

# Utjecaj molekularnog blokiranja na permeabilnost i separaciju reverzno osmotskih membrana - pregled

---

Miloslavić, Kate

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:364844>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-30**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Kate Miloslavić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Kate Miloslavić

Predala je izrađen završni rad dana: 11. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić, Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Sandra Babić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet

kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Lidija Furač, viša predavačica, Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Marica Ivanković, Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada  
pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 16. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Kate Miloslavić

UTJECAJ MOLEKULARNOG BLOKIRANJA NA PERMEABILNOST I SEPARACIJU  
REVERZNO OSMOTSKIH MEMBRANA - PREGLED

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić

prof. dr. sc. Sandra Babić

dr.sc. Lidija Furač, v. pred.

Zagreb, rujan 2024.

## Sažetak

Reverzna osmoza je tlačni membranski separacijski proces koji se koristi u obradi voda. Najvažniju ulogu ima u desalinaciji morske vode, u pročišćavanju vode za piće te obradi industrijskih voda. Jedan od fenomena, a ujedno i problema do kojeg dolazi u reverzno osmotskom procesu je pojava blokiranja membrana kojim se smanjuje propusnost membrane, čime se mora povećati tlak potreban za pokretanje procesa, a skraćuje se i životni vijek membrana. Modifikacijom membrana moguće je poboljšati njihove performanse.

U ovom radu prikazan je literaturni pregled najnovijih istraživanja vezanih za modifikaciju komercijalnih reverzno osmotskih membrana kojima je cilj poboljšanje izvedbe membrana pri uklanjanju organskih spojeva iz vode.

Linearni alifatski amini kao modifikatori membrane poboljšavaju izvedbu membrane pri uklanjanju bora, soli i *N*-nitrozamina iz vode, a polivinil alkohol smanjuje propusnost soli i rodamin boje.

# THE INFLUENCE OF MOLECULAR BLOCKING ON THE PERMEABILITY AND SEPARATION OF REVERSE OSMOSIS MEMBRANES – AN OVERVIEW

## Abstract

Reverse osmosis is a pressure membrane separation process used in water treatments. It plays the most important role in seawater desalination, drinking water purification and industrial water treatment. One of the phenomenon, and at the same time the problem that occurs in the reverse osmosis process, is the occurrence of membrane fouling which reduces the permeability of the membrane, which means that the pressure needed to start the process must be increased and the lifetime of the membranes is shortened. By modifying the membranes, it is possible to improve their performance.

This paper presents a literature review of the latest research related to the modification of the commercial reverse osmosis membranes; the goal of which is to improve the performance of the membranes when removing organic compounds from the water.

Linear aliphatic amines as membrane modifiers improve the performance of the membrane while removing boron, salt and *N*-nitrosamines from the water while polyvinyl alcohol reduces the permeability of the salt and Rhodamine-WT.

## Sadržaj

1.Uvod.....	1
2. Membranska tehnologija.....	2
2.1. Tlak kao pokretačka sila .....	3
3. Reverzna osmoza .....	5
3.1. Reverzno osmotske membrane .....	6
4. Fenomeni koji utječu na selektivnost i prijenos tvari kroz membranu .....	8
4.1. Koncentracijska polarizacija.....	8
4.2. Blokiranje membrana.....	9
5. Modifikacija reverzno osmotskih membrana.....	11
5.1. Modifikacija membrana hidrofobnim molekularnim blokiranjem .....	11
5.2. <i>In situ</i> modifikacija membranskih elemenata .....	15
5.3. Modifikacija membrane blokiranjem njezinih nano nesavršenosti .....	18
5.4. Modifikacija blokiranjem "neporoznih" membrana.....	21
5.5. Modifikacija membrana s alifatskim molekulama.....	23
5.6. <i>In situ</i> modifikacija membrane s alifatskim aminima.....	25
5.7 Modifikacija membrane s heksilaminom i heksametilendiaminom .....	28
5.8 Modifikacija reorganizacijom polimernih lanaca u poliamidnom sloju membrane .....	32
6. Zaključak.....	37
7. Popis simbola i kratica .....	38
7. Literatura.....	40

