

**TECHNICKÁ UNIVERZITA LIBEREC**

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií



**Modifikace membrán  
s využitím nanotechnologií**

*Autoreferát disertační práce*

Ing. Jan Dolina

<b>Téma disertační práce:</b>	Modifikace membrán s využitím nanotechnologií
<b>Thesis topic:</b>	<b>Membrane modifications through nanotechnology</b>
<b>Jméno a příjmení:</b>	Jan Dolina
<b>Studijní program:</b>	P3901 / Aplikované vědy v inženýrství
<b>Studijní obor:</b>	Aplikované vědy v inženýrství
<b>Vedoucí disertační práce:</b>	Ing. Tomáš Lederer, Ph.D.
<b>Konzultant:</b>	Mgr. Ing. Lukáš Dvořák, Ph.D.
<b>Zadání disertační práce:</b>	21.10 2008

## Abstrakt

Předložená disertační práce je zaměřena zejména na povrchové modifikace komerčně dostupných ultrafiltračních membrán a na přípravu polyethersulfonových ultrafiltračních membrán s tzv. smíšenou maticí. Komerční ultrafiltrační membrány byly modifikovány prostřednictvím tří různých metod; metodou založenou na difuzi iontů stříbra s jejich následnou redukcí a tepelnou stabilizací, metodou založenou na polyethyleniminové imobilizaci nanočástic stříbra do membránové struktury a metodou tepelně-tlakové laminace nanovláknenné vrstvy s obsahem nanočástic stříbra, jejíž příprava byla rovněž cílem této práce.

Ačkoli se podařilo připravenou nanovláknennou vrstvu na membránový povrch zafixovat s dostatečnou pevností a minimální ztrátou morfologie, bylo pozorováno významné vyplavování stříbra z nanovláken. Optimalizací podmínek přípravy, zejména volbou vhodného prekursoru nanočástic stříbra (disperze behenátu stříbrného), se podařilo minimalizovat vyplavování stříbra z nanovláknenné vrstvy, čímž byly zároveň prodlouženy antimikrobiální vlastnosti této vrstvy. S výjimkou modifikace membránového povrchu prostřednictvím nanovláken bylo dosaženo poklesu tendence k zanášení, tedy snížení adherence nežádoucích složek na povrch membrány. Ta představuje zásadní negativní jev membránových technologií při filtraci vod s obsahem organických látek, včetně mikroorganismů.

Pro přípravu polyethersulfonových membrán se smíšenou maticí byly kromě nanočástic stříbra použity také nejružnější komerční a disperzní nanočástice, u nichž se předpokládal antimikrobiální efekt. Zejména přídavek nanočástic oxidu měďnatého a disperzních nanočástic oxidu titaničitého s přídavkem stříbra v polymerní matici, vedl k membránám vykazujícím nižší tendenci k zanášení membránového povrchu při zachování jejich selektivity. U těchto membrán bylo dále pozorováno zvýšení hydrofility a stabilita aditiv v polymerní matici.

Dosažené výsledky prezentované v této disertační práci naznačují aplikační potenciál těchto kompozitních a modifikovaných membrán, například pro filtrace odpadních vod s vysokým obsahem nerozpuštěných látek a mikroorganismů.

**Klíčová slova:** Membrána; kompozity; nanovláknna; stříbro; nanočástice; disperze, antimikrobiální vlastnosti; hydrofilita, snížené zanášení.

## Abstract

This thesis is focused on the surface modification of commercially available ultrafiltration membranes and on the preparation of mixed matrix polyethersulfone membranes for ultrafiltration. Commercial ultrafiltration membranes were modified by three different methods; one based on the diffusion of silver ions with their subsequent reduction and thermal stabilization; other based on polyethylenimine immobilization of silver nanoparticles in the membrane structure and the last method is based on thermal-pressure lamination of nanofibrous layers containing silver nanoparticles whose preparation is also an objective of this work.

Although the nanofiber layer was fixed on the membrane surface with sufficient adhesion and minimum loss of morphology, significant leaching of silver from nanofibre layer was observed. By optimizing conditions of preparation, particularly the choice of a suitable precursor of silver nanoparticles (silver behenate dispersion), the silver leaching from nanofibrous layer was minimized and thereby antimicrobial properties were prolonged. Membranes used for the filtration of wastewater suffer from fouling by organic matter and microorganisms which limits the membrane performance significantly. With the exception of membranes with surface modified by nanofibers the surface modifications of commercially available membranes led to fouling mitigation, i.e. reducing adherence of undesirable components on the membrane surface.

For mixed matrix polyethersulfone membranes preparation the addition of various commercially available and dispersed nanoparticles with antimicrobial properties was investigated. In particular, the addition of copper oxide nanoparticles and dispersed nanoparticles of titanium dioxide with the silver addition to polymer matrix led to membranes with lower tendency to surface fouling while maintaining their selectivity. These membranes exhibited improved hydrophilicity and stability of additives in the polymer matrix.

Achieved results presented in this thesis indicate the application potential of these membrane composites and modified membranes, e.g. for the wastewater filtration with high content of suspended solids and microorganisms.

**Keywords:** Membrane, composites; nanofibres; silver; nanoparticles; dispersion; antimicrobial properties; hydrophilicity; membrane fouling.

## Obsah

Abstrakt .....	i
Obsah.....	iii
Cíle práce .....	iv
Přínosy práce .....	v
ČÁST I. ....	1
ČÁST II.....	7
ČÁST III. ....	15
ČÁST IV.....	23
ČÁST V. ....	33
Závěry disertační práce .....	47
Seznam použité literatury.....	49

## Cíle práce

Cílem disertační práce bylo modifikovat komerčně dostupné membrány a připravit nové membrány vedoucí ke snížení negativních jevů jako je zejména zanášení membránového povrchu. Důležitým faktorem bylo nejen provést zmiňovanou modifikaci, ale zároveň zachovat vysoké separační schopnosti daných membrán, které tak mohou sloužit např. pro intenzifikaci procesů čištění vod.

Za tímto účelem byly připraveny kompozitní ultrafiltrační membrány prostřednictvím antimikrobiální nanovlákněné vrstvy. Cílem bylo otestovat tepelně-tlakovou laminaci a přímou depozici nanovláken pro přípravu mechanicky stabilní kompozitní membrány. Jelikož hlavní nevýhodou imobilizace stříbra na nanovlákněch je jeho slabá fixace, jedním z cílů práce bylo minimalizovat vyplavování stříbra s použitím jiných prekurzorů stříbra a změnou procesních podmínek přípravy. Další oblastí byl výzkum nanovlákněných membrán určených pro filtraci vody s obsahem nerozpuštěných látek a mikroorganismů s cílem připravit nanovlákněnou kompozitní membránu s nanovlákněnými sloužícími jako aktivní vrstva.

Další oblastí byla příprava povrchově modifikovaných membrán. Cílem zvolených modifikací bylo připravit membrány, které budou mít dlouhodobé antimikrobiální vlastnosti vůči mikroorganismům reálné odpadní vody a jejichž povrchy budou co nejméně náchylné k zanášení.

Poslední oblastí výzkumu disertační práce byly membrány se smíšenou maticí. Cílem této oblasti byla příprava ultrafiltračních membrán s nejrůznějšími aditivami na bázi nanosloučenin metodou inverze fáze vedoucí opět ke snížení jejich zanášení. Výhodou oproti povrchovým modifikacím byla možnost *in situ* přípravy metodou inverze fáze bez následných úprav a funkcionalizace membrány napříč celou strukturou.

Kromě vlastní modifikace či přípravy membrán, bylo cílem disertační práce také tyto membrány detailně charakterizovat. Za tímto účelem byly provedeny následující testy:

- Stanovení permeability (hydraulického výkonu) daných membrán
- Určení selektivity (dělicí schopnosti) modifikovaných či nově připravených membrán
- Stanovení stability použitých aditiv
- Určení antimikrobiálních vlastností prostřednictvím kontaktních testů, testů inhibičních zón, změn v respirační aktivitě aj.
- Mikroskopické analýzy vnitřních a povrchových morfologií modifikovaných a nově připravených membrán s využitím pokročilých mikroskopických technik

## Přínosy práce

Výstupem práce je řada původních výsledků materiálového výzkumu zaměřeného na oblast vývoje modifikovaných membrán pro tlakové separační procesy aplikované v technologiích čištění odpadních vod. Celkovým přínosem je komplexní a cílená výzkumná činnost zaměřená na různé směry modifikací separačních membrán směřující na omezení negativních procesů foulingu a biofoulingu.

Prvním přínosem disertační práce byl vývoj kompozitních ultrafiltračních materiálů prostřednictvím tepelně tlakové laminace a přímé depozice původních nanovláknenných struktur. V této oblasti bylo dosaženo přípravy mechanicky stabilních kompozitů s dostatečnou adhezí nanovláknenné vrstvy s minimální ztrátou její morfologie. Tyto membrány navíc vykazovaly antimikrobiální vlastnosti.

Dalším přínosem byl vývoj a testování vlastních nanovláknenných mikrofiltračních membrán, připravených navrstvením více vrstev kontinuálně zvlákněných nanovláken na polyesterový netkaný substrát prostřednictvím tepelně tlakové laminace. Tyto vrstvy vykazovaly vysokou permeabilitu a srovnatelnou selektivitu v porovnání s komerční mikrofiltrační 0,45  $\mu\text{m}$  membránou. V testu s aktivovaným kalem navíc tyto kompozity vykazovaly lepší výsledky, než symetrické mikrofiltrační membrány. Nanovláknenné vrstvy z polyurethanu byly dále *in situ* dotovány různými prekursorů a nulmocnými nanočásticemi stříbra. Pro nanovláknena s přídavkem disperzního behenátu stříbrného bylo pozorováno snížené vyplavování stříbra a velmi nízká ztráta stříbra ve srovnávacích testech. V této práci bylo navíc v porovnání s ostatními studii polyurethanových nanovláken se stříbrem měřeno vyplavování stříbra v průběhu času pomocí koncentrace uvolněného stříbra metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, která mnohem přesněji odráží skutečnou ztrátu stříbra z nanovláken.

V navazující části disertační práce byly modifikace komerčních membrán pomocí nanovláken porovnány s dalšími postupy povrchové inkorporace nanočástic stříbra. Jmenovitě se jednalo o difuzi iontů stříbra s následnou redukcí a o ukotvení nanočástic stříbra do polyethyleniminové matrice. Přínosem kromě experimentálního ověření povrchových modifikací ultrafiltračních membrán byla příprava membrán s antimikrobiálními vlastnostmi vůči mikroorganismům reálné odpadní vody. V případě difuzní a polyethyleniminové metody membránové modifikace vedly ke snížení biologického zanášení. **Tyto metody jsou předmětem původní ověřené technologie s názvem „Antimikrobiální modifikace ultrafiltračních membrán s různými prekursorů stříbrných nanočástic“** (identifikační kód: 17890\_2015\_1). Z hlediska použití v praxi je

u difuzní metody rozhodným přínosem možnost znovuoobnovení antimikrobiálních vlastností bez nutnosti výměny membrán.

Přínosem práce v oblasti výzkumu membrán se smíšenou maticí bylo nalezení vhodných (nano)částicových a disperzních aditiv a vlastní příprava nových původních membrán se smíšenou maticí, u kterých bylo minimalizováno jejich biologické zanášení. Membrány se smíšenou maticí s přídavkem oxidu měďnatého a oxidu titaničitého doplněného o stříbro dosahovaly požadované selektivity, zvýšené hydrofility, antimikrobiálních vlastností a stability aditiv.

Hmatatelným výstupem disertační práce jsou zejména povrchové modifikace založené na difuzní a polyethyleniminové metodě komerčních ultrafiltračních membrán a membrány se smíšenou maticí s přídavkem oxidu měďnatého a oxidu titaničitého doplněného o stříbro. Povrchové modifikace jsou součástí ověřené technologie a spolu s membránami budou v navazujícím výzkumu posouzeny jejich aplikovatelnosti v průmyslu.

Přínosem disertační práce je také publikační činnost a to i v odborných časopisech s vysokým impact faktorem vzhledem k danému oboru. Odezvu na publikované výsledky práce dokumentují i níže uvedené citace:

- Dolina, J., Jiříček, T., Lederer, T., 2013. Membrane modification with nanofiber structures containing silver. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 13971–13978. (IF, 2,587; počet citací, 4)
- Dolina, J., Jiříček, T., Lederer, T., 2015. Biocide modification of ultrafiltration membranes using nanofiber structures. *Desalination Water Treat.*, 56(12), 3252-3258. (IF, 1,272; počet citací, 3)
- Dolina, J., Dlask, O., Lederer, T., Dvořák, L., 2015. Mitigation of membrane biofouling through surface modification with different forms of nanosilver. *Chem. Eng. J.*, 275, 125-133. (IF, 5,310; počet citací, 3)
- Dvořák, L., Gómez, M., Dolina, J., Černín, A., 2015. Anaerobic membrane bioreactors—a mini review with emphasis on industrial wastewater treatment: applications, limitations and perspectives. *Desalination Water Treat.*, 1-15. (IF, 1,272; počet citací, 1)
- Dolina, J., Dvořák, L., Lederer, T., Vacková, T., Mikmeková, Š., Šlouf, M., Černík, M., 2016. Characterisation of morphological, antimicrobial and leaching properties of in situ prepared polyurethane nanofibres doped with silver behenate. *RSC Advances*, 6(28), 23816-23826. (IF, 3,289; počet citací, 0)

Dalším přínosem byla aktivní účast na význačných zahraničních konferencích zabývajících se membránovou problematikou či projektové zapojení související s výzkumem v oblasti membránové separace a nanovláken.

Spoluúčast na řešení výzkumných projektů s membránovou tématikou :

- NANOBIOWAT: Ekologicky šetřené nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd. WP4 – Nano/biomodifikované filtry a membrány
- NAMETECH: FP7 – „Development of intensified water treatment concepts by integrating nano and membrane technologies.“



## ČÁST I.

### Modifikace membrán s využitím nanovláknenných struktur se stříbrem

**Tato část disertační práce vychází z článků:**

Dolina, J., Jiříček, T., Lederer, T., 2013. Membrane modification with nanofiber structures containing silver. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 13971–13978. (IF; 2,587)

Dolina, J., Jiříček, T., Lederer, T., 2015. Biocide modification of ultrafiltration membranes using nanofiber structures. *Desalination Water Treat.*, 56(12), 3252-3258. (IF; 1,272)

### Souhrn

Biologické znečištění membrán má negativní vliv na jejich výkon. Předkládaný výzkum je cílen na modifikaci povrchu komerčních ultrafiltračních membrán určených pro úpravy vod. Aplikace polyurethanových nanovláken se stříbrem na jejich povrch přidává těmto membránám antimikrobiální vlastnosti. Přídavek stříbra do roztoků určených pro elektrostatické zvláknění způsobuje změny ve viskozitě a homogenitě nanovláknenných roztoků, tedy limituje i množství přidaného stříbra. Cílem modifikace bylo maximalizovat obsah nanočástic stříbra v roztoku i ve výsledném produktu. Pro přípravu kompozitních ultrafiltračních membrán s antibakteriálními vlastnostmi byly ověřeny dvě metody (a) metoda tepelně-tlakové laminace (b) metoda přímé depozice.

Hydrodynamické vlastnosti upravených a referenčních membrán byly testovány na ultrafiltrační jednotce AlfaLaval M10. Přidaná antimikrobiální funkcionálna nicméně vedla k nižší propustnosti membrán. Testy potvrzující antimikrobiální aktivitu probíhaly prostřednictvím kultivačních a respiračních metod na kulturách *E. coli*. Současně bylo sledováno vyplavování stříbra z nanovláknenné vrstvy.

Modifikace ultrafiltračních membrán s využitím nanovláken se stříbrem je slibnou metodou pro přípravu antimikrobiálních kompozitních membrán vhodných pro budoucí výzkum v oblasti pokročilého čištění vody.

**Klíčová slova:** Kompozitní membrána; biologické znečištění; ultrafiltrace; nanovláknena, stříbro; antimikrobiální vlastnosti; čištění vody.

## 1. ÚVOD

Současný výzkum ultrafiltračních (UF) membrán je zaměřen na úpravy vedoucí ke zlepšení filtračních vlastností membrán na nanoúrovni. Póry v ideální membráně by měly během filtrace zůstat průchodné, k jejich blokování však často dochází v důsledku průchodu anorganických či organických sloučenin, ale i například vedlejších metabolických produktů mikroorganismů (Dvořák et al., 2011). Prevence růstu mikroorganismů na povrchu membrán vede ke snížení frekvence chemického a mechanického čištění membrán.

Příklady nanomodifikací UF membrán:

- a) Disperze anorganických nanočástic přímo do struktury membrány (Genne et al., 1997).
- b) Začlenění aktivních katalytických sloučenin do polyelektrolytu a jeho navrstvení (*layer-by-layer*) na povrch upravované membrány (Kochan et al., 2010)
- c) Použití nanovláken dotovaných nanočásticemi (Barakat et al., 2010)

Netkané nanovláknenné struktury vykazují vysoký specifický povrch spolu s otevřenou a propojenou pórovou strukturou, přičemž lze dosáhnout až 90% porozity elektrostaticky zvlákněných vláken (Z. Tang et al., 2009).

Předkládaná část disertační práce byla zaměřena na výzkum nanovláken s nanočásticemi stříbra (Morones et al., 2005) a integraci těchto nanovláknenných vrstev do vrchní vrstvy membrán za účelem zvýšení jejich antibakteriálních vlastností. Navrhovanou oblastí pro využití takto modifikovaných membrán je filtrace organicky znečištěné vody a případné použití v membránových bioreaktorech.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K přípravě nanovláken byl použit elastomerní polymer polyurethan (LS 1086; Novotex, Itálie). Nanovláknena byla *in situ* dotována dusičnanem stříbrným a redukována pomocí dimethylformamidu. Po jejich zvláknění metodou kontinuálního elektrospinningu došlo k tepelně-tlakové laminaci na UF membránu UP150 (Microdyn-Nadir, Německo). V paralelním experimentu došlo k nanesení nanovláken přímo na povrch ultrafiltrační membrány v procesu elektrostatického zvláknění. Kromě PU nanovláken byla souběžně testována i tepelně odolnější nanovláknena PES (E 6020P; BASF, Německo).

Testování membrán zahrnovalo:

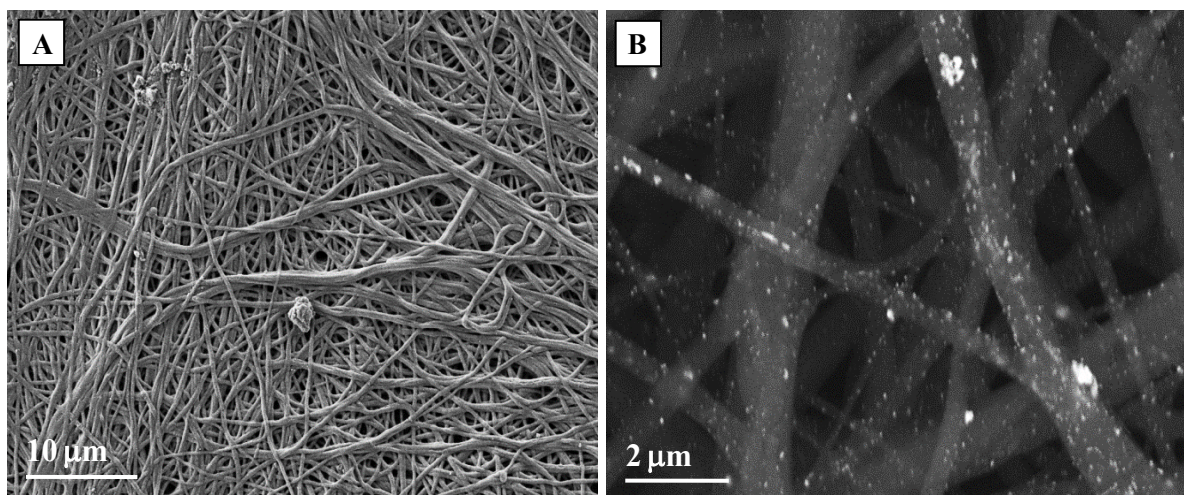
- Měření propustnosti (permeability) s demineralizovanou vodou
- Měření stability stříbra pomocí filtrace demineralizované vody
- Rentgenovou difrakční (XDR) analýzu přítomnosti stříbra
- Antimikrobiální testy pomocí kultivačních metod a měření respirační aktivity
- SEM a TEM mikroskopii nanovláknenné a membránové morfologie

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

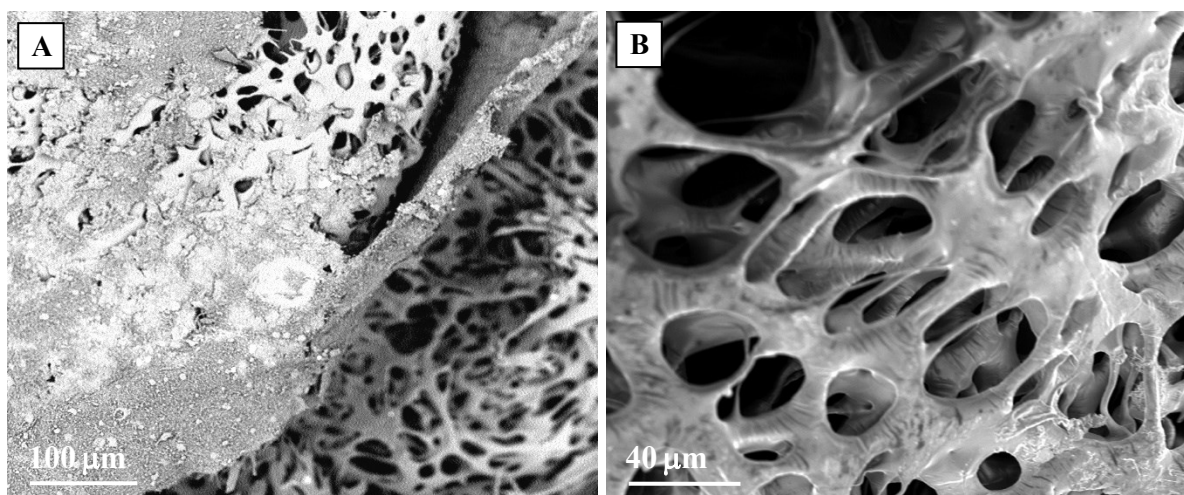
Základní roztok PU bez stříbra a roztok s redukovaným dusičnanem stříbrným byly úspěšně zvlákněny s využitím kontinuálního elektrospinningu z volné hladiny. Přítomnost stříbra v nanovláknenech byla kromě ICP-OES analýzy potvrzena i rentgenovou difrakční analýzou. Měření vodivosti a zvláknovacích roztoků před a po elektrickém zvláknování nepotvrdila preferenční vynesení stříbrných částic. Analýza pomocí programu NIS Elements AR 3.10 stanovila střední velikost částic stříbra  $80 \pm 21$  nm, přičemž průměr modifikovaných nanovláken odpovídal  $240 \pm 64$  nm. Přidání nanočástic stříbra ve formě redukovaného dusičnanu stříbrného nevedlo k významným změnám v průměru nanovláken. Předběžné výsledky TEM mikroskopie prokázaly umístění částic stříbra převážně na povrchu nanovláken.

Při přípravě membrán pomocí tepelně-tlakové laminace PU nanovláken byly pozorovány strukturální změny nanovláknenné vrstvy při teplotách nad  $110$  °C, zatímco současně testovaná PES nanovláknena zůstávala stabilní i při vyšších teplotách (Dolina et al., 2013). Dosažení adekvátní adheze při vyšších teplotách však vedlo k významné degradaci membrány z důvodu tepelné nestability podpurné PET vrstvy Nadir UP150 membrány.

