] G. Shock, A. Miquel, Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination*, 64 (1987) 339 - 352.
- [26] S. Sourirajan, T. Matsuura, Chapter 4, u:Reverse osmosis/ultrafiltration process principles, National Research Council Canada, Canada, 1987, pp. 279-358.
- [27] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.*, 1 (1955) 264-270.
- [28] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connel, The properties of gases and fluids, McGraw-Hill, New York City, USA, 2001.
- [29] A.J.C. Semião, M. Foucher, A.I. Schäfer, Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes: Part B—Model development, *J. Membr. Sci.*, 431 (2013) 257-266.
- [30] C.A. Pacheco, I. Pinnau, M. Reinhard, J.O. Leckie, Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques, *J. Membr. Sci.*, 358 (2010) 51-59.
- [31] C. Bellona, J.E. Drewes, P. Xu, G. Amy, Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review, *Water Research*, 38 (2004) 2795-2809.
- [32] J.W. Deen, Hindered transport of large molecules in liquid - filled pores, *AIChE J.*, 33 (1987) 1409-1425.

- [33] A. Ben-David, S. Bason, J. Jopp, Y. Oren, V. Freger, Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation to rejection, *J. Membr. Sci.*, 281 (2006) 480-490.
- [34] E. Dražević, S. Bason, K. Košutić, V. Freger, Enhanced partitioning and transport of phenolic micropollutants within polyamide composite membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 3377-3383.
- [35] A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, S.G.J. Heiman, E.M.V. Hoek, G.L. Amy, B.V.D. Bruggen, J.C.V. Dijk, Influence of Solute-Membrane Affinity on Rejection of Uncharged Organic Solutes by Nanofiltration Membranes, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 2400-2406.
- [36] J. Schwinge, D.E. Wiley, A.G. Fane, R. Guenther, Characterization of a zigzag spacer for ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 172 (2000) 19 - 31.

Rad 2

Propusnost i selektivnost reverzno osmotskih membrana: iznova razmotrena ovisnost o bubrenju

*Emil Dražević^{*a}, Krešimir Košutić^a, Viatcheslav Freger^{*b}*

^a Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

^b Technion - Israel Institute of Technology, Wolfson Department of Chemical Engineering, Technion City, 32000 Haifa, Israel

Sažetak

Bubrenje membrana utječe na separaciju otopljenih tvari i propusnost polimernih membrana, ipak jako je malo dostupnih podataka o bubrenju reverzno osmotskih (RO) desalinacijskih membrana u vodi.U ovom radu procjenjuje se bubrenje i debljina te njihova povezanost s propusnošću vode četriju komercijalnih poliamidnih (PA) RO membrana (SWC4+, ESPA1, XLE i BW30). Procjenjuju se pomoću mikroskopa atomskih sila (AFM) i infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama s dodatkom za totalnu refleksiju (ATR–FTIR). ATR–FTIR omogućuje značajno bolju procjenu debljine selektivnog sloja PA membrana s obzirom da su AFM mjerena ometana poroznošću površinskog sloja membrane (paperjastim dijelovima), pomicanjem (migoljenjem) površinskog sloja te prisutnošću prevlake. Procijenjene svojstvene propusnosti vode i soli (propusnost pomnožena s debljinom membrane) aromatskog poliamida, zajedno sa sličnim objavljenim podacima drugih vrsta materijala koji se koriste u desalinaciji, pokazuju jedinstvenu ovisnost o volumnom udjelu vode. Opažena jedinstvena ovisnost može se objasniti zamišljanjem polimera kao nasumičnog medija koji sadrži pore manje od nanometra. Dobiveni rezultati sugeriraju da bi kombinacija čvrste matrice niske dielektrične konstante, koja ograničava polumjer pora, zajedno s brojnim hidrofilnim mjestima za stvaranje vodikovih veza, mogla biti zajedničko svojstvo svih RO/NF membrana omogućavajući visoku propusnost vode uz istovremenu visoku selektivnost.

Ključne riječi: reverzna osmoza; nanofiltracija; propusnost; bubrenje; separacija soli; dielektrično isključenje

*Autori za dopisivanje: Emil Dražević (edraz@fkit.hr); Viatcheslav Freger (vfreger@tx.technion.ac.il)

1. Uvod

Bubrenje je važan parametar koji utječe na fizikalnu strukturu polimernih membrana i njihov afinitet prema otapalima i otopljenim tvarima te tako utječe i na propusnost i separaciju otopljenih tvari (Tarleton i suradnici, 2006). To je složeni fenomen koji ovisi o afinitetu između otapala i polimera, o prisutnosti osmotski aktivnih tvari (odnosno pokretljivosti iona) i stupnju umreženja polimera. Bubrenje polimera u vodi, odnosno ravnotežni udio vode u polimeru, od osobite je važnosti u procesima reverzne osmoze (RO) i nanofiltracije (NF) koje se naširoko primjenjuju u desalinaciji i pročišćavanju voda. Aromatski poliamid i poli-aromatski poli(piperazin-amid) (Petersen, 1993) najčešće su upotrebljavani polimeri od kojih se pripravljaju selektivni slojevi komercijalnih RO/NF membrana. Komercijalne RO/NF poliamidne membrane mogu se definirati kao guste polimerne strukture sa slobodnim međumolekulskim šupljinama kroz koje se odvija prijenos vode uslijed razlike tlakova. Prethodne studije pokazuju kako poliamidne membrane variraju u bubrenju i debljinu (Coronell i suradnici, 2011), te strukturnoj heterogenosti i obliku (Freger, 2003). Štoviše, mogu sadržavati nekoliko vrsta nanopora (Kim i suradnici, 2005, Košutić i suradnici, 2000) koje mogu utjecati na ravnotežni udio vode i oblikovanje putova kroz koje se voda giba uslijed razlike tlakova (Meares, 1976). Nanopore mogu biti različitih oblika, otvorene ili zatvorene, mogu i ne moraju činiti kontinuiranu mrežu „kanala“. Malo se zna o udjelu vode u membranama, a osobito postoje li ovisnost propusnosti i separacija otopljenih tvari o udjelu vode. Primjerice, Freger je izvjestio da je bubrenje nisko protočnih RO membrana općenito manje u usporedbi s bubrenjem visoko protočnih NF membrana zbog njihove čvrste strukture i visokog stupnja umreženja (Freger, 2004). Njegovo opažanje se također može povezati s većom separacijom otopljenih tvari RO membranama u usporedbi s NF membranama. Nedavni podaci (Lee i suradnici, 2013) pokazuju da nanporozna struktura poliamidnih membrana jako malo bubri u vodi, odnosno volumen pora se vrlo malo povećava, što potvrđuje visoku čvrstoću ovog materijala, koja zapravo onemogućuje veće bubrenje.

Meares provodi sustavnoistraživanje (Meares, 1977) u kojem je mjerio udio vode (bubrenje) i svojstvenu propusnost vode (propusnost normalizirana debljinom) raznih polimera i homogenih celulozno-acetatnih filmova koji su dobiveni iz različitih otapala. Meares predstavlja jedinstvenu ovisnost svojstvene propusnosti vode o mjerenoj udjelu vode, koju slijede i neke poliamidne membrane (Freger, 2004). Neke membrane, međutim, primjetno odstupaju od te ovisnosti, što je objašnjeno netočnim procjenama debljine poliamidnog

selektivnog sloja (Freger, 2004). Cilj ovog rada je riješiti problem poliamidnih membrana na odgovarajući način i svrstati ih u već objavljenu jedinstvenu ovisnost.

U usporedbi s makroskopskim filmovima, primjerice, celulozno-acetatnim filmovima kakve je ispitivao Meares, vrlo je teško mjeriti udio vode (bubrenje) u poliamidnim membranama jer su one vrlo tanke (~100 nm) te imaju vrlo malu masu selektivnog sloja (~10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) (Coronell i suradnici, 2011). U ovom radu je ispitivano bubrenje filmova različitih RO/NF membrana mjereći debljinu suhih i mokrih filmova, ranije razvijenom metodom koja koristi mikroskop atomskih sila (AFM) (Freger 2004). Međutim, AFM ne može točno procijeniti bubrenje nekih membrana (Freger 2003), npr. rahlijih visoko protočnih membrana koje imaju „sendvič“ strukturu, gdje je vrlo gusta i tanka aktivna jezgra skrivena pod puno debljim slojem rahlog i poroznog poliamida (Freger, 2003, 2004), ili prevučenih membrana (Tang et al. 2007). Ovaj rad kombinira mjerena dobivena metodom AFM-a s procjenama koje su dobivene ATR-FTIR-om, kako bi se bolje procjenile efektivne debljine svih tipova poliamidnih membrana, te preciznije odredila njihova svojstvena propusnost i ponovno ispitala vezu svojstvene propusnosti vode gustih polimernih materijala s bubrenjem.

2. Materijali i metode

2.1 Membrane i materijali

U ovom radu su ispitane četiri komercijalne membrane: visoko protočne membrane XLE (Dow/FilmtecTM, Midland, MI, SAD) i ESPA1 (Hydranautics/Nitto Denko, Oceanside, Kalifornija, SAD), te desalinacijske membrane, za morsku vodu SWC4+ (Hydranautics/Nitto Denko, Oceanside, Kalifornija, SAD) te bočatu vodu BW30 (Dow/FilmtecTM, Midland, Michigan, SAD). Tablica 1. sadrži tehničke karakteristike ovih membrana. Membrane su susretljivo poslane u obliku plahti te uskladištene na suhom mjestu prije upotrebe.

2.2 Izdvajanje poliamidnog sloja

Metoda izdvajanja poliamidnog sloja je opisana u Fregerovom radu (Freger ,2004). Ukratko, vezanipolisulfonski (PSU) i PA slojevi su odvojeni od potpornog sloja (tkanja). Potom su pažljivo prilegnuti na površinu (s PA slojem okrenutim prema površini) kapljicom toluena, koja omekšava i PA i PSU sloj. Tijekom sušenja film prijedolom kapilarnim silama uz površinu. Nakon toga se PSU sloj nježno ispira s PA sloja pomoću N, N-dimetil formamida, dok se ne

ukloni sav PSU. PA slojevi su za AFM mjerena izolirani na silikonsku pločicu, a za mjerena ATR–FTIR instrumentom na dijamant ATR jedinice.

Tablica 1. Tehničke karakteristike ispitanih membrana

	XLE	ESPA1	BW30	SWC4+
Materijal selektivnog				
sloja	PA	PA	PA	PA
L_p ,(L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹) [*]	7,4	5,4	3,0	0,7
Separacija NaCl _f _{NaCl}	0,995 ¹	0,994 ¹	0,995 ¹	0,998 ²

^{*} Mjerenje deioniziranom vodom na 25 °C. Podaci proizvođača: ¹ 2000 ppm NaCl, 15 % konverzija, tlak 0,86 MPa ² 2000 ppm NaCl, 10 % konverzija, tlak 5,5 MPa

2.3 ATR–FTIR mjerena

Spektar poliamidnih filmova je snimljen u srednjem infracrvenom području (400 – 4000 cm⁻¹) na spektrofotometru Bruker Vertex 70 Series, koji sadrži Bruker Platinum ATR jedinicu s jedno-refleksijskim dijamantnim kristalom ($n = 2,4$). Infracrveni spektri su snimljeni pri rezoluciji od 4 cm⁻¹ i kroz prosjek od 24 snimanja. PA slojevi svih membrana su izdvojeni izravno na dijamant ATR jedinice, a pozadina dijamanta je snimljena prije samog dodavanja filma na dijamant.

2.4 Mikroskop atomskih sila (AFM)

Debljina i bubreњe poliamidnih slojeva su mjereni AFM-om. Metodu je opisao Freger (Freger, 2004). Uzorci su snimljeni pri sobnoj temperaturi (~25 °C) na Bruker Innova AFM mikroskopu. Korišteni su Bruker SNL nosači (trokutni D) s nominalnom konstantom opruge 0,06 N/m u kontaktnom modu tako da su montirani na APMC-0001 mikrojedinicu za kapljevinsko snimanje s malim količinama vode (50 – 100 µl). PA slojevi izolirani na Si pločici su pažljivo razrezani vrlo oštom iglom kako bi stvorili vrlo uske trakice PA koje su s obje strane okružene silicijskom pločicom. Trakice su prvo snimljene suhe, potom su prekrivene vodom, puštene 30 min da se uspostavi ravnoteža s vodom, te potom ponovno snimljene u vodi na istom mjestu kao i suhe. Dobivene snimke su poravnane uz pomoć Bruker NanoScope Analysis programa koristeći poravnavanja prvog i drugog reda, a koja su primijenjena samo na površinu silicija koji okružuje obje strane trakice. Prosječna debljina PA trakice, suhe ili mokre, određena je kao udaljenost između dva najveća vrha u histogramu

dubina koji odgovaraju siliciju i suhom PA filmu, ili PA filmu prekrivenom vodom. Udio vode je izračunat prema debljini mokrog filma kao prosjek triju nezavisnih mjerena koristeći jednadžbu:

$$\Phi = (d_{\text{AFM mokri}} - d_{\text{AFM suhi}}) / d_{\text{AFM mokri}} \quad (1)$$

2.5 RO/NF pokusi i analiza

Način izvođenja RO mjerena je opisan u prijašnjem radu(Dražević i suradnici2012). Ukratko, RO testovi su provedeni u Sterlitech SEPA II membranskoj jedinici ukriženog tipa koja može zaprimiti membranu površine $0,0138 \text{ m}^2$ u kanal dimenzija $14,5 \times 9,5 \times 0,17 \text{ cm}^3$ (duljina x širina x visina), uz minimalnu konverziju, $1 - 3 \%$. Ultračista voda je kružila kroz membranski uređaj brzinom strujanja od $0,42 \text{ m s}^{-1}$. Temperatura je održavana konstantnom na $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

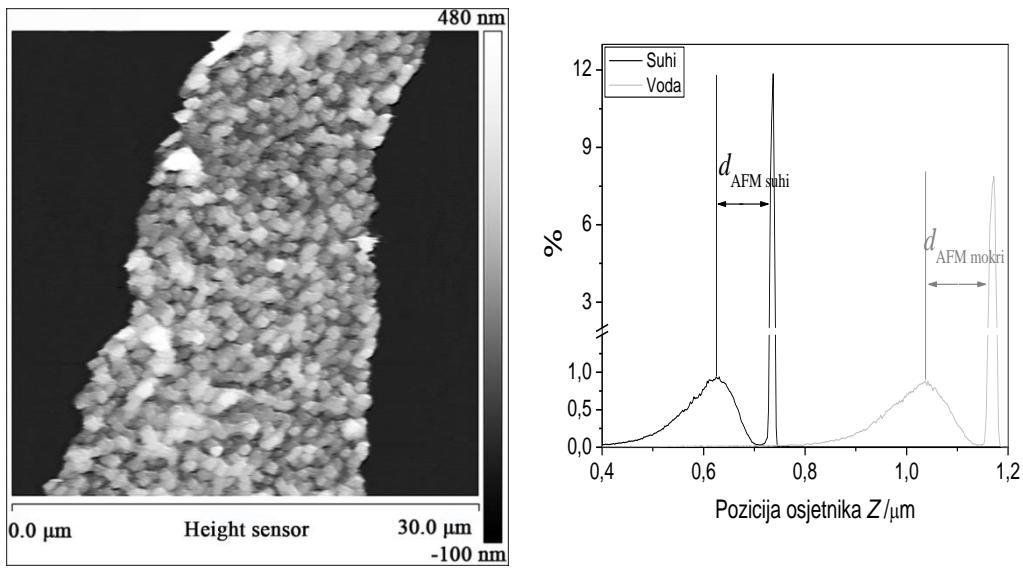
Propusnost soli ispitivanih membrana je mjerena s NaCl otopinom, koncentracije 35000 ppm pri $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ i brzini ukriženog toka od $0,42 \text{ m s}^{-1}$. U ovim eksperimentima fluks otopine, J_v , držan je konstantnim na $2,5 \mu\text{m s}^{-1}$ u testovima sa svim membranama podešavanjem tlaka. Separacija R je određena mjeranjem električne provodnosti pojne otopine i permeata. Koeficijent propusnosti soli je tada izračunat iz mjerene brzine permeacije i separacije koristeći sljedeću jednadžbu:

$$B = J_v \frac{1-R}{R}. \quad (2)$$

3. Rezultati i rasprava

3.1 Mjerena na AFM-u

Slika 1 pokazuje tipičnu poravnanu snimku trakice SWC4+ membrane i odgovarajuće histograme dubina u suhom stanju i u vodi. Tablica 2 daje pogled u debljine suhih i mokrih filmova različitih membrana određenih na istoj lokaciji u zraku i u vodi, te odgovarajuća bubreњa koja su izračunata iz histograma primjenom jednadžbe (1). Bubreњe svih četiriju membrana izračunato je kao prosjek triju nezavisnih mjerena (odnosno na tri različite lokacije) određene trakice ($\Phi_{av} = (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3) / 3$).



A

B

Slika 1. (A) Tipični poravnani topografski prikaz snimke jednog sloja poliamidne trakice izdvojenog iz SWC4+ membrane na Si pločici. (B) Tipični histogrami dobiveni za suhi i mokri SWC4+ film tako da je izračunata suha debljina 112 nm, a mokra 129 nm, i $\Phi = 0,13$.

Tablica 2. Debljine suhih ($d_{AFM\ suhi}$) i mokrih ($d_{AFM\ mokri}$) filmova i odgovarajući udjeli vode (Φ) ispitanih membrana.

Membrana	$d_{AFM\ suhi}$	err $d_{AFM\ suhi}$	$d_{AFM\ mokri}$	err $d_{AFM\ mokri}$	Φ	err Φ^*
XLE	179,3	24,4	273,7	28,2	0,35	0,02
ESPA	190,2	50,1	203,5	57,5	0,07	0,02
BW30	121,7	7,8	152	10,7	0,19	0,08
SWC4+	122	29	139,3	24,9	0,13	0,06

$${}^*\text{err } \Phi = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Phi(i) - \bar{\Phi})^2} \text{ gdje je } \bar{\Phi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Phi(i).$$

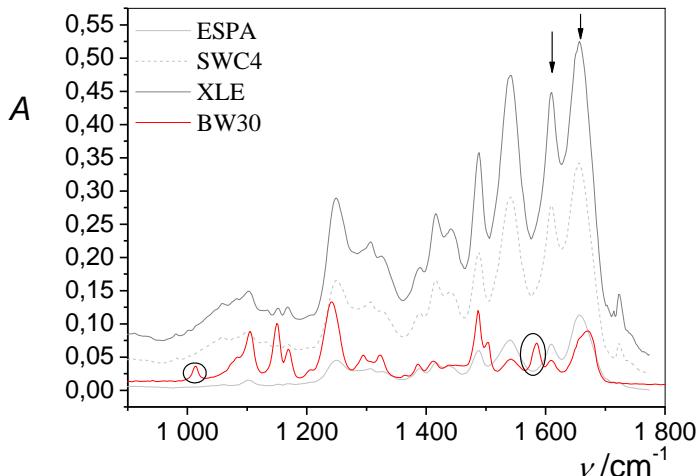
Tablice 1 i 2 pokazuju kako se ispitivane membrane znatno razlikuju u propusnosti vode (L_p) i bubrenju, koji nisu nužno povezani ukoliko se ne uzme u obzir i debljina tih membrana. TEM snimke SWC1 membrane (analogno SWC4+ ispitanoj ovdje) ukazuju na homogeniju strukturu s malim udjelom šupljina. Najpropusnija XLE membrana pokazuje najveće bubrenje od 35 % (na mokroj osnovi) (tablica 2), dok nešto manje propusna ESPA1 membrana, za koju AFM daje istu debljinu, pokazuje samo 7 % bubrenja. Freger (Freger, 2003, 2004) izvješćuje kako membrana ESPA1 ima površinski otvorenu i porozniju strukturu (paperjastu) koja prekriva vrlo gustu i tanku jezgru ispod paperja. Snimke dobivene TEM-om u Fregerovoj studiji (Freger, 2003) upućuju kako efektivna debljina sloja ESPA1 vjerojatno iznosi 10 – 15

% od debljine izmjerene AFM-om. Treba napomenuti kako porozni, paperjasti dio membrane ESPA1 može utjecati na procjenu bubrenja membrane ESPA1 i unijeti određenu pogrešku. Malo bubrenje ove membrane upućuje kako je paperjasti dio membrane ESPA1 građen od istog materijala kao i gusta jezgra, pa je prema tome mjereno bubrenje sličnog reda veličine ili možda čak i manje, od najgušće membrane SWC4+.

Upravo suprotno, jako bubrenje membrane XLE upućuje kako je poliamid koji ju gradi manje čvrstoće. Čini se da je visoka propusnost dviju visoko protočnih membrana, XLE i ESPA1, postignuta na dva različita načina, labavijim i jače nabubrenim polimerom koji gradi membranu XLE, i vrlo tankom jezgrom, odnosno manjom debljinom membrane ESPA1. Zanimljivo je da BW30 pokazuje različito bubrenje u usporedbi s ostalim RO membranama, 26%. Točni kemijski sastav membrane BW30 nije poznat, ali fotoelektronska rendgenska spektroskopija (XPS) pokazuje vrlo visoki udio kisika i mali udio dušika (sljedeće poglavlje), upućujući da je membrana prevučena drugim hidrofilnim materijalom (Tang i suradnici, 2007, 2009). Prevlaka vjerojatno povećava mjereno bubrenje i debljinu mjerenu AFM-om, tako da je prava debljina BW30, ispod prevlake, preispitana koristeći ATR-FTIR mjerjenja zajedno s membranama ESPA1 i XLE u sljedećem poglavlju.