## 1.Uvod

Iz godine u godinu broj stanovnika na Zemlji raste zbog čega raste i potrošnja vode, važnog dijela svih živih organizama bez kojeg život na Zemlji ne bi bio moguć. Voda zauzima 2/3 Zemlje, prevladava slana voda s udjelom od 97,5 %, dok preostalih 2,5 % sačinjavaju slatke vode. Većina slatke vode nalazi se u ledenjacima te nije u potpunosti dostupna ljudima. Postotak slatke vode koja se može koristiti za potrebe ljudi smanjuje se zbog sve većih onečišćenja koja mogu loše utjecati na zdravlje čovjeka. Primjenom membranskih tehnologija voda se učinkovito dovodi do stanja čistoće pogodne za ljudsku potrošnju.

Membranske tehnologije koriste se za pročišćavanje voda i za desalinaciju. Najčešće korišten proces je reverzna osmoza (RO), koja predstavlja separacijski proces u kojem se pod utjecajem tlaka potiče protok otopine to jest ulazne smjese, kroz membranu. Navedena membrana je osnovni dio svakog membranskoga sustava koji propušta čistu vodu, a zadržava onečišćenja. Jedan od problema s kojim se susrećemo upotrebom membrana je fenomen blokiranja.

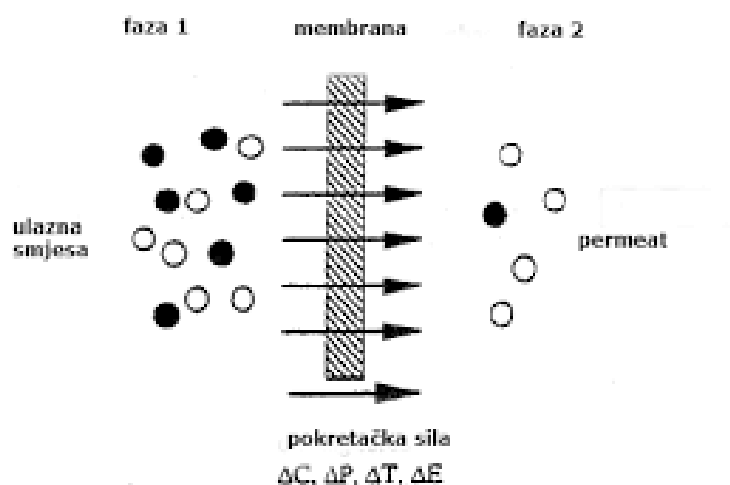
Anorganska, organska i biološka onečišćenja mogu blokirati membranu vezivanjem na površinu membrane ili prodiranjem u njenu strukturu. Blokiranje membrane nije moguće spriječiti, ali fizikalnim ili kemijskim čišćenjem moguće je smanjiti blokiranje na najmanje moguće. Molekularnim blokiranjem smanjuje se permeabilnost i separacija reverzno osmotskih membrana i vijek trajanja membrane te se povećava tlak potreban za početak procesa. Kako bi se poboljšale izvedbe membrana istraživanjima se ispituju razni načini modifikacija reverzno osmotskih membrana. Modifikacijama se poboljšava učinkovitost i dugotrajnost membrana.



## 2. Membranska tehnologija

Membranska tehnologija je zajednički naziv za procese u kojima se upotrebom membrane omogućuje i olakšava ili sprječava prijenos određene komponente, tvari. Prijenos se omogućuje razlikom u fizikalnim i kemijskim svojstvima membrane i komponenti koje se separiraju kao što su veličina pora, tlak isparavanja, naboj, gustoća i afinitet. [1, 2]

Svi membranski procesi imaju jednu zajedničku komponentu, membranu. Permselectivne membrane su tanke selektivne barijere koje odvajaju dvije faze kroz koje se odvija prijenos tvari iz jedne u drugu fazu uz prisutnost razlike kemijskog potencijala između faza. Do separacije dolazi zbog toga što membrana može prenijeti jednu komponentu iz ulazne smjese bolje i lakše od drugih komponenti. [2]