Nanovláknenná struktura bez výraznějších morfologických změn po laminaci při teplotě  $95$  °C je zobrazena na obrázku 1. Naproti tomu, v paralelních experimentech s PES nanovláknem vedly podmínky nutné k dosažení adheze k degradaci membrány, zejména u její podpurné PET vrstvy (Obrázek 2). Testovací protokoly pro *cross-flow* i *dead-end* režim potvrdily sníženou propustnost nanovláknenných membrán vázanou na zvýšenou teplotu laminace. Obrázek 3 ukazuje vývoj propustnosti testovaných membrán. V *cross-flow* režimu vykazovaly referenční membrány dvakrát větší propustnost než membrány laminované. V tomto režimu filtrace byly pozorovány větší rozdíly permeability mezi modifikovanými a referenčními membránami než v případě *dead-end* režimu. Ukazuje se, že *cross-flow* režim je více citlivý na povrchové vlastnosti membránového povrchu.



**Obrázek 1:** A) Povrch PU nanovláken po laminaci při 95°C (SEM, zvětšení 2 500×), B) Detail nanovláken se stříbrnými nanočásticemi (SEM, zvětšení 10 000×).



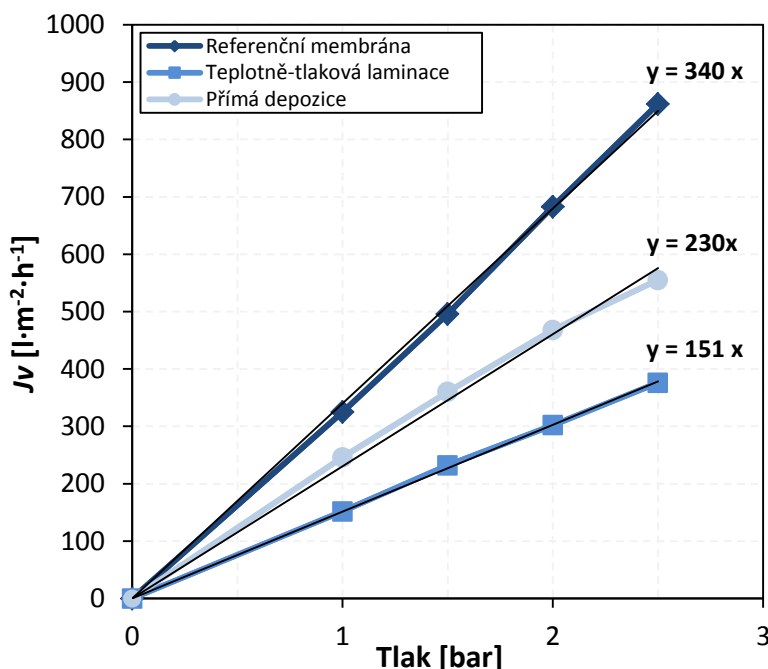
**Obrázek 2:** A) Ultrafiltrační membrána laminovaná PES nanovláčennou vrstvou (SEM, zvětšení 1200×), B) strukturální degradace podpůrné PET vrstvy (SEM, zvětšení 440×).

Hodnoty propustnosti membrán modifikovaných tepelně-tlakovou laminací zůstávaly nižší při porovnání s referenčními, což vedlo k vývoji kompozitní membrány bez laminování.

Přímá depozice PU nanovláken na povrch membrány zlepšila propustnost v porovnání s laminovanými membránami přibližně o 50 %. SEM mikroskopie potvrdila rovnoměrný nanos nanovláčenných vrstev na membránovém povrchu. Limitujícím faktorem tohoto postupu je zbytkový obsah rozpouštědla v nanovláčcích reagující s povrchem membrány.

Experimenty stability stříbra prokázaly stříbro procházející skrze ultrafiltrační membránu (150 kDa), i přestože zjištěná velikost částic byla větší, než je velikost póru membrány. Tento jev lze vysvětlit rozpouštěním nanočástic s následným průchodem stříbrných iontů napříč

membránou, nikoli průchodem samotných nanočástic. Nadměrné vyplavování stříbra, případně jeho nanočástic, z nanovlákněné vrstvy do odpadní vody je pro životní prostředí potencionálně vážný problém a uznávaná nevýhoda současné metodiky membránových modifikací, která navíc snižuje dlouhodobé antimikrobiální vlastnosti nanovlákněné vrstvy.



**Obrázek 3:** Permeabilita (směrnice přímky) modifikovaných membrán pomocí tepelně-tlakové laminace, přímé depozice a referenční membrány.

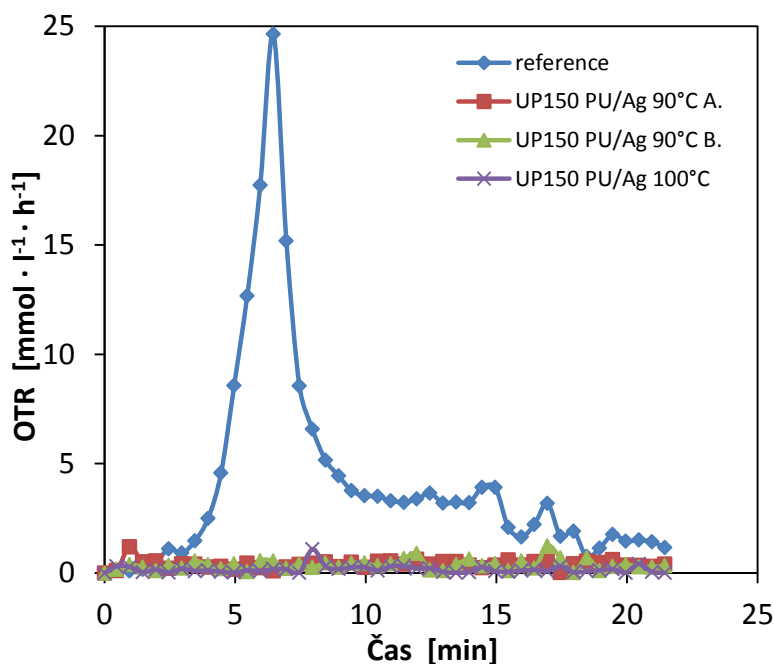
Měření stability stříbra bylo provedeno u membrán s nejlepšími antibakteriálními vlastnostmi, kde se tedy předpokládalo největší uvolňování stříbrných iontů. Pozorován byl velmi podobný průběh vyplavování s intenzitou přímo úměrnou počátečnímu množství stříbra v nanovlákněch. Koncentrace stříbra v testech s membránou míchanou v demineralizované vodě postupně rostla s maximem po jedné hodině, kdy se hodnoty ustálily, a k dalšímu růstu nedošlo.

Vzhledem k celkovému obsahu stříbra po elektrostatickém zvláknění stanovenému po demineralizaci nanovláken v roztoku kyseliny dusičné, odpovídala ztráta stříbra 66–80 % počáteční hodnoty. Toto výrazné vyplavení může být vysvětleno vysokým počátečním obsahem stříbra, které bylo 22 hm% vůči polymeru a zároveň nebylo pevně ukotveno v polymerní matici.

Stejný experiment, prodloužený na čtyři dny, ukázal obdobný průběh vyplavování stříbra. Po tomto testu následoval proplach membrány v demineralizované vodě s následnými mikrobiologickými testy, které potvrdily trvalé antimikrobiální vlastnosti stříbra ukotveného na nanovlákněch.

Antimikrobiální vlastnosti byly testovány na membránách modifikovaných pomocí metody tepelně-tlakové laminace a porovnány se vzorkem bakterií ve fyziologickém roztoku.

Měření antimikrobiálních vlastností bylo provedeno i pomocí respirační aktivity. U všech stříbrem modifikovaných membrán byly prokázány silné antimikrobiální vlastnosti s minimální respirační aktivitou. Naproti tomu, vzorek referenční membrány respirační aktivitu vykazoval (Obrázek 4).



**Obrázek 4:** Rychlost spotřeby kyslíku (oxygen transport rate; OTR) bakterií *E. Coli* při testu membrán.

#### 4 ZÁVĚRY

Předmětem této části práce byla příprava modifikovaných komerčních Nadir UP150 membrán s využitím nanovláken dotovaných nanočásticemi stříbra. Zkoumány byly dva způsoby přípravy kompozitní ultrafiltrační membrány s antibakteriálními vlastnostmi a to metoda tepelně-tlakové laminace a přímé depozice. Přidaná antimikrobiální funkčnost byla ale za cenu nižší propustnosti, která může být zlepšena optimalizací procesu depozice.

Antimikrobiální vlastnosti modifikovaných membrán byly potvrzeny za použití dvou různých metod, kultivace a respirační aktivity. Současně probíhalo sledování vyplavování stříbra z nanovlákněné vrstvy. Výzkum potvrdil možnost připravit membránový kompozit s prokázanými antimikrobiálními vlastnostmi a s přípustným poklesem hydraulického výkonu. Další práce byla založena na optimalizaci obsahu stříbra v nanovlákněch i hledání nových prekuzorů stříbra se sníženým vyplavováním. Vzniklé membrány byly testovány s použitím reálné odpadní vody.

## ČÁST II.

### Příprava a charakterizace polyurethanových nanovláken *in situ* dotovaných behenátem stříbrným

Tato část disertační práce vychází z článku:

Dolina, J., Dvořák, L., Lederer, T., Vacková, T., Mikmeková, Š., Šlouf, M., Černík, M., 2016. Characterisation of morphological, antimicrobial and leaching properties of *in situ* prepared polyurethane nanofibres doped with silver behenate. RSC Advances, 6(28), 23816–23826. (IF; 3,289)

### Souhrn

Polyurethanová nanovlákná připravená pomocí elektrostatického zvlákňování z volné hladiny, byla *in situ* dotována nanočásticemi stříbra pomocí tří různých prekurzorů a nulmocných nanočástic. Nanovláknenné struktury se stříbrem byly připraveny bez jakýchkoliv dalších úprav.

V průběhu experimentů bylo dosaženo nejlepších výsledků s nanovláknými dotovanými behenátem stříbrným. Tato nanovlákná vykazovala homogenní pokrytí nanočásticemi (některé pozorované částice měly průměr <1 nm) a jednotnou morfologii hodnocenou pomocí rastrovací elektronové mikroskopie s extravysokým rozlišením (XHR SEM), rastrovací elektronové mikroskopie s autoemisní katodou (FEG SEM) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Nanovlákná dotovaná behenátem stříbrným navíc vykazovala silné antimikrobiální vlastnosti hodnocené pomocí mikrobiálních testů. Pro tento druh nanovláken byly ze všech připravených vzorků zaznamenány i nejnižší hodnoty vyplavování stříbra hodnocených po 168 hodinách loužení v demineralizované vodě (5,8 % z původního obsahu stříbra). Nanovlákná dotovaná behenátem stříbrným proto představují slibnou alternativu k současným *in situ* připraveným stříbrem dotovaným nanovláknům.

**Klíčová slova:** Nanovlákná; nanočástice stříbra; behenát stříbrný; vyplavování stříbra; pokročilá mikroskopie; antimikrobiální vlastnosti.

## 1. ÚVOD

Nanočástice stříbra jsou úspěšně inkorporovány do struktury nanovláken (Lagaron et al., 2011). Existuje několik způsobů přípravy stříbrem dotovaných nanovláken, včetně suchého a mokrého zvlákňování, tažení, fázové separace, tzv. *melt-blowingu*, nebo elektrostatického zvlákňování (Bhardwaj a Kundu, 2010; Imura a Jaffe, 2014; Ozipek a Karakas, 2014). Většina z těchto metod je založena na přidání nanočástic stříbra přímo do zvlákňovacího roztoku. Výhodou *in situ* metod je příprava nanovláken se zlepšenými vlastnostmi v jednom kroku, bez následného zpracování, jako je například úprava plazmatem (Padil et al., 2015). V případě *in situ* metod není potřeba žádného vysokoenergetického zpracování a tyto metody jsou tedy levnější a jednodušší. Na druhou stranu, *in situ* metody mohou vykazovat sníženou antimikrobiální aktivitu, vzhledem k přítomnosti nanočástic jak na, tak i ve vnější struktuře polymerních nanovláken (Qu et al., 2014).

Hlavní nevýhodou imobilizace stříbra na nanovlákech je jeho slabá přilnavost k polymerní matici vedoucí k vyplavování a následné ztrátě antimikrobiálních vlastností. Publikované studie potvrdily vyplavování stříbra v průběhu výroby nebo aplikace a to v důsledku špatné adheze a/nebo dostupnosti stříbrných iontů pro vodu (Zodrow et al., 2009). Z tohoto důvodu je potřeba upravit stávající metody, vyvinout nové sloučeniny nebo použít nové metody přípravy umožňující výrobu nanovláken s dlouhodobou stabilitou stříbra a tím i udržení jejich antimikrobiální aktivity.

V této práci byla připravena polyurethanová (PU) nanovlákná s nanočásticemi stříbra vycházející z prekurzorů ve formě behenátu, dusičnanu, benzoátu stříbrného a nulmocných nanočástic stříbra. Roztoky pro nanovlákná se stříbrem byly připraveny *in situ* bez následných úprav a vedly k výrobě stříbrem dotovaných nanovláken s předpokládanými antimikrobiálními účinky, nízkými hodnotami vyplavování a homogenní morfologií.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Polyurethanová nanovlákná (LS 1086) byla *in situ* dotována dusičnanem stříbrným (vzorek 1), benzoátem stříbrným (vzorek 2), disperzním behenátem stříbrným v N-ethyl-2-pyrrolidonu (vzorek 3) a pomocí nulmocných nanočástic stříbra (nAg; vzorek 4). Benzoát stříbrný byl v případě vzorků 1 a 3 použit jako činidlo zvyšující vodivost výsledného roztoku nanovláken a současně umožňující dosažení vyššího poměru stříbra v daném roztoku. Stříbrno bylo redukováno v roztoku s dimethylformamidem. Nanovlákná byla připravena zvlákňováním z volné hladiny polymerní kapky bez následných úprav za identických podmínek. Nanovlákná



dotovaná stříbrem vykazující nejlepší vlastnosti v předběžném hodnocení pomocí SEM mikroskopie byla náledně porovnána s referenčními (vzorek 0).

Testování nanovláken zahrnovalo:

- Pokročilé mikroskopické techniky (např. XHR SEM) charakterizující morfologii nanovláken
- Energiově disperzní (EDX) analýzu přítomnosti stříbra
- Antimikrobiální testy pomocí inhibičních zón a kontaktních testů
- Měření stability stříbra loužením vzorků v demineralizované vodě.

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Testována byla řada různých koncentrací stříbrných prekurzorů a disperzí nulmocných nAg. Kompozice nanovláknenných roztoků byla zvolena na základě výsledků předchozích experimentů, kde byla hodnocena zvláknitelnost roztoků v elektrostatickém poli a zároveň morfologie vláken (SEM). Konečné složení nanovláknenných roztoků 1–4, je uvedeno v tabulce 1.

**Tabulka 1:** Složení vzorků 1–4 (hm%).

vzorek číslo	sloučeniny								
	PU	DMF	DMSO	H <sub>2</sub> O	TEAB <sup>a)</sup>	dusičnan stříbrný	benzoát stříbrný	behenát stříbrný	nulmocné nAg
0	15,0	70,0	–	–	15,0	–	–	–	–
1	15,4	70,1	8,5	1,4	–	2,0	2,6 <sup>b)</sup>	–	–
2	15,1	72,6	8,3	1,4	–	–	2,6	–	–
3	15,2	50,8	3,9	–	–	–	1,9 <sup>b)</sup>	28,1	–
4	15,4	53,7	–	2,0	8,9	–	–	–	20,0 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> nasycený roztok TEAB v DMF.

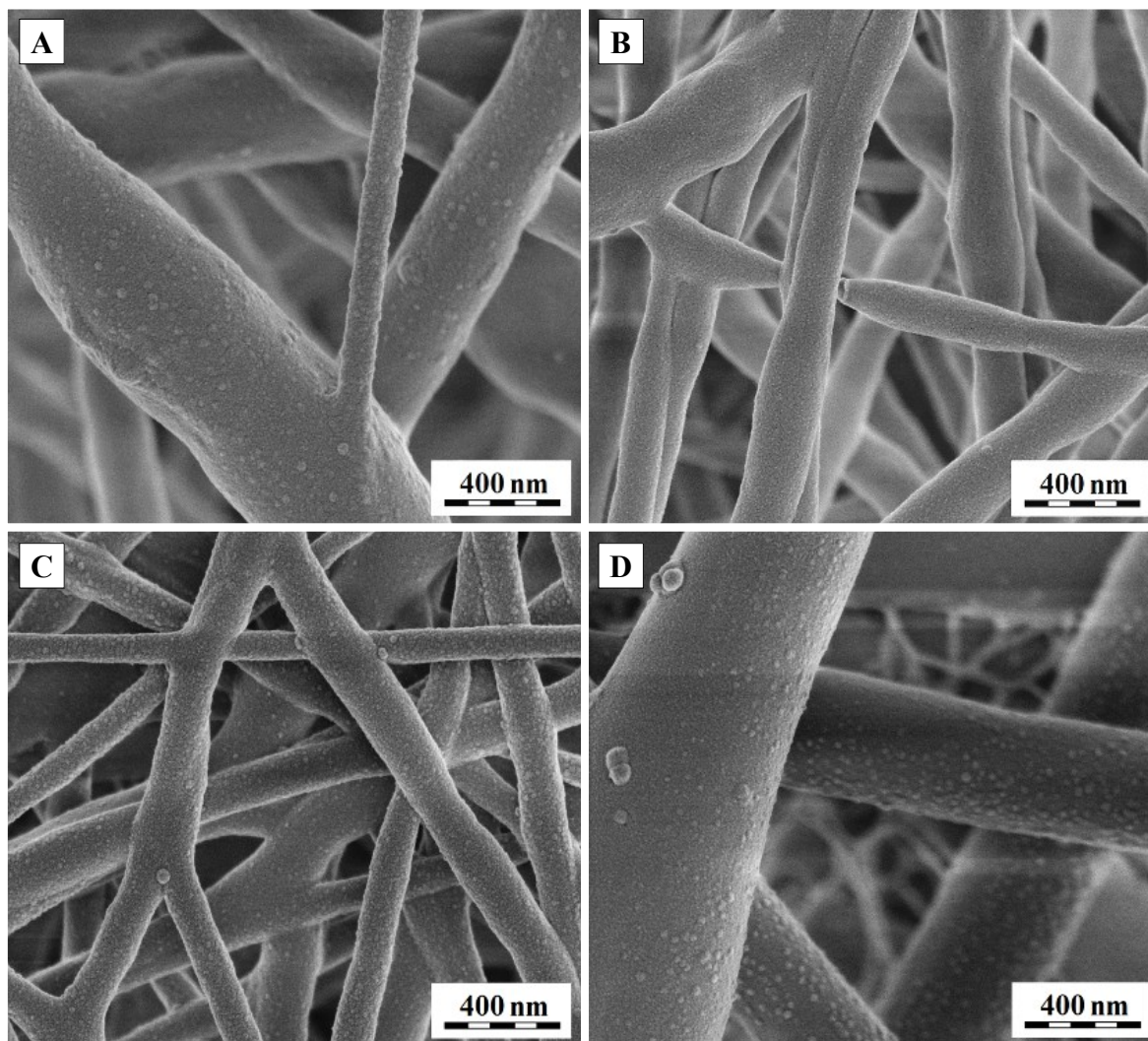
<sup>b)</sup> přidáno jako činidlo pro zvýšení vodivosti roztoků

<sup>c)</sup> koncentrace stříbra v disperzi byla 8 hm%

XHR SEM mikrofotografie prokázaly strukturální odlišnosti v nanovláknenné morfologii i v průměrech vláken, přestože byly všechny vzorky připraveny za stejných podmínek (Obrázek 1). Například vzorek 3 (PU/behenát stříbrný) vykazoval více propojenou strukturu, zatímco vzorek 1 (PU/dusičnan stříbrný) měl hladký povrch vláken bez významného propojení jednotlivých nanovláken (Obrázek 1A). Více propojená struktura vzorku 3 (Obrázek 1C) byla s největší pravděpodobností způsobena zbytkovým tokem rozpouštědla ve formě N-methyl-2-pyrrolidonu v dimethylformamidu (DMF), které má nižší tenzi par (14 Pa při teplotě 20 °C), což vedlo k jeho pomalejšímu odpařování. Na rozdíl od vzorku 1, kde bylo použito pouze rozpouštědlo DMF s vyšší tenzí par (360 Pa při 20 °C).

Mikroskopie s extra vysokým rozlišením (XHR SEM) byla použita také pro stanovení minimální, maximální a střední hodnoty průměru vláken. Vzorek 3 vykazoal nejvíce uniformní velikost vláken ( $173 \pm 81$  nm), spolu s vzorkem 2 ( $205 \pm 122$  nm), zatímco vzorek 4 měl největší průměr vláken ( $349 \pm 223$  nm). Při porovnání vzorku 1 s referenčními vlákny byly pozorovány jen nepatrné změny v průměru vláken ( $244 \pm 127$  nm).

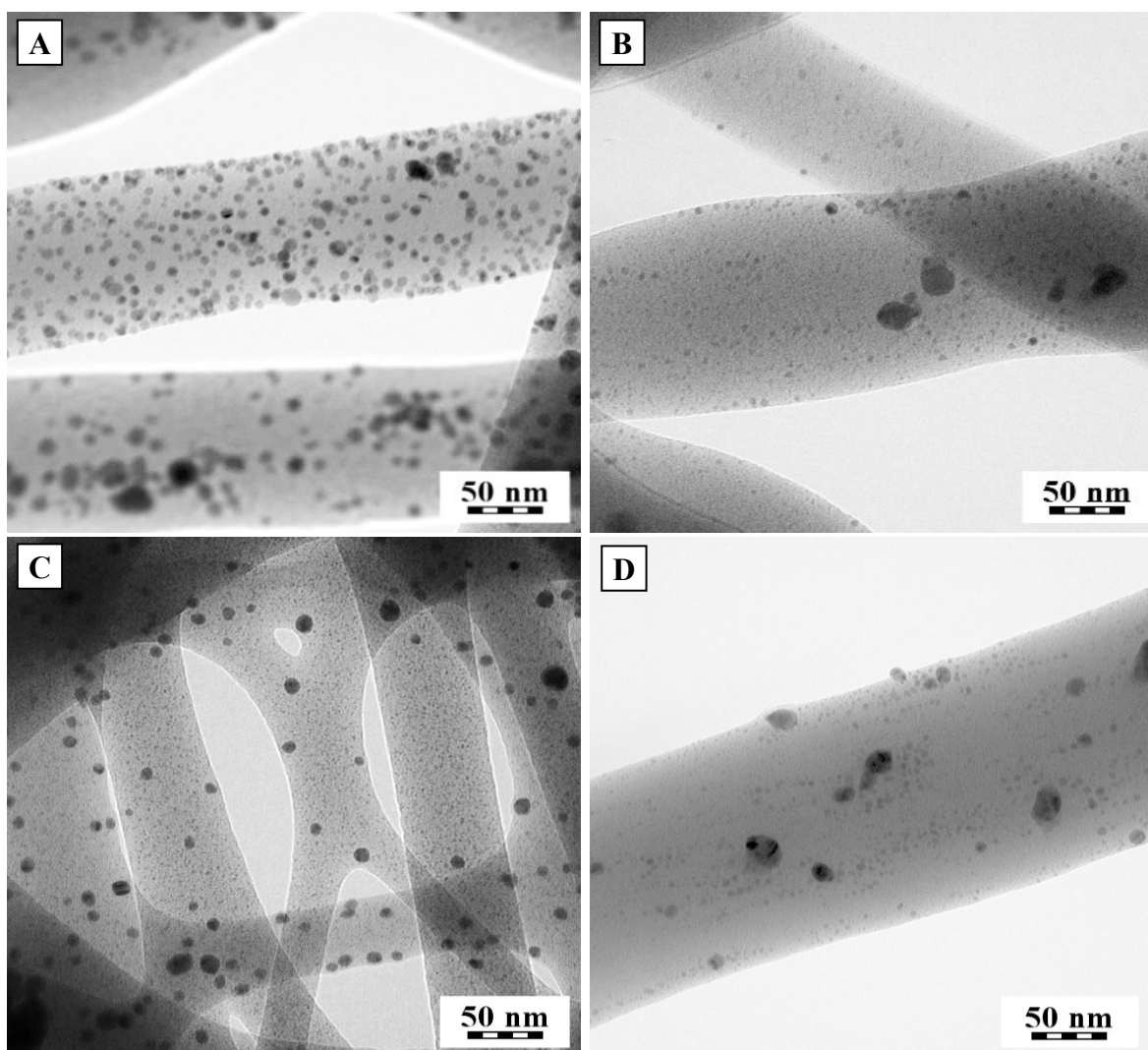
XHR SEM s  $50\,000\times$  zvětšením, umožnila získání snímků povrchu s vysokým rozlišením (Obrázek 1A–D) a tím i vizualizaci nejtenčích vláken ( $<50$  nm) ve vnitřní struktuře. V některých případech byla zjištěna vlákna o průměru  $<35$  nm, zejména u vzorku 4. Přidání prekurzorů ve formě benzoátu stříbrného (vzorek 2) a behenátu stříbrného s přidavkem benzoátu stříbrného (vzorek 3), vedlo k menšímu průměru nanovláken v porovnání s dusičnanem stříbrným (vzorek 1) a nulmocným nAg (vzorek 4).