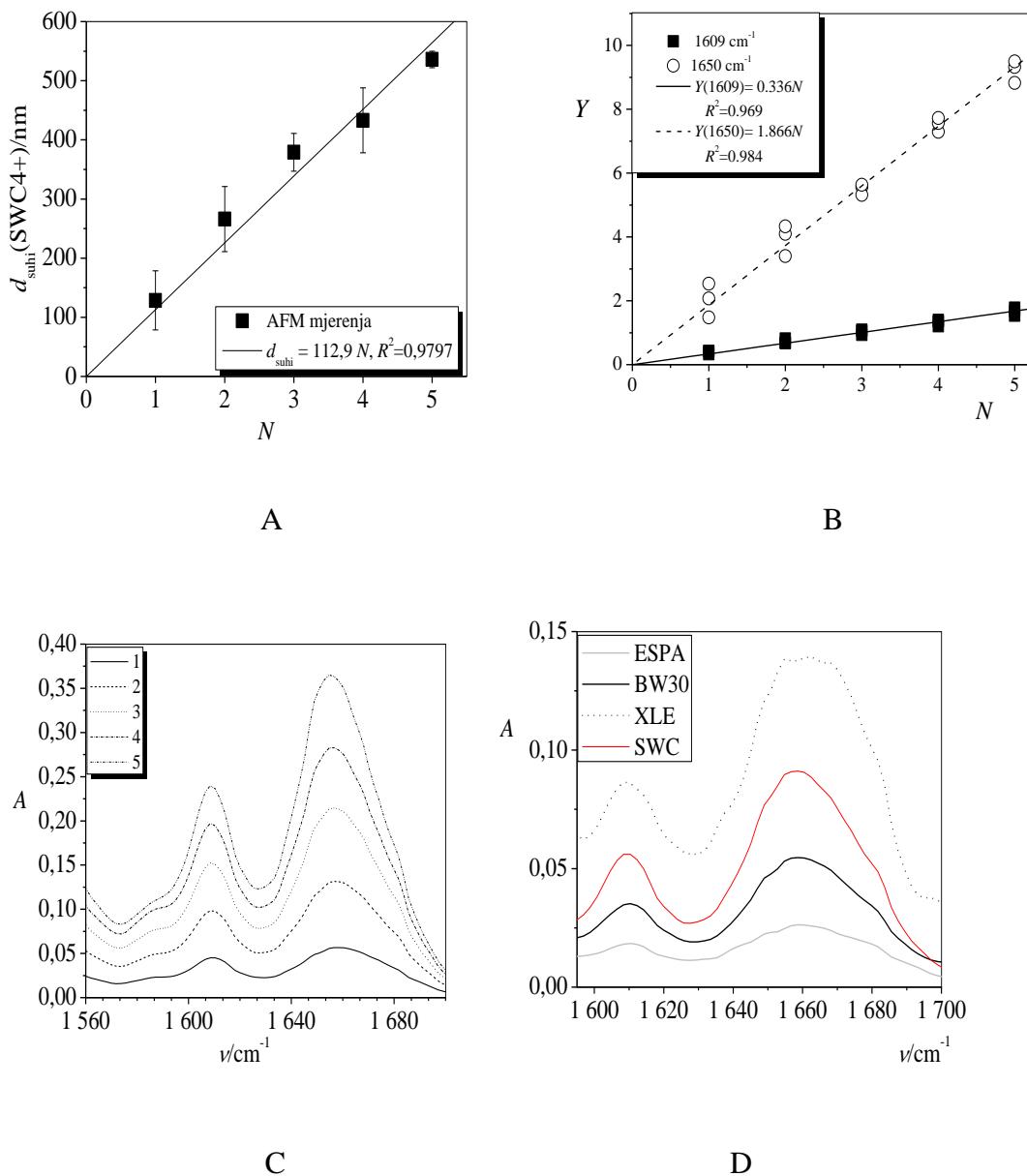
3.2 Određivanje spektroskopske debljine membrane – FTIR

ATR-FTIR spektri (slika 2) selektivnih slojeva membrane SWC4+, ESPA i XLE pokazuju kako ove membrane imaju identičan kemijski sastav, što bi značilo da ih se može smatrati kemijski istima, premda imaju drukčija svojstva separacije soli i propusnosti vode (tablica 2). Sličnost ovih membrane se također uviđa iz njihovih atomskih sastava dobivenih koristeći XPS. Tang i suradnici (Tang i suradnici, 2007) pronalaze kako su omjeri O/N za membrane SWC4, XLE i ESPA3 slični, redom, 1,2, 1,0 i 1,0. Udio kisika ovih membrane je bio isti (13%) dok je udio dušika SWC4+ (11%) nešto manji u usporedbi s XLE i ESPA3 (13%). Ovi su rezultati u skladu s kemijom poliamida. XPS pokazuje da membrana BW30 ima drugačiju površinsku kemiju, sa znatno povišenim udjelom kisika (29 %) i smanjenim udjelom dušika (samo 3 %) (Tang i suradnici, 2009). Infracrveni spektri prikazani na slici 2. pokazuju kako selektivni sloj membrane BW30 apsorbira zračenje na istim valnim duljinama kao i SWC4+, ESPA1 i XLE, ali apsorbira i u područjima koja se mogu pripisati polimernom alkoholu (Tang i suradnici, 2007).



Slika 2. Infracrveni spektar jednog sloja SWC4+, XLE, BW30 i ESPA1 membrane direktno izdvojenog na dijamant ATR jedinice. Zaokružene vrpce u spektru membrane BW30 očigledno pripadaju prevlaci.

Može se primijetiti kako intenzitet vrpci pripisanih poliamidu linearno korelira s količinom poliamida u tankim filmovima te je drugačiji za sve ispitivane membrane. Stoga se predlaže iskoristiti ovo opažanje te preko ATR-FTIR intenziteta vrpci poliamida procijeniti njegovu debljinu poliamida. Ovako procijenjena debljina poliamida membrane BW30 ne bi bila ometana prevlakom iznad selektivnog sloja, te bi upotrebom ATR-FTIR-a, visoko porozni paperjasti poliamid u membrani ESPA1 manje doprinosisio ukupnoj debljini nego što doprinosi u mjerenjima AFM-om. Kako bi se ATR-FTIR intenzitet pretvorio u debljinu selektivnog sloja, može se iskoristiti činjenica da je SWC4+ jako gusta, s manjim udjelom šupljina i bez paperjastog poliamida (TEM). Tako bi omjer intenziteta poliamida u SWC4+ mјeren ATR-FTIR-om i debljine mјerene AFM-om odgovarao 100 %-tnom udjelu poliamida. Slijedi da se volumni udio poliamida u selektivnom sloju membrane XLE, BW30 i ESPA1 može odrediti kao omjer mјerenog intenziteta poliamida i debljine mјerene AFM-om normaliziran na isti omjer za membranu SWC4+. Kako bi se poboljšala preciznost mјerenja, analizirane su nakupine do pet slojeva istih membrana. Slika 3A prikazuje debljine nakupina mјerene AFM-om, a slika 3B prikazuje površine ispod vrpci u infracrvenom spektru, Y , pri 1609 i 1650 cm^{-1} (slika 3C) u ovisnosti o broju slojeva u nakupini, N . Obje slike (3A i 3B) pokazuju visoku linearnost s brojem slojeva, upućujući kako svi slojevi u nakupini imaju sličnu debljinu, a nagib je prosječni intenzitet poliamida po sloju.



Slika 3. Podaci koji su upotrijebljeni za izračun spektroskopske debljine i volumnog udjela polimera. (A) Debljine nakupina poliamidnih filmova mjerene AFM-om naspram broja slojeva. (B) Površine ispod dvije infracrvene vrpce, 1609 i 1650 cm^{-1} , naspram broja slojeva, SWC4+. Interval integracije i bazne linije infracrvenih vrpci su redom, $1630 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ i $1700 - 1630 \text{ cm}^{-1}$. (C) Infracrveni pikovi nakupina PA filmova SWC4+ membrane pri 1609 i 1650 cm^{-1} , brojevi predstavljaju broj slojeva. (D) Isto kao i C samo za jedan sloj membrana SWC4+, XLE, ESPA1 i BW30.

Nakupine slojeva membrana XLE, BW30 i ESPA1 također pokazuju linearost, ali je omjer nagiba pravaca dobivenih ATR-FTIR-om naspram AFM-a značajno manji (tablica 3), u odnosu na isti omjer dobiven za membranu SWC4+ (usporedite odgovarajuće vrpce na slici 3D). Očito je omjer nagiba dobivenih ATR-FTIR-om i AFM-om proporcionalan volumnom

udjelu polimera u tim membranama, a taj je volumni udio određen relativno membrani SWC4+ za koju se pretpostavlja da ima 100 % poliamida. Produkt volumnog udjela poliamida i debljine mjerene AFM-om je debljina koja je ekvivalentna količini poliamida u gustim filmovima. Ta debljina se naziva spektroskopska debljina. Procijenjeni volumni udjeli poliamida i odgovarajuće spektroskopske debljine suhih slojeva d_s prikazani su u Tablici 3.

Tablica 3. Izračunati volumni udjeli poliamida Ψ i spektroskopske debljine d_s ispitanih membrana.

Membrana	$d_{\text{AFM suha}}^1 / \Delta N$ (AFM)	$\Delta Y / \Delta N$ (FTIR)	$\Delta Y / \Delta N$ (FTIR)	$\Psi^1(1609)$	$\Psi^1(1650)$	$d_s^2 (1609) / \text{nm}$	$d_s^2 (1650) / \text{nm}$
SWC4	112,9	0,336	1,866	1	1	113	113
XLE	188,1	0,399	2,597	0,71	0,82	188	190
ESPA1	214,2	0,068	0,681	0,11	0,19	22 ³	41 ³
BW30	125,1	0,163	1,377	0,43	0,65	78 ³	83 ³

$$^1 \text{Volumni udio poliamida } \Psi_i = \frac{\Delta Y_i / \Delta N}{\Delta Y_{\text{SWC4+}} / \Delta N} \times \frac{d_{\text{AFM suha}}(\text{SWC4+}) / \Delta N}{d_{\text{suha},i} / \Delta N}$$

$$^2 \text{Spektroskopska debljina } d_s(i) = \frac{\Delta Y_i / \Delta N}{\Delta Y_{\text{SWC4+}} / \Delta N} \times \frac{d_{\text{AFM suha}}(\text{SWC4+})}{\Delta N}$$

³Izračunato uz pretpostavku da su gustoće ESPA1, BW30 i SWC4+ jednake.

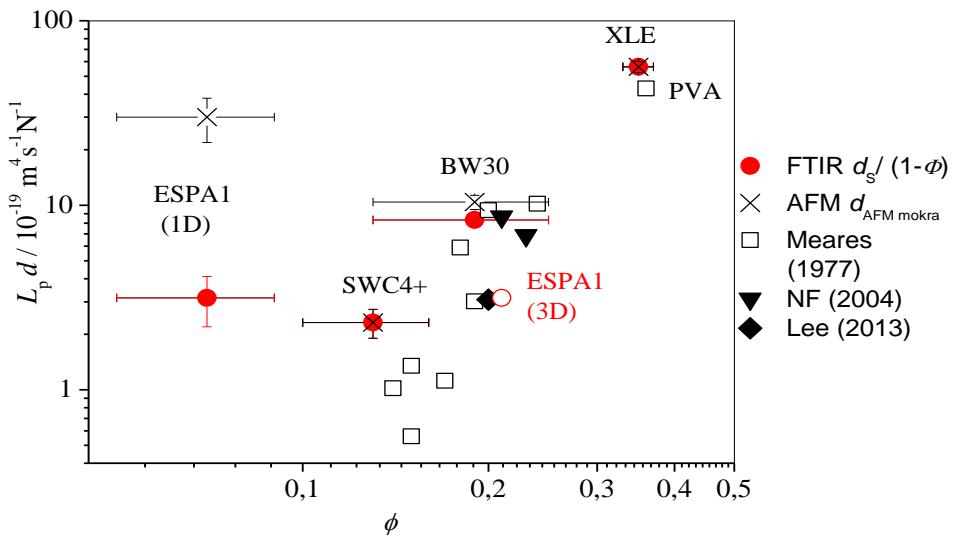
Volumni udio poliamida (0,8) membrane XLE (tablica 3) skupa s mjerениm visokim udjelom vode podrazumijeva da je njezin selektivni sloj napravljen od manje čvrstog poliamida, s manjim stupnjem umrežavanja. To objašnjava i veću propusnost vode u usporedbi s membranom SWC4+. S druge strane, mali volumni udio poliamida, 0,11 – 0,19, određen za membranu ESPA1 upućuje kako je njena gusta jezgra 10 – 20 % onoga što mjeri AFM. Izračunata spektroskopska debljina d_s je oko 22 – 40 nm, ovisno koja je vrpcu uzeta (tablica 3) te se procjenedobro slažu sa snimkama dobivenim TEM-om (Freger, 2003).

Procijenjeni udio poliamida u membrani BW30 je također bio prilično mali (tablica 3). U ovom slučaju, razlog je očito prisutnost prevlake, a ne manja gustoća membrane. Spektroskopska debljina poliamidnog sloja je oko 80 nm (tablica 3), što je oko 2/3 onoga što mjeri AFM. Ako se pretpostavi da je debljina mjerena AFM-om zbroj debljine poliamidnog sloja i prevlaka, tada bi prevlaka trebala biti debljine oko 40 nm. Kao i u primjeru s

membranom ESPA1, ova procjena se dobro slažesa snimkama poprečnog presjeka membrane BW30 (Tang i suradnici, 2007). Premda upotreba spektroskopske debljine također može precijeniti debljinu istinski gustog dijela poliamidamembrane ESPA1, zbog doprinosa paperjastog poliamida na površini, ipak je bolja mjera efektivne debljine od one dobivene AFM-om. U sljedećem dijelu su uspoređene „hidratizirane“ spektroskopske debljine i pripadajuće svojstvene propusnosti vode (L_p puta hidratizirana spektroskopska debljina d_s) ESPA1 i ostalih membrana kako bi se svaka membrana prigodno smjestila na prikazu ovisnosti svojstvene propusnosti vode o volumnom udjelu vode.

3.3 Ovisnost svojstvene propusnosti vode o bubrenju

Slika 4 prikazuje rezultate izračunate svojstvene propusnosti vode i bubrenja (volumnog udjela vode) ispitivanih membrana zajedno sa sličnim, prethodno objavljenim rezultatima dobivenim za neke druge membrane te Mearesovim rezultatima za homogene filmove. Mearesovi rezultati uključuju filmove od celuloznog acetata i poli(vinil-alkohola) od kojih se pirpravljaju membrane za desalinaciju (Petersen, 1993). Propusnost vode svake ispitivane membrane normalizirana je na dva načina, množeći propusnost vode L_p (tablica 1) s debljinom mokrih filmova određenim AFM-om ($d_{AFM\ mokri}$), ili sa suhom debljinom dobivenom ATR-FTIR-om poliamidnih filmova te podijeljenom s $(1 - \Phi)$ kako bi se odredila nabubrena spektroskopska debljina. Iz Mearesove studije uzeti su rezultati za filmove na bazi celuloznog acetata, materijala RO karakteristika, koji postiže visoke separacije soli i malu svojstvenu propusnost vode, a po polumjeru pora je vjerojatno sličan poliamidnim membranama ispitanim u ovom radu. Rezultati prikazani na slici 4. ponovno potvrđuju da s prikladno određenom debljinom i bubrenjem, svi podaci čine jedinstvenu ovisnost svojstvene propusnosti vode o udjelu vode. Zamjećuje se znatno odstupanje za membranu ESPA1, iako upotreba spektroskopske debljine membranu ESPA1 dovodi mnogo bliže jedinstvenoj ovisnosti nego AFM debljina (Freger, 2004). Njezino odstupanje se može objasniti potcijenjenim bubrenjem i precijenjenom debljinom. U svakom slučaju membrana ESPA1 na slici 4 bi se trebala pomaknuti desno, ili dolje kako bi bila bliže trendu. Vjerojatni uzrok pogreške u procjeni debljine membrane ESPA1 može biti doprinos paperjastog poliamida mjerrenom ATR-FTIR intenzitetu. Međutim ukoliko se odstupanje pripiše samo tome, njezina debljina bi bila premalena, oko 1 nm, što bi dovelo do neslaganja s TEM snimkama (Freger, 2004; Pacheco i suradnici, 2010).



Slika 4. Svojstvena propusnost vode u ovisnosti o volumnom udjelu vode (bubrenju). Debljina d u opisu ordinata označava, ili nabubrenu debljinu mjerenu MAS, ili spektroskopsku debljinu (FTIR) filmova, kako je prikazano. Prethodno objavljeni podaci za RO membranu od aromatskog poliamida SW30 (Lee i suradnici, 2013), poli(piperazinamidne) nanofiltracijske membrane (Freger, 2004), celulozno-acetatne filmove i poli(vinil-alkohol) (PVA) (Meares, 1977) prikazani su za usporedbu.

Potcijenjeno bubrenje je vjerojatnije glavni razlog, premda se procjene bubrenja membrane ESPA1 poprilično dobro slažu s prethodnim procjenama (Freger, 2004). Može se pretpostaviti da se porozni paperjasti poliamid može širiti izotropno u sva tri smjera, za razliku od gustih filmova koji su ograničeni samo na širenje u visinu. Tada se pritisak koji stvara bubrenje jezgre na paperjasti poliamid, a koji čini najveći dio njezine debljine mjerene AFM-om, može širiti u sve tri dimenzije, u usporedbi s jednodimenzionalnom ekspanzijom membrana. Zanimljivo je primijetiti kako je Kurihara nedavno predstavio snimke poprečnog presjeka RO membrane, koja je slična ESPA1, a koje su dobivene pretražnim elektronskim mikroskopom i elementarnim mapiranjem spektroskopijom gubitka energije elektrona, koji upućuju da je selektivni sloj znatno izpresavijan i nije ravan (Kurihara, 2013). U tom slučaju bubrenje nije ograničeno samo na ekspanziju u visinu već se može širiti u sve tri dimenzije, pa onda AFMmjeri samo bubrenje u jednom smjeru. Relativno maleno 7%-tno povećanje visine mjereno AFM-om za ESPA1 tada postaje tri puta veće, odnosno ispada kako sadrži 21% vode. Premda je takva korekcija čista prepostavka, slika 4. pokazuje kako kombiniranjem ovog udjela vode i spektroskopske debljine (zvjezdica na slici 4), membrana ESPA1 slijedi jedinstvenu ovisnost.

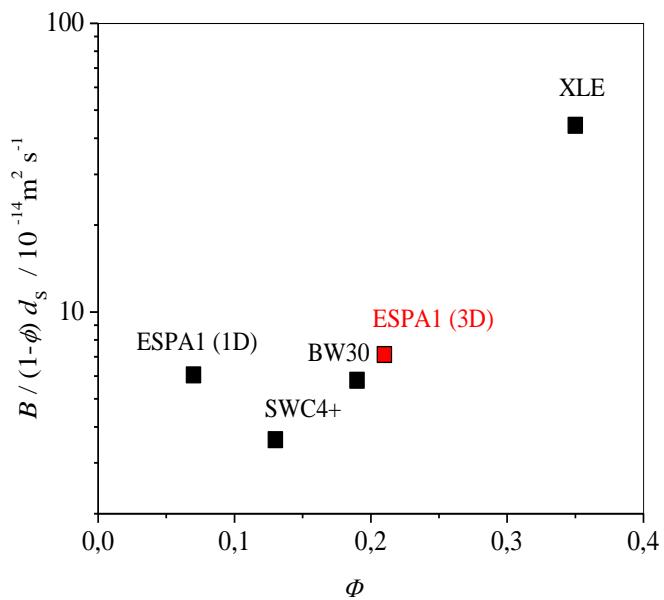
Interesatno, kombinacijom bubrenja i debljine dobivene AFM-om membrana BW30 je bliža jedinstvenoj ovisnosti na slici 4 nego kada se uzima spektroskopska debljina. Budući prevlaka može ispuniti površinske šupljine na površini poliamida, čitava struktura (poliamid + prevlaka) može biti gusta tvoreći istinski kompozit. Tada bi jedinstvena ovisnost na slici 4 vrijedila i za takve kompozitne filmove, ukoliko nemaju šupljine. Kako bi se točnije locirao samo poliamidni sloj, trebalo bi imati vrijednosti spektroskopske debljine i bubrenja čistog poliamida, međutim vrijednost bubrenja je nedostupna.

Ako se zanemare male nesigurnosti za membrane ESPA1 i BW30, ispitane aromatske poliamidne membrane dobro se uklapaju u jedinstvenu ovisnost svojstvene propusnosti vode s bubrenjem, koja je već ranije zamijećena za celulozno-acetatne i poli(piperazin-amidne) filmove, kako je prikazano na slici 4.

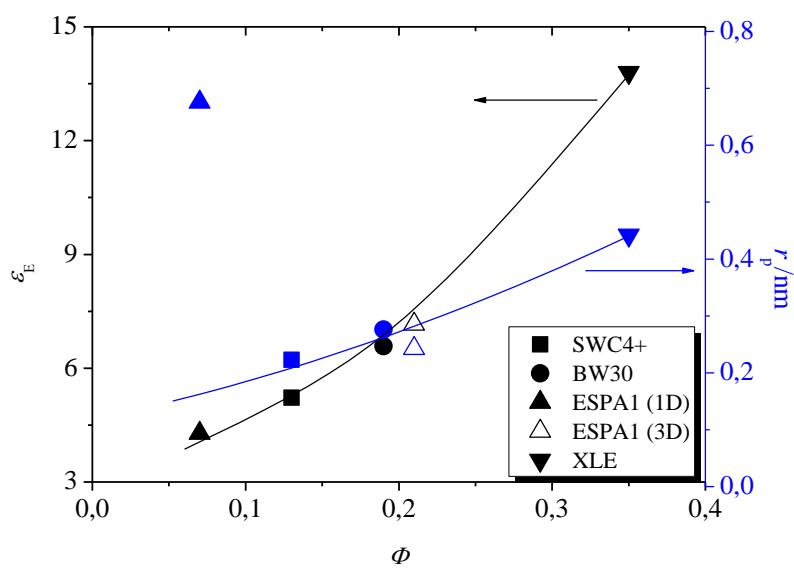
3.4 Ovisnostselektivnosti membrana o bubrenju

Kao i prijenos vode, prijenos soli kroz membrane, drugim riječima, selektivnost membrane, također ovisi o mjerenu udjelu vode. Odgovarajuće svojstvo materijala, analogno $L_p d$ na slici 4, je produkt Bd , propusnosti soli B i debljine membrane. Slika 5 pokazuje ovisnost produkta Bd (na osnovi spektroskopske debljine, odnosno, $d = d_s / (1 - \Phi)$) o udjelu vode Φ poliamidnih membrana. Membrana ESPA1 opet ne slijedi jedinstvenu ovisnost ako se uzme samo bubrenje u jednoj dimenziji, međutim, ukoliko se prepostavi izotropna (3D) ekspanzija (slika 5) tada se dobro pokorava opaženoj ovisnosti. To samo pojačava pretpostavku, da nasuprot drugim, debljim membranama, ESPA1 bubri izotropno, ili zbog površinske poroznosti kako je ranije predloženo, ili zbog krivudave neravne strukture selektivnog sloja, kako je pokazao Kurihara (Kurihara 2013).

Ovisnost Bd o Φ može biti uzrokovana s nekoliko razloga. Propusnost soli u poliamidnim membranama određuje nekoliko mehanizama, Donnanov, dielektrični i sterički, na koje redom utječu, gustoća fiksног naboja, dielektrična svojstva i polumjer pora membrane. Količina fiksног naboja većine poliamidnih membrana je slična (Coronell i suradnici, 2011) te vjerojatno ne ovisi o bubrenju membrane, stoga se ovisnost propusnosti soli o udjelu vode ne može objasniti Donnanovim isključenjem. S druge strane, prosječna dielektrična konstanta i polumjer pora primjetno variraju s volumnim udjelom vode, pri čemu oboje doprinose povećanju propusnosti soli.



Slika 5. Svojstvena propusnost soli u ovisnosti o udjelu vode. Svojstvena propusnost soli je dobivena množeći propusnost soli, B , s hidratiziranim spektroskopskom debljinom, d_s (1650 cm^{-1}) / ($1-\Phi$) (tablica3).



Slika 6. Izračunata dielektrična konstanta (crni simboli), ϵ_E , i prosječni polumjer pora (plavi simboli), r_p , u ovisnosti o udjelu vode, Φ . Dielektrična konstanta je izračunata koristeći jednadžbu (3) a polumjer pore koristeći jednadžbu (4). Linije su dodane kako bi vodile oko.