Slika 1. Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa

Prema pokretačkoj sili membranski procesi se dijele na procese po utjecajem:

- razlike tlakova
- razlike koncentracije
- razlike potencijala
- razlike temperature

## 2.1. Tlak kao pokretačka sila

Mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza su procesi u kojima se prijenos tvari potiče razlikom tlakova. Razlikuju se prema veličini čestica i otopljenih tvari koje se separiraju te vrijednostima tlaka pri kojima se odvijaju. Od mikrofiltracije preko ultrafiltracije, nanofiltracije do reverzne osmoze procesi se odvijaju pri sve višem tlaku kako bi se postigle praktične vrijednosti fluksa, dok je veličina pora membrana sve manja zbog toga što se separiraju manje čestice. [2]

Tablica 1. Vrijednosti tlaka, fluksa (protoka) i veličine pora membrana za tlačne membranske procese

<b>Tlačni membranski proces</b>	<b>Područje tlaka / bar</b>	<b>Područje fluksa / <math>\text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}</math></b>	<b>Veličina pora / <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>Mikrofiltracija</b>	0,1-1,0	>50	0,1-10
<b>Ultrafiltracija</b>	1,0-5,0	10-50	0,02-0,05
<b>Nanofiltracija</b>	5,0-20	1,4-12	0,01-0,001
<b>Reverzna osmoza</b>	15-100	0,05-1,4	0,0001

Mikrofiltracija i ultrafiltracija se koriste za uklanjanje koloidnih čestica i mikroorganizama. Nanofiltracija se najčešće koristi za separaciju organskih spojeva koji imaju veću molekulsku masu od membrane te anorganskih spojeva malih vrijednosti molekulske mase. [3]

Mikrofiltracijske i ultrafiltracijske membrane mogu biti izrađene od keramike, nehrđajućeg čelika, ali najčešće se izrađuju od polimera, polipropilena, celuloznog acetata i polisulfona. Za izradu nanofiltracijskih membrana koriste se organski polimeri. Izrađuju se procesima fazne inverzije i međupovršinske polimerizacije. Membrane izrađene faznom inverzijom su asimetrične i mogu se dobiti iz celuloznog acetata ili polietersulfona, a membrane izrađene međupovršinskom polimerizacijom su heterogene i najčešće se izrađuju od aromatičnih

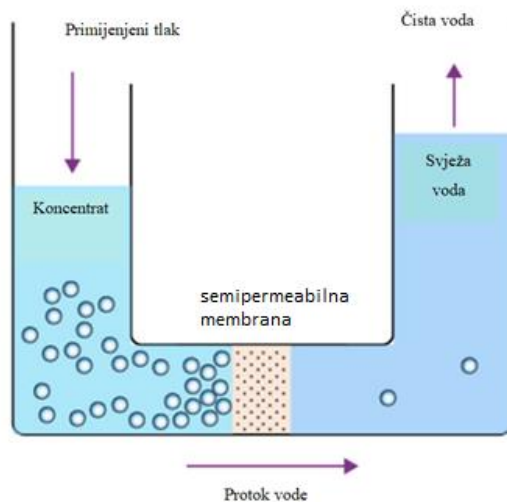
poliamida, poliimida i polisulfona. Specifičnost nanofiltracijskih membrana je visoko odbacivanje viševalentnih iona i umjereno odbacivanje monovalentnih iona. [3]

Membrane se prema separacijskom mehanizmu dijele na porozne, ionsko izmjenjivačke i neporozne (guste) membrane. Porozne membrane koriste se u procesima u kojima se separacija temelji na razlici u veličini čestica i pora kao što su mikrofiltracija, ultrafiltracija i nanofiltracija. U elektrodijalizi koriste se ionsko izmjenjivačke membrane kod kojih se separacija temelji na razlici naboja čestica. [4]