**Obrázek 1:** XHR SEM mikrofotografie s chromovým povlakem pro A) vzorek 1, B) vzorek 2, C) vzorek 3 a D) vzorek 4. (zvětšení  $50\,000\times$ ).

Analýza pomocí rastrovací elektronové mikroskopie s autoemisní katodou (FEG SEM), bez nutnosti pokovení vzorků, hodnotila přítomnost a velikosti nanočástic stříbra. Průměr stříbrných nanočástic se pohyboval v rozmezí od 5 do 50 nm. Nejvyšší hustota částic byla pozorována u vzorku 3, nejnižší potom u vzorku 2 a to bez ohledu na poměr stříbra k polymeru v roztoku, který byl pro oba vzorky přibližně stejný.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) schopná charakterizovat nejmenší nanočástice stříbra, prokázala homogenní pokrytí u všech vzorků (Obrázek 2A–D). Ve srovnání se vzorkem 4 vedlo použití benzoátu stříbrného k vyššímu stupni pokrytí částic u vzorků 1–3 (Obrázek 2A–C). Nanočástice stříbra byly uloženy zejména na povrchu, jelikož nebyla pozorována jejich zvyšující se hustota ve směru do středu vláken. TEM analýza také ukázala nejvyšší hustotu nejmenších částic (<1 nm v průměru) pro vzorek 3 (Obrázek 2C).



**Obrázek 2:** TEM mikrofotografie (zvětšení 235 000×) A) vzorku 1, B) vzorku 2, C) vzorku 3 a D) vzorku 4. Stříbrné nanočástice jsou zobrazeny jako tmavé body.

Analýza distribuce velikosti částic pomocí programu MDISTR prokázala ve všech vzorcích více než 73 % zastoupení nanočástic stříbra s průměrem <5 nm. Zatímco vzorky 1 a 3 měly nižší hustotu nejmenších nanočástic a výrazně se distribucí nelišily, přibližně 94 % nanočástic ve vzorku 2 mělo průměr <5 nm. Přítomnost nanočástic stříbra byla také ověřena pomocí EDX analýzy, kdy vrcholy okolo 3 keV potvrdily přítomnost stříbra.

Testování antimikrobiálních vlastností pomocí měření inhibičních zón (*parallel streak method*) prokázalo silný inhibiční efekt pro vzorek 3 bez ohledu na bakteriální kmen. Vzhledem k odlišnému působení nanočástic stříbra na grampozitivní a gramnegativní bakterie (Maneerung et al., 2008; Shahverdi et al., 2007) byly testovány oba typy kultur. Nejsilnější inhibice byla zjištěna u vzorku 4 s maximální šířkou inhibiční zóny u kmene *S. aureus*. Nicméně, i přes nejsilnější inhibici napříč všemi bakteriálními kmeny u vzorku 4, odhalily testy vyplavování stříbra třikrát vyšší hodnoty uvolněného stříbra ve srovnání se vzorkem 3. Referenční nanovláknina (vzorek 0) nevykazovala žádnou antimikrobiální aktivitu.

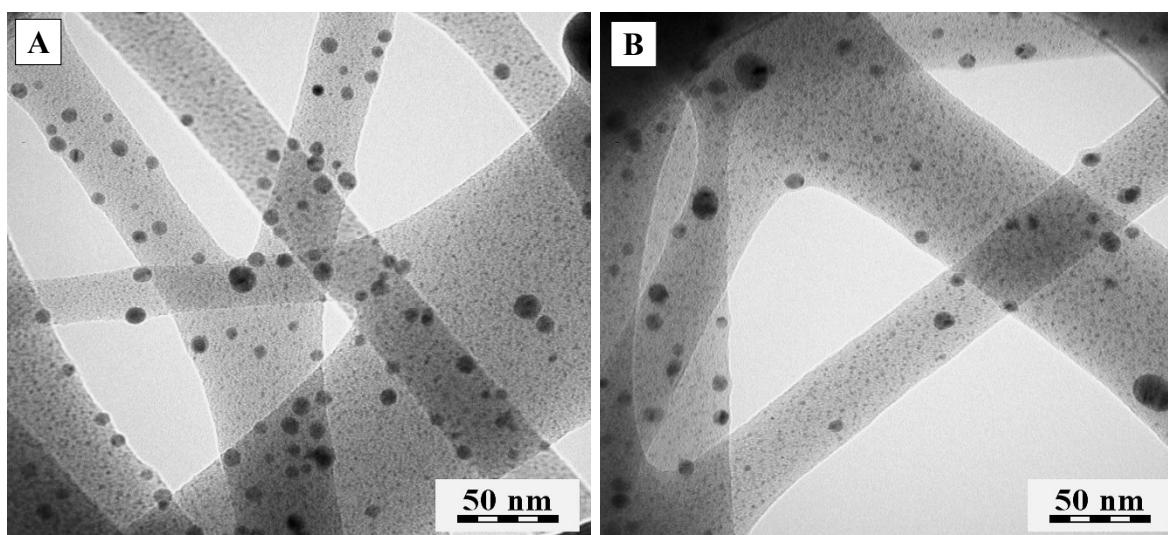
V kontaktních testech vykazovaly všechny stříbrem dotované vzorky antimikrobiální vlastnosti a inhibice růstu *E. coli* dosahovala >99 % po celou dobu experimentu. Zároveň nebyly zjištěny žádné výrazné rozdíly v inhibici mezi jednotlivými vzorky. Antimikrobiální vlastnosti jsou ovlivněny nejen velikostí (Choi a Hu, 2008), ale také tvarem nanočástic stříbra (Pal et al., 2007). Většina nanočástic stříbra měla průměr <5 nm, což indikovalo velmi slibné antibakteriální účinky. Velmi malé stříbrné nanočástice (~25 nm) vykazují nejsilnější antimikrobiální aktivitu, zatímco větší částice (~50 nm) mají účinek nižší (Panáček et al. 2006). Podle Pal et al. (2007) vykazují sférické nanočástice stříbra průměrnou antimikrobiální aktivitu, komolé trojúhelníkové nanočástice nejsilnější aktivitu a tyčovitě nanočástice naopak aktivitu nejhorší. TEM analýzy potvrdila sférický tvar nanočástic Obrázek 2A–D).

Kromě stříbrem dotovaných nanovláken (vzorky 1–4) byl použit i referenční vzorek (0) ve formě čistého PU nanovláknina bez stříbra. Antimikrobiální vlastnosti byly hodnoceny i u dvou dalších referenčních materiálů, komerčně dostupné náplasti obsahující antibakteriální látku chlorhexidin dihydrochlorid a dále u netkaného polypropylenového spunbondu, který se běžně používá jako podkladová vrstva nanovláken. Jako slepý vzorek byl použit fyziologický roztok. V žádném z uvedených případů nebyla pozorována inhibice růstu *E. coli*.

Netoxická povaha PU nanovláken bez stříbra (vzorek 0) byla potvrzena zrychleným růstem *E. coli* (třikrát vyšší hodnoty KTJ), ve srovnání se slepým vzorkem obsahujícím pouze fyziologický roztok bez nanovláken. Komerční náplast začala ztrácet své antimikrobiální vlastnosti po druhé výměně vzorku, tj. po 48 hodinách kontaktu.

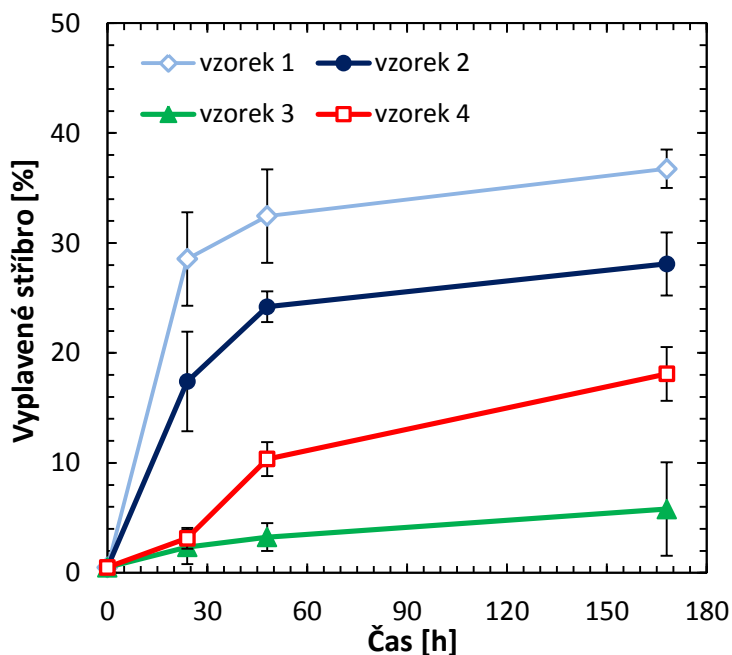
Testy stability stříbra prokázaly nejnižší hodnoty vyplavování stříbra ve vzorku 3, se ztrátou celkového stříbra 3,3 % po 48 hodinách a 5,8 % po 168 hodinách. Pomocí TEM mikroskopie byly navíc zjištěny jen nepatrné změny v pokrytí částic vzorku 3 před a po testu (Obrázek 3A vs. 3B). Nízké hodnoty vyplavování stříbra ze vzorku 3 byly způsobeny stabilizací stříbra v bebenátové struktuře.

Na rozdíl od vzorku 3, bylo pro vzorky 1 a 2 pozorováno rychlé vyplavování stříbra v prvních fázích experimentu způsobené ztrátou volných a slabě vázaných nanočástic, které nebyly pevně ukotveny do polymerní struktury, jakož i vyšším počátečním obsahem stříbra. V další fázi experimentu (48 až 168 h) se uvolňování stříbra ze vzorků 1 a 2 stabilizovalo a ztráta stříbra byla maximálně 4 %. Vzorek 4 vykazoval mírné vyplavování stříbra (18 %). Nicméně uvolňování stříbra ze vzorku 4 bylo po 168 hodinách přibližně třikrát vyšší než pro vzorek 3 (Obrázek 4).



**Obrázek 3:** TEM mikrofotografie (310 000×) vzorku 3 (PU/bebenát stříbrný) před (A) a po (B) testu vyplavování stříbra.

Zatímco existuje množství studií zabývajících se PU nanovláknem se stříbrnými nanočásticemi (Han et al., 2012; Lakshman et al., 2010; Nirmala et al., 2013), informace o kinetice uvolňování stříbra v těchto studiích obecně chybí. Pouze Sheikh et al. (2009) a Nirmala et al. (2013) dříve referovali o stabilitě nanočástic stříbra v PU nanovlákněch. Na rozdíl od těchto studií v této disertační práci bylo vyplavování stříbra v průběhu času měřeno pomocí koncentrace uvolněného stříbra (ICP-MS), která mnohem přesněji odráží skutečnou ztrátu stříbra z nanovláken.



**Obrázek 4:** Kinetika vyplavování stříbra ze vzorků 1–4; 100 % obsahu stříbra představuje: 2,38 g·m<sup>-2</sup> pro vzorek 1; 1,44 g·m<sup>-2</sup> pro vzorek 2; 1,18 g·m<sup>-2</sup> pro vzorek 3 a 0,26 g·m<sup>-2</sup> pro vzorek 4.

#### 4 ZÁVĚRY

V této práci byla polyurethanová nanovlákná *in situ* dotována dusičnanem, benzoátem a behenátem stříbrným a nulmocnými nanočásticemi stříbra a připravena metodou elektrostatického zvlákňování z volné hladiny bez následných úprav.

Podrobné mikroskopické analýzy (SEM XHR, FEG SEM a TEM) prokázaly nejvíce jednotnou velikost vláken u membrán dotovaných behenátem stříbrným. Tato nanovlákná navíc vykazovala homogenní pokrytí jejich povrchu sférickými nanočásticemi stříbra, z nichž byla většina v průměru <5 nm, přičemž některé pozorované nanočástice měly průměr dokonce <1 nm.

Všechny nanovláknenné vzorky se stříbrem vykazovaly výrazné antimikrobiální vlastnosti vůči *E. coli* s inhibicí růstu >99 % v kontaktním testu a částečně i vůči *S. aureus* a *P. aeruginosa* při použití „parallel streak method“. Nanovlákná dotovaná behenátem stříbrným vykazovala nejnižší hodnoty vyplavování stříbra ze všech testovaných vzorků. Tato skutečnost byla potvrzena rovněž pomocí TEM mikroskopie prokazující zanedbatelné změny depozice částic před a po testech vyplavování.

PU nanovlákná dotovaná behenátem stříbrným proto představují novou alternativu k *in situ* připraveným nanovláknům se stříbrem. Tyto nanovlákná budou předmětem dalšího studia, včetně testování dlouhodobých antimikrobiálních vlastností s využitím respiračních technik. Dále budou hodnoceny například jejich dlouhodobé mechanické vlastnosti.

## ČÁST III.

### Nanovláknenné membrány

#### Souhrn

Výzkum zaměřený na vývoj nanovláknenných struktur s antimikrobiálními vlastnostmi zahrnoval přípravu kompozitních mikrofiltračních membrán, při kterém se využilo předností nanovláken, tedy vysokého specifického povrchu a otevřené vzájemně propojené struktury. Nanovláknenné membrány na bázi polyurethanu laminované na polyesterový substrát vykazovaly vysoké hodnoty permeability pro demineralizovanou vodu. Filtrační testy s odtokem z čistírny odpadních vod a aktivovaným kalem dále ukázaly srovnatelné výsledky selektivity s průmyslově vyráběnými membránami. Naopak, nanovláknenné membrány dosahovaly nižší selektivity při filtraci zředěné bakteriální suspenze *Escherichia coli*.

Mikroskopie atomárních sil prokázala řádově srovnatelnou hrubost mezi laboratorně připravenými nanovláknennými a komerčně vyráběnými membránami (0,45  $\mu\text{m}$ ) na bázi nitrátu celulózy. Porovnání s komerční membránou na bázi polyvinylidene-flouridu (pórová velikost 0,22  $\mu\text{m}$ ) a s ultrafiltrační membránou UP150 na bázi polyethersulfonu prokázalo výrazně vyšší hrubost nanovláknenných membrán, která by však mohla způsobovat zanášení a tedy zhoršené čištění membránového povrchu. Naopak pozitivní vliv na membránové zanášení se předpokládá vlivem antimikrobiálních vlastností nanovláknenného povrchu dotovaného nanočásticemi stříbra.

V dynamickém testu s aktivovaným kalem vykazovala nanovláknenná membrána s asymetrickou strukturou lepších výsledků než komerční symetrická (0,45  $\mu\text{m}$ ) membrána při nepatrně nižší selektivitě.

Nanovláknenné membrány zaručují dobrý kompromis mezi propustností a separačními vlastnostmi a je možné je použít pro filtraci odpadních vod s vyšším obsahem nerozpuštěných látek nebo biologické složky například v membránových bioreaktorech.

**Klíčová slova:** Nanovláknena; membránový kompozit; antimikrobiální vlastnosti; zanášení.

## 1 ÚVOD

Nanovláčené struktury v membránové separaci lze použít jako samotnou aktivní vrstvu (Daels et al., 2010), podpůrný materiál ke stávajícím membránám pro nano- a ultrafiltraci (Z. Tang et al., 2009) nebo jako materiál mezi aktivní a podpůrnou vrstvou (Yoon et al., 2008). Ve všech případech se přitom využívá otevřené struktury a vysoké porozity nanovláken. Nanovláčená vrstva s pórovitostí větší než 70 % může být použita k nahrazení podpůrné vrstvy s pórovitostí okolo 34 % u asymetrické ultrafiltrační membrány omezující tok při zachování separačních vlastností (Yoon et al., 2006). Široký přehled používaných nanovláčených materiálů pro filtraci vody lze nalézt například ve Feng et al. (2013).

Tato část disertační práce se zabývala přípravou a charakterizací nanovláčené kompozitní membrány s antibakteriálními vlastnostmi, kdy je nanovláčená vrstva samostatnou aktivní vrstvou. Filtrační vlastnosti nanovláčených membrán jsou dány fyzikálními vlastnostmi nanovláken, antimikrobiální vlastnosti jsou splněny přidáním nanočástic stříbra (Dolina et al., 2013). Využití tohoto typu membrán se předpokládá jak při filtraci organicky kontaminovaných vod, tak i v membránových bioreaktorech (MBR).

Membrána v MBR plní separační funkci a odděluje vyčištěnou odpadní vodu od aktivovaného kalu (suspenní směs bakterií, vyšších mikroorganismů, nerozpuštěných látek aj.). Tím dochází k nárůstu koncentrace aktivovaného kalu a tedy k podpoře specifických druhů mikroorganismů, především nitrifikačních bakterií. Ideální membrána by se vlivem filtrace neměla zanášet a zároveň by měla vykazovat dlouhodobou selektivitu i stabilní permeabilitu. K zanesení membrán může docházet jak vlivem anorganických, tak i organických látek, včetně produktů metabolismu mikroorganismů (Dvořák et al., 2011).

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Kontinuálně zvlákněná nanovlákná polyurethanu (LS 1086) byla nanosená na podpůrný polyesterový podklad Hollytex® (Kavon, USA) metodou tepelně-tlakové laminace. Střední porozity bylo dosaženo nanosením tří vrstev nanovláken. Podmínky laminace byly voleny s ohledem na adhezní vlastnosti bez výraznějších změn morfologie nanovláken. Membránový kompozit byl porovnán s komerčně dostupnými membránami používanými pro filtraci odpadní vody. Tabulka 1 uvádí specifikace testovaných membrán včetně podkladové vrstvy nanovláčeného kompozitu (označená jako membrána E).



**Tabulka 1:** Specifikace testovaných membrán, D – vyvíjená nanovláknenná membrána.

vzorek	membrána	výrobce	materiál	cut off	filtrační rozsah
A	Durapore®	Sigma-Aldrich	polyvinylidene-flourid	0,22 μm	MF
B	UP150®	Microdyn-Nadir	polyethersulfon	150 kDa	UF
C	NC45	Whatman™	nitrat celulózy	0,45 μm	MF
<b>D</b>	<b>nanovláknenná membrána</b>		<b>polyurethan</b>	<b>~0,5 μm</b>	<b>MF</b>
E	Hollytex®	Kavon™	polyester	~20 μm	filtrace

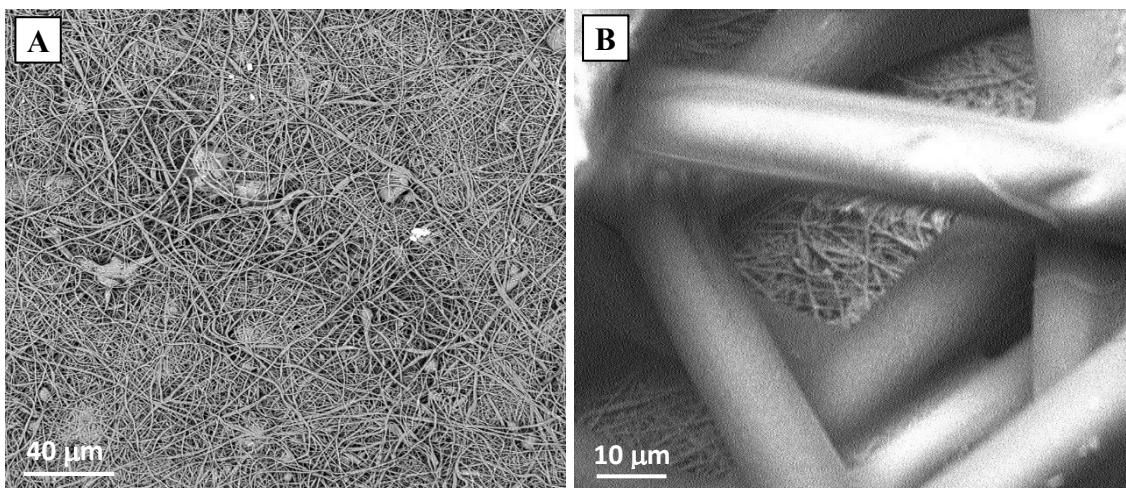
Testování nanovláknenných a komerčních membrán zahrnovalo:

- SEM mikroskopii povrchů a vnitřní struktury
- AFM mikroskopii povrchů
- Měření permeability s demineralizovanou vodou
- Měření smáčivosti povrchu pomocí kontaktního úhlu
- Stanovení separačních vlastností filtrací odtoku a aktivovaného kalu z čistírny odpadních vod (ČOV).
- Filtraci bakteriální suspenze *Escherichia coli*
- Filtraci aktivovaného kalu v dynamickém testu s periodickými relaxacemi

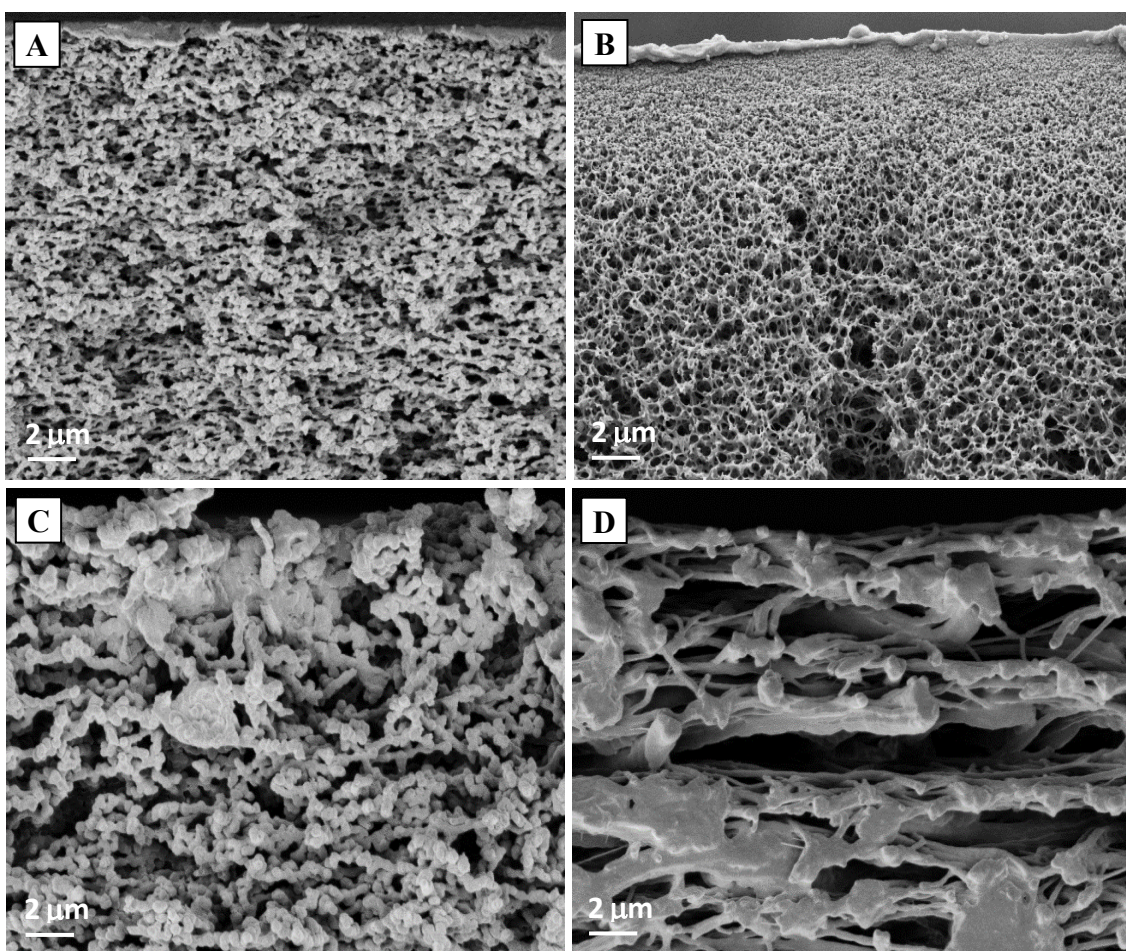
### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Testované nanovláknenné membrány vykazovaly mechanickou stabilitu. Optimalizací laminačních podmínek bylo dosaženo odpovídající adheze nanovláken na podpůrný polyesterový substrát. Navrstvením nanovláken bylo dosaženo střední porozity bez výrazných rozdílů ve velikosti pórů. Na základě mikroskopických studií byla potvrzena uniformita vláken (Obrázek 1) bez výraznějších morfologických změn.