Stoga je razumno pretpostaviti da Donnanov mehanizam, premda može igrati značajnu ulogu u odbijanju soli, ne objašnjava trend na slici 5. Slika 6. izravno prikazuje ovisnost dielektrične konstante i polumjera pora s udjelom vode. Dielektrična konstanta hidratizirane membrane ε_E na slici 6 se izračunava rješavanjem Bruggemanove jednadžbe, koja je najprikladnija za slučajne kompozite (Bruggeman, 1935), kako slijedi:

$$\Phi \frac{\varepsilon_w - \varepsilon_E}{\varepsilon_w + 2\varepsilon_E} + (1-\Phi) \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_E}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_E} = 0, \quad (3)$$

gdje je ε_p (poliamid) = 3,5 i ε_w (voda) = 80. Polumjer pora, r_p , je izračunat za svaku membranu iz mjerene propusnosti vode i spektroskopske debljine korigirane za bubreњe, $d = d_s / (1 - \Phi)$, korištenjem sljedeće ovisnosti:

$$L_p d = \frac{br_p^2}{\mu} \frac{\Phi}{\alpha} \quad (4)$$

gdje je r_p polumjer pora, μ efektivna viskoznost otapala, Φ i α su redom poroznost, koja se može zamijeniti s udjelom vode, te zavojitost pora. Parametar b ovisi o geometriji pora te je za mnoge nasumične sustave $b = 1/8$ razumna vrijednost (Torquato 2002). Jednadžba (4) je općeniti prikaz Kozeny–Carmanove ovisnosti, koja razmatra slučajni porozni medij kao mrežu slučajno povezanih pora sličnih polumjera (Torquato 2002). Izračun polumjera pora r_p na slici 6. koristi ovisnost zavojitosti pora o poroznosti α (Φ) (Bason i suradnici, 2010) pri konstantnoj viskoznosti od 1 mPa s.

Izračunata dielektrična konstanta je mala i varira između 5 i 13 za sve ispitivane membrane, međutim treba istaknuti kako je ovisnost dielektričnog isključenja o ε_E eksponencijalna. Začudo, membrana ESPA1 pokazuje manju svojstvenu propusnost soli Bd nego XLE, međutim ESPA1 je mnogo tanja od XLE te obje membrane pokazuju istu separaciju soli, 64%. Primjećuje se kako izmjerena separacija soli (64 – 90%) odstupa od podataka proizvođača (tablica 1), što se povezuje s manjim koncentracijama soli koje je koristio proizvođač kao i koncentracijskoj polarizaciji uslijed različitih uvjeta strujanja u tržišnim elementima i ovdje ispitanoj membranskoj jedinici. Koncentracijska polarizacija može utjecati na apsolutne vrijednosti B , međutim ona ne bi trebala utjecati na trend opažen na slici 5.

Dielektrično isključenje je već prepoznato kao mehanizam koji doprinosi uklanjanju iona RO i NF membranama, zasebno i kao faktor koji pojačava Donnanovo isključenje (Yaroshchuk, 2000; Bandini i Vezzani 2003, Szymczyk i Fievet 2005, Bason i Freger 2010, Bason i suradnici, 2010). Treba primijetiti da dielektrično isključenje ovisi o polumjeru pora i postaje manje izraženo u većim porama (Yaroshchuk, 2000). Ovisnost dielektričnog isključenja o polumjeru pora treba razlikovati od isključenja veličinom, te ono može biti samo još jedan faktor koji povećava propusnost soli s udjelom vode. Unatoč ovim razmatranjima, prosječni polumjer pora svih ispitivanih membrana na slici 6 nije puno veći od polumjera iona Na^+ i Cl^- (0,1 do 0,2 nm ovisno koji tip ionskog polumjerase uzima), te je isključenje veličinom znatno doprinosi ovisnosti kakva se opaža na slici 5.

3.5 Ovisnost propusnosti o bubrenjem: objašnjenje i povezanost s selektivnošću

Jedinstvena ovisnost na slici 4. može se objasniti zamišljajući propusnost vode kroz kompozitni slučajni medij. Prije je primijećeno (Freger, 2004; Freger i suradnici, 2000, 1997; Meares, 1977) da u većini sustava polimer/otapalo, otapalo trebalo imati puno veću pokretljivost od dijelova polimera. Prema tome, propusnost otapala kroz takve sustave možemo zamisliti kao protok kroz slučajni porozni medij. Tada jednadžba (4) opisuje svojstvenu propusnost vode kroz slučajni (nano) porozni medij.

Kada Φ , volumni udio vode poraste, povećava se r_p , a smanjuje se α na isti korelirani način, pa svojstvena propusnost vode zapravo ovisi o Φ . S obzirom na slične dimenzije polimernih lanaca različitih vrsta polimera, vrijednost polumjera pore bi mogla biti prilično slična (slika 6) i ova bi ovisnost mogla vrijediti uz uvjet da efektivna viskoznost bude približno slična, kako jeraspravljenodolje.

Efektivna se viskoznost vode može promijeniti na molekularnoj razini zbog pojačanih međudjelovanja molekula vode unutar polimera, što rezultira s pojačanim grupiranjem. Veličina grupe vode je u glavnini povezana s fizikalno-kemijskom prirodom polimera i ne ovisi toliko o udjelu vode (Vieth i suradnici, 1969). Znakovito je da 1977. Strathmann i Michales opažaju (Strathmann i Michaels, 1977) da se u polimerima koji uklanjuju soli, molekule vode ne grupiraju previše. U aromatskom poliamidu i celuloznom acetatu takve grupe su sastavljene od dvije do tri molekule vode. Stoga je vjerojatno kako na molekulskoj razini ne postoji znatno međudjelovanje među pojedinim molekulama vode, te trenje među molekulama voda nije puno veće od trenja kakvo postoji u masi otopine. To bi značilo da

viskoznost u jednadžbi (4) može biti konstantna, čak i na molekulskoj razini. To bi mogao biti i jedan od razloga zašto različiti materijali pokazuju jedinstvenu ovisnost svojstvene propusnosti vode s udjelom vode.

Zajedničko svojstvo ispitanih membrana je visoka čvrstoća, koja je postignuta visokim umrežavanjem poliamidnih materijala te gustim pakiranjem lanaca u celuloznom acetatu ili poli(vinil-alkoholu). Može se pretpostaviti da je visoka čvrstoća ključno svojstvo RO membrana, koja onemogućuje veće grupiranje molekula vode i bubreњe, kao i formiranje kontinuirane mreže pora čije su dimenzije veće od dimenzija manjih molekula. Veliki broj O i N atoma u poliamidu, celulozi i poli(vinil-alkoholu) zapravo predstavlja veliki broj prihvavnih mjeseta za stvaranje vodikove veze, odnosno adsorpciju i prijenos vode. Visoka čvrstoća materijala onemogućuje vezivanje većeg broja molekula vode. (Strathmann i Michaels, 1977). Kombinacija niskog udjela vode i vrlo uskih pora rezultira niskim dielektričnim svojstvima, što pak omogućuje znatan prijenos vode i efektivno dielektrično isključenje koje zadržava prijenos iona na minimumu. Štoviše, niska dielektrična konstanta, i ovisnost dielektričnog isključenja o polumjeru pora (sekcija 3.4) upućuju na učinkovitije isključenje u polimernoj matrici s uskim porama nego u širim porama ispunjenima vodom. Na ovaj se način mehanizam selektivnosti može povezati s trendovima sa slikama 4. i 5. te objasniti nadmoćno ponašanje ispitanih polimera.

4. Zaključak

Ovaj rad, u usporedbi s drugim radovima, preispituje povezanost propusnosti vode i volumnog udjela vode u tankim polimernim filmovima reverzno osmotskih membrana, testiranjem različitih vrsta membrana te poboljšanim procjenama efektivne debljine i bubreњa. Pokazano je kako kombinacija AFM, kao metode za mjerjenje bubreњa, i ATRFTIR za mjerjenje debljine omogućuje konzistentnije procjene nego kada se koristi samo AFM, ali i dalje ostaje izazov precizno odrediti stvarno bubreњe guste poliamidne jezgre visoko neuniformne membrane ESPA1 kao i prevučene membrane BW30.

Unatoč tome, podaci u ovom radu, koji obuhvaćaju najčešće upotrebljavane materijale u desalinaciji (aromatski poliamid, poli(piperazin-amid), poli(vinil-alkohol) i celulozni acetat), ponovno potvrđuju jedinstvenu ovisnost svojstvene propusnosti vode i selektivnosti s bubreњem (volumnim udjelom vode) ovih materijala. Predstavljeni rezultati mogu pomoći u

razumijevanju funkciranja RO membrana te dizajniranju novih polimernih membrana visokih separacija soli i dobre propusnosti za vodu.

Opažena jedinstvena ovisnost može se objasniti zamišljanjem polimera kao nasumično (nano) poroznog medija. Zajedničko svojstvo svih polimera koji postižu visoku separaciju soli su visoka čvrstoća, koja sprječava veće bubreњe i formiranje neselektivnih nanokanala ili nanopora, te prisutnost brojnih mesta za prihvatom vodikovih veza (O i N atomi), koja olakšavaju prijenos vode.

Zahvala

Ovaj projekt je financirala Hrvatska zaklada za znanost kroz projekt „*Mjerenje participijskih koeficijenata organskih tvari između polisulfonskih/poliamidnih filmova i vode*“ i Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa kroz projekt 125-1253008-3009 „*Membranski i adsorpcijski postupci uklanjanja organskih tvari pri obradbi voda*“. V. Freger zahvaljuje finansijskoj potpori Izraelske zaklade za znanost kroz potporu 1152/11.

LITERATURA

- Bandini, S. and Vezzani, D. (2003) Nanofiltration modelling: The role of dielectric exclusion in membrane characterization. *Chem. Eng. Sci.* 58, 3303 - 3326.
- Bason, S. and Freger, V. (2010) Phenomenological analysis of transport of mono- and divalent ions in nanofiltration. *J. Membr. Sci.* 360, 389 - 396.
- Bason, S., Kaufman, Y. and Freger, V. (2010) Analysis of ion transport in nanofiltration using phenomenological coefficients and structural characteristics. *J. Phys. Chem. B* 114(10), 3510-3517.
- Bruggeman, D.A.G. (1935) Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Annalen der Physik*, 416 (7), 636-664.
- Coronell, O., B.J.Mariñas and D.G.Cahill (2011) Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Environ. Sci. Technol.* 45(10), 4513-4520.
- Dražević, E., Bason, S., Košutić, K. and Freger, V. (2012) Enhanced partitioning and transport of phenolic micropollutants within polyamide composite membranes. *Environ. Sci. Technol.* 46(6), 3377-3383.

- Freger, V. (2003) Nanoscale Heterogeneity of Polyamide Membranes Formed by Interfacial Polymerization. *Langmuir* 19, 4791-4797.
- Freger, V. (2004) Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3168-3175.
- Freger, V., Korin, E., Wisniak, J. and Korngold, E. (2000) Measurement of sorption in hydrophilic pervaporation: sorption modes and consistency of the data. *J. Membr. Sci.* 164(1-2), 251-256.
- Freger, V., Korin, E., Wisniak, J. and Korngold, E. (1997) Transport mechanism in ion-exchange pervaporation membranes: Dehydration of water–ethanol mixture by sodium polyethylene sulphonate membranes. *J. Membr. Sci.* 133, 255-267.
- Kim, S.H., Kwak, S.-Y. and Suzuki, T. (2005) Positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology-controlled thin-film-composite (TFC) membrane. *Environ. Sci. Technol.* 39(6), 1764-1770.
- Košutić, K., Kaštelan-Kunst, L. and Kunst, B. (2000) Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thinfilm composite membranes. *J. Membr. Sci.* 168, 101-108.
- M. Kurihara (2013) Membrane Research for Water Treatment Facing the Age of Global Mega-competition and Collaboration, in:Advances in Materials and Processes for Polymeric Membrane Mediated Water Purification, Pacific Grove, CA.
- Lee, J., Doherty, C.M., Hill, A.J. and Kentish, S.E. (2013) Water vapor sorption and free volume in the aromatic polyamide layer of reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 425-426, 217-226.
- Meares, P. (1977) The mechanism of water transport in membranes. *Phil. Trans. R.Soc. Lon. B* 270, 113-150.
- Meares, P. (1976) Membrane separation processes. Meares, P. (ed), Elsevier, Amsterdam.
- Pacheco, C.A., Pinna, I., Reinhard, M. and Leckie, J.O. (2010) Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques. *J. Membr. Sci.* 358, 51-59.
- Petersen, R.J. (1993) Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 83, 81-150.
- Strathmann, H. and Michaels, A.S. (1977) Polymer-water interaction and its relation to reverse osmosis desalination efficiency. *Desalination* 21, 195-202.

- Szymczyk, A. and Fievet, P. (2005) Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. *J. Membr. Sci.* 252, 77-88.
- Tang, C.Y., Kwon, Y.-N. and Leckie, J.O. (2009) Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. *Desalination* 242, 149–167.
- Tang, C.Y., Kwon, Y.-N. and Leckie, J.O. (2007) Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes—A comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements. *J. Membr. Sci.* 287, 146-156.
- Tarleton, E.S., Robinson, J.P. and Salman, M. (2006) Solvent-induced swelling of membranes — Measurements and influence in nanofiltration. *J. Membr. Sci.* 280, 442–451.
- Torquato, S. (2002) Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties, Springer-Verlag, New York.
- Vieth, W., Douglas, A.S. and Bloch, R. (1969) Membrane-Water Structural Interactions in Reverse Osmosis Transport. *J. Macromol. Sci.-Phys.B* 4, 737-749.
- Yaroshchuk, A.E. (2000) Dielectric exclusion of ions from membranes. *Adv. Colloid Interface Sci* 85, 193-230.

Rad 3

Utjecaj prevlake na tankoslojnoj nanofiltracijskoj membrani na učinkovitost uklanjanja organskih otopljenih tvari

Emil Dražević^{1,*}, Krešimir Košutić¹, Vladimir Dananić² i Dragana Mutavdžić Pavlović³

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb,
Hrvatska

¹Zavod za fizikalnu kemiju ²Zavod za fiziku ³Zavod za analitičku kemiju

Sažetak

Visoki afinitet neioniziranih organskih tvari prema hidrofobnim nanofiltracijskim (NF) membranama često je glavni uzrok njihovog slabijeg uklanjanja NF. Separacija organskih tvari može se povećati povećanjem hidrofilnosti površine membrane koja time postaje manje pogodna za adsorpciju. Brojne studije potvrđuju korisnost takvih površinskih modifikacija, ali vrlo malo njih posvećeno je definiranju mehanizma poboljšane separacije. Ovaj rad uspoređuje mjerene separacije različitih organskih tvari različite hidrofilnosti/hidrofobnosti te natrijevog klorida dobivene na vrlo tankoj NF membrani, DowFilmTec NF270, prije i nakon prevlačenja poli(vinil-alkoholom) (PVA). PVA prevlaka povećava separaciju hidrofobnih tvari 5–30%, smanjuje separaciju hidrofilnih tvari 6–50 %, dok separacije tvari kod kojih ne dolazi do međudjelovanja s membranom, dioksana i NaCl, ostaju nepromijenjene. Dodatno, uspoređene suseparacije organskih tvari istih množinskih masa i sličnog Stokesovog polumjera, te je pronađeno kako separaciju uvjetuje slobodna energija međudjelovanja membrana – otopljena tvar, koja korelira s odgovarajućim vrijednostima log K_{ow} i dipolnih momenata. Predložen je mehanizam uklanjanja tvari kompozita NF270/PVA, na osnovu mjerenih razlika separacija otopljenih tvari te procijenjenih slobodnih energija međudjelovanja prije i nakon modifikacije.

Ključne riječi: nanofiltracija; prevlaka; modifikacija membrane; separacija; organske tvari

* Autor za dopisivanje: Emil Dražević, edraz@fkit.hr

1. Uvod

Visoka propusnost vode i separacija otopljenih tvari čine NF membrane ekonomski isplativima u mekšanju voda, pročišćavanju voda te uklanjanju škodljivih organskih tvari iz vode [1-3]. Međutim, njihov hidrofobni sloj olakšava adsorpciju i prijenos organskih tvari [4-7], što često uzrokuje nedovoljno uklanjanje, primjerice pesticida, farmaceutika te endokrino škodljivih tvari, što ograničava njihovu praktičnu primjenu [5,8,9]. Separacije nehidrofobnih ili ionizirajućih organskih tvari su općenito veće od neioniziranih organskih tvari zbog manjeg afiniteta prema membrani, ili uslijed odbijajućih elektrostatskih sila. Zadnja tvrdnja je potvrđena u nedavnoj studiji Draževića sa suradnicima [10] na RO (SWC1) membrani, gdje je pokazano kako neionizirane fenolne tvari ulaze u selektivni sloj, te se slobodno raspodjeljuju u poliamidnom sloju (koeficijent raspodjele reda veličine deset), čak i kada je polumjer tvari sličan prosječnom polumjeru pora membrane. Štoviše, pokazano je kako sorpcija organskih tvari u selektivnom sloju mijenja svojstva membrane u pogledu propusnosti soli i vode.

Nabe [11] je povezao hidrofilnost površine membrane s blokiranjem membrane te se može pretpostaviti kako je moguće poboljšati separaciju dijela organskih tvari čineći površinu hidrofilnjom. Nadalje, Norberg i suradnici [6] utvrđuju da RO membrane, deklarirane kao otporne na blokiranje, pokazuju otpornost prema blokirajuću u smisluspecifičnog pada fluksa tijekom vremena. Opće je prihvaćeno kako komercijalne RO membrane namijenjene desalinaciji bočatih voda, a koje su deklarirane kao otporne na blokiranje, poput BW30 i LFC, imaju povećan udio kisika zbog prevlaka na površini [12]. Naša prethodna studija također pokazuje [13] kako je LFC membrana otpornija na blokiranje u pogledu ireverzibilne adsorpcije pesticida i pada fluksa, u usporedbi s drugim membranama.

Mnoge studije su usredotočene na površinsku modifikaciju membrana [14-19] zbog koristi od modifikacije stalnim smanjenjem blokiranja membrane [20] te povećanom separacijom proteina, organskih tvari i soli. Ipak, prema saznanju autora, vrlo se malo studija posvetilo otkrivanju mehanizma koji objašnjava zašto membrane postaju bolje za uklanjanje nekih organskih tvari, dok za neke organske tvari separacija ostaje ista, ili se čak smanjuje. Cilj ove studije je pokazati jednostavan način ispitivanja takvog mehanizma. Komercijalna tankoslojna NF membrana NF270, prevučena je debelim slojem poli(vinil-alkohola) (PVA) te su separacije različitih organskih tvari različitih veličina i fizikalno-kemijskih svojstava ispitane prije i nakon dodatka PVA sloja. Pesticidi, bentazon i tebukonazol, korišteni su kao modelne

tvari koje predstavljaju čitavu klasu neioniziranih i hidrofobnih tvari s visokim afinitetom prema membranama, poput bisfenola A te hormona.

2. Teorija

2.1 Korigirane separacije uslijed koncentracijske polarizacije

Koeficijenti prijenosa tvari su procijenjeni pomoću poznate Gröberove ovisnosti za laminarni tok [21],

$$Sh = 0,644 Re^{0,5} Sc^{0,33} (d_H / L)^{0,33} \quad (1)$$

gdje su; Sh Sherwodovaznačajka, Re , Reynoldsovaznačajka, Sc , Schimdtovaznačajka, L , duljina kanala te d_H hidraulički promjer. Reznačajka je izračunata kao $Re = (u d_H) / v$ gdje je u brzina ukriženog toka te v kinematička viskoznost. Scznačajka je izračunata kao $Sc = v / D$. Difuzivnost otopljenih tvari je procijenjena Wilke-Changovom empirijskom ovisnosti [22]. Hidraulički promjer je procijenjen pomoću ovisnosti koju predlažu Shock i Miquel [23],

$$d_H = \frac{4(V_{TOT} - V_{SP})}{S_{FC} + S_{SP}} \quad (2)$$

gdje su V_{TOT} volumen kanala, V_{SP} volumen mrežice, S_{FC} površina kanala te S_{SP} površina mrežice. Koeficijenti prijenosa tvari su izračunati iz Sh prema jednadžbi (3).

$$k = \frac{ShD}{d_H} \quad (3)$$

Mjerene su separacije korigirane za koncentracijsku polarizaciju kako bi se dobila stvarna separacija membrane, koristeći poznatu jednadžbu dobivenu iz teorije filma [24]. Jednadžba (4) je iskorištena kako bi se procijenila stvarna separacija, f_m , a koja je izračunata iz mjerene separacije, f , fluksa otopine, J_v , te procijenjenog koeficijenta prijenosa tvari k (jednadžba (3)).

$$\frac{1-f}{f} = \frac{1-f_m}{f_m} + \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (4)$$

2.2 Raspodjela polumjera pora – prosječni polumjer pora

Raspodjela polumjera pora i prosječni polumjer pora su se računali primjenom „SF–PF“ modela (protok kroz pore pod djelovanjem površinskih sila), kojeg su razvili i opisali Sourirajan i Matsuura [25].

Ukratko, fundamentalne su pretpostavke modela: pore u selektivnom sloju su cilindričnog oblika, a međudjelovanja između membrane i otopljenih tvari su opisana Lennard-Jonesovim funkcijama površinskog potencijala. Detaljno opisana računalna procedura dana je u Dodatku. Računalna procedura dobivanja raspodjele polumjera pora sastoji se u traženju minimalnog odstupanja mjerenih i teoretskih separacija te flukseva otopina pet organskih molekula diskastog oblika: 1,3-dioksolana, 1,4-dioksana, 12-K-4, 15-K-5 te 18-K-6 etera. Dominantan pik u dobivenoj raspodjeli polumjera pora se uzima kao prosječni polumjer pora koji se koristi u sljedećem poglavljju za ispitivanje slobodne energije međudjelovanja.

2.3 Slobodna energija međudjelovanja

Za procjenu afiniteta otopljenih tvari prema membrani preko slobodne energije međudjelovanja upotrijebljen je Spiegler – Kedemov model, kojeg su modificirali Verliefde i suradnici [4]:

$$f_m = 1 - \frac{(1-\lambda)^2 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) K_c}{1 - \left(1 - (1-\lambda)^2 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) K_c\right) \exp\left(-\frac{J_v K_c \Delta x}{K_D D \varepsilon}\right)} \quad (5)$$

gdje su; f_m stvarna separacija membrane, $\lambda = r_{St}/r_p$, r_{St} je Stokesov polumjer otopljenih tvari, r_p prosječni polumjer pore, ΔG slobodna energija međudjelovanja, T temperatura, k_B Boltzmannova konstanta, Δx debljina ispitivane membrane, 19 nm za NF270 [26], ε poroznost izražena kako udio vode, 0,2 za NF270, te J_v mjereni fluks otopine. Faktori otpora, K_D i K_c , su uzeti iz [4] te opisani u sljedećim jednadžbama:

$$K_D = 1 - 2,3\lambda + 1,154\lambda^2 + 0,224\lambda^3 \quad (6)$$

$$K_c = (2 - (1-\lambda)^2)(1 + 0,054\lambda - 0,998\lambda^2 + 0,441\lambda^3) \quad (7)$$

Iz eksperimentalnih podataka o separaciji i fluksu otopine, slobodna energija međudjelovanja se procjenjuje kako jedini parametar u nelinearnoj regresiji podataka.