### 3. Reverzna osmoza

Osmoza je spontani proces u kojem tvari prolaze kroz membranu. Reverzna osmoza nije spontan proces već se na njega utječe primjenom tlakova većih od osmotskog tlaka otopine. Najmanje čestice, ioni i molekule prelaze iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije. Na ulaznu otopinu djeluje se tlakom višim od osmotskog tlaka te se tako potiče protok otopine kroz membranu. Dobiveni razrjeđeniji produkt naziva se permeat, a koncentrirana struja retentat. Proces i reverzne osmoze odvijaju se pri tlakovima od 15 do 100 bar. [5]

Reverzna osmoza koristi se u procesu desalinacije vode za dobivanja pitke vode. Osim u desalinaciji vode koristi se u obradi industrijske otpadne vode najčešće za uklanjanje iona teških metala, za uklanjanje anorganskih soli i organskih spojeva male molekulske mase. [4]

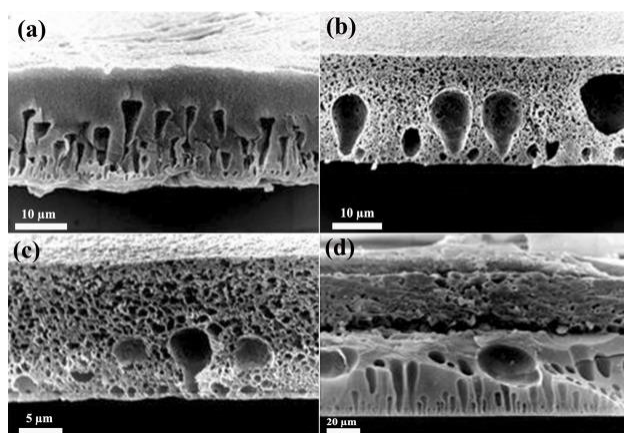


Slika 2. Shematski prikaz reverzne osmoze

### 3.1. Reverzno osmotske membrane

Reverzno osmotske membrane karakteristične su po svojoj vrlo gustoj poroznoj strukturi, donedavno su se smatrale kao neporozne membrane te se koriste u procesima separacije koji se temelje na razlici u topljivosti pojedinih komponenti u ulaznoj smjesi. [2] Reverzno osmotske membrane mogu se pripremljati iz polimernih materijala, keramike, stakla te metalnih oksida kao što je alumijev (III) oksid i cirkonijev dioksid. S obzirom na način pripreve dijele se na asimetrične, sastavljene, dinamički formirane membrane i membrane u obliku šupljih vlakana. [5]

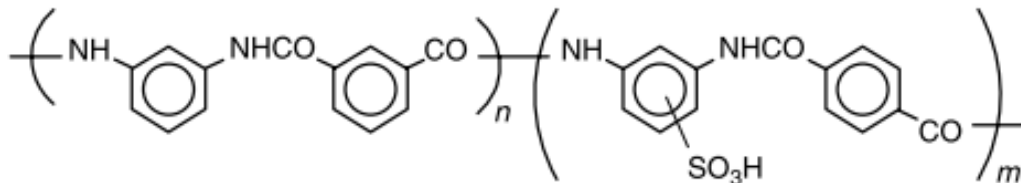
Reid je 1953. godine predstavio sustav reverzne osmoze, a prvu membranu su pripremili Loeb i Sourirajan 1960. godine. Prve membrane koje su se koristile u industrijama u proizvodnji vode bile su membrane na bazi celulozno acetata. Celulozno acetatne membrane su asimetrične strukture te se pripremljaju Loeb-Sourirajanovim postupkom iz višekomponentne otopine polimera. Sastoje se od dva sloja istog materijala na tekstilnom tkanju. Gornji sloj je aktivni sloj gusto zbijenih polimernih molekula debljine 200 nm, dok je donji sloj nepravilnije građe i veće debljine. [5]