Snímky řezů nanovláknenných a průmyslově vyráběných membrán uvedené na obrázku 2. prokazují odlišné struktury zkoumaných membrán. Membrány s velikostí póru 0,22 a 0,45 μm byly napříč průřezem symetrické, tlusté ~130 μm. Jediným rozdílem byla hustší porová struktura s hladkou a méně otevřenou vrchní vrstvou pozorovanou u 0,22 μm membrány. Naproti tomu ultrafiltrační kompozitní membrána Nadir UP150 obsahovala asymetrickou strukturu s aktivní vrstvou o tloušťce ~100 nm plynule přecházející ve vysoce otevřenou polyethylenovou podpůrnou vrstvou. V porovnání s komerční 0,45 μm membránou, vykazovala nanovláknenná membrána výhody otevřené pórové struktury i nosné textilie umožňující rychlý odvod permeátu, navíc s menší tendencí k vnitřnímu zanášení.



**Obrázek 1:** A) Obrázek polyurethanových nanovláken po tepelně-tlakové laminaci; zvětšení 1 000×, B) zadní strana kompozitní membrány zobrazující makroskopický polyesterový podklad nanovláčkových vrstev; zvětšení 3 000×.



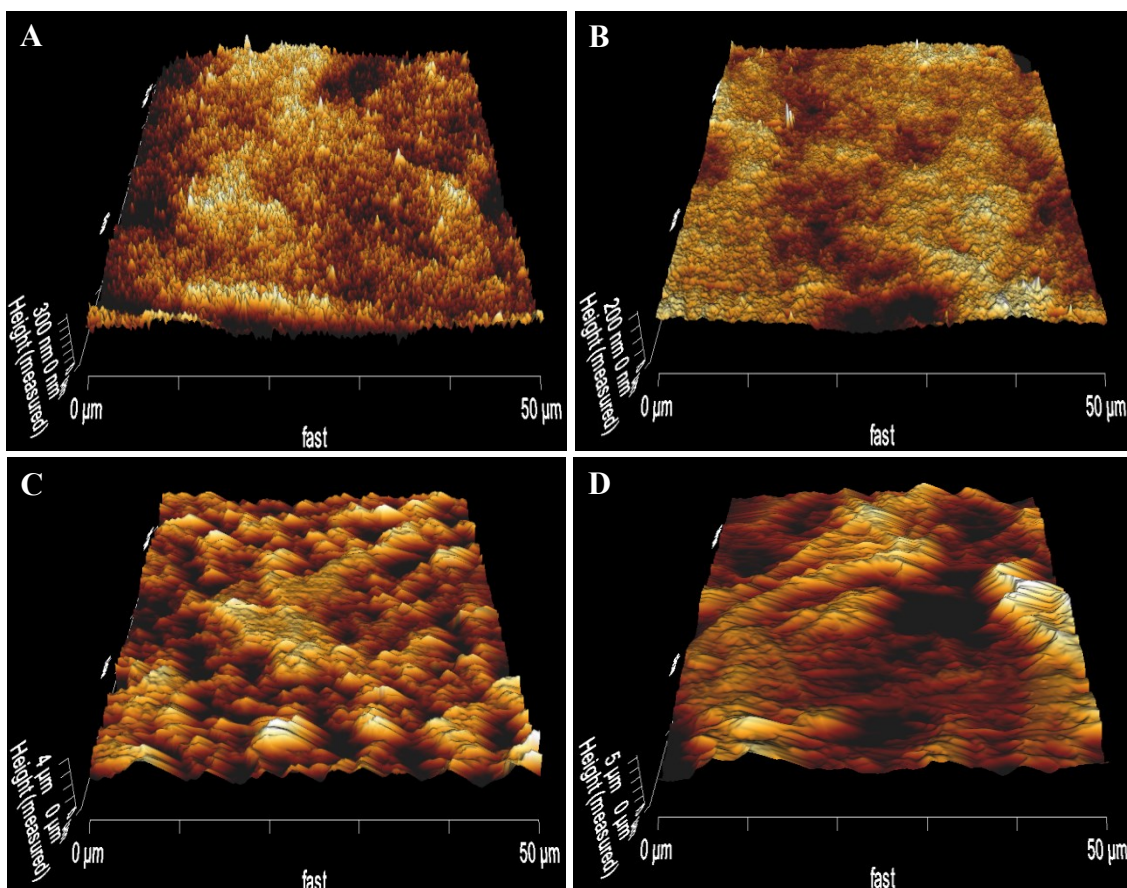
**Obrázek 2:** SEM snímky řezů průmyslově vyráběnými membránami A) Durapore®, B) UP150®, C) NC45 v porovnání s nanovláčkovou membránou D); zvětšení 5 000×.

Samotná nanovláknenná vrstva dosahovala tloušťky  $\sim 20 \mu\text{m}$ , což je přibližně  $7\times$  menší než v případě symetrické  $0,45 \mu\text{m}$  membrány. Navazující podpurná vrstva pak měla tloušťku  $\sim 180 \mu\text{m}$ .

Nanovláknenná membrána vykazovala nejvyšší hrubost povrchu ze všech testovaných membrán (Tabulka 2). Nicméně hrubost nanovláknenné byla řádově srovnatelná s  $0,45 \mu\text{m}$  membránou. Řádově nižší hodnoty hrubosti byly změřeny pro  $0,22 \mu\text{m}$  membránu, nejmenší hodnota pak byla zaznamenána pro UF membránu UP150. Trojrozměrná projekce jednotlivých membránových povrchů je zobrazena na obrázku 3.

**Tabulka 2:** Výsledky měření drsnosti povrchu testovaných membrán.

Veličina/ membrána	Durapore®	UP150®	NC45	nanovlákn. m.	Hollytex®
průměrná drsnost $R_a$ [nm]	24	10	336	<b>470</b>	>1 500
nejvyšší hloubka drsnosti $R_t$ [nm]	177	106	2 018	<b>2 629</b>	>3 000



**Obrázek 3:** Trojrozměrný model výškového profilu zkoumaných membrán A) Durapore®, B) UP150®, C) NC45 a D); nanovláknenná membrána; zvětšení  $1\ 200\times$ .

Permeabilita změřená při filtraci demineralizované vody přes nanovláknennou membránu byla řádově srovnatelná s hodnotou pro 0,45  $\mu\text{m}$  komerční membránu, ostatní průmyslové membrány vykazovaly permeabilitu nižší. Tyto závěry byly potvrzeny i při filtraci aktivovaného kalu. Hodnoty TOC v permeátu nanovláknenných membrán se nelišily od hodnot membrán komerčních. Vysoká hodnota TOC v případě podpůrně vrstvy lze vysvětlit přítomností velkých porů. Změřená hodnota permeability čisté vody u nanovláknenné membrány byla o cca 30 % nižší v porovnání s PU nanovláknennými membránami připravenými v obdobné studii (Pant et al. 2014).

Distribuce velikosti porů nanovláknenné membrány byla získána pomocí SEM snímků a následné softwarové analýzy, hodnocena byla střední velikost porů včetně její odchyly. Jako reference byla zvolena membrána s označením NC45. Pórová velikost nanovláknenné membrány se pohybovala okolo 0,53  $\mu\text{m}$ , nicméně směrodatná odchylyka, vycházející zejména ze široké distribuce velikosti samotných nanovláken (0,31  $\pm$  0,16), dosahovala 40 % střední hodnoty. Směrodatná odchylyka referenční membrány byla v porovnání s nanovláknennou nižší, dosahovala 26 % střední hodnoty. Možností, jak dosáhnout sníženého rozptylu velikosti porů u nanovláknenné membrány, je například vrstvení nanovláken s různou hustotou nánosu zakončené jemnou vrstvou nanovláken (Z. Tang et al., 2009). Na základě měření velikosti distribuce v této práci použitých PU nanovláken (0,31  $\pm$  0,16  $\mu\text{m}$ ) se předpokládala separace částic menších než 1  $\mu\text{m}$ .

Prvotní experimenty s filtrací neředěné bakteriální suspenze *E. coli* prokázaly schopnost nanovláknenné membrány zabraňovat masivnímu průniku bakterií do permeátu. Při filtraci koncentrované bakteriální suspenze (6  $\cdot$  10<sup>7</sup> KTJ.ml<sup>-1</sup>) docházelo na povrchu membrány k tvorbě dodatečné vrstvy zlepšující filtrační vlastnosti.

Test se zředěnou bakteriální suspenzí (5  $\cdot$  10<sup>3</sup> KTJ.ml<sup>-1</sup>) potvrdil předchozí pozorování. Hodnoty bakteriálního oživení permeátu prokazují schopnost nanovláknenných membrán zachytit 91 % bakterií *E. coli*. V porovnání s průmyslově vyráběnými membránami je tedy schopnost zachytit tuto gramnegativní bakterii (velikou přibližně 0,5  $\times$  2  $\mu\text{m}$ ) nižší. Samotné nanovláknenné membrány nezaručují úplné odstranění bakterií, nicméně v reálném provozu lze očekávat jejich zlepšenou účinnost vlivem přilnutí filtrované suspenze k membránovému povrchu. Dle předpokladu, ale samotný polyesterový podklad *E. coli* bakterie prakticky nezachycoval.

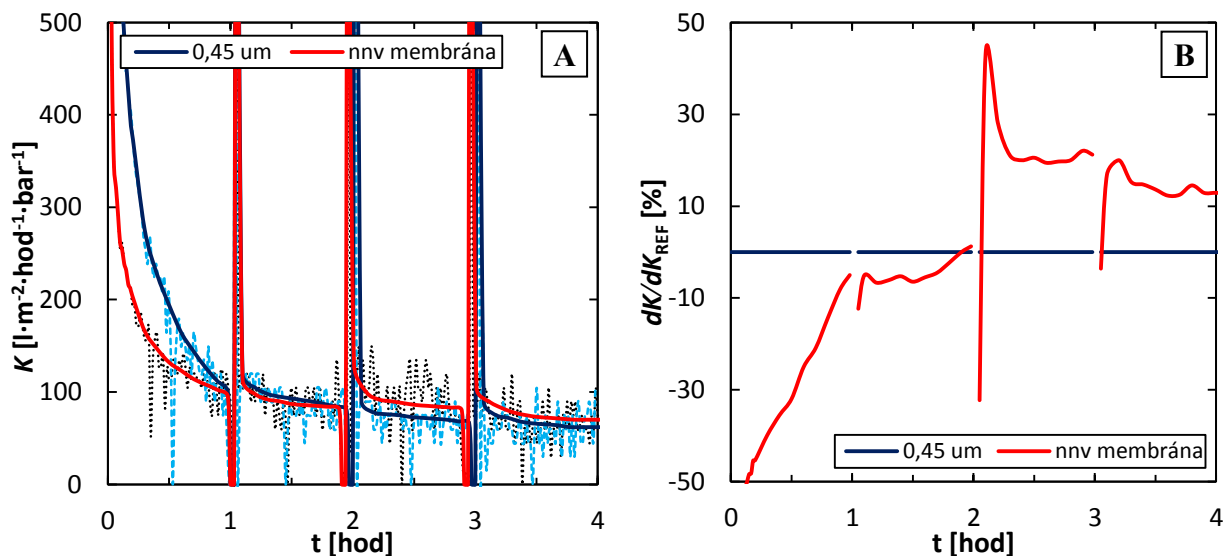
Měření kontaktního úhlu probíhalo u nanovláknenné i referenční membrány NC45. Povrch nanovláknenné membrány (kontaktní úhel  $81 \pm 6^\circ$ ) je v porovnání s membránou NC45 (kontaktní úhel;  $65 \pm 5^\circ$ ) více hydrofobní a to i přes dotaci nanočásticemi stříbra. Důvodem mohla být hydrofobní povaha polyurethanu na rozdíl od hydrofilnějšího nitrátu celulózy.

Efektivnost odstranění organického znečištění byla testována filtrací vody z odtoku čistírny odpadních vod (ČOV). Při přihlédnutí k chybě měření TOC analýzy ( $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) vykazovaly nanovláknenné kompozity srovnatelné výsledky v porovnání s průmyslovými membránami. Dle předpokladu, stejně jako v předchozím testu, samotný polyesterový podklad organické znečištění prakticky nezachycoval.

Tvorba filtračního koláče na povrchu nanovláknenné membrány, významně zlepšující separační vlastnosti při filtraci neředěného aktivovaného kalu, byla důvodem pro testy se zředěnou variantou. V případě filtrace  $100\times$  zředěného aktivovaného kalu z konce linky nitrifikace dosahoval nanovláknenný kompozit velmi dobrých výsledků. Průmyslové membrány Durapore a NC45 vykázaly v tomto testu nejlepší separační vlastnosti. Nicméně, hodnoty naměřené pro všechny testované membrány nepřekračují limity TOC pro povrchové vody v rámci platné legislativy. V reálném provozu se opět předpokládá vytvoření dodatečné vrstvy filtrované suspenze na povrchu membrány a tím zvýšení selektivity filtrace.

V dynamickém testu s neředěným aktivovaným kalem byly porovnány vlastnosti nanovláknenné a referenční membrány NC45. Již po provedení druhé relaxace vykazovala nanovláknenná membrána vyšší permeabilitu a to i navzdory její nižší počáteční hodnotě (Obrázek 4A). Z porovnání procentuální změny permeability (Obrázek 4B) je patrný její postupný nárůst u nanovláknenné membrány, kdy v druhé polovině filtračního testu vykazovala přírůstek vůči referenci. Vyšší hodnoty permeability nanovláknenné membrány zjištěné v provedeném dynamickém testu, byly způsobeny asymetrickou strukturou, kdy separační vrstva kompozitní nanovláknenné membrány byla přibližně  $7\times$  tenčí než v případě referenční membrány.

Separací vlastnosti nanovláknenné membrány byly nepatrně nižší než v případě membrány referenční. I přes drobné rozdíly se v obou případech testovaných membrán potvrdily jejich velmi dobré separační vlastnosti zejména nerozpuštěných látek aktivovaného kalu ( $3,55 \pm 0,46 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ).



**Obrázek 4:** A) Průběh permeability nanovlákněné a referenční membrány při testu s aktivovaným kalem; B) procentní změna permeability nanovlákněné vůči referenční membráně.

#### 4 ZÁVĚRY

Součástí výzkumu nanovláken s antimikrobiálními vlastnostmi byla příprava samostatných mikrofiltračních membrán spojující filtrační vlastnosti nanovláken a antimikrobiální vlastnosti s využitím nanočástic stříbra. Při filtraci reálné odpadní vody ve formě aktivovaného kalu nebo odtoku z čistírny odpadních vod vykazovaly nanovlákněné membrány výsledky srovnatelné s průmyslově vyráběnými membránami. Nanovlákněné membrány naopak dosahovaly nižší selektivity při filtraci naředěné bakteriální suspenze *E. coli*. Nanovlákněné membrány měly vyšší hrubost, nicméně řádově srovnatelnou s NC45 membránou. Vyšší hrubost nanovlákněných membrán může hrát roli při zanášení a čištění membránového povrchu. V dynamickém testu s aktivovaným kalem dosahovala nanovlákněná membrána vyšší permeability při nepatrně nižší selektivitě. Snížené zanášení povrchu nanovlákněné membrány v porovnání s NC45 membránou souviselo spíše s její asymetrickou strukturou než s distribucí pórové velikosti. Pozitivní vliv na snížené zanášení mohla mít i přítomnost nanočástic stříbra poskytující membráně antimikrobiální vlastnosti.

Nanovlákněné membrány, které zaručují dobrý kompromis mezi propustností a separačními vlastnostmi, je tedy možné použít zejména pro filtraci odpadních vod s vyšším obsahem nerozpuštěných látek a biologické složky, například v membránových bioreaktorech. I přes prokázané filtrační a separační vlastnosti nanovlákněných membrán zůstává otevřena otázka jejich dlouhodobé životnosti a efektivita čištění těchto vysoce strukturovaných materiálů.

## ČÁST IV.

### **Snížení biologického zanášení ultrafiltračních membrán povrchovou úpravou stříbrnými nanočásticemi**

**Tato část disertační práce vychází z článku:**

Dolina, J., Dlask, O., Lederer, T., Dvořák, L., 2015. Mitigation of membrane biofouling through surface modification with different forms of nanosilver. Chem. Eng. J., 275, 125–133. (IF; 5,310)

## **Souhrn**

Biologické zanášení membrán představuje závažný problém a je limitujícím faktorem pro širší aplikaci membránové technologie. Cílem této části disertační práce bylo vyvinout modifikaci membrán, s použitím nanočástic stříbra, snižující tento negativní jev.

Ultrafiltrační NADIR® UP150 membrány vyrobené z polyethersulfonu byly modifikovány s využitím různých forem nanostříbra a to metodami i) difuzí iontů stříbra s následnou redukcí, ii) ukotvením nanočástic stříbra do polyethyleniminové matrice (PEI-Ag), iii) tepelně-tlakovou laminací nanovláken se stříbrem. Modifikované membrány byly podrobeny testům propustnosti, selektivity, antimikrobiálních vlastností, stability stříbra a měření kontaktních úhlů. Dále byly provedeny filtrační testy s proteinem BSA a reálnou odpadní vodou. V neposlední řadě pak došlo k detailní charakterizaci morfologie membrán.

V porovnání s nemodifikovanými, měly membrány dotované nanočásticemi stříbra pomocí difuzní metody vyšší propustnost při filtraci demineralizované vody. Membrány modifikované nanovláknem se stříbrem vykazovaly nejnižší propustnost. Membrány modifikované difuzní a PEI-Ag metodou vykazovaly nižší tendenci k zanášení membránového povrchu ve filtračních testech s modelovým proteinem i reálnou odpadní vodou. Výsledky těchto filtračních testů odpovídaly měřením kontaktního úhlu, kdy povrchy membrán modifikovaných difuzní a PEI-Ag metodou byly více hydrofilní. Modifikované membrány vykazovaly srovnatelnou, v případě nanovlákněné modifikace nepatrně lepší, selektivitu v porovnání s referencí. Všechny membrány dále vykazovaly antimikrobiální vlastnosti i nízké hodnoty vyplavování stříbra v průběhu času. Testy morfologie membrán modifikovaných difuzní a PEI-Ag metodou, neodhalily změny ve vnitřní struktuře, na rozdíl od membrán modifikovaných nanovláknem se stříbrem.

**Klíčová slova:** Antimikrobiální vlastnosti; biologické znečištění; modifikace membrán; nanovlákněná; nanostříbro.

## 1 ÚVOD

Přes četné výhody membránových technologií v oblasti čištění odpadních vod zahrnující například vynikající kvalitu odtokové vody, ještě stále existují některé nevýhody omezující široké uplatnění těchto technologií. Jedním z nejzávažnějších omezení je zanášení membránového povrchu (Judd, 2010; Yu et al., 2013) vedoucí zejména k poklesu hydraulického výkonu systému a tím i zvýšení provozních nákladů. V této souvislosti byla intenzivně studována celá řada otázek týkajících se membránového zanášení v procesu MBR zahrnujících provozní podmínky, charakteristiku odpadních vod nebo membránových materiálů (Dalmau et al., 2014; Dvořák et al., 2011; Lyko et al., 2007; Z.-Q. Tang et al., 2009).

Možností jak zmírnit biologické zanášení membrán a tím i zvýšit hydraulický výkon systému představují úpravy původního povrchu nebo příprava membrán nových. Tento přístup obvykle zahrnuje zvýšení hydrofilního charakteru povrchu, případně další membránové funkcionalizace. Takto upravené povrchy vedou ke snížení vzájemné hydrofobní interakce s mikroorganismy, případně látkami přítomnými v nátoku, čímž se snižuje biologické zanášení membrán (Bae a Tak, 2005a).

Hlavním cílem této části disertační práce byla modifikace komerčně dostupných ultrafiltračních membrán s následnou charakterizací membránových vlastností. Modifikace byla provedena prostřednictvím difuze iontů stříbra s jejich následnou redukcí, ukotvení nanočástic stříbra do polyethyleniminové matrice zabudované do membránové struktury a tepelně-tlakové laminace stříbrem modifikovaných nanovláken. V návaznosti na tyto modifikace byly vyhodnoceny změny filtračních charakteristik za různých podmínek, kontaktní úhel, stabilita stříbra i antimikrobiální vlastnosti.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Povrchové modifikace UF membrány UP150 zahrnovaly:

- a) difuzi iontového stříbra loužením ve vodném roztoku dusičnanu stříbrného s následnou redukcí stříbra ve vodném roztoku kyseliny askorbové a tepelnou stabilizací nanočástic (difuzní metoda)
- b) využití polyethyleniminové struktury vázané na membránový povrch s následnou imobilizací stříbra a jeho redukcí (PEI-Ag modifikace). Tento postup byl odvozen od českého patentu číslo: 2011–549 (A3) (Zbořil a Soukupová, 2011).



- c) metodu tepelně-tlakové laminace polyurethanové nanovlákněné vrstvy dotované nanočásticemi stříbra. Tato membránová modifikace byla též připravena a testována v první části disertační práce.