3. Eksperimentalne metode

3.1 Materijali

Tablica 1. Fizikalno kemijska svojstva ispitivanih organskih tvari

Organske tvari	M/g mol ⁻¹	^a log K _{ow}	^b Dipolni moment/Debye	^c r _{St} /nm
Metil-izobutil-keton (MIBK)	100,16	1,3	3,9	0,31
3,3-dimetil-2-butanon (33D2B)	100,16	1,2	2,9	0,31
Oksepan	100,16	1,9	2,0	0,29
Cikloheksanol (CHOL)	100,16	1,2	2,4	0,29
4-aminopiperidin (4AP)	100,16	0,32	3,4	0,28
1,3 dioksolan	74,08	-0,4	2,3	0,20
1,4 dioksan	88,11	-0,3	0,0	0,23
12-K-4	176,21	-0,9	2,7	0,35
15-Ka-5	220,27	-1,1	1,6	0,39
18-K-6	264,32	-1,4	0,2	0,44
Tebukonazol	307,83	3,7	8,6	0,50
Bentazon	240,28	2,3	3,1	0,38

^a Koeficijent raspodjele otopljene tvari između *n* – oktanola i vode, uzet eksperimentalni ukoliko je dostupan u [27].

^b Dipolni moment otopljene tvari izračunat Gaussian računalnim programom [28].

^c Stokesov polumjer, izračunat iz difuzijskog koeficijenta otopljene tvari u razrijedjenim otopinama, a koji je procijenjen Wilke – Changovom jednadžbom [29].

Sve su tvari analitičke čistoće. Ispitivane organske tvari (tablica 1) su dobavljene od raznih proizvođača: metil-izobutil-keton(98%, Riedel-De Haen Ag Seelze, Hannover, Njemačka); 3,3-dimetil-2-butanon (98%, Sigma Aldrich, Steinheim, Njemačka); cikloheksanol (99 %, Riedel-De Haen Ag Seelze, Hannover, Njemačka); oksepan(98 %, Heraeus, Karlsruhe, Njemačka); 4-aminopiperidin (Sigma Aldrich, St Louis, MO, SAD), trimetilen-oksid (97%, Across Organics, New Jersey, SAD); 1,3-dioksolan (99,8%, Sigma-Aldrich, Sjedinjene Američke Države); 1,4-dioksan (99,8%, Sigma-Aldrich, SAD); 12-K-4 (98%, Fluka, Švicarska); 15-K-5 (98%, Merck-Schuchardt, München, Njemačka), i 18-K-6 (99,5%, Fluka, Švicarska). Poli(vinil-alkohol) (PVA), nabavljen od Across Organics, ima sljedeće množinske mase te stupnjeve hidrolize: 86000 (99 – 100 %), 16000 (98 %). PVA slojevi su cijepljeni

maleinskom kiselinom (99 %, Kemika, Zagreb, Hrvatska). Ispitani su pesticidi: tebukonazol (99,9 %, Bayer, Njemačka) i bentazon (99,9 %, BASF, SAD), koji se koriste kao standardi u Hrvatskom zavodu za poljoprivredu, hranu i selo. Ispitivana je nanofiltracijska membrana NF270, koju proizvodi Dow/Filmtec, Midland, MI, SAD. Prije upotrebe, ili za prevlačenje ili za nanofiltracijske testove, uzorci membrane su uronjeni u 1:1 smjesu voda/etanol u ultrazvučnoj kupelji u trajanju od 10 minuta. Potom su izvađeni i uronjeni u deioniziranu vodu 24 sata kako bi se očistili od bilo kakvih nečistoća.

3.2 Prevlačenje NF270 membrane s PVA

Predobrađeni uzorci membrane, kako je opisano u prethodnom dijelu, prevučeni su u nekoliko koraka, kako slijedi:

- 1) Mokri uzorci membrane ($0,02 \text{ m}^2$) se stave na staklenu ploču te uranjaju u kupelj s $0,25 \text{ mmol dm}^{-3}$ PVA na 5 min.
- 2) Uzorci membrane na pločama su izvađeni iz kupelji, a višak otopine PVA maknut s okruglim staklenim štapićem.
- 3) Uzorak sje potom sušen jedan sat na temperaturi od 60°C .
- 4) Uzorak membrane prekriven čistim PVA je potom uronjen u otopinu maleinske kiseline u ultrazvučnoj kupelji na 10 min. 1 L otopine je sadržavala maleinsku kiselinu (u masenim udjelima od 0,05 %, 0,15 %, 0,30 %, 0,50 % i 1,0 %), vodu, 20 mL koncentriranu sumpornu kiselinu, te 200 g natrijeva sulfata. Natrijev sulfat spriječava otapanje suhog PVA filma u vodi.
- 5) Modificirani uzorak je ispran vodom te obrađen 1 % vodenom otopinom HCl, pri sobnoj temperaturi u trajanju od 1 h. Nakon što je ispran vodom, uronjen je u otopinu natrijeva karbonata kako bi se uklonio ostatak kiseline. Potom je membrana ponovno isprana s deioniziranom (DI) vodom te uronjena u DI vodu prije sljedećih testova.

3.3 Ispitivanje uzorka membrane infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama te dodatkom za totalna refleksiju (ATR–FTIR)

Uzorci membrane su ispitani ATR–FTIR-om koristeći Bruker Vertex 70 instrument s Platinum ATR jednorefleksijskim dijamantom ($n = 2,4$) u srednjem infracrvenom području ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Infracrveni (IR) spektri su snimljeni pri rezoluciji od 4 cm^{-1} kroz 24

mjerena prije i nakon testova s pesticidima. Prije ATR–FTIR mjerena uzorci membrana su sušeni na 50 °C 24 sata kako bi isparila voda.

3.4 Mjerenje kontaktnih kutova

Kontaktni kutovi su izmjereni na "Data Physics – Contact Angle" sustavu, OCA, Njemačka. Prije svakog mjerena uzorci membrana su predobrađeni na način opisan u poglavlju 3.1, te potom sušeni u digestoru 1 tjedan. Svako je mjereno trajalo 2 min te su prikazane krivulje prosjek tri nezavisna mjerenja.

3.5 NF testovi

NF aparatura je detaljno opisana u prethodnom radu [10]. Ukratko, NF testovi su provedeni u Sterlitech SEPA II jedinici ukriženog tipa koja može zaprimiti membranu površine $0,0138\text{ m}^2$ u kanal dimenzija $14,5 \times 9,5 \times 0,17\text{ cm}^3$ (duljina x širina x visina). Pojna otopina iz 5 L spremnika kruži kroz membransku jedinicu brzinom od $0,27\text{ m s}^{-1}$. Temperatura je održavana konstantnom na $25,0 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$. Ukoliko nije drukčije naglašeno, u ispitivanjima s organskim tvarima pH je održavan na 7 te J_v na oko $30\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ (oko 1,1 MPa). Ukoliko se mijenja tlak, kako bi se izmjerila ovisnost separacije o fluksu otopine, on nije prešao 2,2 MPa. Pretvorba pojne otopine u permeat bila je vrlo niska, do 5%.

U testovima s malim organskim tvarima (prvih pet u tablici 1), pH pojne otopine je namješten na tri vrijednosti, 4, 7 i 9 pomoću 0,5 M NaOH ili H₂SO₄, tako da električna provodnost pojne otopine nije porasla više od 5 %, te je doprinos ukupnoj koncentracijskoj polarizaciji zanemariv. Koncentracije otopljenih tvari su varirale, kako slijedi: organske tvari, 100 mg L^{-1} ; pesticidi, 20 mg L^{-1} ; NaCl, 500 mg L^{-1} .

Koncentracije otopljenih tvari u retentatu i permeatu mjerene su analizatorom ukupnog organskog ugljika, Shimadzu TOC V_{ws}. Koncentracije pesticida određene su visoko učinkovitom tekućinskom kromatografijom (HPLC) upregnutoj s diodnim detektorm. Nakon testova s pesticidima, uzorci membrana su izrezani na komadiće te stavljeni u 100 mL acetonitrila uz miješanje pri sobnoj temperaturi 24 sata, kako bi se odredila količina pesticida koja se adsorbirala na ili u membrani tijekom nanofiltracije.

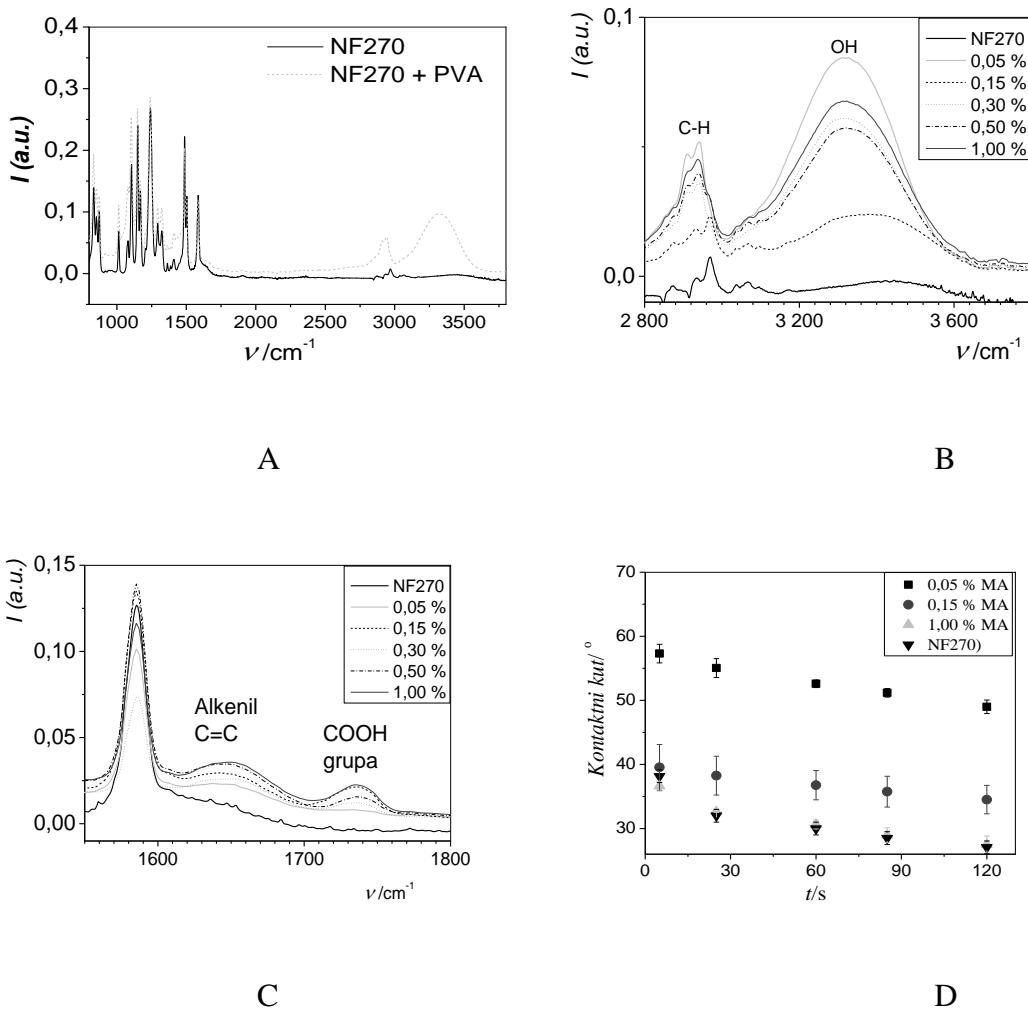
3.6 Izvedba HPLC

Bentazon i tebukonazol su analizirani pomoću Varian ProStar 500 (Walnut Creek, California, USA) HPLC sustava koji sadrži: ProStar samouzorkivač, ProStar 230 tercijarni sustav pumpi, ProStar 330 diodni detektor te termostatirani dio u kojem se nalazi kolona. Temperatura kolone je održavana konstantnom na 25 °C,volumen injektiranog uzorka bio je 20 μL. Upotrebljavana je kolona Synergy Fusion – RP 150 mm × 4.6 mm (Phenomenex, SAD) veličine čestica od 4 μm. Mobilna faza je binarna smjesa 0,1 % mravlje kiseline (A) u vodi te 0,1 % mravlje kiseline u acetonitrilu (B). Program gradijenta mobilne faze je primijenjen na sljedeći način: ispiranje započinje sa 6 minutnim linearnim gradijentom od 60 % A do 30 % A, zatim s 0,06 minutnim linearnim gradijentom nazad do 60 % A, te je na tom udjelu održavan do kraja analize (koja je trajala ukupno 8 min). Volumni protok je bio konstantan, 2 mL min⁻¹. Tebukonazol i bentazon apsorbiraju redom pokazujući pikove pri valnim duljinama od 200 i 220 nm, te su prema njima napravljene kalibracijske krivulje i kvantifikacija. Granica detekcije gore opisane metode je 1 ppm za oba pesticida, bentazon i tebukonazol.

4. Rezultati i diskusija

4.1 Karakterizacija PVA prevlake FTIR spektroskopijom te kontaktnim kutovima

Slika 1A uspoređuje IR spekture čiste membrane NF270 te NF270 prevučene sa PVA. IR spektri čiste membrane odgovaraju spektrima kakve su snimili Tang i suradnici [12].PVA se prepoznaje po dvije glavne vrpcе (slike 1A i 1B), C–H istezanje alkilne veze ($\nu = 2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) te OH grupe vezane s vodikovom vezom ($\nu = 3200-3570 \text{ cm}^{-1}$) [30]. PVA prevlake cijepljene s maleinskom kiselinom pokazuju dvije nove vrpcе koja se pripisuju maleinskoj kiselini (MA) (slika 1C), slabo (C=C) istezanje alkenil veze na 1650 cm^{-1} u intervalu ($\nu = 1620 - 1680 \text{ cm}^{-1}$) [31,32].Analiza slika 1A i 1B upućuje da je smanjenje signala OH veze u PVA, ili povišenje signala COOH grupa, više ili manje proporcionalno koncentraciji MA. Signali nisu u potpunosti proporcionalni zbog nejednakih debljina PVA filmova, tako da stehiometrija nije mogla biti kontrolirana.

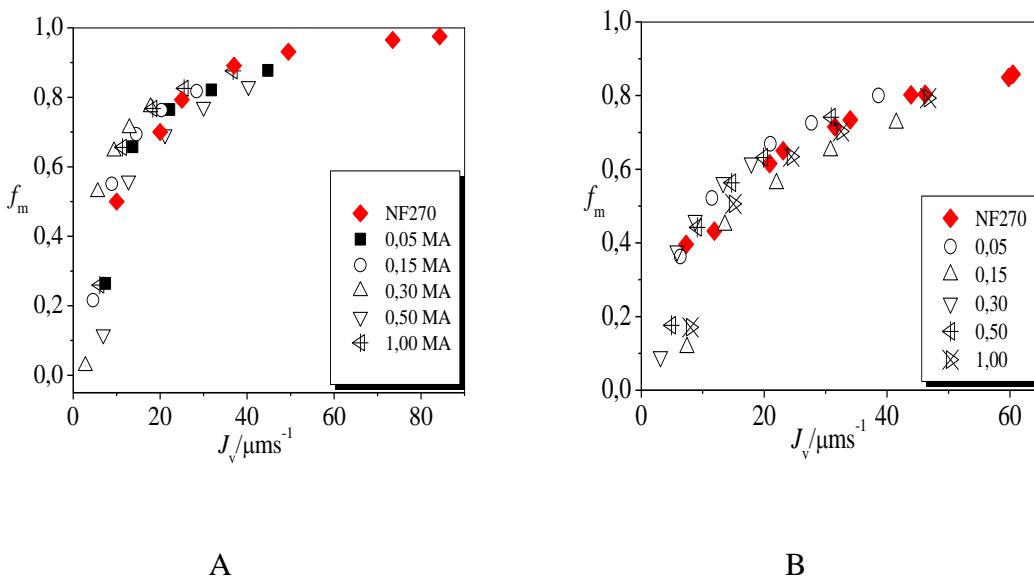


Slika 1. (A) IR spektar čiste membrane NF270 i NF270 prevučene s PVA. (B) Smanjenje signala OH grupa s povećanjem koncentracije MA. (C) IR spektar prevučenih i cijepljenih uzoraka membrane NF270. (D) Kontaktni kutovi naspram vremena na PVA cijepljenom različitim koncentracijama MA.

Cijepljenje MA na PVA se događa esterifikacijom COOH grupe MA na OH grupe PVA [33,34]. Kontaktni kutovi NF270 membrane prevučene sa PVA (slika 1D) imaju veće vrijednosti u usporedbi s čistom NF270 membranom. Ovo opažanje zbunjuje, no PVA je kristaličan što ga samo prividno čini hidrofobnom površinom. U suprotnosti s onim što prikazuje slika 1D, PVA je visoko hidrofilan, zbog visoke koncentracije OH grupa, visokog bubrenja i topljivosti u vodi [30-34]. Unatoč tome, cijepljenje s MA se čini važnim jer povećava koncentraciju COOH grupa i poboljšava ukupnu površinsku hidrofilnost suhe PVA prevlake na NF270 membrani (slika 1D).

4.2 Utjecaj PVA prevlake na separaciju tvari s niskim međudjelovanjima, NaCl i dioksana

Mjerene separacije svih otopljenih tvari, f , su korigirane za koncentracijsku polarizaciju (KP) pomoću jednadžbe (4) kako bi se procijenila stvarna separacija f_m . Stvarne separacije NaCl, mjerene pri različitim fluksevima otopina, tj. tlakovima, prikazane su na slici 2A. Budući da gotovo i ne postoje razlike u separacijama NaCl mjerenima na NF270 prevučenoj sa PVA i čistoj NF270 membrani (slika 2A) zaključuje se kako PVA ne doprinosi separaciji soli. Začudo, povećan sadržaj karboksilnih grupa (slika 1C), odnosno, fiksnog naboja na PVA prevlakama ne doprinosi ukupnoj separaciji soli (slika 2A). Međutim, u smislu propusnosti vode, PVA prevlaka značajno povećava hidraulički otpor budući da je vrijednost propusnosti otopine, L_p pala s $12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ na $6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ (slika 2A).



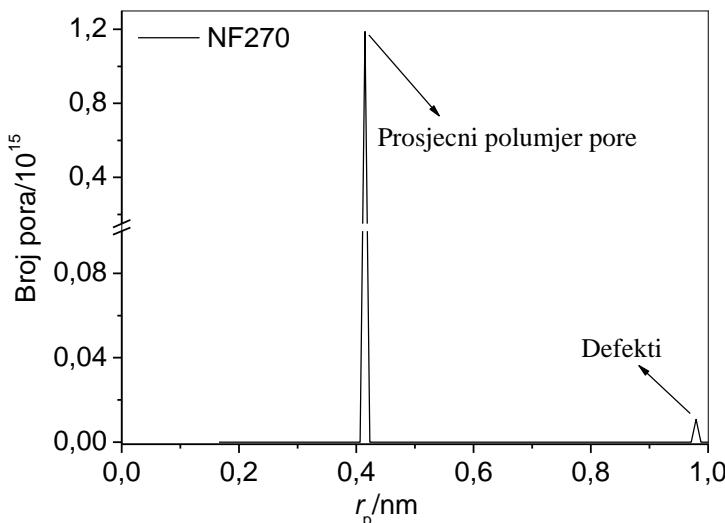
Slika 2. Usporedba KP korigiranih separacija mjerenih na NF270 te NF270 prevučenoj sa PVA, $\text{pH} = 7$, $t = 25^\circ\text{C}$, $p = 0,3 – 2,0 \text{ MPa}$. (A) f_m (NaCl) u ovisnosti o J_v . (B) f_m (dioksan) u ovisnosti o J_v .

Dioksan pokazuje slično ponašanje (slika 2B) kao i NaCl, gdje hidrofilna PVA prevlaka nije utjecala na njegovu separaciju. Neionizirani dioksan je neutralna molekula sa zanemarivo malim dipolnim momentom te vrlo niskom vrijednošću $\log K_{ow} = -0,3$ (vidi tablicu 1). Organske tvari s malim dipolnim momentima i malim $\log K_{ow}$, analogno dioksanu, manje se adsorbiraju na površinu membrane [35] i bolje uklanjaju membranama, što može objasniti i

njihovo maleno međudjelovanje s PVA prevlakom. Slično kao i kod NaCl otopine, ni kod dioksana nije došlo do međudjelovanja s PVA prevlakom.

4.3 Separacija hidrofobnih organskih molekula sličnih Stokesovih polumjera na čistoj NF270 membrani – ovisnost o njihovim fizikalno-kemijskim svojstvima

Raspodjela polumjera pora membrane NF270 dobivena je primjenom računalne procedure opisane u Dodatku, koristeći mjerene separacije, flukseve otopina te procijenjene koeficijente prijenosa tvari pet molekula diskastog oblika, koje se mogu naći u tablici 2. NF270 ima bimodalnu raspodjelu polumjera pora (slika 3), s prosječnim i dominatnim polumjerom od 0,41 nm, te manjim brojem defekata (1 na 100 pora) polumjera 0,98 nm. Prikazana raspodjela polumjera pora daje minimalna odstupanja među teoretskim i eksperimentalnim separacijama te fluksevima otopina (tablica 2). Sličan prosječni polumjer (0,42 nm) membrane NF270 nedavno su procjenili Semiao i suradnici [7], dok su defekti u NF270 (slika 3) opazili Pacheco i suradnici [36] TEM-om.



Slika 3. Raspodjela polumjera pora NF270 membrane

Cilj ovog dijela rada je usporediti separacije pet hidrofobnih organskih tvari (prvih pet u tablici 1) mjerenih na NF270 pri različitim pH (slika 4A). Sličnost između tih tvari proizlazi iz njihove identične množinske mase te sličnih Stokesovih polumjera, a razlika iz dipolnih momenata te $\log K_{ow}$ vrijednosti. S obzirom da je prosječni polumjer pora konstanta (slika 3), te je Stokesov polumjer ispitivanih pet tvari gotovo identičan, sila trenja (veličinski otpor)

može se smatrati konstantnom. Tada se može pretpostaviti kako fizikalno-kemijska međudjelovanja određuju separaciju ovih tvari s membranom NF270.