Slika 2. Prikaz celulozno acetatne membrane

Poliamidne reverzno osmotske membrane su tankoslojne kompozitne membrane s gornjim slojem poliamida. Poliamidi su hidrofobni amorfni polimeri u kojima je prisutna amidna veza (-CONH-). [3] Karakteristična tankoslojna kompozitna membrane (TFC) sastoji se od tri

sloja, od kojih je tanki gornji sloj aktivni poliamidni (PA) sloj debljine između 0,05 i 0,2  $\mu\text{m}$ . PA sloj nalazi se na sloju polisulfonskog mikroporoznog potpornog sloja, a ovaj na poliesterskom tkanju dobrih mehaničkih karakteristika. Glavna barijera koja određuje učinkovitost odvajanja i propusnosti membrane je gornji aktivni sloj. [6] Tankoslojne kompozitne poliamidne membrane sastoje se od mrežastih (engl. network) pora polumjera 1-3 Å i agregatnih pora polumjera 3,5-4,5 Å. Prednosti upotrebe poliamidnih membrana su dobar protok vode, odvajanje soli i otpornost na pH, veći raspon temperatura te tlačno zbijanje. Jedan od nedostataka ovih membrana je nisko odbacivanje nenabijenih antropogenih ili prirodnih molekula male molekulske mase. [7]



Slika 3. Kemijska struktura linearne poliamidne membrane

Polimerne membrane mogu imati ionizirajuće karakteristike zbog čega u vodenim otopinama površina membrane ima naboj koji ovisi o pH okoliša i koncentraciji iona. Naboj površine membrane mijenja se interkacijama površinski aktivne tvari, makromolekula, iona i polielektrolita koji se nalaze u ulaznoj smjesi. Dvostruki električni sloj nalazi se u neposrednoj blizini površine membrane. Raspodjela naboja u dvostrukom električnom sloju se smanjuje povećanjem udaljenosti od membrane zbog čega se smanjuje potencijal. Sternov sloj sastoji se od unutarnjeg i vanjskoga Helmholtzova sloja, te se u njemu nalaze ioni smješteni u neposrednoj blizini površine membrane. Unutarnji Helmholtzov sloj sastoji se od djelomično dehidriranih iona vezanih kemijski ili elektrostatski na površini, a vanjski Helmholtzov sloj od hidriranih iona suprotnog naboja od iona smještenih u unutarnjem sloju. Iznad Sternova sloja nalazi se Gouey-Chapmanov sloj u kojem se ioni mogu slobodno gibati termički potaknuti. [8]

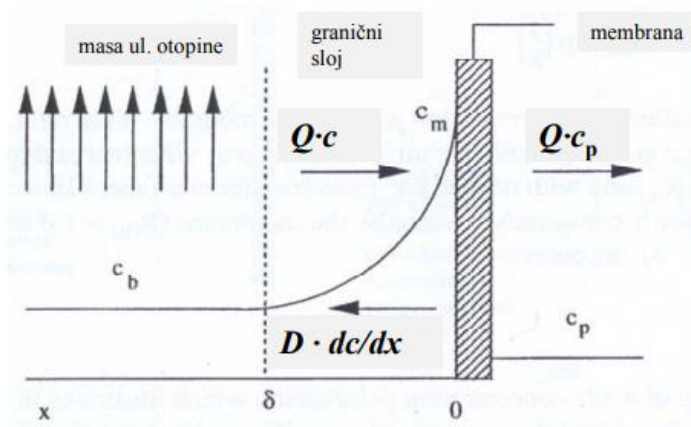
## 4. Fenomeni koji utječu na selektivnost i prijenos tvari kroz membranu

U reverznoj osmozi na selektivnost membrane i prijenos tvari kroz membranu utječu fenomeni blokiranja membrane i koncentracijske polarizacije. [5]

### 4.1. Koncentracijska polarizacija

Djelovanjem tlaka na ulaznu smjesu potiče se prolaz otopine otapala i otopljenje tvari kroz membranu koja ima sposobnost propuštanja otapala (najčešće vode) i zadržavanja otopljene tvari. Koncentracija otopljene tvari je veća u masi otopine od koncentracije u permeatu. Nepropuštanjem otopljene tvari dolazi do gomilanja, povećanja koncentracije uz membranu. [4]