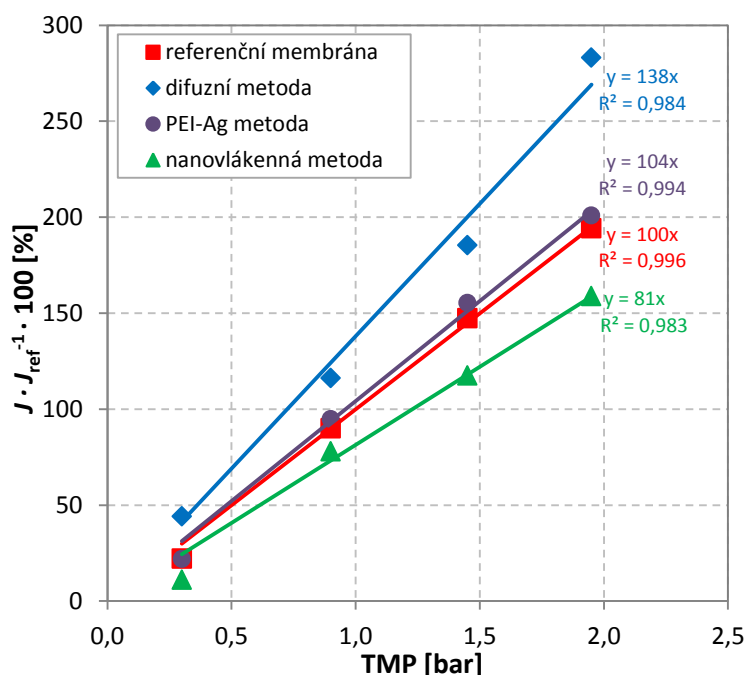
Modifikované i referenční membrány byly podrobeny následujícím testům:

- Měření permeability s demineralizovanou vodou
- Proteinového zanášení membránového povrchu v testu s referenčním proteinem
- Permeability filtrací odtoku a aktivovaného kalu z ČOV
- Stanovení separačních vlastností filtrací odtoku z ČOV
- Stanovení selektivity filtrací vybraných standardů
- Antimikrobiálních vlastností pomocí kontaktních testů
- Měření stability stříbra filtrací demineralizované vody
- SEM a EDX mikroskopií povrchů a vnitřní struktury membrán
- AFM mikroskopií povrchů membrán
- Měření smáčivosti povrchu pomocí kontaktního úhlu

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Membrána modifikovaná difuzní metodou vykazovala při filtračních testech s demineralizovanou vodou nejvyšší propustnosti v celém rozsahu TMP (Obrázek 1). Toto zjištění odpovídalo i měření kontaktního úhlu a potvrdilo zvýšení povrchové hydrofility dotací nanočásticemi stříbra. Naopak membrány modifikované nanovláknem se stříbrem vykázaly nejnižší propustnost ze všech testovaných membrán. Nízká propustnost byla důsledkem zvýšeného odporu vrchní membránové vrstvy, k čemuž přispívaly zejména podmínky během tepelně-tlakové laminace vyžadované pro dostatečnou fixaci nanovláken na povrch membrány (Dolina et al., 2013).

Výsledky filtračního testu s referenčním proteinem BSA prokázaly vyšší intenzitu objemového toku u membrán modifikovaných difuzní a PEI-Ag metodou. Naproti tomu membrána modifikovaná nanovláknem se stříbrem vykazovala v porovnání s referenční nižší tok a zároveň měla srovnatelnou hodnotu ireverzibilního typu zanášení. Reverzibilní zanášení, o 14% vyšší, indikovalo adsorpční/desorpční vlastnosti nanovlákněné vrstvy.

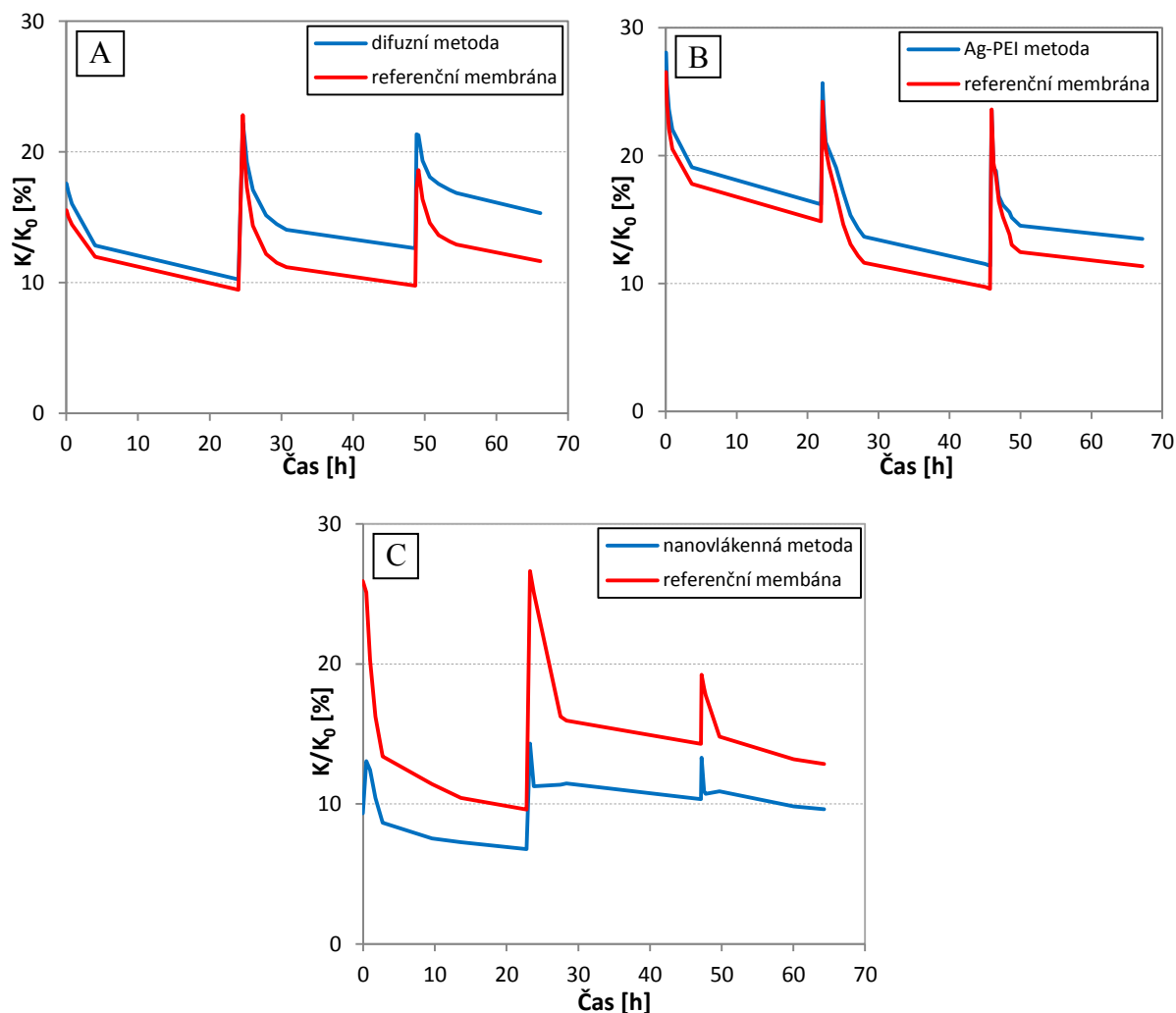


**Obrázek 1:** Závislost objemového toku  $J \cdot J_{\text{ref}}^{-1}$  na TMP (s použitím demineralizované vody) modifikovaných membrán vynesena jako % rozdíl od referenční membrány. Vypočtený tok referenční membrány ( $J_{\text{ref}}$ ) při 1 baru představuje 100 %.

Další hodnocení filtračních charakteristik modifikovaných membrán bylo provedeno filtrací odtoku ČOV. Při tomto testu bylo u všech modifikovaných membrán pozorováno postupné zvyšování rozdílu permeability. Nanovláknny modifikované membrány vykazovaly nejnižší propustnost jak na počátku, tak i v průběhu filtračního textu.

Před dalším filtračním testem byl přidán aktivovaný kal z ČOV do vstupní nádrže s cílem zvýšit obsah nerozpuštěných látek. Stejně jako v předchozích filtračních testech byla propustnost membrán modifikovaných difuzní a PEI-Ag metodou zřetelně vyšší ve srovnání s referencí. Membrána modifikovaná difuzní metodou měla na konci testu propustnost o cca 30 % vyšší a membrána PEI-Ag o cca 20 % vyšší než membrána nemodifikovaná.

Membrána modifikovaná nanovláknny se stříbrem vykazovala výrazně nižší propustnost a to i ve srovnání s membránou referenční. Na obrázku 2 je zobrazen vývoj permeability pro všechny modifikované a referenční membrány v průběhu času dělený počáteční hodnotou permeability ( $K_0$ ) referenční membrány.



**Obrázek 2:** Hodnoty permeabilit ( $K$ ) v procentech pro membrány modifikované A) difuzní, B) PEI-Ag, C) nanovláknennou metodou v porovnání s referenční membránou během filtračního testu s přidavkem aktivovaného kalu.

Měření selektivity neprokázalo zhoršené separační vlastností modifikovaných membrán. Membrány modifikované nanovláknny vykazaly nepatrné zlepšení při testu s referenční látkou PVP 360. Naproti tomu referenční membrána NC45 zvolené standardy nesePARovala. Separaci PVP 360 lze přisoudit dělicím schopnostem membránového povrchu. Velikost pórů deklarovaná výrobcem pro UP150 membrány odpovídala  $\sim 0,04 \mu\text{m}$  ( $\sim 150 \text{ kDa}$ ), nicméně z měření dělicích schopností vyplynula velikost pórů větší, dosahující hodnoty  $\sim 0,06 \mu\text{m}$ .

Zlepšenou retenci u membrán modifikovaných nanovláknny se stříbrem lze přisoudit dodatečné laminaci na povrch, která mohla způsobit částečný tok rozpouštědla a tím i částečné zaslepení pórové struktury. Další možností byla komprese membránové struktury vedoucí ke snížení efektivní velikosti pórů.

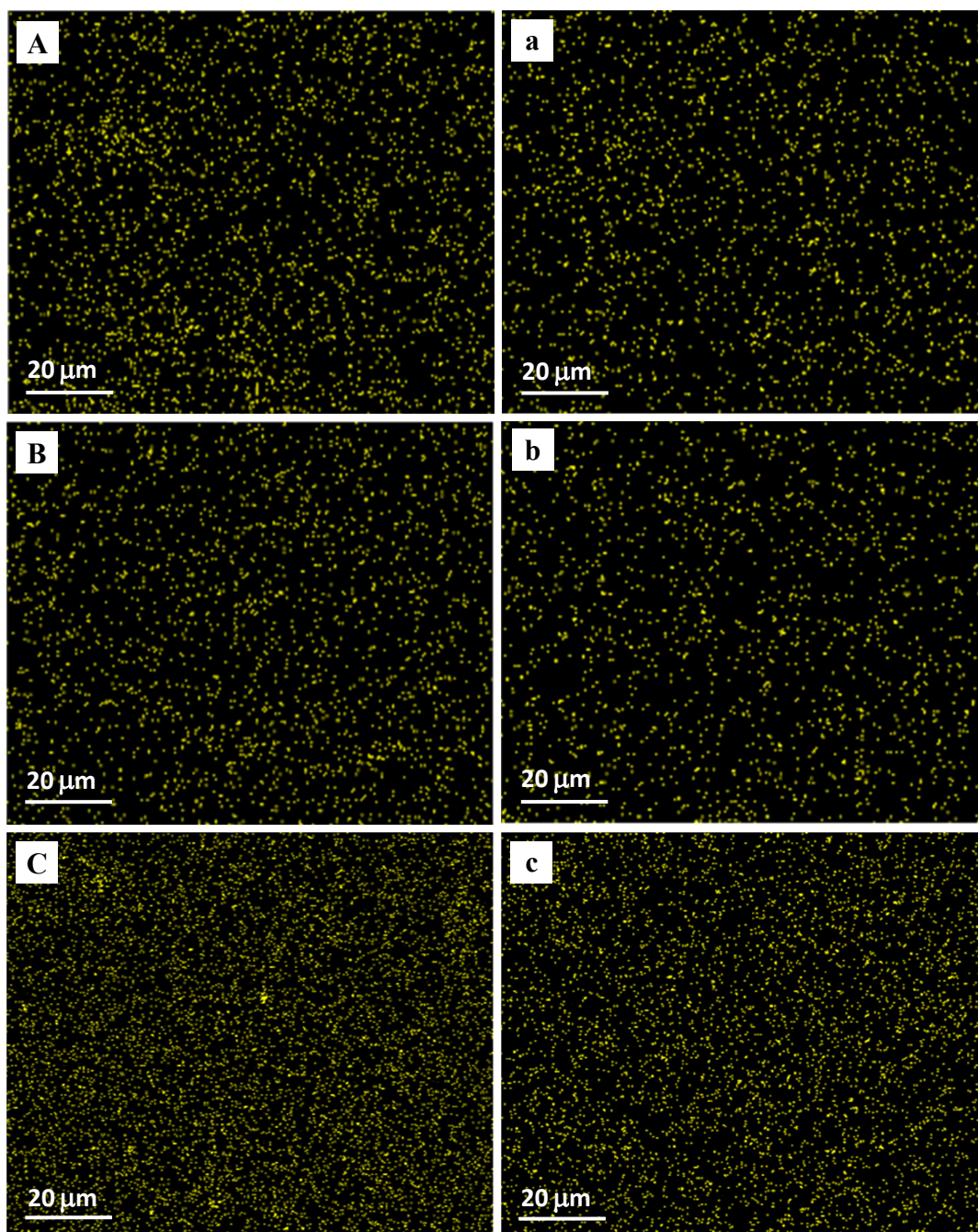
Antimikrobiální kontaktní testy potvrdily inhibiční vlastnosti stříbra vázaného na povrchy všech modifikovaných membrán a rozdíl od referenční membrány projevující nulovou inhibicí po celou dobu testu. Antimikrobiální účinek u modifikovaných membrán zřejmý již po 3 hodinách kontaktu mikroorganismů reálné odpadní vody s povrchem membrány. Modifikované membrány vykazovaly téměř 100 % inhibici po 24 hodinách kontaktu.

Po 3 hodinách inkubace vykazovala nejsilnější inhibici membrána modifikovaná nanovláknky se stříbrem, pravděpodobně díky nejvyššímu obsahu stříbra vázaného na jejím povrchu. Přestože membrána modifikovaná nanovláknky prokázala výrazné antimikrobiální vlastnosti, měla ze všech nejnižší propustnost. Díky zvýšené hrubosti povrchu a tedy snadnější adhezi mikroorganismů, byla rychleji kolonizována, což vedlo k biologickému znečištění membránového povrchu.

EDX analýza provedená po difuzní modifikaci odhalila 2,9 hm% stříbra (množství stříbra vztaženého ke všem prvkům přítomným na povrchu) navázaného na povrchu membrány. Membrána modifikovaná pomocí PEI-Ag měla na svém povrchu 2,1 hm% navázaného stříbra. Naproti tomu, povrch membrány modifikované nanovláknky se stříbrem obsahoval 19,5 hm%, tedy podstatně více než ostatní testované membrány.

Membrána modifikovaná difuzní metodou vykazovala výbornou stabilitu nanočástic stříbra, kdy se po 8 hodinách testování s demineralizovanou vodou vyplavilo pouze 1,8 hm% z celkového množství stříbra. Membrána modifikovaná PEI-Ag vykazovala mírný pokles obsahu stříbra během testu; 2,8% ztráta stříbra po 8 hodinách. V případě membrány modifikované nanovláknky se stříbrem došlo k 3,2% poklesu na konci testu. Přítomnost stříbra na povrchu modifikovaných membrán byla potvrzena jak mikroskopickou tak i ICP analýzou. SEM snímky prokázaly vymytí větších částic stříbra po filtračním testu se zvýšenou koncentrací nerozpuštěných látek a naopak setrvání malých částic homogenně rozmístěných na povrchu. EDX snímky též dokládají homogenní rozmístění nanočástic stříbra na povrchu i po skončení filtračních testů (Obrázek 3).

U modifikovaných membrán byly pozorovány částicové struktury v nanoměřítku spolu s výrazným zvýšením drsnosti povrchu v porovnání s referencí (Obrázek 4 B-D). Membrána modifikovaná difuzní metodou (Obrázek 4B) byla povrstvena menšími nanočásticemi než membrána modifikovaná PEI-Ag metodou (Obrázek 4C). Důvodem mohla být jednak PEI imobilizace na povrchu membrány, ale i nedostatečný oplach povrchu membrány demineralizovanou vodou během procesu modifikace. Další fáze výzkumu by proto měly být cíleny na optimalizaci oplachu povrchu membrán po navázání PEI před přidáním prekurzoru stříbra.

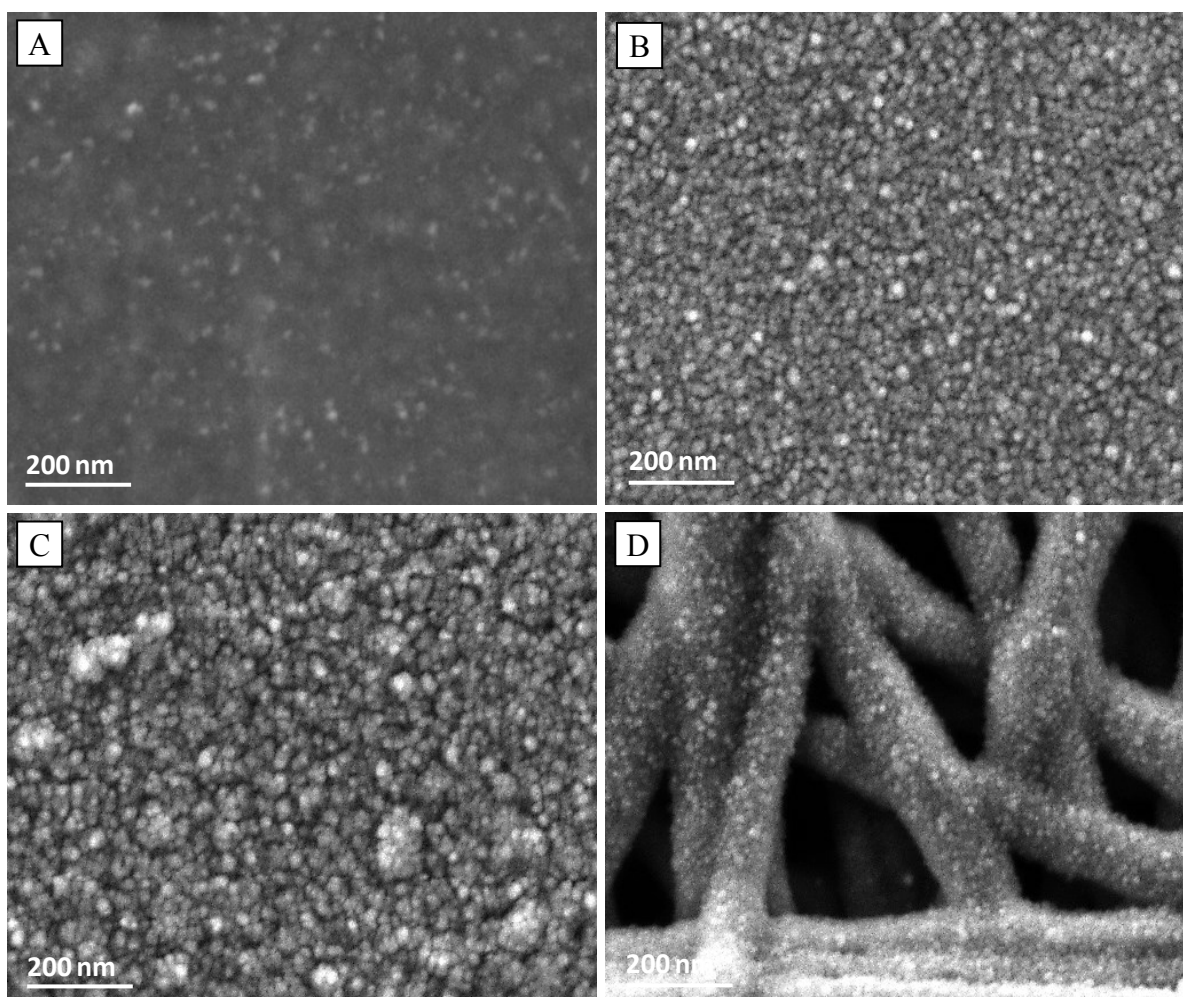


**Obrázek 3:** Distribuce nanočástic stříbra ( $AgLa$ ) na povrchu membrán před (A–C) a po filtraci (a–c). Membrány modifikované A & a) difuzní metodou; B & b) PEI-Ag metodou; C & c) nanovláknny se stříbrem; zvětšení 1 000 $\times$ .

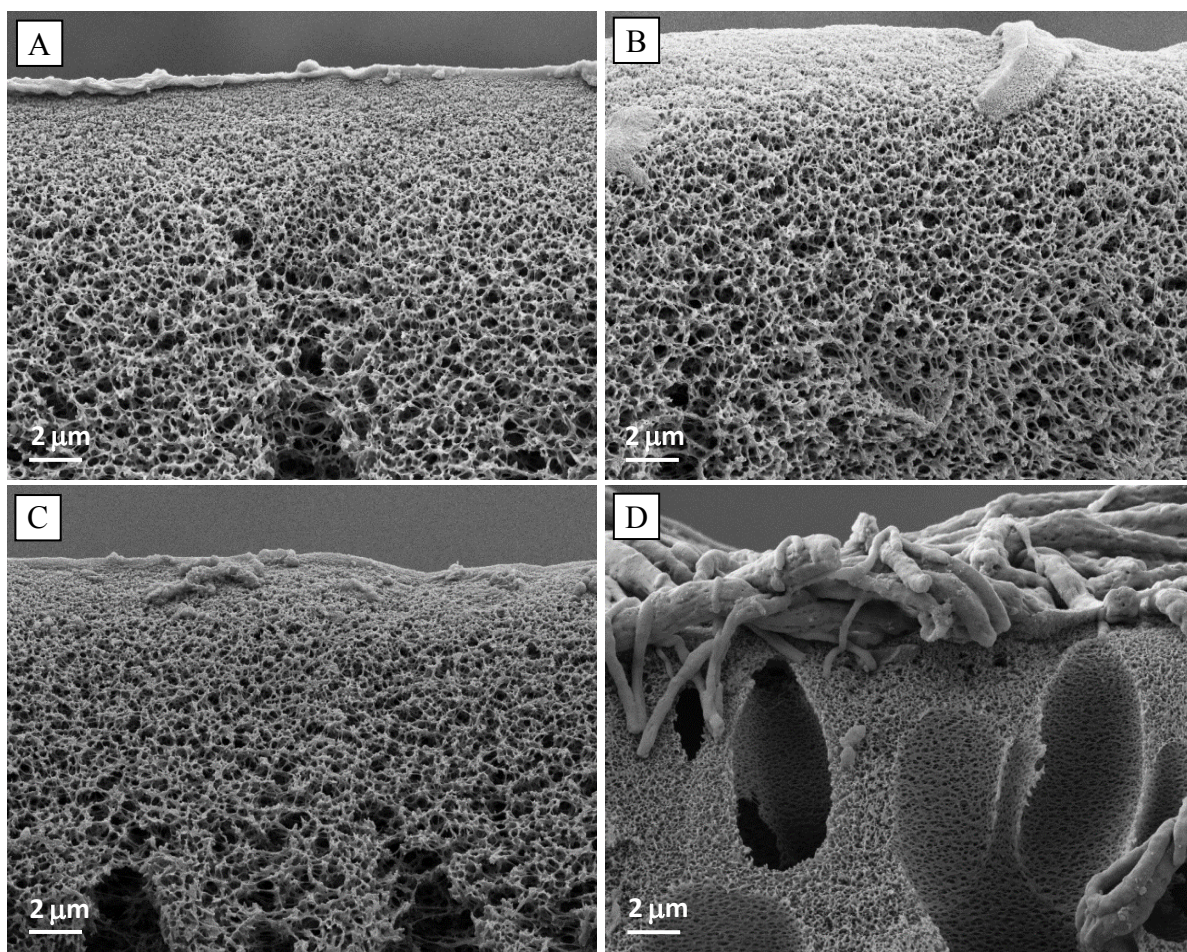
Změna drsnosti membrán modifikovaných metodou PEI-Ag byla vyšší než v případě difuzní membrány (Obrázek 4C). Naopak, difuzně modifikované membrány vykazovaly rovnoměrné rozložení částic bez výraznější tvorby agregátů (Obrázek 4B). Tato pozorování byla v souladu s výsledky AFM mikroskopie indikující změny hrubosti pro difuzně a PEI-Ag modifikované membrány.