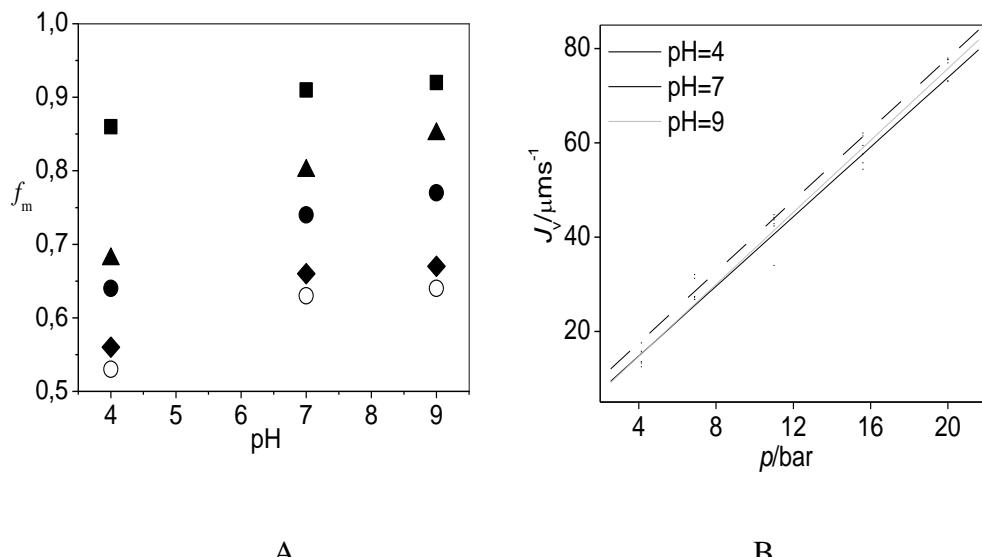
Tablica 2. Usporedba teorijskih i mjereneih separacija f i flukseva otopina J_v , pri 1,1 MPa

Otopljena tvar	f	f_{theor}	J_v	$J_{v, \text{theor}}$
1,3-dioksolan	0,192	0,211	35,6	34,4
1,4-dioksan	0,435	0,428	32,7	34,4
12-K-4	0,944	0,941	33,3	34,4
15-K-5	0,945	0,945	34,7	34,5
18-K-6	0,955	0,957	34,4	34,5

Metil- izobutil-keton (MIBK) i 3,3-dimetil- 2-butanon (33D2B) su izomeri s istim brojem i vrstom atoma. Ove dvije tvari imaju (tablica 1) prilično slične $\log K_{ow}$ vrijednosti, a razlikuju se u dipolnim momentima, gdje MIBK ima veći dipolni moment. Zanimljivo, NF270 uklanja oko 63% MIBK te 80% 33D2B (slika 4A). Otopljene tvari s dipolnim momentom većim od 4 D (Debye), analogno MIBK koji se promatra ovdje, slabije uklanjanju NF membranama [37]. Manja separacija se može objasniti elektrostatskim privlačenjem suprotnog pola dipola i negativno nabijene membrane, zato što se molekule u kaotičnom gibanju uz površinu membrane okreću suprotnim polom dipola prema membrani [37]. Ipak, takvo tumačenje ne objašnjava podatke u ovoj studiji budući da je izmјeren porast separacije otopljenih tvari (slika 4A) s povećanjem fiksnog naboja (pH) na NF270 [6]. Vjerojatnije objašnjenje manje separacije MIBK, odnosno otopljenih tvari s većim dipolnim momentom, je povlaštena fizikalna adsorpcija. Molekule s većim dipolnim momentom tvore vodikove veze s polarnim grupama ($-\text{NH}_2$ ili $-\text{COOH}$) u NF270 membrani. Voda i otopljene tvari se natječu za ova polarna mjesta, te kada otopljena tvar ima znatno veći dipolni moment od vode, ona bi se mogla povlašteno adsorbirati. Jednom kada su otopljene tvari povlašteno adsorbirane na polarna mjesta u membrani, brže prolaze kroz nanoporoznu strukturu membrane smanjujući ukupnu separaciju.

Slično, NF270 uklanja oko 66 % CHOL te 74 % oksepana, koji se razlikuju i u dipolnim momentima i u log K_{ow} vrijednostima (tablica 1). Međutim, treba primijetiti kako u literaturi ne postoji eksperimentalna vrijednost log K_{ow} oksepana, te vrijednost izračunata s EPISUITE programom [27] može biti različita od one eksperimentalne. Ova tvrdnja bi mogla biti istinita s obzirom da CHOL i oksepan imaju slične strukture, broj i tipove atoma. Tada se može pretpostaviti, ako su vrijednosti log K_{ow} oksepana i CHOL slične, da dipolni momenti određuju separaciju ovih tvari.

Disocirajući 4-aminopiperidin (4AP) je slaba baza [38], te pozitivno nabijen u vodi jer su dušik u piperidinskom prstenu te primarni amin proton akceptor. Može se primijetiti na slici 3A kako njegova visoka separacija raste s pH, te pokazuje slično ponašanje kao i ostale četiri molekule. To je suprotno očekivanju jer je NF270 negativno nabijena na pH iznad 4 [39] te se očekuje pad separacije 4AP zbog elektrostatskih privlačenja. Moguće je da se 4AP tako dobro uklanja s NF270 membranom jer je potpuno topljiv u vodi, te je njegova log K_{ow} 0,3, što ga čini neutralnom ili tvari s niskim međudjelovanjem. 4AP bi mogao biti sličan dioksanu ($r_{st}=0,23$ nm, log $K_{ow}=-0,3$) čije je mjerena separacija $f_m = 0,75$ na $30 \mu\text{m s}^{-1}$ veća od separacija MIBK, oksepana i cikloheksanola, te vrlo bliska separaciji 33D2B, premda je Stokesov polumjer dioksana dosta manji od Stokesovog polumjera četiri spomenutetvari.



Slika 4. Prosjek dvaju mjerena na NF270 membrani: (A) Separacija kao funkcija pH pri $1,1 \text{ MPa}$, $J_v \approx 30 \mu\text{ms}^{-1}$ (\circ - MIBK, \blacklozenge - CHOL, \bullet - oksepan, \blacktriangle - 33D2B, \blacksquare - 4-AP); (B) Linearna regresija, fluks otopine u ovisnosti o tlaku pri različitim pH.

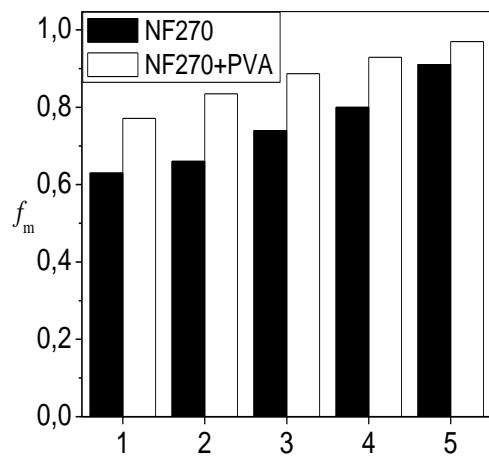
Već je prije primijećeno kako je svih pet otopljenih tvari bolje uklonjeno pri većim pH vrijednostima (slika 4A). Očito naboј membrane nije određujući faktor, budući da je separacija i neioniziranih (neutralnih) te ioniziranih molekula (4AP) rasla s pH. Razlog bi mogao biti fundamentalan. Nagibi ($\Delta J_v/\Delta P$) pravaca rastu s pH (slika 4B), redom; 3,69, 3,77 i $3,82 \mu\text{m s}^{-1} \text{bar}^{-1}$ pri pH 4, 7 i 9. Piperazin-amidne membrane (analogno NF270) više bubre pri većem pH [26], odnosno imaju veći udio vode, što rezultira s većom propusnosti vode [40] na istom tlaku. Veći udio vode u NF270 povećava propusnost NF270, dok propusnost otopljenih tvari ostaje ista, što uzrokuje razrijeđeniji permeat, te prividno veću separaciju otopljenih tvari. S obzirom da se bubrenje povećava samo 2 % [23], što je premalo da utječe na svojstva membrane (poroznu strukturu) u smislu propusnosti otopljenih tvari, povećanje separacije može se objasniti povećanjem J_v (jednadžba (5)).

4.4 Slobodne energije međudjelovanja hidrofobnih organskih tvari sličnih Stokesovih polumjera s NF270 te PVA/NF270 – ovisnost o log K_{ow} i dipolnim momentima

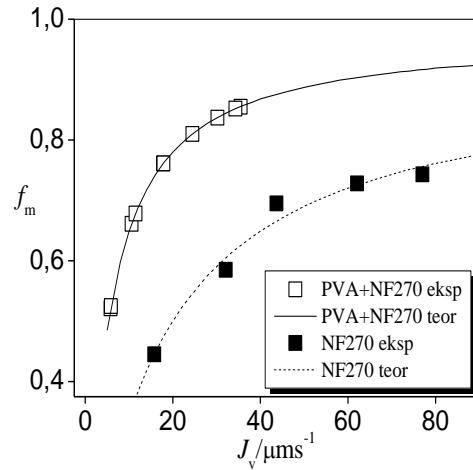
Stvarne su se separacije pet hidrofobnih tvari istog polumjera povisile 6 – 15 % nakon dodatka hidrofilnog PVA sloja cijepljenog s 1 % MA (slika 5). Rasprava koja slijedi se može olakšati tako da se eksperimentalni podaci na NF270 te PVA/NF270 membranama usporede kroz slobodne energije međudjelovanja (ΔG) koje su izračunate primjenom modela opisanog u teorijskom dijelu (jednadžba (5)). U oba slučaja, sa ili bez PVA sloja, 19 nm [26] je uzet kao debljina selektivnog sloja NF270 membrane te 0,2 [26] kao udio vode, jer je, kako je pokazano u prijašnjim primjerima s otopinama soli i dioksana, separacija PVA/NF270 kompozita određena samo s NF270. Prilično dobro slaganje eksperimentalnih podataka s modelom na slici 5B dokazuje ispravnost pretpostavke o primjeni modela sa samo jednom debljinom te udjelom vode.

Može se primijetiti (slike 5C i 5D) kako MIBK ima negativnu ΔG na čistoj NF270, što govori kako se MIBK slobodno raspodjeljuje ili adsorbira u poroznoj strukturi membrane [4]. Negativna vrijednost ΔG , koju pripisujemo visokom dipolnom momentu te log K_{ow} MIBK, i glavni je razlog njegove slabije separacije s NF270 (slika 4A). NF270 općenito pokazuje veći afinitet prema hidrofobnim tvarima, gdje sve otopljenе tvari osim oksepana prate trend smanjenja ΔG s povećanjem log K_{ow} . Kako je već spomenuto, oksepan bi mogao odstupati od trenda (slika 5C) zato jer u literaturi ne postoji eksperimentalna vrijednost log K_{ow} ili topljivosti u vodi. Začudo, oksepan, CHOL i 33D2B (slika 5C) imaju prilično slične vrijednosti ΔG na NF270 i NF270/PVA membranama što bi moglo značiti da imaju i slične

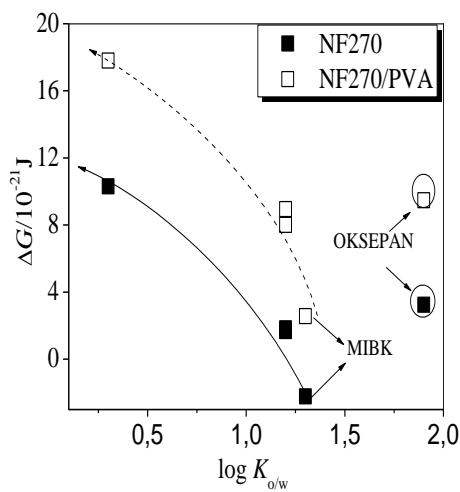
vrijednosti $\log K_{ow}$. Ipak ovisnost na slici 5 može biti suprotna očekivanju, s obzirom da se NF270 smatra hidrofilnom membranom [39,41,42]. U tom smislu, opća ovisnost na slici 5C predlaže da NF270 membrana nije hidrofilna membrana već samo manje hidrofobna u usporedbi s ostalim membranama [6], i to vjerojatno zbog povećane koncentracije COOH grupa na površini.



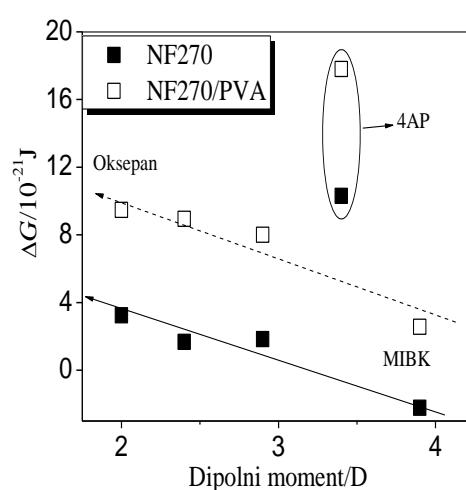
A



B



C



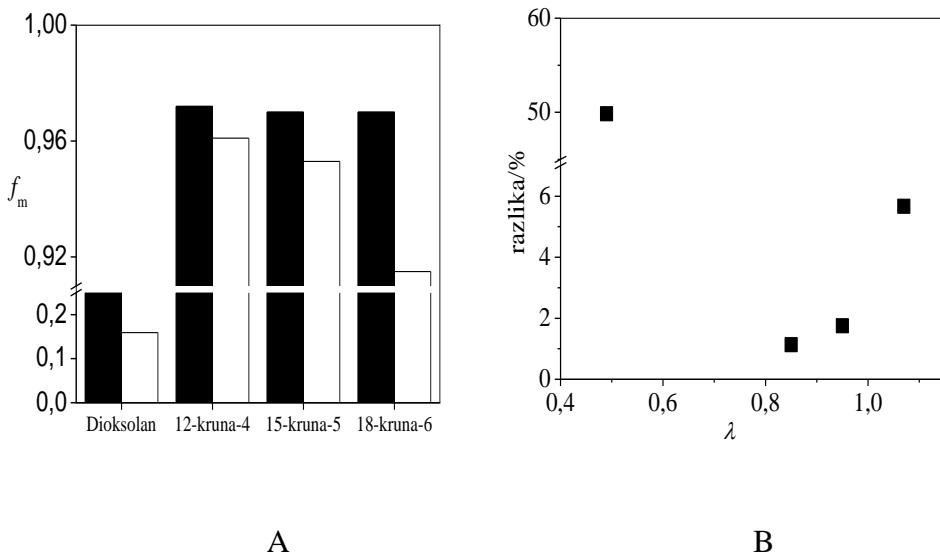
D

Slika 5. Usporedba čiste NF270 te NF270 prevučene sa PVA (1% MA); rezultati su uzeti kao prosjek dvaju nezavisnih mjeranja: (A) Separacije pet otopljenih tvari na pH = 7 i $J_v \approx 30 \mu\text{m s}^{-1}$, (1) MIBK, (2) CHOL, (3) Oksepan, (4) 33D2B, (5) 4AP; (B) Usporedba modela i eksperimentalnih podataka, za MIBK; (C) ΔG naspram vrijednosti. $\log K_{ow}$; (D) ΔG naspram dipolnog momenta.

Slobodna energija međudjelovanja dobro korelira s dipolnim momentima otopljenih tvari (Slika 5D) obzirom da samo 4AP odstupa od trenda. Treba primijetiti kako je 4AP potpuno topljiv u vodi te je njegova log K_{ow} vrijednost bliska nuli, u usporedbi s ostale četiri molekule slične difuzivnosti (prvih pet, tablica 1) koji bi mogli imati slične log K_{ow} vrijednosti, kako je već rečeno. Očigledno je dominantan parametar koji određuje separaciju i ΔG hidrofobnost otopljene tvari (log K_{ow}). Dodatak PVA sloja na NF270, odnosno promjena afiniteta membrane, pomiče vrijednosti ΔG te povećava separacije, ali zanimljivo je kako opći trendovi (Slika 5C i 5D) ostaju isti, za svih pet ispitivanih tvari.

4.5 Separacije hidrofilnih otopljenih tvari na NF270 te PVA/NF270 membrani – utjecaj veličine tvari i log K_{ow}

Podaci o Stokesovom polumjeru te log K_{ow} hidrofilnih tvari , 1,3-dioksolana, 12-K-4, 15-K-5 i 18-K-6 etera, su sažeti u tablici 1. Može se općenito primijetiti kako separacije hidrofilnih tvari na NF270 opadaju nakon dodatka PVA prevlake (slika 6A). Slika 6B uspoređuje razliku mјerenih separacija (%) hidrofilnih tvari kao funkciju λ . Parametar λ je izračunat kao omjer Stokesovog polumjera molekula i prosječnog polumjera pora NF270 (0,41 nm), te se tako 1,3-dioksolan, čiji je $\lambda = 0,5$, može smatrati najmanjom otopljenom tvari razmјerno polumjeru pora. Uistinu 1,3-dioksolan pokazuje najveću razliku u mјerenim separacijama (50 %) na NF270 te PVA/NF270, što se može pripisati maloj sili trenja sa zidom membrane i njegovim visokim afinitetom prema PVA sloju. Koncentracija 1,3-dioksolana u PVA može biti veća od one u pojnoj otopini, te tako, veliku promjenu u separaciji možemo pripisati promjenom koncentracije uz površinu membrane nakon dodatka PVA sloja. Slika 6A pokazuje kako su separacije 12-K-4, 15-K-5 te 18-K-6 etera čiji su λ slijedom 0,85, 0,95 te nešto iznad 1, blizu 97 % (slika 6A). One nisu 100 % uklonjene s membranom NF270 zbog prisutnosti defekata na čistoj NF270 (slika 3). Može se primijetiti, međutim, kako njihova separacija pada s dodatkom PVA sloja (slika 6A, slika 6B, donja skala) te pada i s veličinom molekula etera, što je suprotno očekivanjima. Unatoč tome, negativne vrijednosti log K_{ow} (- 0,9, -1,1 i -1,4) prilično dobro objašnjavaju trend (slika 6.) jer je najveći 18-K-6 ujedno i najhidrofilniji, te bi mogao imati najveća međudjelovanja s PVA (slika 6B). Ovo objašnjenje bi moglo vrijediti za membrane koje imaju svojstva kao i NF270 membrana, poput vrlo tankog selektivnog sloja i manjeg broja defekata, a koja očito olakšavaju prijenos otopljenih tvari te doprinose osjetljivosti membrane na promjene u koncentraciji čak i većih molekula kako je pokazano u sljedećem poglavljju.



Slika 6. Separacije hidrofilnih tvari kao prosjek dvaju nezavisnih mjerjenja, čista membrana NF270 (crno) i NF270 prevučena s PVA (1% MA) (bijelo): (A) pH=7 i $J_v \approx 20 \mu\text{m s}^{-1}$; 1,3-dioksolan, 12-K-4, 15-K-5 i 18-K-6. (B) Razlike separacija (%) mjerenih na membranama NF270 i PVA/NF270 kao funkcija λ .

4.6 Adsorpcija i uklanjanje pesticida – usporedba NF270 te NF270 membrane s PVA prevlakom

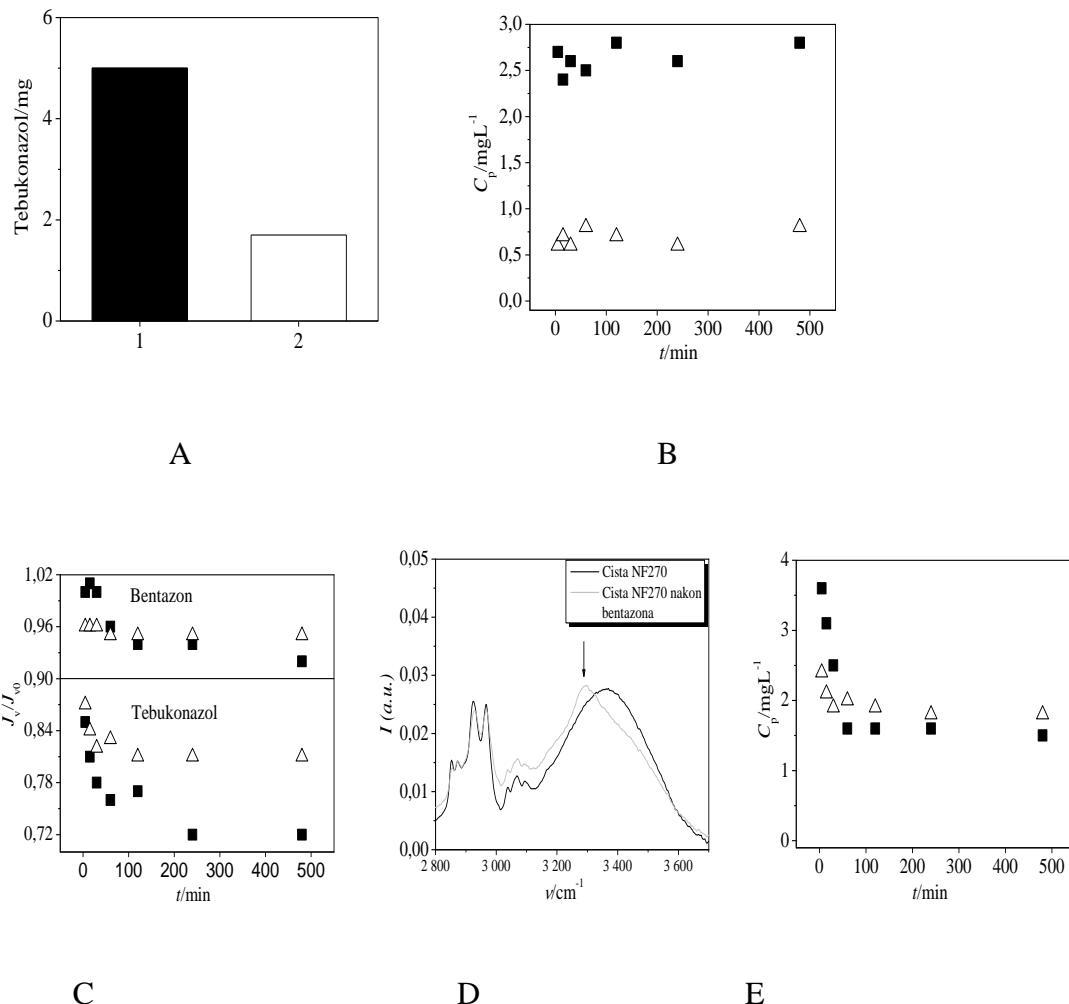
U ovom radu su koncentracije modelnih hidrofobnih tvari, pesticida (tablica 1) bentazona i tebukonazola, neobično visoke, 20 mg L^{-1} , odnosno tisuću puta veće od koncentracija kakve obično nalazimo u otpadnim tokovima vode. Poznato je da se separacija hidrofobnih tvari može precizno izmjeriti tek kada je membrana zasićena ispitivanom otopljenom tvari [43], te upotreba viših koncentracija može olakšati zasićenje membrane. Dodatno, Chang sa suradnicima [44] dobiva 100 % separaciju estrona s mikrofiltracijskim membranama, pri niskim koncentracijama, što se može pripisati adsorpciji, budući da su pore velike te je separacija estrona padala s vremenom, nakon što se membrana počela zasićivati.

U ovom radu, nakon NF testova membrana je stavljena u acetonitril te je u ekstraktu pronađen samo tebukonazol i to u velikim količinama, kako je prikazano slikom 7A; dok betazon nije pronađen. Visoka koncentracija (2,5 ppm) tebukonazola u permeatu upućuje kako otopljene tvari s visokim afinitetom prema membrani znatnoj mjeri prolaze kroz defekte u NF270, slično kao što je već primjećeno za 18-K-6 na PVA/NF270. Dodatak PVA sloja smanjuje adsorpciju 3,6 puta, te je koncentracija tebukonazola u permeatu smanjena s 2,5 na 0,5 mg/L,

podižući separaciju iznad 95%. Slika 7A izravan je dokaz mehanizma separacije NF270/PVA kompozita budući da smanjenje adsorpcije (koncentracije tebukonazola) na površini PVA/NF270 dobro korelira sa smanjenjem koncentracije u permeatu, te tako i sa separacijom. Količina adsorbiranog tebukonazola je golema, te u najboljem slučaju, koristeći membranu NF270 prevučenu s PVA cijepljениm s 1 % MA, ona iznosi oko 1,4 mg (površina membrane je 138 cm^2). Nanofiltracija je mogla uzrokovati približavanje granici topljivosti tebukonazola, te je njegovo povećano izlučivanje možda uzrokovalo visoku adsorpciju. Ipak se može ponovno potvrditi [43] kako bi upotreba malih koncentracija pesticida ($\mu\text{g L}^{-1}$) dovela do 100 % separacija jer je adsorpcijski kapacitet NF270 velik, iako se NF270 smatra hidrofilnom membranom. Vjerojatno bi se svježa pojna otopina koncentracije reda veličine $\mu\text{g L}^{-1}$ trebala kontinuirano propuštati nekoliko dana, kako bi u potpunosti zasitila membranu te omogućila određivanje prave separacije.