Do koncentracijske polarizacije dolazi na tlačnoj strani membrane za reverznu membranu. Povećanjem protoka permeata i selektivnosti membrane povećava se koncentracija otopljene tvari na tlačnoj strani reverzno osmotske membrane te se uočava pojava koncentracijske polarizacije. Pojavu koncentracijske polarizacije može se umanjiti smanjenjem koncentracije otopljene tvari pomoću difuzije u otopinu na tlačnoj strani membrane. [5]



Slika 4. Shematski prikaz koncentracijske polarizacije

## 4.2. Blokiranje membrana

Blokiranje membrana (engl. membrane fouling) je proces u kojem dolazi do blokiranja membranskih pora taloženjem suspendiranih ili otopljenih tvari na vanjskoj površini membrane, na ulazu pora ili unutar samih pora. [9] Blokiranjem membranskih pora dolazi do pada protoka te se smanjuje učinkovitost i životni vijek, trajanje membrane. [3]

Blokiranje se može klasificirati po stupnju uklanjanja onečišćenja kao povratno i nepovratno. Povratno blokiranje može se ukloniti fizikalnim čišćenjem kao što je promjena smjera protoka permeata kroz membranske pore. Za tvari koja se ne mogu ukloniti fizikalnim čišćenjem potrebno je dodatno čišćenje kao što je kemijsko. [3]

Blokiranje membrana se prema vrsti materijala zbog kojeg dolazi do blokiranja dijeli na anorgansko, biološko, organsko i koloidno. Povećanjem koncentracije anorganskih tvari kao što su metalni hidroksidi prelazi se koncentracija zasićenja te nastaju anorganski talozi koji uzrokuju anorgansko blokiranje. Do biološkog blokiranja dolazi stvaranjem slojeva mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice i alge te njihova eksponencijalnog rasta na površini membrane. Organsko blokiranje izazvano je prisutnošću organskih tvari i makromolekula, proteina, aminošćera te polisaharida. Koloidne čestice, biološki inertne čestice i čestice anorganske prirode blokiraju membrana nakupljanjem uz površini u velikoj količini. Čestice i koloidi tvore kolač koji nakon kompresije smanjuje protok kroz membranu. [3]

Tablica 2. Vrste blokatora te načini kontrole blokiranja

<b>Vrste blokatora</b>	<b>Kontrola blokiranja</b>
<b>Općenito</b>	Hidrodinamika, rad ispod kritičnog protoka, kemijsko čišćenje
<b>Anorganske tvari</b>	Rad ispod granice topljivosti, predobrada, redukcija pH, manja konverzija, upotreba aditiva
<b>Organske tvari</b>	Biološka predobrada, predobrada aktivnim ugljenom, ozonom, pojačanom koagulacijom i ionskom izmjenom
<b>Biološke tvari</b>	Predobrada filtracijom, ultrafiltracijom, koagulacijom i mikrofiltracijom
<b>Koloidi</b>	Predobrada filtracijom, ultrafiltracijom, dezinfekcijom i mikrofiltracijom

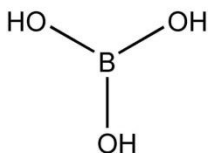


Blokiranje membrane nije moguće spriječiti, ali fizikalnim ili kemijskim čišćenjem moguće je smanjiti blokiranje na najmanje moguće. U fizikalno čišćenje ubrajaju se obrnuto ispiranje permeatom te čišćenje mekom spužvom i čišćenje zrakom. Za kemijsko čišćenje koriste se jake, sumporna, dušična i klorovodična kiselina, slabe kiseline kao što je limunska kiselina i oksidacijska sredstva kao što je natrijev peroksid, metalna kelatna sredstva, enzimi i površinski aktivne tvari. O ulaznoj smjesi, vrsti onečišćenja, modulu i materijalu membrane ovisi odabir načina čišćenja te vrsta i koncentracija sredstva za čišćenje. Na učinkovitost procesa kemijskog čišćenja utječu četiri faktora i to su pH, temperatura, koncentracija sredstva za čišćenje te kontaktno vrijeme sredstva za čišćenje i površine membrane. [3]