Největší změnu povrchové morfologie vykazovala membrána modifikovaná pomocí nanovláken se stříbrem, zároveň vykazující nejnižší propustnost. Přestože se pro tento typ membrán prokázaly výrazné antimikrobiální vlastnosti, měl hrubý povrch, doložený AFM mikroskopií, za následek snadnější adhezi mikroorganismů vedoucí k rychlejší kolonizaci povrchu.

Modifikace pomocí difuzní a PEI-Ag metody neměly vliv na morfologii řezů membrán (Obrázek 5A-C). Změny v morfologii řezů byly pozorovány pouze u membrány modifikované nanovláknem se stříbrem, kde byla nanovláčková vrstva patrná na povrchu aktivní vrstvy (Obrázek 5 D). Zejména struktura a drsnost nanovláčkové vrstvy společně s nahrazením aktivní vrstvy způsobily větší odpor vedoucí k podstatným změnám filtračních vlastností.



**Obrázek 4:** SEM snímky povrchů membrán po modifikaci se zvětšením 50 000×. A) referenční; B) difuzní metodou; C) PEI-Ag metodou; D) nanovláčknem se stříbrem.



**Obrázek 5:** SEM snímky řezů modifikovaných membrán se zvětšením 5 000×. A) referenční; B) difuzní metodou; C) PEI-Ag metodou; D) nanovlákný se stříbrem.

Smáčivost povrchů modifikovaných membrán byla stanovena měřením kontaktního úhlu. Vyšší smáčivost neboli hydrofilita povrchu vede ke snížené tendenci k biologickému zanášení (Bae a Tak, 2005a; Gray et al., 2007). Průměrný kontaktní úhel pro membrány modifikované difuzní a PEI-Ag metodou byl nižší než u referenční membrány. Tyto membrány tedy vykazovaly vyšší hydrofilitu než referenční. Z testovaných membrán měly nejnižší hydrofilitu membrány modifikované nanovlákný se stříbrem a to díky hydrofobní povaze polyurethanových nanovláken použitých pro povrchovou modifikaci.

Měření kontaktního úhlu odpovídalo výsledkům filtračních testů, kdy membrány modifikované nanovlákný se stříbrem byly nejvíce hydrofobní a zároveň měly nejnižší propustnost. Naopak membrány modifikované difuzní metodou měly nejvyšší hydrofilitu a nejvyšší propustnost ve všech filtračních testech. Přestože je měření kontaktního úhlu jedním z nejobvyklejších měření používající se pro hodnocení smáčivosti membránových povrchů, nedokáže detailně charakterizovat interakce mezi povrchem membrány a látkami způsobujícími zanášení ani

mechanismus vytváření filtračního koláče na povrchu membrány. Další fáze výzkumu se proto bude zabývat hodnocením zanášení v reálných podmínkách pomocí kombinace respirometrie a pokročilé mikroskopie.

#### 4 ZÁVĚRY

Ultrafiltrační PES membrány byly modifikovány prostřednictvím tří postupů založených na inkorporaci nanočástic stříbra. Tyto postupy vedly k vytvoření membrán se silnými anti-mikrobiálními vlastnostmi s potenciálem snížit jejich biologické zanášení.

Filtrační testy prokázaly změny charakteristik při srovnání s původními membránami. Membrány modifikované difuzní a PEI-Ag metodou vykazovaly vyšší propustnost, zatímco membrány modifikované nanovlákný se stříbrem propustnost nižší. V případě testů s filtrací BSA proteinu vedlo zvýšení hydrofility u membrán modifikovaných pomocí difuzní a PEI-Ag metody ke snížené tendenci k proteinovému zanášení. U membrán modifikovaných pomocí nanovláken se stříbrem naopak nedošlo ke snížení proteinového zanášení pravděpodobně vlivem hydrofobní povahy i adsorpčních vlastností nanovláken. V testech s reálnou odpadní vodou byla u membrán modifikovaných difuzní a PEI-Ag metodou pozorována snížená tendence k biologickému zanášení. Výsledky filtračních testů odpovídaly výsledkům měření kontaktního úhlu povrchů.

Všechny zkoumané postupy modifikace vedly k přípravě stabilních nanočástic stříbra vázaných na povrchy membrán i k nízké hodnotě vyplavování stříbra. V případě membrán modifikovaných pomocí difuzní a PEI-Ag metody byla pozorována změna v drsnosti povrchu, zatímco v případě nanovlákně modifikovaných membrán nevedly výrazné změny drsnosti k pozitivní změně povrchových vlastností. U membrán modifikovaných nanovlákný se stříbrem byly pozorovány znatelné změny v membránové struktuře, zatímco difuzní a PEI-Ag modifikace neměly žádný vliv na morfologii membránového průřezu.



## ČÁST V.

### Příprava a charakterizace membrán se smíšenou maticí s přidavkem nanočástic

#### Souhrn

Hlavním cílem této části disertační práce bylo připravit a charakterizovat nové membrány se smíšenou maticí. Použití různých typů nanočástic i disperzí mělo za cíl vyvinout membrány s vylepšenými antimikrobiálními vlastnostmi a zvýšenou hydrofilitou vedoucími ke snížení biologického zanášení. Jako základ polymerní matrice byl zvolen polyethersulfon s odpovídajícím přidavkem polyvinylpyrrolidonu a rozpouštědlem ve formě N-methyl-2-pyrrolidonu. Do polymerních roztoků byly postupně přidány komerčně dodávané nanočástice CuO, ZnO, TiO<sub>2</sub> a vícestěnné uhlíkové nanotrubičky spolu s organickými disperzemi behenátu stříbrného, nulmocných nanočástic stříbra nebo TiO<sub>2</sub>-Ag. Membrány připravené metodou inverze fáze byly následně podrobeny testům propustnosti, selektivity, antimikrobiální a morfologické charakterizaci a dále testovány filtrací aktivovaného kalu z čistírny odpadních vod.

Všechny nově syntetizované membrány měly v porovnání s referenční srovnatelnou selektivitu i propustnost. Analýza struktury i povrchů modifikovaných membrán pomocí SEM mikroskopie neodhalila odlišnosti od reference. Pouze membrány s vícestěnnými uhlíkovými nanotrubičkami měly drobné defekty v aktivní vrstvě. Měření kontaktního úhlu prokázalo zvýšení hydrofility po přidání nanočástic, stejně tak jako mikroskopie atomárních sil odhalující změny v povrchové morfologii.

Nejslibnější výsledky vykazovaly membrány s nanočásticemi CuO a s disperzí TiO<sub>2</sub>-Ag. U obou těchto variant bylo pozorováno minimální uvolňování aditiv z polymerní matrice v testu s demineralizovanou vodou společně se zlepšenými antimikrobiálními vlastnostmi a sníženým biologickým zanášením ve filtračním testu s aktivovaným kalem.

**Klíčová slova:** membrány se smíšenou maticí, nanočástice, disperze, antimikrobiální vlastnosti, hydrofilita, snížené biologické zanášení.

## 1 ÚVOD

Možnost jak zmírnit biologické zanášení, představuje příprava nových materiálů ve formě membrán se smíšenou maticí skládajících se ze základní polymerní matrice a různých organických nebo anorganických přísad, například mikro- a nanočástic. Vlastnosti aditiv výrazně ovlivňují výsledné vlastnosti membrány, přičemž snahou je samozřejmě zlepšení antimikrobiálních vlastností i hydrofility (Daraei et al., 2013).

Povrchové modifikace mohou zlepšovat převážně vlastnosti vnější struktury, přičemž hlavní výhodou membrán se smíšenou maticí je možnost snížit biologické zanášení i ve vnitřní pórové struktuře. Další výhodou je příprava v jediném kroku metodou inverze fáze bez nutnosti dalších úprav a energetických požadavků. Rozhodujícím aspektem těchto membrán je stabilita aditiv v polymerní maticí (Bixler a Bhushan, 2012; Heidi Lynn et al., 2012; Meng et al., 2009).

Použití nanočástic s antimikrobiálními vlastnostmi v membránách se smíšenou maticí je obvykle doprovázeno zvýšením hydrofility membránového povrchu (Li et al., 2013; Ng et al., 2013) způsobené změnami v povrchové struktuře vedoucími ke zvýšené drsnosti (Baghbanzadeh et al., 2015; Heidi Lynn et al., 2012; Hoek et al., 2011). Povrchová hydrofilita může být dále zvýšena začleněním nanočástic ve formě oxidu kovů s polární vazbou, např.  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  (Aerts et al., 2006; Vatanpour et al., 2012; Harun et al., 2014; Mojtahedi et al., 2013). Na druhou stranu, přidavek nanočástic může vést ke zhoršení selektivity membrán obvykle doprovázenou vyšším tokem (Hoek et al., 2011).

V rámci disertační práce byly připraveny nové membrány se smíšenou maticí na bázi polyethersulfonu. K polymerní maticí byly přidány komerčně dostupné nanočástice  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  nebo vícečetné uhlíkové nanotrubičky spolu s organickými disperzemi behenátu stříbrného, nulmocných nanočástic stříbra, stejně tak i  $TiO_2$ -Ag. Membrány se smíšenou maticí byly následně detailně charakterizovány a porovnány s referenčními membránami bez aditiv.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Membrány se smíšenou maticí na bázi polyethersulfonu byly připraveny metodou inverze fáze v kolagulační lázni s demineralizovanou vodou. Složení roztoku bylo optimalizováno s ohledem na propustnost a selektivní vlastnosti. Jako rozpouštědlo byl použit N-methyl-2 pyrrolidon, jako pórortvorné činidlo polyvinylpyrrolidon. Membrány se smíšenou maticí byly dotovány aditivou ve formě komerčních nanočástic  $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ , vícečetných karbonových nanotrubiček spolu s organickými disperzemi behenátu stříbrného, nulmocných nanočástic stříbra a  $TiO_2$ -Ag.

Membrány se smíšenou maticí byly spolu s referenčními podrobeny testům:

- Měření velikosti a zeta-potenciálu použitých aditiv
- Permeability s demineralizovanou vodou
- Měření smáčivosti povrchu pomocí kontaktního úhlu
- Stanovení separačních vlastností filtrací odtoku a zředěného aktivovaného kalu z ČOV
- Selektivity filtrací vybraných standardů
- Proteinového zanášení membránového povrchu v testu s referenčním proteinem
- Filtrace aktivovaného kalu s periodickými relaxacemi membránového povrchu
- Měření stability aditiv v polymerní matici
- Antimikrobiálních vlastností pomocí kontaktních testů
- SEM a EDX mikroskopie povrchů a vnitřní struktury membrán
- AFM mikroskopie povrchů membrán

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Základní polymerní matrice byla získána smísením 10 hm% polyethersulfonu (PES), 6 hm% polyvinylpyrrolidonu (PVP; 40 kDa) a 84 hm% N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP). PVP použitý jako činidlo pro tvorbu pórů dodávalo vzniklé membráne hydrofilní vlastnosti (Vatsha et al., 2014). Membrány se smíšenou maticí byly vytvořeny smísením základního roztoku doplněného o přísady komerčních či disperzních nanočástic vybraných na základě jejich vlastností potencionálně snižovat membránové zanášení.

Reprodukovatelnost jednotlivých testů byla zajištěna vynesáním dostatečného množství membrán. Podmínky přípravy membrán metodou inverze fáze byly standartizovány, bylo tedy možné posoudit vliv smíšené matrice na membránové charakteristiky. Vynesené membrány se, s výjimkou MWCNT modifikace, jevíly homogenní, tedy bez viditelných defektů.

#### A) MEMBRÁNY S KOMERČNÍMI NANOČÁSTICEMI

Měření velikosti komerčních nanočástic prokázalo odchylky od oficiálně uváděných dat, kromě vyšší střední hodnoty byl u částic zjištěn i značný rozptyl (Tabulka 1). Zeta-potenciál měřených nanočástic ukazoval na nestabilitu částic v intervalu -30 mV až 30 mV, přičemž největší stabilitu vykazovaly nanočástice CuO (Tabulka 1). Nejnížší stabilitu vyjádřenou hodnotou zeta-potenciálu měly MWCNT indikující vzájemnou interakci uhlíkových nanotrubiček.

**Tabulka 1:** Průměrná velikost a rozptyl komerčně dostupných nanočástic v NMP.

nanočástice	CuO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	MWCNT
velikost [nm]	268±148	1120±241	460±181	-
zeta-potenciál [mV]	-19,9	-17,3	-17,8	-13,7

Ve filtračním testu s demineralizovanou vodou dosahovaly membrány s přídavkem ZnO a MWCNT hodnot srovnatelných s referenční membránou. Membrány s přídavkem TiO<sub>2</sub> a CuO vykazovaly vyšší hodnoty permeability.

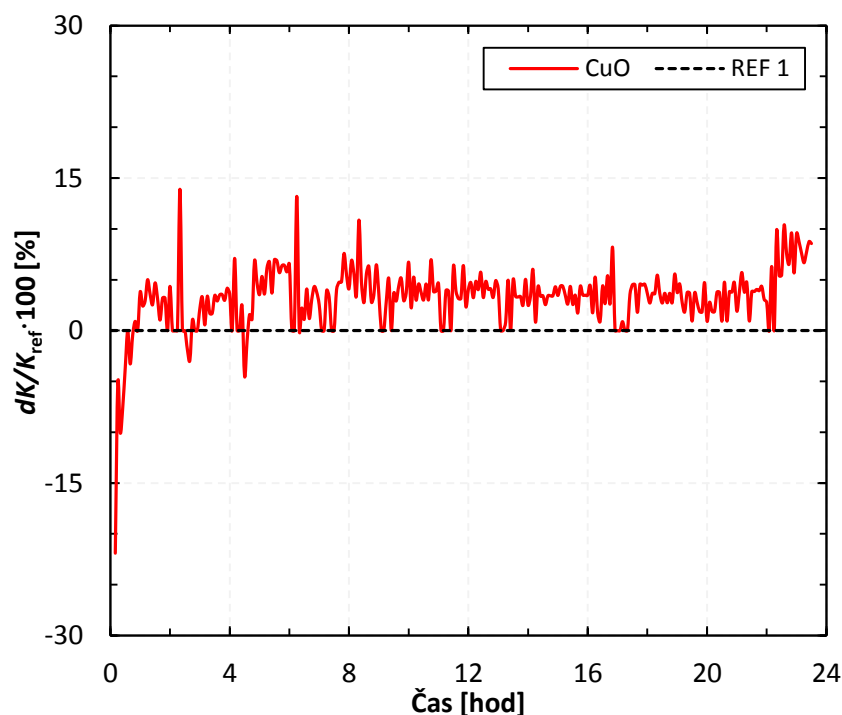
Všechny membrány s komerčními aditivy měly menší kontaktní úhel než membrána referenční, přičemž nejnižší vykazovaly membrány s přídavkem MWCNT. Tyto membrány ale zároveň vykazovaly okem pozorovatelné strukturální defekty. Membrány s přídavkem CuO, TiO<sub>2</sub>, ZnO měly přibližně srovnatelný kontaktní úhel.

Membrány se smíšenou maticí modifikované komerčně dostupnými nanočásticemi nezhoršovaly selektivní vlastnosti. Jedinou výjimkou byly membrány s MWCNT u nichž roztoková nehomogenita vedla k defektům aktivní vrstvy a tudíž ke zhoršeným retenčním vlastnostem. Kontrolní membrána NC45 s velikostí póru 0,45 μm, dle předpokladů, jednotlivé reference výrazněji neseparovala.

Ve filtračním testu s referenčním proteinem BSA dosáhla nejlepších výsledků membrána s přídavkem CuO vykazující srovnatelnou hodnotu poklesu toku vlivem celkového zanášení a zároveň nižší hodnotu ireverzibilního poklesu toku značící vyšší schopnost hydraulického čištění. Naproti tomu nejhorších výsledků dosáhla membrána s přídavkem MWCNT. Membrány s přídavkem ZnO a TiO<sub>2</sub> dosahovaly horších výsledků než referenční membrána. V obou případech bylo pozorováno nižší ireverzibilní zanášení, nicméně se nedá hovořit o zlepšeném proteinovém zanášení.

Filtrace aktivovaného kalu test s reálnou odpadní vodou posuzovala vliv smíšené matrice na filtraci vody obsahující kromě proteinů i mikrobiální složku spolu s jejími produkty ve formě extracelulárních látek (Dvořák et al., 2011). Membrány modifikované CuO nanočásticemi vykazovaly nejlepší výsledky. Pozorovány byly vyšší hodnoty permeability s pozvolným nárůstem po periodické relaxaci. Výsledky v časech 6–22 hodin prokázaly udržení rozdílu permeabilit dosahující nárůstu 5–7 %, po poslední relaxaci došlo dokonce k navýšení tohoto rozdílu na hodnotu okolo 10 % (Obrázek 1). V průběhu testu byla naměřena také vyšší selektivita v porovnání s referencí.

Membrány s přídavkem ZnO a TiO<sub>2</sub> neprokázaly pozitivní výsledky membránového zanášení. Membrány s přídavkem MWCNT vykázaly zhoršené výsledky oproti referenci. Vysvětlením by mohla být interakce MWCNT s membránou matricí včetně hydrofilního PVP, který pokud je součástí polymerní matrice pozitivně ovlivňuje membránové zanášení (Vatsha et al., 2014).



**Obrázek 1:** Rozdíl permeabilit ( $dK/K_{ref}$ ; %) membrány s CuO v porovnání s referenční membránou během filtračního testu s přídavkem aktivovaného kalu.

Stanovení stability probíhalo testy s demineralizovanou vodou. U membrán s přídavkem CuO se změřené hodnoty Cu pohybovaly blízko detekčních limitů, přičemž hodnoty roztokové koncentrace indikovaly vysokou stabilitu aditiva v polymerní matrici. V případě ZnO membrán došlo naopak k výraznému vyplavování. Po skončení dlouhodobého loužení vyplynula 84% ztráta tohoto aditiva. Všechny hodnoty pro titan v membránách s TiO<sub>2</sub>, stejně tak i hodnoty TOC pro membrány s MWCNT byly pod mezí detekce indikující stabilitu těchto aditiv v polymerní matrici.

Antimikrobiální testy byly založeny na kontaktu naředěné suspenze mikroorganismů reálné odpadní vody s membránovým povrchem. Membrány s přídavkem CuO vykazovaly navzdory předpokladům (Ren et al., 2009) pouze průměrný antimikrobiální vliv. Membrány s přídavkem ZnO naopak vykazovaly výrazný antimikrobiální vliv. To mohlo být způsobeno uvolněním nanočástic ZnO na agar, jelikož se při experimentech stability ukázalo, že tento typ aditiva není pevnou součástí polymerní matrice.

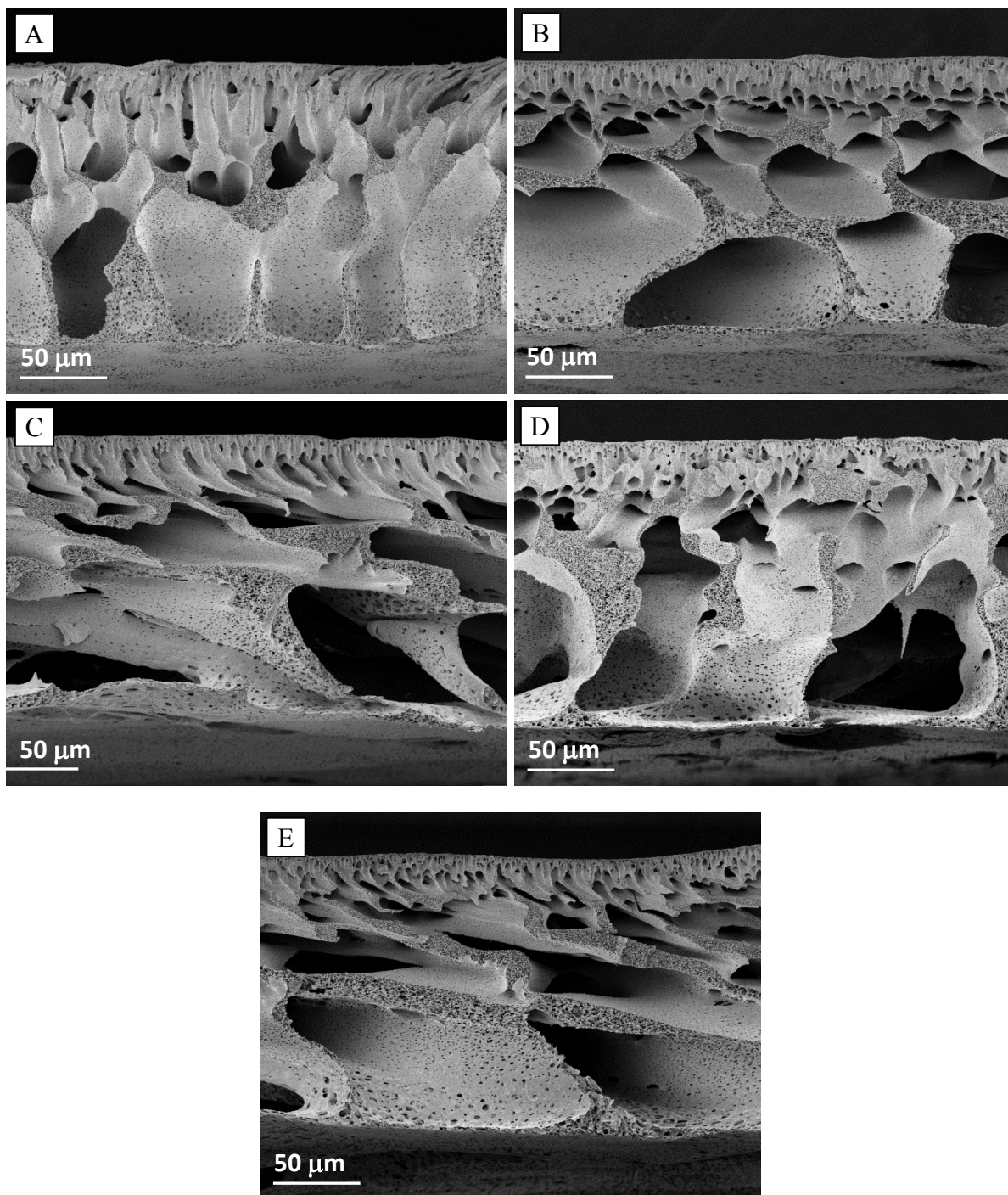
Teoreticky byl také předpokládán částečný vliv smíšené matrice s  $\text{TiO}_2$  na antimikrobiální vlastnosti. Nicméně, kromě 6 hodinového kontaktního času, nebyly pozorovány znatelné inhibiční účinky. V případě uhlíkových nanotrubiček, se navzdory předpokladům (Hajipour et al., 2012), antimikrobiální vlastnosti neprojevily a výsledky byly srovnatelné, či dokonce horší, než u referenční membrány.