Slike 7B i 7E pokazuju dvije općenite ovisnosti promjene koncentracije pesticida (tvari s visokim afinitetom) s vremenom. Na čistoj NF270 membrani tebukonazol, čiji je Stokesov polumjer 0,5 nm i veći od prosječnog polumjera pora, 0,41 nm, pokazuje konstantnu koncentraciju u permeatu s vremenom nanofiltracije, premda se adsorbirao u velikim količinama. Adsorpcija tebukonazola značajno smanjuje propusnost vode čiste NF270 membrane, za oko 30% (slika 7C). Bentazon, suprotno tebukonazolu pokazuje značajnu promjenu koncentracije u permeatu s vremenom nanofiltracije: na početku testa koncentracija je visoka te se nakon osam sati smanji za oko 2,3 puta, pri čemu se povećava separacija s NF270 te smanjuje ukupni J_v (slika 7C). Stokesov polumjer bentazona iznosi 0,38 nm te je on manji od prosječnog polumjera pore membrane NF270, pa je prema tome bentazon začepio pore [35] NF270 tijekom nanofiltracije, smanjivši propusnost vode kroz NF270 membranu te povećavši separaciju (slika 7E). Koncentracija bentazona u pojnoj otopini se promijenila s 19,7 ppm na 18,7 ppm. Budući da je volumen pojne otopine bio 4 L, znači kako je nestalo oko 4 mg bentazona. Spremnik i cijevi su građeni od teflona, čelika te stakla, stoga se bentazon mogao adsorbirati samo na membrani NF270 i plastičnoj mrežici (promotoru strujanja). Zaista, FTIR spektar čiste membrane NF270 nakon testova s bentazonom pokazuje novi pik koji se pripisuje istezanju N–H veze bentazona [45] (slika 7D). Može se primjetiti kako je konačna separacija bentazona mjerena na čistoj NF270 (slika 7E) veća od separacije dobivenom membranom PVA/NF270. PVA prevlaka usporava začepljivanje membrane te tako utječe na krajnju koncentraciju bentazona u permeatu (slika 7E). Unatoč tome, ukoliko se podaci usporede u vremenima ispod jednog sata, kada začepljenje pora još uvijek nije

značajno, može se primijetiti da PVA znatno utječe na separaciju bentazona, slično kao i na separaciju tebukonazola.



Slika 7. (A) Količina adsorbiranog tebukonazola na čistoj NF270 (crno) i NF270/PVA (1% MA) (bijelo) membrani. (B) Koncentracija tebukonazola u permeatu naspram vremena nanofiltracije. (C) Pad propusnosti vode na membranama. (D) FTIR spektar prije nakon bentazona (E) Koncentracija bentazona u permeatu naspram vremena nanofiltracije.

5. Zaključak

Ovaj rad među rijetkim ispituje separaciju hidrofobnih organskih tvari identične množinske mase i sličnih Stokesovih polumjera na istoj membrani. Otopljene tvari sličnog Stokesovog polumjera, odnosno njihovo slično trenje s membranom omogućuje izdvajanje utjecaja međudjelovanja na njihovu separaciju membranom. Procijenjene slobodne energije međudjelovanja otopljenih tvari s membranom NF270 i NF270 s prevlakom, dobro koreliraju s eksperimentalnim vrijednostima log K_{ow} . Isto tako, kada su eksperimentalne vrijednosti log

K_{ow} bile slične tada su slobodne energije međudjelovanja dobro korelirale s dipolnim momentima. Dodatak PVA prevlake mijenja slobodne energije međudjelovanja ispitivanih tvari i membrane, međutim, ovisnosti slobodne energije međudjelovanja o dipolnim momentima te eksperimentalnim log K_{ow} ostaju slične za membrane NF270 te PVA/NF270.

PVA prevlaka nije utjecala na separaciju NaCl te 1,4-dioksana, te doprinosi samo separaciji otopljenih tvari koje imaju afinitet prema PVA. NF270, koja se smatra hidrofilnom membranom, pokazuje golem adsorpcijski kapacitet za pesticide te općenito visoki afinitet za hidrofobne tvari, što rezultira njihovim slabijim uklanjanjem. PVA prevlaka znatno poboljšava separaciju hidrofobnih tvari te smanjuje masu adsorbiranog hidrofobnog pesticida (tebukonazola), te tako smanjuje i njegovu mjerenu koncentraciju u permeatu.

S obzirom da membrana NF270 ima vrlo tanki selektivni sloj, 19 nm, te rahlju strukturu s manjim brojem defekata, razumno je prepostaviti kako je separacija otopljenih tvari s ovom membranom izuzetno osjetljiva na promjene u koncentraciji uz površinu membrane (sa strane pojne otopine). U tom smislu, naneseni PVA sloj ne predstavlja selektivni sloj, ali doprinosi separaciji tako da mijenja slobodnu energiju međudjelovanja otopljene tvari i membrane, odnosno mijenja koncentraciju organskih tvari uz površinu membrane, čime povećava ili smanjuje pokretačku silu Fickove difuzije tvari.

Zahvala

Autori ovog rada zahvaljuju gospođi Sandri Milin na dijelu eksperimentalne izvedbe rada.

Rad je financiralo Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa kroz projekt 125-1253008-3009

, „Membranski i adsorpcijski postupci uklanjanja organskih tvari pri obradbi voda”.

Literatura:

- [1] L.D. Ngheim, A.I. Schaffer, M. Elimelech, Removal of Natural Hormones by Nanofiltration Membranes:Measurement, Modeling and Mechanisms, Environ. Sci. Technol., 38 (2004) 1888-1996.
- [2] V. Yangali-Quintanilla, S.K. Maenga, T. Fujioka, M. Kennedy, G. Amy, Proposing nanofiltration as acceptable barrier for organic contaminants in water reuse, J. Membr. Sci., 362 (2010) 334–345.

- [3] B. Cyna, G. Chagneau, G. Bablon, N. Tanghe, Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant, France, Desalination, 147 (2002) 69.
- [4] A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, S.G.J. Heiman, E.M.V. Hoek, G.L. Amy, B.V.D. Bruggen, J.C.V. Dijk, Influence of Solute-Membrane Affinity on Rejection of Uncharged Organic Solutes by Nanofiltration Membranes, Environ. Sci. Tech., 43 (2009) 2400-2406.
- [5] A.M. Comerton, R.C. Andrews, D.M. Bagley, C. Hao, The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties, J. Membr. Sci., 313 (2008) 323-335.
- [6] D. Norberg, S. Hong, J. Taylor, Y. Zhao, Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes, Desalination, 202 (2007) 45-52.
- [7] A.J.C. Semião, A.I. Schäfer, Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes. Part A—Experimental evidence, J. Membr. Sci., 431 (2013) 244-256.
- [8] A.R.D. Verliefde, E.R. Cornelissen, S.G.J. Heiman, E.M.V. Hoek, G.L. Amy, B.Bruggen, J.C.V. Dijk, Influence of Solute-Membrane Affinity on Rejection of Uncharged Organic Solutes by Nanofiltration Membranes, Environ. Sci. Technol., 43 (2009) 2400-2406.
- [9] A.J.C. Semião, M. Foucher, A.I. Schäfer, Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes: Part B—Model development, J. Membr. Sci., 431 (2013) 257-266.
- [10] E. Dražević, S. Bason, K. Košutić, V. Freger, Enhanced partitioning and transport of phenolic micropollutants within polyamide composite membranes, Environ. Sci. Technol., 46 (2012) 3377-3383.
- [11] A. Nabe, E. Staude, G. Belfort, Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions, J. Membr. Sci., 133 (1997) 57-72.
- [12] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, Desalination, 242 (2009) 149–167.
- [13] E. Dražević, K. Košutić, S. Fingler, V. Drevenkar, Removal of pesticides from the water and their adsorption on the reverse osmosis membranes of defined porous structure, Deswater, 30 (2011) 161–170.

- [14] A. Ben-David, R. Bernstein, Y. Oren, S. Belfer, C. Dosoretz, V. Freger, Facile surface modification of nanofiltration membranes to target the removal of endocrine-disrupting compounds, *J. Membr. Sci.*, 357 (2010) 152-159.
- [15] R. Bernstein, S. Belfer, V. Freger, Surface Modification of Dense Membranes Using Radical Graft Polymerization Enhanced by Monomer Filtration, *Langmuir*, 26 (2010) 12358-12365.
- [16] R. Bernstein, S. Belfer, V. Freger, Toward Improved Boron Removal in RO by Membrane Modification: Feasibility and Challenges, *Environ. Sci. Tech.*, 45 (2011) 3613-3620.
- [17] J.-H. Kim, P.-K. Park, C.-H. Lee, H.-H. Kwon, Surface modification of nanofiltration membranes to improve the removal of organic micro-pollutants (EDCs and PhACs) in drinking water treatment: Graft polymerization and cross-linking followed by functional group substitution, *J. Membr. Sci.*, 321 (2008) 190-198.
- [18] D. Rana, T. Matsuura, Surface Modifications for Antifouling Membranes, *Chemical reviews*, 110 (2010) 2448-2471.
- [19] Y. Zhang, H. Li, H. Li, R. Li, C. Xiao, Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membranes, *Desalination*, 192 (2006) 214-223.
- [20] A. Ben-David, S. Bason, J. Jopp, Y. Oren, V. Freger, Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation to rejection, *J. Membr. Sci.*, 281 (2006) 480-490.
- [21] V. Gekas, B. Hallström, Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations, *J. Membr. Sci.*, 30 (1987) 153-170.
- [22] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE Journal*, 1 (1955) 264-270.
- [23] G. Shock, A. Miquel, Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination*, 64 (1987) 339-352.
- [24] S. Sourirajan, T. Matsuura, Chapter 2, in: Reverse osmosis/ultrafiltration process principles, National Research Council Canada, Canada, 1987, pp. 79-194.
- [25] S. Sourirajan, T. Matsuura, Chapter 4, in: Reverse osmosis/ultrafiltration process principles, National Research Council Canada, Canada, 1987, pp. 279-358.
- [26] V. Freger, Swelling and Morphology of the Skin Layer of Polyamide Composite Membranes: An Atomic Force Microscopy Study, *Environ. Sci. Tech.*, 38 (2004) 3168-3175.

- [27] U.S.E.P. Agency, US EPA. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.10, in, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 2011.
- [28] M.J.F.e. al., Gaussian 09, Revision A.02, in, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA., 2009.
- [29] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connel, The properties of gases and fluids, McGraw-Hill, New York City, USA, 2001.
- [30] E.F. Reis, F.S. Campos, A.P. Lage, R.C. Leite, L.G. Heneine, W.L. Vasconcelos, Z.I.P. Lobato, H.S. Mansur, Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogels and Hybrids for rMPB70 Protein Adsorption, Materials Research, 9 (2006) 185-191.
- [31] W.-Y. Chiang, C.-M. Hu, Studies of Reactions with Polymers. I. The Reaction of Maleic Anhydride with PVA and the Properties of the Resultant, Journal of Applied Polymer Science, 30 (1985) 3895-3910.
- [32] R.Y.M. Huang, J.W. Rhim, Modification of Poly(vinyl alcohol) Using Maleic Acid and its Application to the Separation of Acetic Acid-Water Mixtures by the Pervaporation Technique, Polymer International, 30 (1993) 129-135.
- [33] C. Zaccone, T.M. Miano, W. Shotyk, Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile, Organic Geochem., 38 (2007) 151-160.
- [34] A.K. Mishra, D.K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K.V.S.N. Raju, FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings, Progr. Organic Coatings,, 55 (2006) 231-243.
- [35] B. Van der Bruggen, L. Braeken, C. Vandecasteele, Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, Desalination, 147 (2002) 281-288.
- [36] C.A. Pacheco, I. Pinna, M. Reinhard, J.O. Leckie, Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM techniques, J. Membr. Sci., 358 (2010) 51-59.
- [37] B. Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration, J. Membr. Sci., 156 (1999) 29-41.
- [38] D.D. Perrin, B. Dempsey, E.P. Serjeant, pKa prediction for Organic Acids and Bases, Chapman and Hall, New York, 1981.
- [39] M. Mänttäri, T. Pekuri, M. Nyström, NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry, J. Membr. Sci., 242 (2004) 107-116.

- [40] P. Meares, F.H. Stillinger, F. Franks, D.A.T. Dick, The mechanism of water transport in membranes, *Philos. Trans. R. Soc. London, B*, 278 (1977) 113-150.
- [41] M. Mänttäri, A. Pihlajamäki, M. Nyström, Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, *J. Membr. Sci.*, 1-2 (2006) 311-320.
- [42] K. Boussu, C. Kindts, C. Vandecasteele, B.V.d. Bruggen, Surfactant Fouling of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms, *Chem.Phys.Chem.*, 8 (2007) 1836–1845.
- [43] K. Kimura, G. Amy, J. Drewes, Y. Watanabe, Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection, *J. Membr. Sci.*, 221 (2003) 89-101.
- [44] S. Chang, T. D. Waite, A. I. Schäfer, A. G. Fane, Adsorption of trace steroidestrogens to hydrophobic hollow fibre membranes, *Desalination*, 146 (2002) 381-387.
- [45] D.J. Skrovanek, S.E. Howe, P.C. Painter, M.M. Coleman, Hydrogen Bonding in Polymers: Infrared Temperature Studies of an Amorphous Polyamide, *Macromolecules*, 18 (1985) 1676-1683.

Dodatak radu 3

- Izračunavanje raspodjele polumjera pora se zasniva na sljedećim prepostavkama: (i) pore su cilindrične šupljine, (ii) sve pore imaju istu duljinu, (iii) pore mogu imati različite polumjere te (iv) polumjer pore R određuje njegovu veličinu. Definira se najmanji i najveći polumjer pore, R_{\min} i R_{\max} . Polumjer pore nalazi se u intervalu $R_{\min} < R < R_{\max}$. Orijentacijske vrijednosti za najmanji i najveći polumjer pore, $R_{\min} = 2d_w$ odnosno $R_{\max} = 100d_w$, gdje je d_w polumjer molekule vode. Proizvoljno se odabire mreža polumjera pora tako da se uzima po volji velik broj N međuintervala unutar intervala $[R_{\min}, R_{\max}]$. Pora ima polumjer $R_i - \Delta/2 \leq R \leq R_i + \Delta/2$, gdje je $i = 0, 1, 2, \dots, N$, $\Delta = (R_{\max} - R_{\min})/N$ i $R_i = R_{\min} + (i+1/2)\Delta$. Svakom polumjeru R_i se pridružuje broj pora N_i , što određuje raspodjelu polumjera pora. Time se odgovara na pitanje koliko pora određenog polumjera postoji u određenoj membrani.
- U radu s membranama postoje određene fizikalne veličine sa svojstvom aditivnosti. To znači da je određena veličina, pripisana membrani kao cjelini, jednaka zbroju istovjetnih veličina pripisanih pojedinačnim porama. Karakteristična aditivna veličina jest protok otopine kroz poru membrane, $q_p/m^3 s^{-1}$. Na temelju određenog modela međudjelovanja otopljene organske tvari i membrane se može izračunati hidrodinamički protok $q_{p,i} \equiv q_p(R_i)$ kroz pojedinačnu poru polumjera R_i . Ukupni protok Q_p jednak je zbroju pojedinačnih protoka kroz svaku poru membrane:

$$Q_p = \sum_i N_i q_{p,i} \quad D(1)$$

- Primjenom odgovarajućeg modela može se izračunati i separacija $f_i \equiv f(R_i)$ kroz pojedinačnu poru. Međutim, separacija nije aditivna veličina već je to umnožak separacije i protoka:

$$Q_p f = \sum_i N_i q_{p,i} f_i \quad D(2)$$

Velicine Q_p i f su eksperimentalno mjerljive. Njihove vrijednosti ovise o fizikalno-kemijskim svojstvima otopljene organske tvari, takozvanog markera. To znači da pripadajuće mikroveličine $q_{p,i}$ i f_i također ovise o organskoj tvari. Stoga se definiraju funkcije $q_{p,J} \equiv q_{p,J}(R_i)$ i $f_{i,J} \equiv f_J(R_i)$. Ovisno o broju markera, N_m , postoji $2N_m$ jednadžbi:

$$Q_{p,J} = \sum_i N_i q_{p,i,J}, \quad Q_{p,J} = \sum_i N_i q_{p,i,J} f_{i,J}, \quad J = 1, 2, \dots, N_m \quad D(3)$$

Sustav jednadžbi D(3) određuje brojeve $N_i > 0$ tako da $Q_{p,J}$ i $Q_{p,J}f_J$ za $J = 1, 2, \dots, N_m$ budu što bliže radi minimizacije kvadrata razlike.

Za izračun funkcija $q_{p,i}(R_i)$ te $f_i(R_i)$ iskorišten je model Sourirajana i Matsuure [21]. Markeri upotrebljavani u ovom radu su 1,3-dioksolan, 1,4-dioksan, 12-K-4, 15-K-5 i 18-K-6. Računalna procedura se opisuje u koracima.

1. Stokesov polumjer se uzima iz tablice 1.
2. Debljina sloja vode na aromatskom poliamidu, t , za vodu, te koeficijenti raspodjele K ispitivanih markera se uzimaju iz knjige koju su napisali Sourirajan i Matsuura [21]. Polumjer molekule vode je uzet kao $d_w = 0,083$ nm. Jednadžba D(4) se rješava kako bi se dobio parameter B svih pet markera.

$$K = \frac{-(r_{(St)} - d_w) + \int_{r_{(St)}}^{\infty} \left\{ \exp(B/l^3) - 1 \right\} d(l)}{t} + 1 \quad D(4)$$

3. Definira se mreža radiusa pora, kako je gore objašnjeno.

$$R \equiv R_i = R_{\min} + i \frac{R_{\max} - R_{\min}}{N_i} \text{ za } i=0,1,\dots,N \quad D(5)$$

4. Procedura započinje s markerom koji ima najmanji polumjer te od najmanjeg polumjera pore iz mreže pora, gdje se R_i koristi kako bi se izračunao λ .

$$\lambda = \frac{r_{(St)} [m]}{(R_i + d_w) [m]} \quad D(6)$$

λ se koristi kako bi se izračunala $b(\varphi)$ funkcija trenja.

$$b(\varphi) = \left[1 - 2,104\lambda + 2,09\lambda^3 - 0,95\lambda^5 \right]^{-1} \text{ kada je } \lambda \leq 0,22$$

$$b(\varphi) = \left[44,57 - 416,2\lambda + 934,9\lambda^2 + 302,4\lambda^3 \right] \text{ kada je } 0,22 < \lambda \leq 1,0 \quad D(7)$$

5. Uzima se vrijednost C_p kako bi se izračunala vrijednost C_m , gdje je k koeficijent prijenosa tvari, a J_v fluks otopine (Q_p/A), gdje je A površina membrane koju zauzimaju cjevčice.

$$C_m = C_p + (C_f - C_p) \exp(J_v / k) \quad D(8)$$

6. Uzimaju se podaci za C_m , te se izračunavaju bezdimenzijski parametri β_1 i β_2 , uz $X_{AW} = RT / D_{AW}$.

$$\beta_1 = \eta / (X_{AW} Ra^2 C_m) \quad D(9)$$

$$\beta_2 = \Delta P / (RTC_m) \quad D(10)$$

7. Uzimaju se podaci $r_{(St)}$, B , $b(\varphi)$, β_1 and β_2 , $\varphi = r / R_i$, $C_A = C_p / C_m$, kako bi se izračunao profil brzina unutar pore uz uvjete, $\varphi = 0$, $d\alpha(\varphi)/d(\varphi) = 0$ and $\varphi = 1$, $\alpha(\varphi) = 0$.

$$\frac{d^2\alpha(\varphi)}{d\varphi^2} + \frac{1}{\varphi} \frac{d\alpha(\varphi)}{d\varphi} + \frac{\beta_2}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_1} (1 - \exp(-\Phi(\varphi))) (C_A(\varphi) - 1) - \frac{(b(\varphi) - 1)\alpha(\varphi)C_A(\varphi)}{\beta_1} = 0 , \quad D(11)$$

gdje su $\Phi(\varphi) = \phi(r) / (RT)$, $C_A(\varphi) = \exp(\alpha(\varphi)) / \{1 + [b(\varphi) / \exp(-\Phi(\varphi))] [\exp \alpha(\varphi) - 1]\}$ te $\alpha(\varphi) = u_B(r) \delta \chi_{AB} / (RT)$.

8. Uzima se $\alpha(\varphi)$ dobiven rješavanjem D(11) kako bi se izračunao f_m .
 9. Računska separacija $f_m = 1 - C_p / C_m$ uspoređuje se s eksperimentalnom separacijom. Ukoliko se slažu unutar zadanog odstupanja algoritam prelazi na sljedeći korak. Ako ne, algoritam se vraća na korak 5 i ponavlja čitavu proceduru dok se ne zadovolji ovaj uvjet.
10. Spremaju se podaci $f_j(R_i)$ te bezidmenijski fluks otopine $J_v(J)(R_i)$, za svaki marker

$$J, \text{ uz uvjet } J_{v(j)}(R_i) = \int_0^1 \alpha(\varphi) \varphi d\varphi .$$

11. Izračunava se raspodjela polumjera pora $N(R_i)$ rješavajući sustav jednadžbi:

$$\sum_{i=0}^{N_R} \left[N(R_i) J_{v(j)}(R_i) (f_{(j)\text{exp}} - f_{(j)}(R_i)) \right] = 0 \quad D(12)$$

$$\sum_{i=1}^{N_R} N(R_i) J_{v(j)}(R_i) = J_{v(j)\text{exp}} \quad D(13)$$

Sustav jednadžbi D(12) I D(13) se rješava pod uvjetom da je $N(R_i) > 0$ te tako da su razlike s lijeve i desne strane jednadžbe minimalne.

Rad 4

Povećano nakupljanje i prijenos fenolnih tvari unutar poliamidnih membrana

Emil Dražević^a, Sarit Bason^b, Krešimir Košutić^a, Viatcheslav Freger ^{*c}

^a Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

^b Sveučilište Ben Gurion u Negevu, Zuckerberg Institute for Water Research, Sde-Boquer
84990 Izrael

^c Technion - Israel Institute of Technology, Wolfson Department of Chemical Engineering,
Technion City, 32000 Haifa, Izrael

SAŽETAK

Aromatski fenoli predstavljaju značajnu klasu toksičnih i endokrino opasnih tvari (primjerice bisfenol A i supstituirani fenoli) koje se teško uklanjanju reverzno osmotskim (RO) i nanofiltracijskim poliamidnim membranama upotrebljavanim za pročišćavanje voda. U radu se ispituje mehanizam prijenosa fenola kroz poliamidni sloj RO membrana uzimajući modelne fenolne tvari, hidrokinon (HQ) i njegov oksidirani oblik benzokinon (BQ). Rad je izведен kroz tri različita načina mjerena; reverzno osmotski, i pomoću dvije elektrokemijske tehnike, impedancijske spektroskopije (EIS) i kronoamperometrije (CA), kako bi se ispitala propusnost fenola kroz SWC4+ RO membranu u koncentracijskom području 0,1 – 10 mM. Kombinacija RO podataka s EIS omogućuje procjenu prosječne difuzivnosti i koeficijenta rasподјеле HQ i BQ u SWC4+ membrani. Sve tri metode procjenjuju propusnost HQ i BQ reda veličine $10^{-7} – 10^{-6}$ m s⁻¹ koje padaju s povećanjem koncentracije, uz napomenu da je propusnost procijenjena RO eksperimentima puno manja. Smanjenje propusnosti s koncentracijom može se povezati s nelinearnom konveksnom adsorpcijском izotermom kakva je već ranije opažena primjenom infracrvene spektroskopije (ATR–FTIR). Red veličine procijenjene difuzivnosti je oko 10^{-15} m² s⁻¹, dok je koeficijent rasподјеле reda veličine 10. Visoki afinitet fenolnih tvari prema membrani, kao i njihova visoka adsorpcija u membrani mogu promijeniti svojstva membrane pri visokim koncentracijama. Uistinu, EIS rezultati pokazuju kako propusnost vode i iona opada s koncentracijom organskih tvari.