Charakterizace morfologie membrán probíhala SEM analýzou řezů i povrchů membrán se smíšenou maticí. Membrány s přidavkem aditiv vykazovaly srovnatelné morfologické vlastnosti jako membrána referenční (obrázek 2). Připravené membrány vykazovaly asymetrickou strukturu bez defektů (kromě MWCNT) s aktivní vrstvou silnou 100–200 nm s postupně se zvětšujícími póry přecházejícími až do makroporézní struktury.

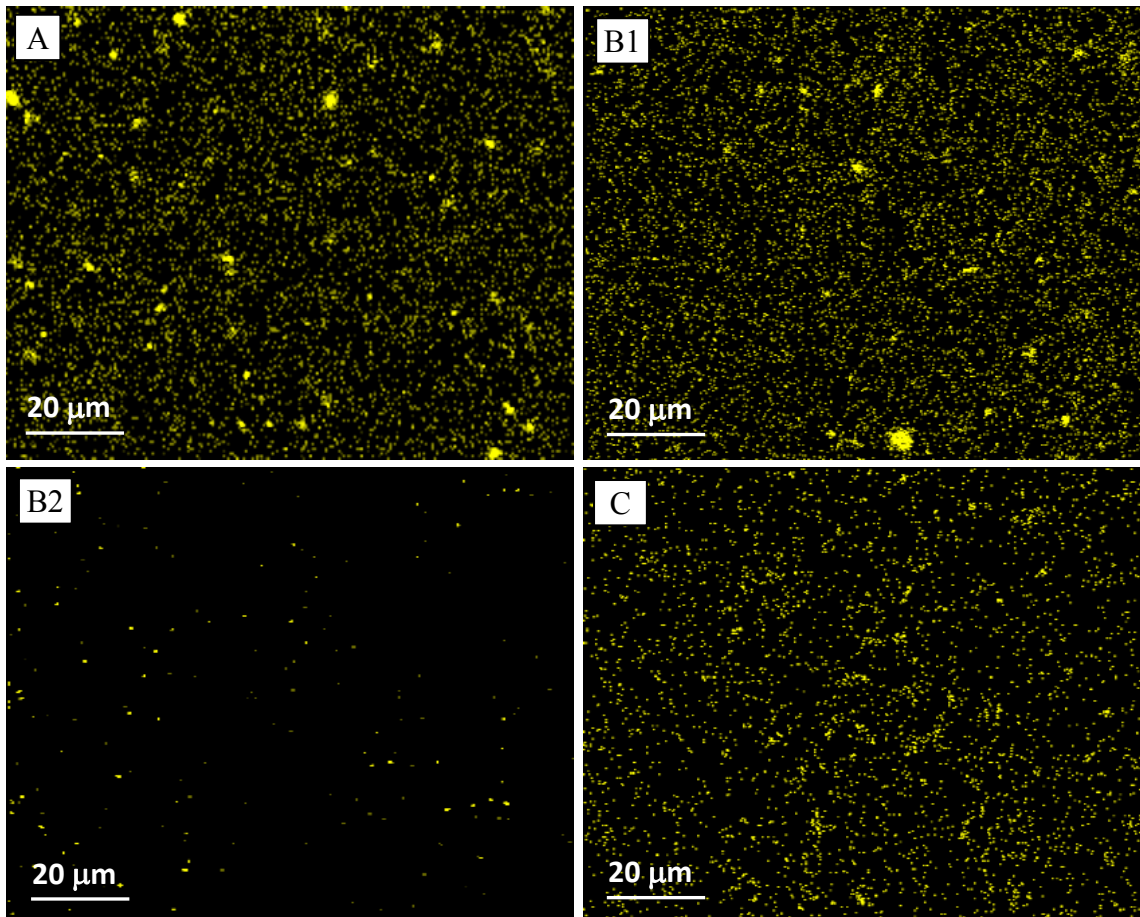
Detailní snímky řezů odhalily morfologické změny v blízkosti aktivní vrstvy u membrán s přidavkem  $\text{CuO}$ , kdy byla pozorována struktura globulí. Částečnou změnu vykazovaly membrány s přidavkem MWCNT s hrubější pórovou strukturou. Membrány s přidavkem  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$  nevykazovaly žádné výraznější morfologické změny vrchní vrstvy. Ani v jednom případě nebylo možné přímo rozlišit dotované částice ve smíšené matici. Důvodem by mohlo být vysušení membrán před analýzou vedoucí k zatažení membránové struktury.

Charakterizace chemického složení pomocí EDX analýzy odhalila povrchovou homogenitu částic mědi (Obrázek 3A). Analýza povrchu ukázala neměnicí se hmotností poměr mědi před a po loužení v demineralizované vodě trvajícím více jak 14 měsíců. V případě aditiva ve formě  $\text{ZnO}$  bylo zjištěno vysoké povrchové pokrytí částicemi zinku (Obrázek 3B1). Po dlouhodobém loužení bylo pokrytí a distribuce částicemi výrazně nižší (Obrázek 3B2) potvrzující nestabilitu  $\text{ZnO}$  v polymerní matici. Membrány s přidavkem  $\text{TiO}_2$  vykazovaly rovnoměrnou distribuci částic na povrchu i v řezu (Obrázek 3C a 3C). Hodnoty prvkového zastoupení odhalily jen nepatrný úbytek v hmotnostním poměru titanu před a po dlouhodobém loužení.

Membrány se smíšenou maticí vykazovaly rozdílnou povrchovou drsnost při porovnání s referencí měřenou AFM mikroskopií. Největší změny způsobené velkými částicemi nikoliv změnou submikronové drsnosti byly pozorovány u membrány s dotací  $\text{TiO}_2$ . Membrány s dotací  $\text{ZnO}$  se strukturou povrchu prakticky nelišily od referenční. Zvýšenou členitost povrchu membrán s MWCNT lze přičíst vlivu interakce víceštěnných karbonových trubiček s polymerní maticí. Největší pozitivní změnu povrchové drsnosti lze vypočítat u membrán s přidavkem  $\text{CuO}$ .



**Obrázek 2:** Morfologie řezu membrán s přidavkem nanočástic A) CuO, B) ZnO, C) TiO<sub>2</sub>, D) MWCNT a E) referenční membrána (zvětšení 400×).



**Obrázek 3:** Chemická analýza povrchu membrány pro A)  $\text{Cu(O)}_{(L\alpha_{1,2})}$ , B1)  $\text{Zn(O)}_{(L\alpha_{1,2})}$  před loužením, B2)  $\text{Zn(O)}_{(L\alpha_{1,2})}$  po loužení, C)  $\text{Ti(O}_2)_{(K\alpha_1)}$ ; zvětšení 1 000×.

## B) MEMBRÁNY S DISPERZNÍMI NANOČÁSTICEMI

Střední velikost behenátu stříbrného v NEP rozdispergovaném v NMP byla 575 nm (Tabulka 2), což je násobně vyšší hodnota než je udávaná výrobcem (15 nm). Měření zeta-potenciálu nicméně odhalilo nestabilitu disperze (Tabulka 2). V případě disperze nulmocných nanočástic stříbra byla změřena střední velikost 117 nm. Stejně jako v případě behenátu stříbrného byla pozorována nestabilita disperze v NMP. Možným vysvětlením byla interakce povrchového stabilizátoru nanočástic PVP s rozpouštědlem NMP a tedy jejich zvýšená agregace. V případě disperze  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  byla zjištěna střední velikost částic 267 nm a zároveň byla pozorována jejich stabilita v roztoku s NMP (Tabulka 2). Tyto vlastnosti řadí  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  mezi nejvhodnější aditiva.

Zvýšená permeabilita ve filtračním testu s demineralizovanou vodou byla pozorována u membrán s přídavkem nulmocných nanočástic stříbra a  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ . Naopak permeabilita membrány s přídavkem behenátu stříbrného vykazovala hodnotu srovnatelnou s referencí.



**Tabulka 2:** Průměrná velikost disperzních aditiv membrán se smíšenou maticí.

disperze	AgBeh	Ag0	TiO <sub>2</sub> -Ag
velikost [nm]	575±149	117±50	267±83
zeta-potenciál [mV]	-9,8	-4,5	-31,0

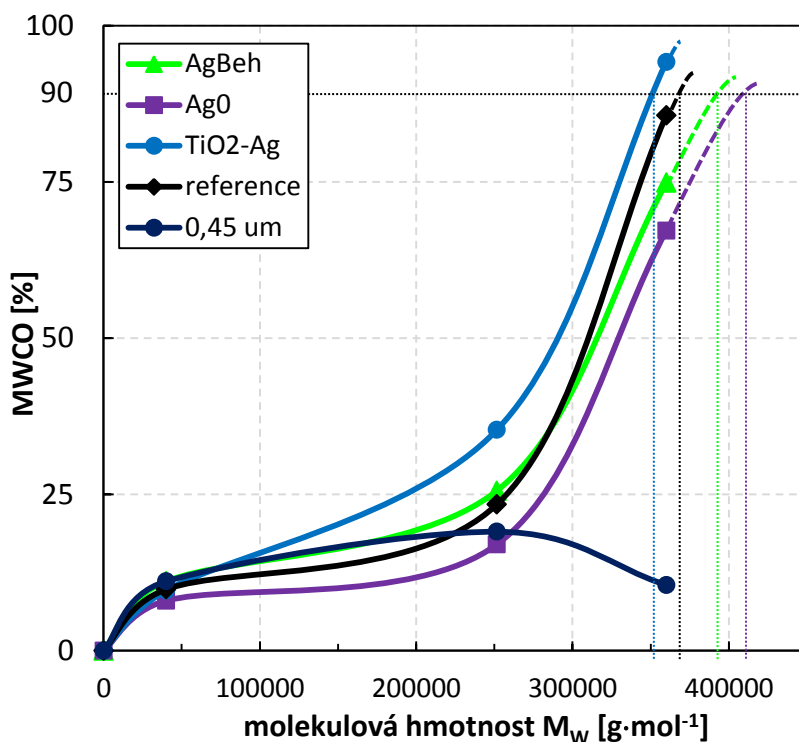
Snížení kontaktního úhlu bylo pozorováno v případě membrán s nulmocnými nanočásticemi stříbra a TiO<sub>2</sub>-Ag. Naopak, membrány s přidavkem behenátu stříbrného nevykazovaly výraznou změnu ve smáčivosti membránového povrchu. Výsledky měření zhruba odpovídají i měření permeability, s jediným rozdílem, kdy membrány s přidavkem nulmocných nanočástic stříbra měly vyšší hodnoty permeability v porovnání s TiO<sub>2</sub>-Ag a pro kontaktní úhel bylo jejich pořadí prohozené.

V případě měření selektivních vlastností byly nejlepší výsledky pozorovány u membrán dotovaných TiO<sub>2</sub>-Ag. Částečně horších separačních výsledků bylo dosaženo při modifikaci disperzí behenátu stříbrného a nulmocných nanočástic stříbra (Obrázek 4).

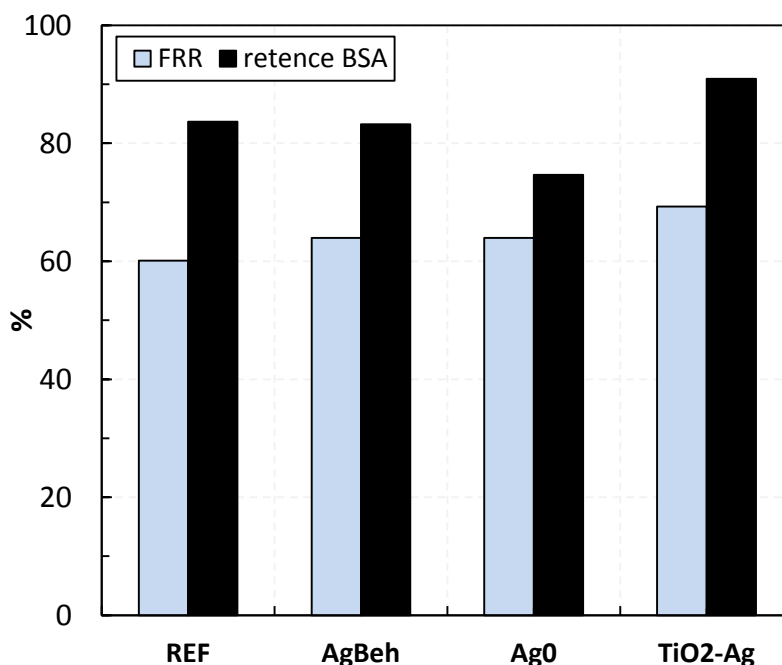
Možným vysvětlením byla povrchová stabilizace těchto disperzních systémů pomocí PVP. V případě nulmocných částic stříbra mohl vést tento přídavek k otevřenější struktuře aktivní vrstvy. Vysoký poměr PVP k PES polymeru (3:5) použitý při přípravě referenčních membrán vedl ke zlepšení tokových a zachování selektivních vlastností, které bylo částečně na úkor mechanických vlastností.

Pro membrány s přidavkem disperzních nanočástic potvrdily proteinové filtrační testy pozitivní vliv smíšené matrice. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u membrán s přidavkem disperze TiO<sub>2</sub>-Ag. Membrány s přidavkem disperze behenátu stříbrného vykazovaly jen nepatrné změny vůči referenci, indikující minimální vliv membránové matrice na proteinové zanášení. Membrány s přidavkem disperze nulmocných nanočástic stříbra vykazovaly v porovnání s referencí nepatrně vyšší hodnotu celkového poklesu toku. Nicméně tato hodnota byla balancována vyšší hodnotou reverzibilního toku a hodnotou *FRR* (Obrázek 5).

Při filtračním testu s aktivovaným kalem nevykazovala membrána s přidavkem disperze behenátu stříbrného zlepšené vlastnosti oproti referenci. Toto pozorování podporují i měření kontaktního úhlu neindikující zvýšené hydrofilní vlastnosti a zároveň test s referenčním proteinem neprokazující výraznější tendenci snižovat proteinové zanášení. Membrány s přidavkem disperze nulmocných nanočástic stříbra vykazovaly zvýšené hodnoty permeability vůči referenci způsobené částečně nižší selektivitou těchto membrán.

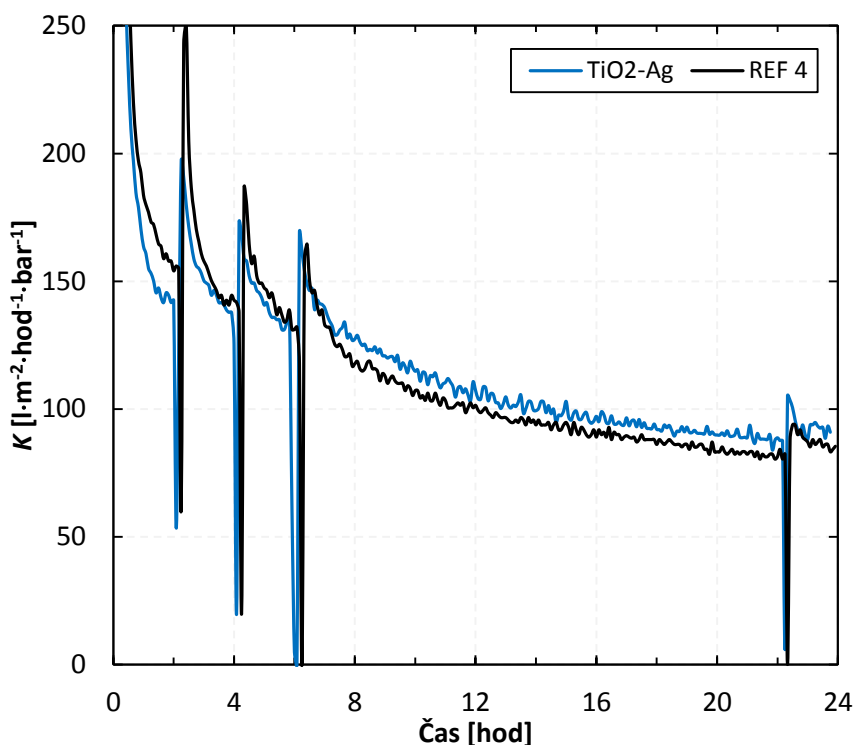


**Obrázek 4:** Odstranění filtrovaných standardů v závislosti na molekulové hmotnosti s vyznačením MWCO pro membrány s disperzními nanočásticemi.



**Obrázek 5:** Poměru toku před a po filtraci (*FRR*) a retence BSA (%) pro referenční membránu a membrány s přidavkem disperzních nanočástic.

Nejlepších výsledků při filtraci aktivovaného kalu bylo dosaženo u membrán s přídavkem  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  (Obrázek 6). Hodnoty permeability se zvyšovaly v čase s rostoucím počtem relaxací. K ustálení rozdílu permeability došlo při hodnotách o 7–10 % vyšších než v případě membrány referenční. I po poslední relaxaci byla permeabilita vyšší cca o 8 %. Výsledky filtračního testu s aktivovaným kalem prokázaly právě tuto modifikaci jako vhodnou pro další studium.

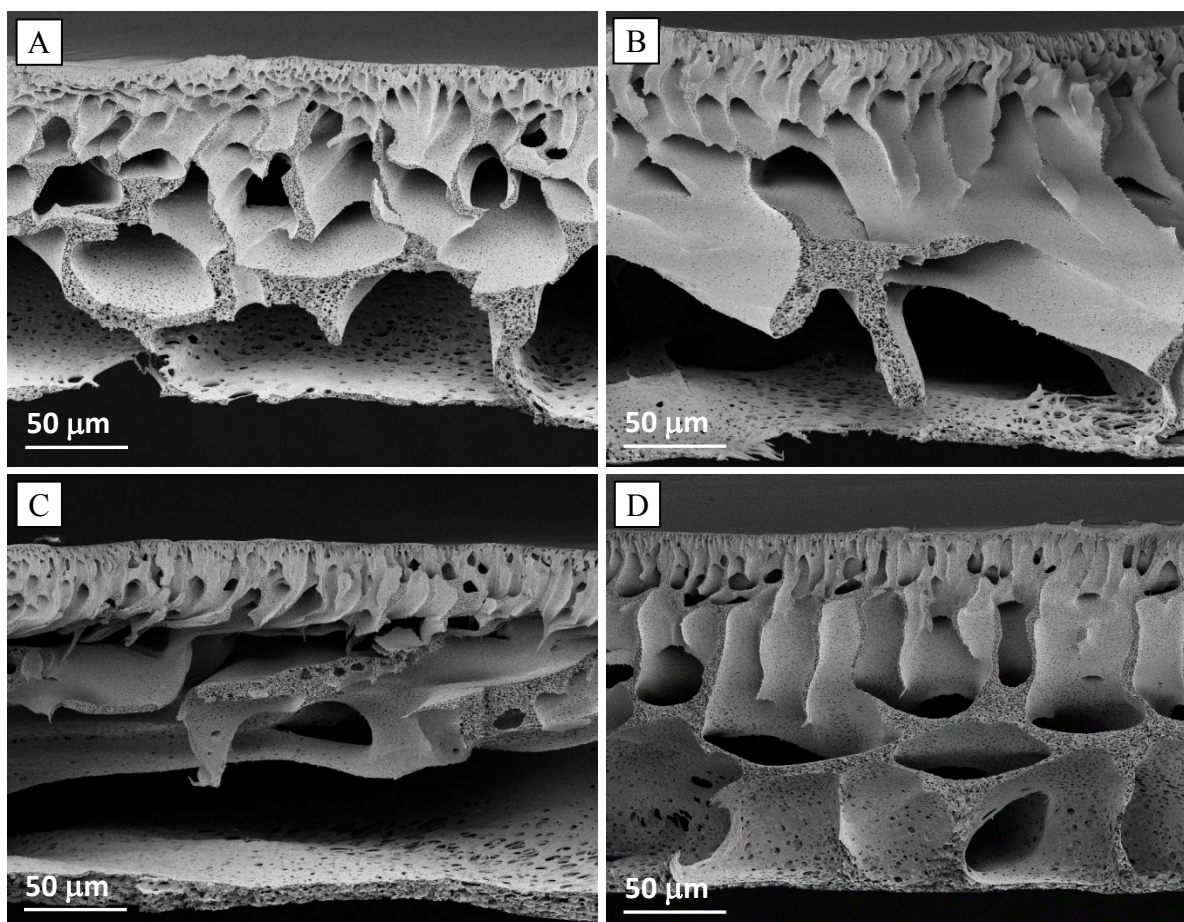


**Obrázek 6:** Hodnoty permeabilit ( $K$ ) v závislosti na čase při filtraci aktivovaného kalu přes membránu s přídavkem disperze  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  a referenční membránu.

Membrány s disperzními nanočásticemi vykazovaly velmi dobrou stabilitu aditiv v membránové matici. Nejvýraznější uvolňování nanočástic nebo iontů bylo pozorováno v prvních 48 hodinách, poté došlo k jeho stabilizaci. Membrány s přídavkem behenátu stříbrného vykazovaly celkový úbytek stříbra po 64 dnech loužení v demineralizované vodě pouze 7 %. V případě disperze nulmocných nanočástic stříbra došlo k úbytku 5 % z celkového stříbra v membráně. Pro disperzi  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  byly oba měřené prvky, Ti i Ag, pod mezí detekce indikující stabilitu oxidu titaničitého zároveň s možnou stabilizací stříbra v polymerní matici spolu s  $\text{TiO}_2$ .

Membrány s disperzními nanočásticemi také vykazovaly pozitivní výsledky v průběhu antimikrobiálních testů. Největšího inhibičního účinku bylo dosaženo u membrán s behenátem stříbrným. Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo i u membrán s přídavkem nulmocných nanočástic stříbra. Překvapivě dobrých výsledků bylo dosaženo i u membrány s přídavkem  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ .

SEM snímky řezů odhalily asymetrické struktury bez zjevných defektů membrán s přidavkem disperzních nanočástic (Obrázek 7). Membrány byly opět tvořeny aktivní vrstvou na vrchní straně a dále vysoce makroporézní vrstvou vzniklou pomocí inverze fáze. Tloušťka membrán se pohybovala v rozmezí 160–180  $\mu\text{m}$ .