UVOD

Reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF) se široko upotrebljavaju u obradi voda, desalinaciji i pročišćavanju voda. Unatoč širokoj primjeni, mehanizam uklanjanja organskih tvari, poput farmaceutika, hormona, pesticida i ostalih toksičnih tvari, a koje mogu imati različite utjecaje na ljudski organizam, još uvijek je nedovoljno razjašnjen. Danas je općenito prihvaćeno kako se uklanjanje neioniziranih organskih tvari s NF i RO membranama ne može gledati kao obično prosijavanje, koje je određeno omjerom polumjera otopljene tvari i pora. Košutić i Kunst opažaju da među različitim NF membranama, one s najmanjim porama neće uвijek najbolje ukloniti istu otopljinu tvar¹. S druge strane, za ispitivanu membranu i otopljinu tvar često je primijećena slaba uzajamna veza između mjerene separacije i polumjera otopljene tvari. Očigledno ova opažanja upućuju na važnost fizikalno-kemijskih međudjelovanja i afiniteta između membrane i otopljene tvari².

Propusnost neke otopljene tvari je određena trenjem i termodinamičkim faktorima. Trenje je funkcija polumjera čestica, dok se fizikalno-kemijska međudjelovanja mogu opisati termodinamički, odnosno, raspodjelom otopljene tvari između membrane i otopine.³ Ukupno gledajući, koeficijent raspodjele nije toliko ovisan o prosječnom polumjeru pora i otopljene tvari koliko o afinitetu otopljene tvari prema membrani. Nedavno su dobivena poprilično dobra predviđanja separacije NF i RO membrana različitih neioniziranih organskih tvari s jednostavnim ubacivanjem koeficijenata raspodjele u prijenosne modele.^{4,5} Koeficijent raspodjele je izračunat kao umnožak steričkog koeficijenta⁶ i Boltzmannovog faktora koji u sebi sadrži slobodnu energiju međudjelovanja određenu mjeranjem kontaktnih kuteva⁷. Nažalost, njihove se procjene ne mogu provjeriti izravnim mjeranjem jer je selektivni poliamidni sloj 1000 puta tanji od potpornog polisulfonskog sloja. Postoje pokušaji izravnih mjeranja sorpcije otopljenih tvari na kompozitnim membranama,^{8,9} ali oni ne razlikuju sorpciju u poliamidnom ili u polisulfonskom sloju, odnosno da li u sorpcijskim mjeranjima dominira potporni sloj.⁹

Nedavno su predložene dvije mjerne tehnike koje izdvajaju utjecaj potpornog sloja tako da se izolira poliamidni sloj iz originalne kompozitne membrane na čvrstu površinu.¹⁰⁻¹² Jedna metoda primjenjuje infracrvenu spektroskopiju s jedinicom za totalnu refleksiju (ATR-FTIR) koja ispituje 1 μm debelo područje uz površinu prozirnog dijamanta na koji je izoliran poliamidni film u doticaju s otopinom. Na taj način se može procijeniti sorpcija različitih organskih tvari u NF i RO membranama tako da se mjeri intenzitet specifičnih

vrpcikojeodgovaraju ispitivanim tvarima, pri čemu je sorpcija dobro korelirala s mjerom separacijom.

Druga metoda, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), ispituje čvrstu elektrodu prekrivenu poliamidnim filmom uronjenu u otopinu tvari koju čini reverzibilni elektrokemijski par, tj. tvari koje mogu reverzibilno oksidirati i reducirati.^{11,12} Elektrokemijska aktivnost zapravo daje mogućnost mjerena koeficijenata raspodjele i difuzivnosti. Složena difuzijska impedancija se mjeri s malim promjenama frekvencija izmjenične struje u području frekvencija koje se mogu povezati sa sorpcijom i difuzijom unutar poliamidnog filma.

Isti pristup koji je primijenjen u ispitivanju prijenosa iona i molekula u tankim polimernim filmovima primijenjen je i u ovom radu kako bi se ispitale prijenosne karakteristike organskog para, aromatskog difenola hidrokinona (HQ) i njegovog oksidiranog oblika benzokinona (BQ). HQ, kao difenol, predstavlja čitavu klasu zagađivača, od koji su mnogi (primjerice fenol, bisfenol A, supstituirani fenol) toksični i opasni za endokrini sustav, te se također slabo uklanjuju RO i nanofiltracijskim membranama.¹⁵⁻²¹ Dodatno, neke fenolne tvari jako utječu na svojstva membrane, primjerice propusnost vode.²² Elektrokemijski par HQ/BQ je među rijetkim organskim parovima prikladnim za EIS mjerena, ali to ne znači da zaključci iz ovog rada ne mogu biti primjenjivi na slične tvari, koje su često sličnih polumjera i afiniteta prema membranama kao HQ/BQ.

Podaci dobiveni EIS su dopunjeni podacima o propusnosti dobivenima iz kronoamperometrije (CA), u kojoj je difuzijska struja mjerena koristeći istu eksperimentalnu izvedbu kao i EIS pri konstantnoj velikoj razlici potencijala.^{10,23,24} Na kraju su podaci dobiveni EIS i CA uspoređeni s podacima o propusnosti dobivenu iz RO eksperimentata. RO podaci su analizirani primjenom modificiranog Spiegler–Kedemovog modela koji je nedavno predložen za obradu sličnih podataka na nezavisan način.²⁵ Kombinacija više vrsta podataka je omogućila detaljniji uvid u prijenos fenolnih tvari kroz poliamidne membrane.

MATERIJALI I METODE

Materijali i otopine

Korištene su soli, otapala i organske tvarianalitičke čistoće. Otopine su pripravljane iz deionizirane vode specifične otpornosti od 18,2 MΩ cm. Miješanjem odgovarajuće količine

Na_2HPO_4 i KH_2PO_4 pripravljen je fosfatni pufer (0,5M; pH = 7). Ispitivane membrane dobavljene su od Hydronautics-a u obliku plastičnih plašta pod tržišnim imenima SWC1, CPA3, LFC1 i ESPA1.

Elektrokemijska mjerena, procedure i analiza

Elektrokemijski su eksperimenti (EIS i CA) izvedeni troelektrodnom sustavom (Metrohm) koji može zaprimiti oko 50 cm^3 otopine. Radna elektroda, bilo čista ili prekrivena poliamidnim filmom, napravljena je od staklastog ugljena (GC) te obložena poli(eterketonom) (PEEK). Izdvajanje poliamidnih filmova na PEEK-om obloženoj GC disk elektrodi površine $0,07 \text{ cm}^2$ (Metrohm) opisana je u drugim radovima.^{12,26} Ukratko, netkani slojevi polisulfona i poliamida su odlijepljeni s poliesterskog potpornog tkanja, stavljeni na površinu GC elektrode, te je potom polisulfonski sloj ispran s NN-dimetil formamidom tako da je na površini ostao samo poliamidni film. Pomoćna elektroda je Pt žica, a Ag/AgCl_(s) elektroda je bila referentna elektroda.¹² Sva mjerena su provedena na sobnoj temperaturi u Faradayevom kavezu (Princeton Applied Research). Čelija je propuhana s dušikom prije svakog eksperimenta kako bi smanjili koncentraciju otopljenog kisika. Otopine su pripravljene u 0,5 M fosfatnom puferu u ekvivalentnim smjesama HQ i BQ koncentracija od 0, 0,1, 1 te 10 mM. U EIS eksperimentima primijenjena je izmjenična struja amplitude 5mV superponirana na prethodno određeni otvoreni krug istosmjernog potencijala blizu 0 V, naspram referentne Ag/AgCl_(s), što je provjerovalo cikličkom voltametrijom (CV). Metodom kronoamperometrije se mjeri struja u ovisnosti o vremenu. Motrila se promjena struje izazvana stepenastim skokom potencijala elektroda na +0,3 V ili -0,3 V u vremenu od oko 30 sekundi, dok nije izmjerena konstantna struja. Primjenjeni potencijal omogućuje potpunu oksidaciju HQ ili potpunu redukciju BQ, što je također provjerovalo CV.

Spektar dobiven EIS analiziran je zamišljanjem ekvivalentnog kruga (EC) koristeći Echem Analyst računalni program kojeg proizvodi Gamry. Objašnjenje i opis općeg EC, a koje vrijedi i za ovaj slučaj, može se naći u prethodno objavljenim radovima.^{11,12} Kako bi se provjerili EC i neki njegovi elementi, te olakšalo objašnjavanje rezultata, EIS eksperimenti su provedeni pri uvjetima u kojima nisu prisutni pojedini elementi općeg EC.

Eksperimentalno dobivena stacionarna struja (CA), I_{obs} , u otopinama HQ ili BQ, se korigira pomoću sljedeće formule;

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_{obs} - I_0} - \frac{1}{I_{bare}}, \quad (1)$$

gdje je I_{bare} stacionarna struja koju određuje otpor graničnog sloja, a koja je mjerena s istom otopinom HQ ili BQ (samo bez filma) kao i I_{obs} , a I_0 je pozadinska stacionarna struja dobivena s elektrodom prekrivenom filmom, ali samo u puferu, bez HQ ili BQ. Korigirana struja I je tada pretvorena u propusnost ispitivane tvari ω_s (HQ pozitivni potencijal te BQ negativni) pomoću jednadžbe:

$$\omega_s = \frac{I}{nFAC}, \quad (2)$$

gdje je $n = 2$, broj elektrona koji se izmjenjuju u HQ \leftrightarrow BQ reakciji, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ Faradayeva konstanta, C koncentracija HQ (oksidacija) ili BQ (redukcija) u otopini, te A površina elektrode.

RO mjerenja i njihova analiza

Eksperimenti su izvedeni u membranskoj jedinici SEPA CF II (Sterlitech Corporation, SAD) s ukriženim tokom pojneotopine i permeata koja može zaprimiti membranu površine $0,0138 \text{ m}^2$ u kanal dimenzija $14,5 \times 9,5 \times 0,02 \text{ cm}^3$ (duljina x širina x visina). Pumpa Hydracell DO3SASGSSSCA s motorom varijabilne brzine (Wanner Engineering inc., Minneapolis, SAD) tjera pojnu otopinu iz pet litarskog spremnika kroz membransku jedinicu pri volumnom protoku od 3 L min^{-1} (brzini od $0,75 \text{ m s}^{-1}$). Spremnik i cijevi su bili zaštićeni od sunčeve svjetlosti zbog fotoosjetljivosti HQ i BQ.²⁷ Volumni fluks J_v kroz membranu je određen mjeranjem mase permeata kroz određeni vremenski period. Temperatura se održavala konstantnom pomoću vodene kupelji i Danfoss XG10 pločastog izmjenjivača topline. U svim eksperimentima s otopinama HQ i BQ tlak se mijenjao od najvećeg prema najmanjem te obrnuto. Koncentracije pojnih otopina HQ i BQ su bile $0,1$, 1 i 10 mM . pH otopine je prilagođen na 7 dodavanjem $0,005 \text{ M NaOH}$ ili H_2SO_4 . Prije svakog eksperimenta fluks je stabiliziran u periodu od 2 sata na tlaku od $2,2 \text{ MPa}$, te su potom eksperimenti trajali 5 sati, kako bi se uspostavilo stacionarno stanje. Koncentracije HQ i BQ u pojnoj otopini i permeatu su određene analizatorom ukupnog organskog ugljika (Shimadzu TOC Vws).

Propusnost otopljene tvari kroz membranu se odredila iz RO podataka za svaku pojnu otopinu, ekstrapolirajući podatke o separaciji na volumni fluks nula ($J_v \rightarrow 0$) te koristeći

rješenje modificirane Spiegler–Kedemove jednadžbe s korekcijom za koncentracijsku polarizaciju (KP)²⁸:

$$J_v \frac{1-R}{R} = \frac{AJ_v}{B(1-\exp[AJ_v])} \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \approx \frac{1}{B} \left(1 + J_v \left[\frac{A}{2} + k^{-1}\right]\right) \xrightarrow{J_v=0} \frac{1}{B} \approx \omega_s, \quad (3)$$

gdje su $A = (1 - \sigma)\omega_s$ i $B = \sigma/\omega_s$ koeficijenti koji zamjenjuju²⁸ članove propusnosti ω_s te refleksijskog koeficijenta σ , a k je koeficijent prijenosa tvari na površini membrane. Prva procjena (ovisnost) u jednadžbi (3) je linearna procjena jednadžbe za mali J_v , a zadnja procjena vrijedi za relativno visoku separaciju na visokim fluksevima ($\sigma \approx 1$). Bez obzira na vrijednost k , KP i koncentracijski gradijent nestaju na $J_v = 0$ te ekstrapolirana vrijednost ω_s odgovara mjerenoj koncentraciji pojne otopine.

REZULTATI I RASPRAVA

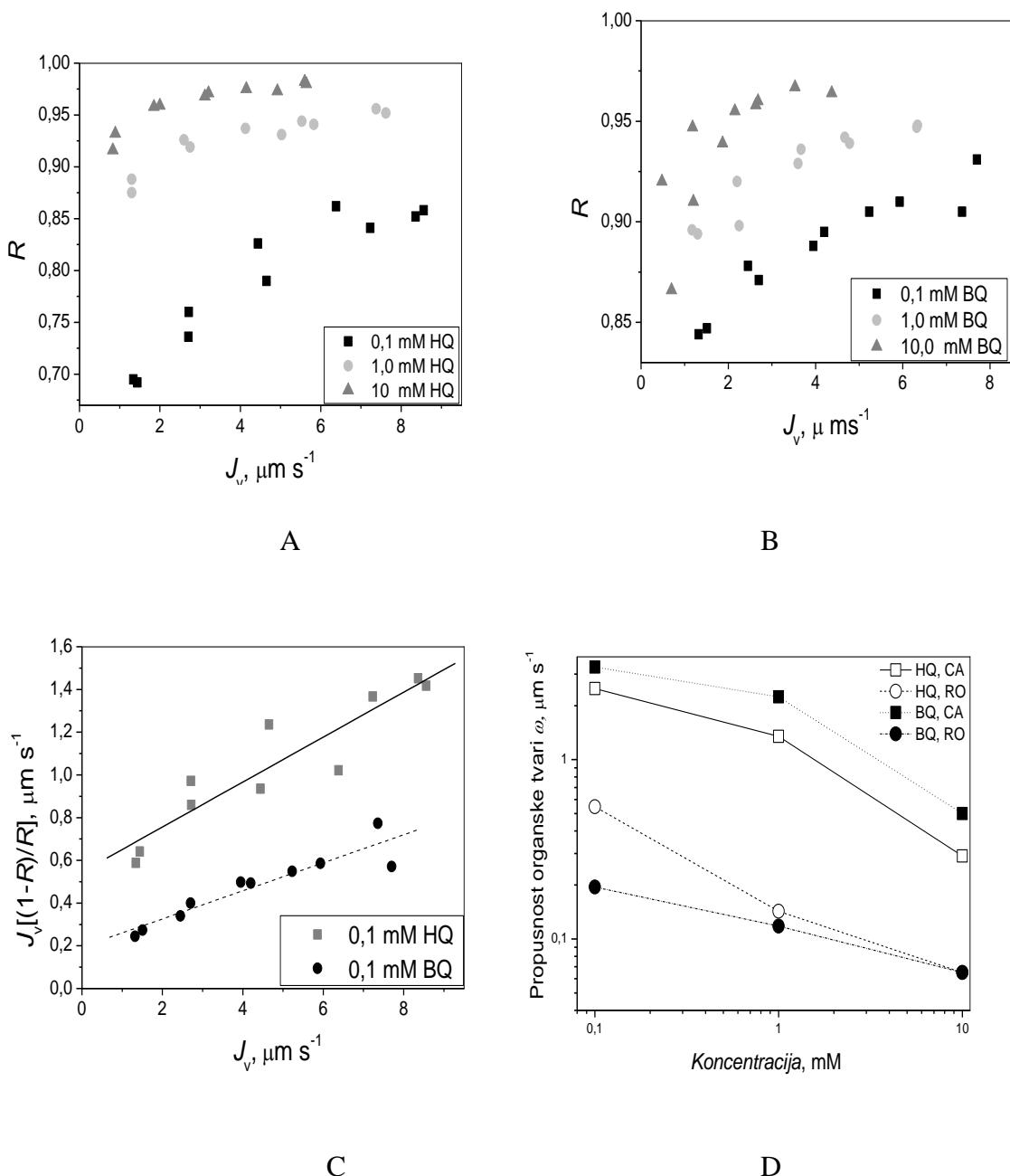
RO rezultati za benzokinon i hidrokinon

Slika 1A i 1B prikazuje mjerene podatke volumnog fluksa i separacije za SWC1 membranu, pri različitim koncentracijama BQ i HQ u pojnoj otopini. Slika 1C prikazuje tipičan graf $J_v(1-R)/R$ naspram J_v iz kojeg se koristeći jednadžbu (3) linearnom ekstrapolacijom na $J_v = 0$ određuje propusnost otopljene tvari kao $\omega_s \approx 1/B$ pri određenoj koncentraciji pojne smjese, bez potrebe da se unaprijed odredi koeficijent prijenosa tvari. Slika 1D prikazuje dobivenu ovisnost propusnosti ω_s o koncentraciji otopljene tvari. Propusnost hidrokinona je nešto veća od propusnosti BQ, vjerojatno zbog jačih međudjelovanja OH grupe u HQ s poliamidom, međutim razlike su minimalne.

Može se primijetiti kako ω_s opada s koncentracijom. Opaženo ponašanje je drukčije nego za soli, čija se ω_s obično povećava s koncentracijom soli.²⁸ Obzirom se propusnost ω_s može opisati jednadžbom:

$$\omega_s = \frac{DK}{\delta}, \quad (5)$$

gdje su D i K redom, prosječna difuzivnost otopljenih tvari i koeficijent raspodjele tvari unutar membrane, a δ je debljina membrane, tada bi propusnost mogla približno isto ovisiti koncentraciji kao i K .



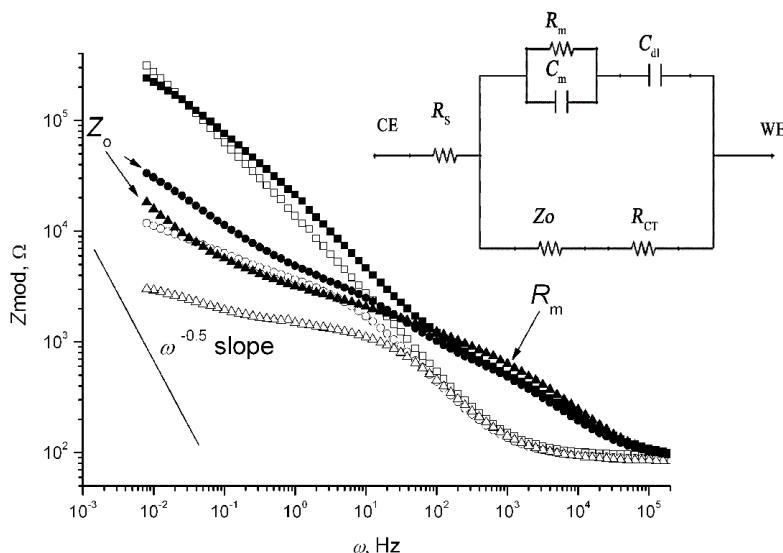
Slika 1. Mjerena separacija (SWC1) naspram brzine permeacije pojnih otopina HQ (A) te BQ (B) triju različitih koncentracija. (C) Primjer ekstrapolacije na brzinu permacije nula za 0,1 mM HQ ili BQ, a gdje odsječci predstavljaju propusnost otopljenih tvari; (D) Propusnost HQ i BQ procijenjena iz RO i CA eksperimenata. Linije su dodane kako bi vodile oko.

Dručnja ovisnost ω_s o koncentraciji HQ i BQ u usporedbi s solima se tada može objasniti oblikom adsorpcijske razdjelne izoterme. Za soli je izoterma često konkavnog oblika, što je tipično za Donnanovo isključenje, odnosno koeficijent raspodjele raste s koncentracijom.²⁸ Za organske tvari međutim, izoterma je konveksna, odnosno ponaša se kao tipična izoterma zasićenja, te K i ω_s opadaju s koncentracijom otopljenih tvari.^{10,29} Unatoč tome, podaci

dobiveni iz RO eksperimenata ne mogu zasebno pokazati u kojoj mjeri D i K doprinose ukupnoj vrijednosti ω_s . Ovom se problemu pristupilo u sljedećim poglavljima rada na osnovu elektrokemijskih mjerjenja, CA i EIS.

Elektrokemijska mjerjenja (EIS i CA)

EIS ispituje ekvimolarnu smjesu, što znatno olakšava analizu podataka, budući da su dobivene prijenosne karakteristike prosječne vrijednosti za obje otopljene tvari. Budući su polimeri HQ i BQ slični, kao i njihove propusnosti (Slika 1D), malo je vjerojatno kako to može znatno utjecati na zaključke. Slika 2 prikazuje tipičan EIS spektar čiste i filmom prekrivene elektrode u puferu s 0, 1 te 10 mM HQ/BQ. Spektri su pokazali dobru ponovljivost kroz tri nezavisna mjerjenja.



Slika 2. Reprezentativni EIS spektri (Bode grafovi) SWC1 filma u 0,5 M puferu s (■,□) 0 mM HQ/BQ, (●,○) 1 mM HQ/BQ, te (▲,△) 10 mM HQ/BQ. Otvoreni i ispunjeni simboli redom predstavljaju čistu i filmom prekrivenu elektrodu. Zbog bolje jasnoće prikaza faza nije prikazana. Umetak na slici prikazuje EC koji se koristio pri analizi podataka.

Mogu se primjetiti dvije promjene spektara. Prvo, za čistu i filmom prekrivenu elektrodu, dodatak para HQ/BQ u pufer uzrokuje pad u mjerenoj impedanciji u području ispod 10 Hz. Ovaj pad se pripisuje difuziji i reakciji redoks vrsta koji odgovaraju elementima Z_0 i R_{ct} u donjoj grani EC (umetak na slici 2). Pritom je zanimljiv element Z_0 koji s pojavljuje u spektru otopina HQ/BQ ispod 1 Hz kao linija koja ima eksponencijalni nagib $-1/2$, a koji je povezan s difuzijom HQ i BQ preko graničnog sloja i filma koji prekriva elektrodu.