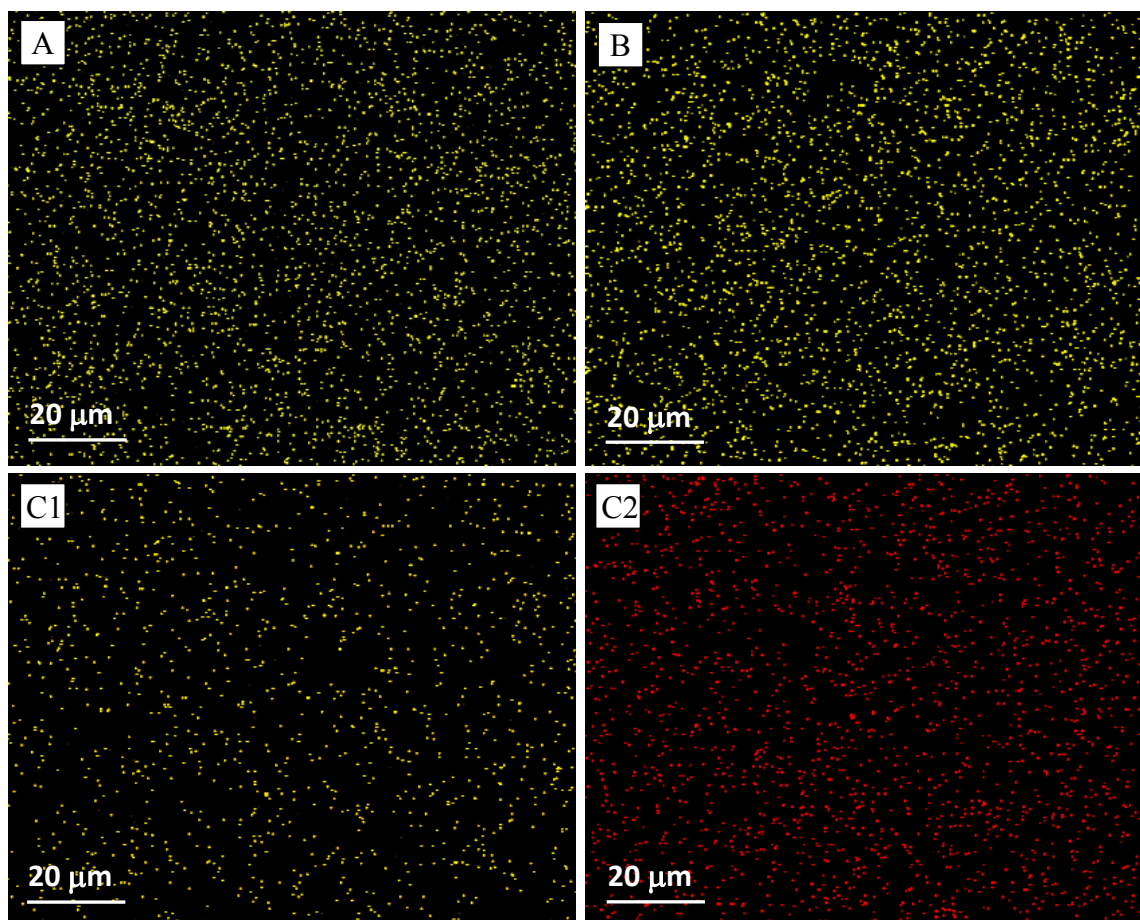


**Obrázek 7:** Morfologie řezů membrán s přidavkem disperzních nanočástic A) AgBeh, B) Ag<sub>0</sub>, C) TiO<sub>2</sub>-Ag, a D) referenční membrána (zvětšení 400 $\times$ ).

Membrány s přidavkem TiO<sub>2</sub>-Ag vykazovaly rychlejší přechod k otevřenější makroporézní struktuře, což mohlo vést k vyšší permeabilitě. Při testech s reálnou odpadní vodou vedoucích k zanášení membránového povrchu se však primárně projevují vlastnosti aktivní nikoliv podpůrné vrstvy. V případě detailních snímků průřezů membrán z blízkosti aktivní vrstvy nebylo možné dostatečně rozlišit vliv smíšené matrice na změnu morfologie.

Snímky povrchů zaznamenaly změny morfologie membrán se smíšenou maticí. Zatímco povrchy membrány s přidavkem disperze behenátu stříbrného a nulmocných nanočástic měly strukturu s většími póry než reference, membrána s přidavkem TiO<sub>2</sub>-Ag měla povrch s menšími těžko rozeznatelnými póry. Výsledky potvrzovala i zlepšená selektivita při filtraci referenčních látek.

EDX analýza membrán s přídavkem disperze behenátu stříbrného a nulmocných nanočástic stříbra ukázala rovnoměrné povrchové pokrytí nanočásticemi po dlouhodobém loužení (Obrázek 8). Analýza průřezů membrán stejně jako v případě povrchů prokázala rovnoměrnou distribuci bez preferenčních oblastí. V případě  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  bylo kromě rovnoměrné distribuce částic na povrchu i v řezu zjištěno i částečné překrytí stříbra a titanu (Obrázek 8C1 a C2). Snímky povrchů a řezu, stejně tak i prvková analýza byly pořízeny po 6 měsíčním loužení v demineralizované vodě.



**Obrázek 8:** Chemická analýza povrchu membrány pro A)  $\text{Ag}(\text{Beh})$  ( $L_{a1}$ ), B)  $\text{Ag}(0)$  ( $L_{a1}$ ),  
 C1)  $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{-Ag}$  ( $K_{a1}$ ), C2)  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  ( $L_{a1}$ ), zvětšení 1 000×.

Membrány s disperzními nanočásticemi vykazovaly jen nepatrné změny parametrů drsnosti. Při porovnání povrchové morfologie s referenční mebránou byla patrná vyšší členitost membrán se smíšenou maticí na menším úseku. Mezi vzorky membrán s disperzními nanočásticemi lze však jen obtížně říct, který z povrchů je více lokálně členěný. Z výsledků všech provedených experimentů lze vyvodit pozitivní vliv membrán s přídavkem  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  na membránové zanášení a to pravděpodobně díky chemismu i morfologii povrchu. Mikroskopie atomárních sil nicméně přímou příčinu pozitivních výsledků této disperzní modifikace neodhalila.

## 4 ZÁVĚRY

Závěrečná část disertační práce se zabývala přípravou a charakterizací polyethersulfonových membrán s přídavkem polyvinylpyrrolidonu (PVP) se smíšenou maticí. Hlavním cílem přitom bylo nalezení jak vhodného aditiva, tak i příprava membrán s minimálním zanášením. Testována byla široká škála aditiv ve formě komerčně dostupných nanočástic CuO, ZnO, TiO<sub>2</sub> i vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT) a dále pak disperze behenátu stříbrného, nulmocných nanočástic stříbra a oxidu titaničitého se stříbrem (TiO<sub>2</sub>-Ag).

Připravené membrány byly podrobeny detailní charakterizaci. Jmenovitě testům permeability, selektivity, proteinového zanášení, dále pak testu s odtokem z ČOV i s aktivovaným kalem. Hodnocena byla stabilita použitých aditiv, antimikrobiální vlastnosti, měřen byl kontaktního úhel i morfologie membrán. Cílem testů byla odpověď na otázku: „které ze zkoumaných aditiv snižuje membránového zanášení“. Aplikační potenciál spatřuji v membránových bioreaktorech, kde je požadována dlouhodobá výkonnost membrán s nízkým zanášením.

Membrány připravené metodou inverze fáze dosahovaly, až na výjimky, požadované ultrafiltrační selektivity s typickou asymetrickou strukturou a zároveň s vysokými hodnotami permeability. Testy kontaktních úhlu spolu s mikroskopií atomárních sil potvrdily změny v povrchové morfologii i hydrofilitě membrán se smíšenou maticí. Antimikrobiální testy potvrdily inhibiční vliv ZnO, částečně CuO a disperzních aditiv na mikroorganismy reálné odpadní vody. Testy stability nicméně odhalily vysokou rozpustnost ZnO ve vodě vedoucí ke ztrátě požadovaných vlastností membránové matrice.

Výsledky proteinového zanášení pomocí referenčního BSA proteinu zjistily pozitivní vliv membránové matrice s přídavkem CuO, disperze nulmocných nanočástic Ag i TiO<sub>2</sub>-Ag. Tyto membrány vykázaly pozitivní výsledky i při filtraci aktivovaného kalu z ČOV s periodickou relaxací. Membrány s disperzí nulmocných nanočástic Ag nicméně vykazovaly zhoršenou selektivitu pravděpodobně vlivem přidaného PVP.

Membrány s přídavkem CuO a TiO<sub>2</sub>-Ag splňují požadavky stability aditiv v polymerní maticí a zároveň vykazují schopnost sníženého zanášení membrán při filtraci reálné odpadní vody se zachováním požadované selektivity. Tyto membrány proto představují zajímavou alternativu k základní membránové maticí a připravuje se jejich podstoupení k dlouhodobému provozu nebo posouzení chemického čištění na stabilitu aditiv. V neposlední řadě bude ověřen také vliv dotace nanočástic na dlouhodobé mechanické vlastnosti a životnost membrán.

## Závěry disertační práce

Disertační práce se v první fázi zabývala modifikacemi komerčně dostupných ultrafiltračních membrán s využitím nanovláken dotovaných nanočásticemi stříbra. Zkoumány byly dva způsoby přípravy kompozitní ultrafiltrační membrány s antibakteriálními vlastnostmi, metoda tepelně-tlakové laminace a přímé depozice. Podařilo se připravit membránový kompozit s prokázanými antimikrobiálními vlastnostmi, nicméně pro takto modifikované membrány byl zároveň pozorován pokles hydraulického výkonu.

V navazující části práce bylo řešeno zejména výrazné vyplavování stříbra z nanovlákněných struktur. Za tímto účelem byla, metodou elektrostatického zvlákňování z volné hladiny, připravena polyuretanová nanovláknina bez následných úprav s *in situ* dotací různými prekuzory a disperzemi nanočástic stříbra. Ze všech testovaných vzorků vykazovala nanovláknina dotovaná behenátem stříbrným nejnižší hodnoty vyplavování stříbra spolu s výraznými antimikrobiálními vlastnostmi. Tato nanovláknina navíc vykazovala homogenní pokrytí jejich povrchu sférickými nanočásticemi stříbra. Polyuretanová nanovláknina dotovaná behenátem stříbrným proto představují novou alternativu k biocidně modifikovaným nanovlákněným strukturám s *in situ* připraveným nulmocným stříbrem.

Součástí výzkumu nanovláken s antimikrobiálními vlastnostmi byla příprava kompozitních mikrofiltračních membrán kombinujících filtrační vlastnosti nanovláken a antimikrobiální vlastnosti nanočástic stříbra. Nanovlákněné membrány měly horší selektivitu při filtraci zředěné bakteriální suspenze, nicméně během filtrace aktivovaného kalu bylo dosaženo lepších výsledků permeability než pro symetrickou 0,45  $\mu\text{m}$  membránu. Nanovlákněné mikrofiltrační membrány zaručující vhodný kompromis mezi propustností a separačními vlastnostmi, je tedy možné je použít zejména pro filtraci odpadních vod s vyšším obsahem nerozpuštěných látek a biologické složky, například v membránových bioreaktorech. I přes prokázané filtrační a separační vlastnosti nano-vlákněných membrán stále zůstala otevřena otázka jejich dlouhodobé životnosti a také efektivita čištění těchto strukturovaných materiálů v případě nevratného zanášení.

V další části disertační práce byla porovnána výše zmíněná modifikace komerční membrány pomocí antimikrobiálních nanovláken s dalšími postupy povrchové inkorporace nanočástic stříbra. Membrány modifikované pomocí difúzní metody vykazovaly vyšší propustnost než nemodifikované, s výjimkou modifikace nanovlákniny se stříbrem s nižší propustností a to i v případě filtrace reálné odpadní vody. Všechny membrány vykazovaly antimikrobiálními vlastnostmi vůči mikroorganismům reálné odpadní vody. V případě difúzní a PEI-Ag metody vedly

i ke snížení biologického zanášení povrchu membrány. Nevýhodou povrchových modifikací je nestabilita v případě použití čistících roztoků, například chlornanu sodného, vedoucí k oxidaci nanočástic a následnému vysrážení s chloridy. Z tohoto důvodu by bylo případné praktické nasazení vázáno na jiné čistící procesy nebo mechanismy. Z hlediska praxe se jako nejzajímavější metoda modifikace jevila difuzní metoda. Kromě nejlepších dosažených výsledků testování umožňovala teoreticky nejjednodušší postup, jak znovu funkcionalizovat základní materiál v případě vyčerpání antimikrobiálních vlastností nebo po chemickém čištění.

Poslední oblastí práce byla příprava polyethersulfonových membrán se smíšenou maticí obsahující nanočástice kovů a jejich oxidů s antimikrobiálními vlastnostmi a to, jak ve formě komerčně dostupných nanočástic, tak i ve formě připravených disperzí. Hlavním cílem této části byla volba vhodného aditiva a zároveň příprava nových membrán se smíšenou maticí s minimálním biologickým zanášením.

Membrány se smíšenou maticí dosahovaly požadované selektivity a v některých případech i zvýšené hydrofility, antimikrobiálních vlastností a stability aditiv. Modifikace pomocí oxidu měďnatého a oxidu titaničitého doplněného o stříbro splňují požadavky na antimikrobiální vlastnosti a zároveň i na stabilitu aditiv v polymerní matici. Vykazují také schopnost sníženého zanášení membrán při filtraci reálné odpadní vody.

I přes prokazané zlepšené vlastnosti, zůstává hlavní nevýhodou membrán se smíšenou maticí cena dotovaných nanočástic prozatím neumožňující jejich použití v průmyslovém měřítku. Nicméně s rostoucí výrobou a klesající cenou lze tento nedostatek eliminovat, protože nejvyšší cenovou položkou při výrobě membrány představují organická rozpouštědla. Další otevřenou otázkou je dlouhodobá stabilita a aktivita nanočástic při filtraci reálné odpadní vody. K plnému průmyslovému využití těchto hybridních membrán bude zapotřebí také optimalizovat čistící protokoly a navrhnout procesní podmínky umožňující plné využití jejich předností.

Výstupem disertační práce jsou zejména povrchové modifikace založené na difuzní a polyethyleniminové metodě u komerčních ultrafiltračních membrán. Dále byly vytvořeny membrány se smíšenou maticí s přídavkem oxidu měďnatého a oxidu titaničitého doplněného o stříbro. Povrchové modifikace jsou součástí ověřené technologie a spolu s membránami se smíšenou maticí budou v navazujícím výzkumu posouzeny jejich aplikovatelnosti v průmyslu.

I přes dosažené výsledky je potřeba brát nanomateriálové modifikace membrán stále jako relativně novou a rozvíjející se oblast výzkumu se spoustou nezodpovězených otázek. Je tedy nutné přistupovat obezřetně k aplikaci nanomateriálů a využít jejich potenciál jen v případě, kdy bude zodpovězena otázka jejich dlouhodobého účinku a vlivu na životní prostředí.



## Seznam použité literatury

Aerts, P., Kuypers, S., Genne, I., Leysen, R., Mewis, J., Vankelecom, I., Jacobs, P., 2006. Polysulfone-ZrO<sub>2</sub> surface interactions. The influence on formation, morphology and properties of zirconium-membranes. *J. Phys. Chem. B* 110, 7425–7430.

Bae, T.-H., Tak, T.-M., 2005. Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. *J. Membr. Sci.* 264, 151–160. doi:10.1016/j.memsci.2005.04.037

Baghbanzadeh, M., Rana, D., Matsuura, T., Lan, C.Q., 2015. Effects of hydrophilic CuO nanoparticles on properties and performance of PVDF VMD membranes. *Desalination* 369, 75–84.

Barakat, N.A., Abadir, M., Sheikh, F.A., Kanjwal, M.A., Park, S.J., Kim, H.Y., 2010. Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. *Chem. Eng. J.* 156, 487–495.

Bhardwaj, N., Kundu, S.C., 2010. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* 28, 325–347.

Bixler, G.D., Bhushan, B., 2012. Biofouling: lessons from nature. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 370, 2381–2417.

Choi, O., Hu, Z., 2008. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4583–4588.

Daels, N., De Vrieze, S., Decostere, B., Dejans, P., Dumoulin, A., De Clerck, K., Westbroek, P., Van Hulle, S.W., 2010. The use of electrospun flat sheet nanofibre membranes in MBR applications. *Desalination* 257, 170–176.

Dalmau, M., Monclús, H., Gabarrón, S., Rodríguez-Roda, I., Comas, J., 2014. Towards integrated operation of membrane bioreactors: Effects of aeration on biological and filtration performance. *Bioresour. Technol.* 171, 103–112.

Daraei, P., Madaeni, S.S., Ghaemi, N., Khadivi, M.A., Astinchap, B., Moradian, R., 2013. Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: study of magnetic field induced casting. *Sep. Purif. Technol.* 109, 111–121.

Dolina, J., Jiříček, T., Lederer, T., 2013. Membrane modification with nanofiber structures containing silver. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 13971–13978.

Dvořák, L., Gómez, M., Dvořáková, M., Růžičková, I., Wanner, J., 2011. The impact of different operating conditions on membrane fouling and EPS production. *Bioresour. Technol.* 102, 6870–6875. doi:10.1016/j.biortech.2011.04.061

Feng, C., Khulbe, K.C., Matsuura, T., Tabe, S., Ismail, A.F., 2013. Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 102, 118–135.

Genne, I., Doyen, W., Adriansens, W., Leysen, R., 1997. Organo-mineral ultrafiltration membranes. *Filtr. Sep.* 34, 964–966.

Gray, S.R., Ritchie, C., Tran, T., Bolto, B., 2007. Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance. *Water Res.* 41, 3833–3841.

Hajipour, M.J., Fromm, K.M., Ashkarran, A.A., de Aberasturi, D.J., de Larramendi, I.R., Rojo, T., Serpooshan, V., Parak, W.J., Mahmoudi, M., 2012. Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends Biotechnol.* 30, 499–511.

Han, X., Huang, Z., Huang, C., Du, Z., Wang, H., Wang, J., He, C., Wu, Q., 2012. Preparation and characterization of electrospun polyurethane/inorganic-particles nanofibers. *Polym. Compos.* 33, 2045–2057.

Harun, Z., Shohur, M.F., Jamalludin, M.R., Yunus, M.Z., Basri, H., 2014. Hydrophilicity Effect of Rice Husk Silica on Mixed Matrix PSF Membrane Properties. *J. Teknol.* 70.

Heidi Lynn, R., Priscilla GL, B., Emmanuel, I., 2012. Metal nanoparticle modified polysulfone membranes for use in wastewater treatment: a critical review. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2012.

Hoek, E.M., Ghosh, A.K., Huang, X., Liong, M., Zink, J.I., 2011. Physical–chemical properties, separation performance, and fouling resistance of mixed-matrix ultrafiltration membranes. *Desalination* 283, 89–99.

Imura, Y., Jaffe, M., 2014. Dry spinning of synthetic polymer fibers. *Adv. Filam. Yarn Spinn. Text. Polym.* 187.

Judd, S., 2010. *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment.* Elsevier.

Kochan, J., Wintgens, T., Wong, J.E., Melin, T., 2010. Properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes modified by polyelectrolytes. *Desalination* 250, 1008–1010.

Lagaron, J.M., Ocio, M.J., Lopez-Rubio, A., 2011. *Antimicrobial polymers.* John Wiley & Sons.

Lakshman, L.R., Shalumon, K., Nair, S.V., Jayakumar, R., Nair, S., 2010. Preparation of silver nanoparticles incorporated electrospun polyurethane nano-fibrous mat for wound dressing. *J. Macromol. Sci. Part Pure Appl. Chem.* 47, 1012–1018.

Li, J.-H., Shao, X.-S., Zhou, Q., Li, M.-Z., Zhang, Q.-Q., 2013. The double effects of silver nanoparticles on the PVDF membrane: Surface hydrophilicity and antifouling performance. *Appl. Surf. Sci.* 265, 663–670.

Lyko, S., Al-Halbouni, D., Wintgens, T., Janot, A., Hollender, J., Dott, W., Melin, T., 2007. Polymeric compounds in activated sludge supernatant—characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor. *Water Res.* 41, 3894–3902.

Maneerung, T., Tokura, S., Rujiravanit, R., 2008. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. *Carbohydr. Polym.* 72, 43–51.

Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S., Yang, F., 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Res.* 43, 1489–1512. doi:10.1016/j.watres.2008.12.044

Mojtahedi, Y.M., Mehrnia, M.R., Homayoonfal, M., 2013. Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PSf nanocomposite membranes: efficiency comparison of coating and blending methods in modification of filtration performance. *Desalination Water Treat.* 51, 6736–6742.

Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramírez, J.T., Yacaman, M.J., 2005. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* 16, 2346.

Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P., Hilal, N., 2013. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review. *Desalination* 308, 15–33.

Nirmala, R., Kalpana, D., Navamathavan, R., Lee, Y.S., Kim, H.Y., 2013. Preparation and characterizations of silver incorporated polyurethane composite nanofibers via electrospinning for biomedical applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13, 4686–4693.

Ozipek, B., Karakas, H., 2014. Wet spinning of synthetic polymer fibers. *Adv. Filam. Yarn Spinn. Text. Polym.* 174.

Padil, V.V.T., Stuchlík, M., Černík, M., 2015. Plasma modified nanofibres based on gum kondagogu and their use for collection of nanoparticulate silver, gold and platinum. *Carbohydr. Polym.* 121, 468–476. doi:10.1016/j.carbpol.2014.11.074

Pal, S., Tak, Y.K., Song, J.M., 2007. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 73, 1712–1720.

Panáček, A., Kvitek, L., Pucek, R., Kolar, M., Vecerova, R., Pizurova, N., Sharma, V.K., Nevečná, T., Zboril, R., 2006. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J. Phys. Chem. B* 110, 16248–16253.

Pant, H.R., Kim, H.J., Joshi, M.K., Pant, B., Park, C.H., Kim, J.I., Hui, K., Kim, C.S., 2014. One-step fabrication of multifunctional composite polyurethane spider-web-like nanofibrous membrane for water purification. *J. Hazard. Mater.* 264, 25–33.

Qu, R., Gao, J., Tang, B., Ma, Q., Qu, B., Sun, C., 2014. Preparation and property of polyurethane/nanosilver complex fibers. *Appl. Surf. Sci.* 294, 81–88.

Ren, G., Hu, D., Cheng, E.W., Vargas-Reus, M.A., Reip, P., Allaker, R.P., 2009. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *Int. J. Antimicrob. Agents* 33, 587–590.

Shahverdi, A.R., Fakhimi, A., Shahverdi, H.R., Minaian, S., 2007. Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* 3, 168–171. doi:10.1016/j.nano.2007.02.001

Sheikh, F.A., Barakat, N.A., Kanjwal, M.A., Chaudhari, A.A., Jung, I.-H., Lee, J.H., Kim, H.Y., 2009. Electrospun antimicrobial polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles for biotechnological applications. *Macromol. Res.* 17, 688–696.

Tang, Z., Qiu, C., McCutcheon, J.R., Yoon, K., Ma, H., Fang, D., Lee, E., Kopp, C., Hsiao, B.S., Chu, B., 2009. Design and fabrication of electrospun polyethersulfone nanofibrous scaffold for high-flux nanofiltration membranes. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 47, 2288–2300.

Tang, Z.-Q., Li, W., Zhou, J., Yu, H.-Y., Huang, L., Yan, M.-G., Gu, J.-S., Wei, X.-W., 2009. Antifouling characteristics of sugar immobilized polypropylene microporous membrane by activated sludge and bovine serum albumin. *Sep. Purif. Technol.* 64, 332–336.

Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Khataee, A.R., Salehi, E., Zinadini, S., Monfared, H.A., 2012. TiO<sub>2</sub> embedded mixed matrix PES nanocomposite membranes: influence of different sizes and types of nanoparticles on antifouling and performance. *Desalination* 292, 19–29.

Vatsha, B., Ngila, J.C., Moutloali, R.M., 2014. Preparation of antifouling polyvinylpyrrolidone (PVP 40K) modified polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane for water purification. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* 67, 125–131.

Yoon, K., Hsiao, B.S., Chu, B., 2008. Functional nanofibers for environmental applications. *J. Mater. Chem.* 18, 5326–5334.

Yoon, K., Kim, K., Wang, X., Fang, D., Hsiao, B.S., Chu, B., 2006. High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. *Polymer* 47, 2434–2441.

Yu, L., Zhang, Y., Zhang, B., Liu, J., Zhang, H., Song, C., 2013. Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties. *J. Membr. Sci.* 447, 452–462. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.042

Zbořil, R., Soukupová, J., 2011. Method of immobilization of silver nanoparticles on solid substrates. CZ Patent 2011-549 (A3).

Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., Alvarez, P.J., 2009. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Res.* 43, 715–723.