Drugo, dodatak filma na elektrodu povećava impedanciju na dva područja (slika 2):

(1) oko 1 kHz, što govori o električnom otporu R_m a koji je povezan s propuštanjem iona pufera kroz film, i

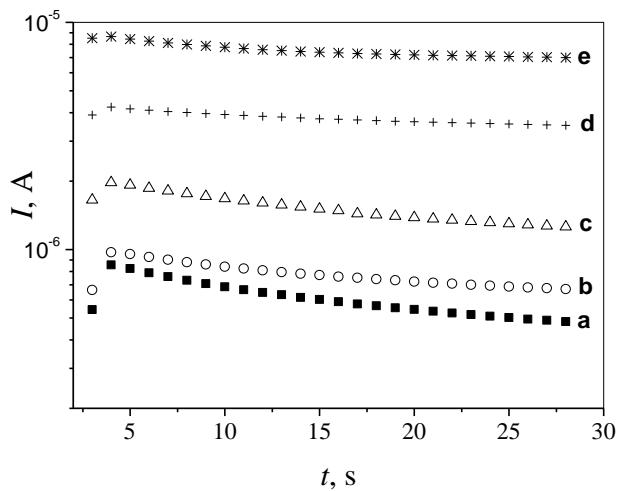
(2) ispod 1 Hz, što govori o povećanom otporu uslijed difuzije redoks para, HQ i BQ, odnosno o povećanju vrijednosti Z_0 . Primjećuje se kako Z_0 postoji i za čistu elektrodu (otvoreni simboli na slici 2) zbog otpora graničnog sloja. Kako bi se ipak dobole informacije o prijenosnim osobinama filma potrebno je da je difuzijska impedancija filma bude znatno veća od one graničnog sloja. Ovaj uvjet je ostvaren u ovom radu samo s najgušćom SWC1 membranom i to samo za dvije veće koncentracije redoks para HQ/BQ, 1 i 10 mM. Razlog tomu je lagano miješanje otopine kako se film na elektrodi ne bi otkinuo ili oštetio uslijed smičnog naprezanja nastalog miješanjem.

Spektri s filmom na slici 2 se razlikuju od spektara za čistu elektrodu, te se za 1 i 10 mM otopinu dobije linija s nagibom - 1/2 koja se lagano produžuje prema najmanjoj upotrijebljenoj frekvenciji bez prelaska u plato, te s fazom blizu 45° (nije prikazano). To upućuje da postoji difuzija kroz polubeskonačni film, a koja se ponaša kao Warburgova impedancija. Analiza podataka računalnim programom EChem primjenom EC na slici 2 daje Warburg –ov parametar Y_0 koji se može povezati s karakteristikama filma, osobito s umnoškom DK^2 prema sljedećoj jednadžbi:^{11,30}

$$DK^2 = \frac{4RTY_0}{n^2 F^2 CA}, \quad (6)$$

gdje je C ukupna molarna koncentracija redoks vrsta u otopini. Izračunate vrijednosti Y_0 i DK^2 su dane u tablici 1. Te vrijednosti su uzete kako bi se iz propusnosti ω_s izračunale vrijednosti D i K .

Isti eksperimentalni postav (EIS) iskorišten je i za CA eksperimente kako bi se i tako dobila propusnost tvari, kao alternativa RO procijenjenoj propusnosti. Tipične CA rezultate prikazuje slika 3. Može se primijetiti kako je mjerena struja bila prilično blizu stacionarnog stanja. Propusnost je izračunata primjenom jednadžbe (2) tako da je konačna vrijednost struje korigirana za pozadinsku struju i otpor graničnog sloja, jednadžba (1).



Slika 3. Krivulje mjerene primjenom CA u fosfatnom puferu: (a) čista elektroda, bez HQ/BQ; (b) elektroda prekrivena filmom, bez HQ/BQ; (c) elektroda prekrivena filmom, 0,1 mM HQ/BQ; (e) elektroda prekrivena filmom, 10 mM HQ/BQ. Filmovi su izdvojeni iz SWC1 membrane. Primijenjeni potencijal je + 0,3 V što je dovoljno za potpunu oksidaciju HQ.

Tablica 1. Skupni prikaz prijenosnih parametara te koeficijenata raspodjele HQ i BQ u SWC1 membrani dobivenih kombinacijom RO te elektrokemijskih eksperimenata (EIS i CA)^a

C, mM	RO		CA		EIS				K	C*, % (vol.)		
	$\omega_s, \mu\text{m s}^{-1}$		$\omega_s, \mu\text{m s}^{-1}$		$DK \times 10^{13},$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$Y_0 \times 10^4, \Omega^{-1} \times \text{s}^{-1/2}$	$DK^2 \times 10^{12}, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D \times 10^{15}, \text{m}^2 \text{s}^{-1}$				
	HQ	BQ	HQ	BQ								
0, 1	0,55	0,19	4,2	5,9	2,9 (5,8)	-	-	-	-	-		
1,0	0,14	0,12	2,1	4,6	1,8 (3,6)	1,1	3,9	8,4 (2,1)	21,5 (43)	0,47 (0,95)		
10,0	0,065	0,065	0,3	0,6	0,39 (0,78)	3,2	0,34	4,5 (1,1)	8,6 (17)	1,9 (3,8)		

^a Vrijednosti, DK , K , D i C^* su procijenjene za HQ i BQ za debljinu membrane 100 nm; vrijednosti u zagradama predstavljaju procjene za debljinu membrane od 50 nm. Zadnja kolona, C^* predstavlja volumni udio HQ/BQ u poliamidnoj membrani.

Izračunate vrijednosti ω_s su prikazane u tablici 1 i Slici 4D, skupa s podacima dobivenima RO eksperimentima. Kao i u EIS, postoji velika nesigurnost kod $C = 0,1$ mM zbog vrlo malog otpora filma u poredbi s otporom graničnog sloja i znatne pozadinske struje. Treba još napomenuti kako su podaci prikazani na Slici 1D i u Tablici 1 samo procjena propusnosti.

Kombinacija ω_s i Y_0 mjerenima CA i EIS, za isti film i otopinu, u principu omogućuje pojedinačnu procjenu D i K , pod uvjetom da je poznata debljina filma tako da se ω_s može izraziti kao umnožak DK . Ukupna debljina SWC1 filma procjenjuje se na oko 100 nm, a ta debljina se može uzeti i kao gornja granica debljine poliamida.^{10,26,31} Budući da selektivni

slojevi membrana mogu sadržavati znatan udio manje gustog polimera,^{31,32} efektivna debljina bi mogla biti manja, premda je selektivni sloj membrane SWC1 među najgušćima.³¹ Iz tograzloga 50 nm je uzeta kao druga debljina, a koja predstavlja donju granicu debljine poliamida. Umnožak DK^2 dobiven EIS je srednja vrijednost za HQ i BQ, te su stoga uzete srednje vrijednosti DK dobivene iz CA za HQ i BQ, a kako bi se dobole zasebne vrijednosti D i K . Podaci su prikazani u tablici 1, izuzevši za najmanju koncentraciju 0,1 mM, iz već prije spomenutog razloga, jer je granični sloj onemogućio procjenu Z_0 za PA film.

Usporedba RO i CA

Slika 1D pokazuje kako propusnosti ω_s otopljenih tvari procijenjene CA i RO mjerljima pokazuju sličan trend, međutim RO vrijednosti su za red veličine manje. To je iznenađujuće, budući da su nedavno slični eksperimenti s ferocijanidima pokazali kako su obje metode sumjerljive.³³ Jedno od mogućih objašnjenja odnosi se na potporni sloj koji ima relativno malu poroznost; simulacijama je pokazano je kako bi to moglo značajno smanjiti propusnost površinskog, selektivnog sloja.^{33,35} Budući da je takav efekt u potpunosti geometrijski, trebao bi biti neovisan o vrsti otopljene tvari i njenoj koncentraciji, što objašnjava prilično bliske omjere RO i CA procijenjenih propusnosti kroz ispitivani interval koncentracija HQ i BQ (slika 1D). Međutim, isto objašnjenje tada ne vrijedi za ferocijanide.³³

Drugo objašnjenje bi mogla biti sorpcija otopljene tvari unutar polisulfonskog sloja, ili na njegovoj unutarnjoj površini.^{9,36} Premda su se RO mjerlja vršila nakon uspostavljenog stacionarnog stanja, tovjerojatno ne jamči potpunu zasićenost potpornog sloja. Štoviše, ako je sorpcijska kinetika u potpori bila više određena difuzijom nego sorpcijom, to bi rezultiralo pseudo stacionarnom separacijom i mjerenoj propusnosti umanjenoj za otprilike isti faktor za sve koncentracije, kao što je prikazano na slici 1D. Predstavljeni podaci nisu dovoljni kako bi se provjerio ovaj mehanizam, ali se on slaže i s rezultatima s ferocijanidima koji ne pokazuju značajnu razliku između RO i CA izmjerenim propusnostima,³³ u skladu s zanemarivo malom adsorpcijom soli u potpornom sloju.

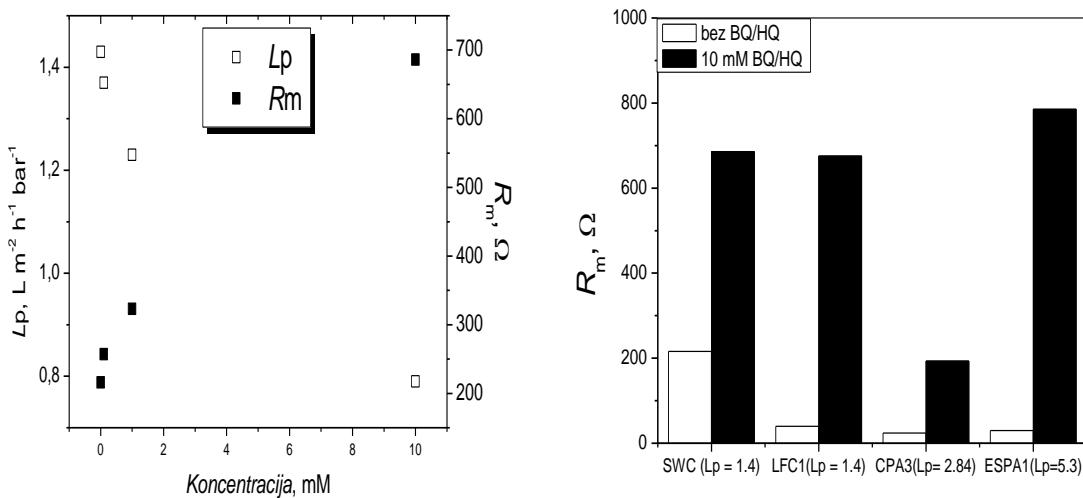
Medudjelovanje organskih tvari sa selektivnim poliamidnim slojem

Rezultati u Tablici 1 pokazuju kako je procijenjena difuzivnost HQ i BQ u poliamidu malena, reda veličine $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, tj. kako je 10^6 puta manja od one u vodi. To se prilično dobro slaže s činjenicom kako je Stokesov polumjer HQ i BQ (0,3 nm) vrlo blizu ili čak veći od prosječnog polumjera pora poliamida (oko 0,2 – 0,3 nm).³⁷ Sasvim suprotno, vrijednosti K su velike, reda

veličine 10, tj. za nekoliko redova veličine veće od vrijednosti K za soli,¹² što upućuje na veliki afinitet organskih tvari prema membrani. Premda bi bilo logično očekivati malu sorpciju (K) i difuziju kada su polumjeri otopljenih tvari i pora slični, sterički efekt (efekt prosijavanja) je puno slabiji za sorpciju nego difuzivnost. Ukoliko polumjer pora nije uniforman, što je često slučaj za NF i RO membrane,¹ tada je sterički efekt još slabiji. S druge strane, mala razlika u polumjeru otopljene tvari i šupljine membrane može pojačati kratko dometna međudjelovanja poput Van der Waalsovih, vodikovih veza i slično, a koje su odgovorne za visoki afinitet među njima. Ova opažanja objašnjavaju visoku propusnost membrane te prilično slabu separaciju fenola, u usporedbi sa solima, kao i dugačko vrijeme zasićenja PA filma s organskim tvarima. Visoke vrijednosti K za HQ se dobro slažu s prethodnim procjenama za HQ koristeći ATR–FTIR metodu.¹⁰

Ranije je spomenuta ovisnost K i ω_s o koncentraciji (tablica 1), kao posljedica nelinearne konveksne adsorpcijske izoterme. Takve izoterme su opažene ranije za HQ i ostale organske tvari koristeći ATR–FTIR,^{10,29} premda su koncentracije u tim studijama bile veće. Smanjenje koeficijenta raspodjele i propusnosti s koncentracijom objašnjava zašto nije opažen doprinos filma u CA i EIS, pri malim koncentracijama. Tada je otpor filma bio manji, dok je onaj graničnog sloja bio konstantan i puno veći od otpora filma.

Na osnovu vrijednosti K moguće je procijeniti prosječnu koncentraciju C^* HQ i BQ u poliamidu, koja je također prikazana u tablici 1. Za koncentraciju otopine od 10 mM C^* postaje visok, čak nekoliko postotaka, što je sumjerljivo s koncentracijom vode u poliamidu, 5 – 10 %.²⁶ Tako visoki udio organskih tvari u poliamidu vjerojatno mijenja njegova svojstva i učinkovitost separacije. Moglo bi se očekivati kako sorbirane organske tvari čine film hidrofobnijim, što bi povećalo separaciju soli i smanjilo propusnost membrane za vodu i soli. Vrijednost propusnosti vode, L_p , zaista se smanjila s koncentracijom HQ i BQ u RO eksperimentima (slika 4A). Pravi dokaz smanjene propusnosti soli s koncentracijom HQ i BQ u filmu vidljiv je u EIS spektru, točnije u vrijednosti električnog otpora membrane R_m koji se opaža pri 1 kHz (slika 2). Tablica 1. sadrži vrijednosti R_m koje su dobivene za SWC1 membranu, za EC prikazan kao umetak na slici 2. U suprotnosti s difuzijskom impedancijom, Z_0 , koja se smanjuje s koncentracijom, otpor filma se povećao s $R_m = 216 \Omega$ za čisti pufer na 686Ω za 10 mM HQ/BQ. Isti je trend vrijednosti R_m s koncentracijom HQ/BQ opažen za sve ispitivane membrane, kako je prikazano na slici 4B (vrijednost R_m bilo je moguće mjeriti za sve membrane dok je Z_0 moglo biti mjereno samo za SWC1).



Slika 4. Utjecaj koncentracije HQ/BQ na prijenosna svojstva RO membrana. (A) Električni otpor filma, R_m , te propusnost vode, L_p , SWC1 membrane naspram koncentracije HQ/BQ. (B) Električni otpori R_m filmova ostalih ispitanih tržišnih RO membrana u 0.5 M fosfatnom puferu, usporedba u čistom puferu te s 10 mM HQ/BQ.

Ukupno gledajući, mjerene vrijednosti propusnosti, raspodjele te difuzivnosti upućuju kako afinitet fenolnih tvari prema PA membranama može biti tako jak da smanji utjecaj steričkog isključenja. To rezultira velikom apsorpcijom i visokom propusnošću organskih tvari, unatoč maloj difuzivnosti. Koeficijent raspodjele pokazuje nelinearnu (konveksnu) ovisnost o koncentraciji te propusnost pada a separacija raste s koncentracijom otopljenih tvari, suprotno ponašanju soli. Kao rezultat visokog nakupljanja (koeficijenta raspodjele), koncentracija organskih tvari u poliamidu može biti dovoljno velika da smanji propusnost vode i iona, što je uistinu opaženo u RO i EIS eksperimentima.

ZAHVALA

Ovaj projekt su finansirali; Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa kroz projekt 125-1253008-3009 „*Membranski i adsorpcijski postupci uklanjanja organskih tvari pri obradbi voda*“ te UKF projekt „*Reduction of environmental risks posed by pharmaceuticals and their degradation products in process wastewaters, through RO/NF membrane treatment (REPHAD)*“.

LITERATURA

- (1) Košutić, K.; Kunst, B. Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities. *Desalination* 2002, 142, 47–56.
- (2) Bellona, C.; Drewes, J. E.; Xu, P; Amy, G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Res.* 2004, 38, 2795–2809.
- (3) Soltanieh, M.; Gill, W. N. Review of reverse osmosis membranes and transport models. *Chem. Eng. Commun.* 1981, 12, 279–363.
- (4) Verliefde, A. R. D.; Cornelissen, E. R.; Heijmans, S. G. J.; Verberk, J. Q. J. C.; Amy, G. L.; Van der Bruggen, B.; van Dijk, J. C. J. Construction and validation of a full-scale model for rejection of organic micropollutants by NF membranes. *J. Membr. Sci.* 2009, 339, 10–20.
- (5) Yangali-Quintanilla, V.; Verliefde, A.; Kime, T. U.; Sadmania, A.; Kennedy, M.; Amy, G. L. Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 2009, 342, 251–262.
- (6) Bowen, W. R.; Mohammad, A. W.; Hilal, N. J. Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes: use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy. *J. Membr. Sci.* 1997, 126, 91–105.
- (7) Verliefde, A. R. D.; Cornelissen, E. R.; Heijman, S. G. J.; Hoek, E. M. V.; Amy, G. L.; Van der Bruggen, B.; van Dijk, J. C. Influence of solute-membrane affinity on the rejection of uncharged organic solutes by nanofiltration membranes. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43 (7), 2400.
- (8) Kimura, K.; Amy, G. L.; Drewes, J.; Watanabe, Y. Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artefact leading to overestimation of rejection. *J. Membr. Sci.* 2003, 221, 89–101.
- (9) Schutte, C. F. The rejection of specific organic compounds by reverse osmosis membranes. *Desalination* 2003, 158, 285–294.
- (10) Ben-David, A.; Bason, S.; Jopp, J.; Oren, Y.; V Freger., J. Partitioning of organic solutes between water and polyamide layer of RO and NF membranes: Correlation to rejection. *J. Membr. Sci.* 2006, 281, 480–490.

- (11) Freger, V.; Bason, S. Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy: I. Principles and theory. *J. Membr. Sci.* 2007, 302, 1–9.
- (12) Bason, S.; Oren, Y.; Freger, V. Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy: II. Examination of the polyamide layer of RO membranes. *J. Membr. Sci.* 2007, 302, 10–19.
- (13) Barsoukov, E., Macdonald, J. R., Eds. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed.; Wiley Interscience, 2005.
- (14) Rubinstein, I.; Rishpon, J.; Gottesfeld, S. An AC-impedance study of electrochemical processes in Nafion-coated electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1986, 133, 729–734.
- (15) Bódalo, A.; Gómez, E.; Hidalgo, A. M.; Gómez, M.; Murcia, M. D.; López, I. Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. *Desalination* 2009, 245, 680–686.
- (16) Dražević E.; Košutić, K.; Fingler, S.; Drevenkar, V. Removal of pesticides from the water and their adsorption on the reverse osmosis membranes of defined porous structure. *Desalin. Water Treat.* 2011, 30, 161–170.
- (17) Comerton, A. M.; Andrews, R. C.; Bagley, D. M.; Yang, P. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. *J. Membr. Sci.* 2007, 303, 267–277.
- (18) Comerton, A. M.; Andrews, R. C.; Bagley, D. M.; Hao, C. The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *J. Membr. Sci.* 2008, 313, 323–335.
- (19) Kimura, K.; Toshima, S.; Amy, G.; Watanabe, Y. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. *J. Membr. Sci.* 2004, 245, 71–78.
- (20) Yoon, Y.; Westerhoff, P.; Snyder, S. A.; Wert, E. C.; Yoon, J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* 2007, 202, 16–23.

- (21) Al-Rifai, J. H.; Khabbaz, H.; Schäfer, A. I. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Sep. Purif. Technol.* 2011, 77 (1), 60–67.
- (22) Williams, M. E.; Hestekin, J. A.; Smothers, C. N.; Bhattacharyya, D. Separation of Organic Pollutants by Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes: Mathematical Models and Experimental Verification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38 (10), 3683–3695.
- (23) Leddy, J; Bard, A. Polymer films on electrodes. Part XII. Chronoamperometric and rotating disc electrode determination of the mechanism of mass transport through poly(vinyl ferrocene) films. *J. Electroanal. Chem.* 1983, 153, 223–242.
- (24) McCarley, R.; Irene, E.; Murray, R. Permeant molecular sieving with electrochemically prepared 6-nm films of poly(phenylene oxide). *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 2492.
- (25) Kedem, O.; Freger, V. Determination of concentration dependent transport coefficients in nanofiltration: Defining an optimal set of coefficients. *J. Membr. Sci.* 2008, 310, 586–593.
- (26) Freger, V. Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes: An Atomic Force Microscopy Study. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38 (11), 3168–3175.
- (27) Ononye, A. I.; McIntosh, A. R.; Bolton, J. R. Mechanism of the Photochemistry of p-Benzoquinone in Aqueous Solutions. 1. Spin Trapping and Flash Photolysis Electron Paramagnetic Resonance Studied. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 6266–6270.
- (28) Bason, S.; Kedem, O.; Freger, V. Determination of concentration-dependent transport coefficients in nanofiltration: Experimental evaluation of coefficients. *J. Membr. Sci.* 2009, 326, 197–204.
- (29) Ben-David, A.; Oren, Y.; Freger, V. Thermodynamic factors in partitioning and rejection of organic compounds by polyamide composite membranes. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7023–7028.
- (30) Freger, V. Diffusion impedance and equivalent circuit of a multilayer film. *Electrochim. Commun.* 2005, 7, 957–961.
- (31) Freger, V. Nanoscale heterogeneity of the polyamide membranes obtained by interfacial polymerization. *Langmuir* 2003, 19, 4791–4797.

- (32) Freger, V. Kinetics of film formation by interfacial polycondensation. *Langmuir* 2005, 21, 1884–1894.
- (33) Bason, S.; Oren, Y.; Freger, V. Ion transport in the polyamide layer of RO membranes: composite membranes and free-standing films. *J. Membr. Sci.* 2011, 367, 119–126.
- (34) Lonsdale, H. K.; Riley, R. L.; Lyons, C. R.; Carosella, D. P. Transport in composite reverse osmosis membranes. In Bier, M., Ed., *Membrane Processes in Industry and Biomedicine*; Plenum Press: New York, 1971; p 101.
- (35) Ramon, G. Z.; Hoek, E. M. V. Transport through composite membranes, part 1: Is there an optimal support membrane?, 2011, submitted.
- (36) Lindau, J.; Jönsson, A. S.; Wimmerstedt, R. The influence of a low-molecular hydrophobic solute on the flux of polysulphone ultrafiltration membranes with different cut-off. *J. Membr. Sci.* 1995, 106 (1), 9–16.
- (37) Bason, S.; Kaufman, Y.; Freger, V. Analysis of ion transport in nanofiltration using phenomenological coefficients and structural characteristics. *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 3510–3517.

ŽIVOTOPIS

Emil Dražević rođen je 18. siječnja 1983. u Varšavi, Poljska. U Zadru je završio osnovnu školu te opću gimnaziju. Diplomirao je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu u srpnju 2007. Tijekom studija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije bio je stipendist Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa u kategoriji „A“ za nadarene studente. U siječnju 2008. godine zapošljava se na međunarodnom UKF projektu „Reduction of environmental risks posed by pharmaceuticals and their degradation products in process wastewaters through RO/NF membrane treatment (REPHAD)“. Poslijediplomski studij Inženjerske kemije upisao je 2008. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije te pod mentorstvom prof. dr. sc. Krešimira Košutića i izv. prof. dr. sc. Vladimira Dananića započinje raditi na istraživanju prijenosa tvari kroz reverzno osmotske i nanofiltracijske membrane. Tijekom izrade doktorskog rada dva puta odlazi u Izrael te ostvaruje suradnju s prof. dr. sc. Viatcheslavom Fregerom. Objavio je šest znanstvenih radova u časopisima pokrivenima bazama CC/SCI. Jedan znanstveni rad je objavio u časopisu pokrivenim bazom SCOPUS. Dosada je recenzirao ukupno šest znanstvenih radova u uglednim međunarodnim časopisima, "Applied Materials and Interfaces", "Journal of Membrane Science" i "Separation and Purification Technology".

.