## 5. Modifikacija reverzno osmotskih membrana

### 5.1. Modifikacija membrana hidrofobnim molekularnim blokiranjem

S. Shultz i ostali 2016. proveli su istraživanje s ciljem određivanja utjecaja *in situ* procesa modifikacije poliamidne membrane na zadržavanje bora. Hidrofobnim molekularnim blokiranjem cilj je modificirati membranu kako bi se poboljšalo odbacivanje bora. Nenabijena borna kiselina ima promjer od 2,75 Å te Stokesov radijus oko 1,55 Å. Zbog svoje veličine molekule borne kiseline mogu blokirati tzv. "network" i agregatne pore reverzno osmotske membrane. Vodikove veze između tri hidroksilne skupine borne kiseline i vode u membrani mogu poboljšati povezanost kiseline i membrane.



Slika 5. Kemijska struktura borne kiseline

Dva načina za poboljšanje odbacivanja bora su povećanje hidrofobnosti selektivnog sloja membrane i smanjenje veličine pora. Povećanje hidrofobnosti površine ometa vodikove veze u vodi.

Membrane se modificiraju koristeći dva procesa: reakcija spajanja (engl. coupling) i sorpcije. Kao molekularni blokatori koriste se linearni alifatski amini koji imaju malu mogućnost polarizacije i hidrofobni su te se zbog toga mogu uklopiti u pore membrane kako bi se veličina i polarnost pora smanjila.

U provođenju istraživanja korištene su aromatske poliamidne membrane SWC5 i SWC4B. Početna provedba membrane ispitana je prvo pomoću čiste vode i otopina od 32 000 ppm NaCl i otopine borne kiseline od 5 ppm. Pri tlaku od 50 bar određena je permeabilnost za čistu vodu, a za otopine NaCl i borne kiseline se pri 55 bara i pH vrijednosti od 7 do 7.3 mjeri

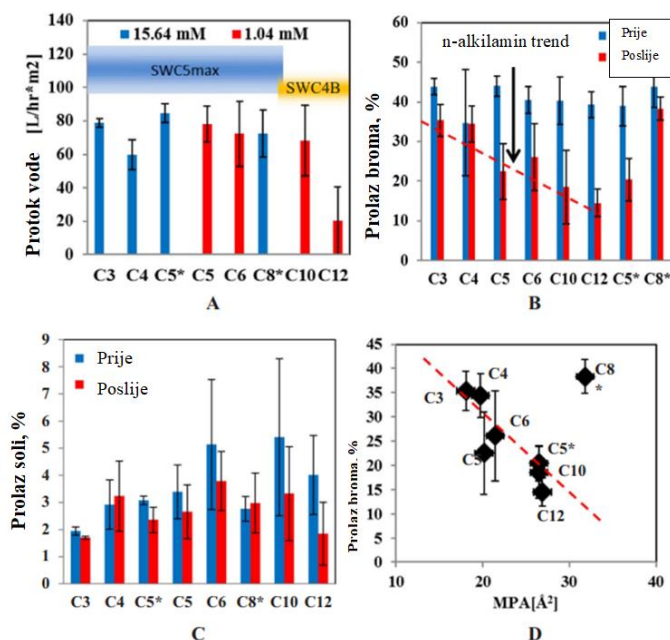
odbacivanje borne kiseline i NaCl. Prolaz (P) i odbacivanje ( $R=1-P$ ) NaCl i borne kiseline računa se pomoću formule:

$$P = C_p / C_f$$

$C_p$  i  $C_f$  su koncentracije permeata i ulazne smjese.

U procesu spajanja membranska jedinica se puni s reagens otopinom od 0,1 g *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilkarbodiimid hidroklorida. Reagens se koristi za aktivaciju karboksilnih skupina nakon čega se jedinica bez rastavljanja ispiru dvostruko destiliranom deioniziranom vodom. Prije ponovnog ispiranja deioniziranom vodom membranska jedinica se puni određenom amino molekulom. Cilj procesa spajanja je stvaranje kovalentne amidne veze između amina i karboksilne skupine poliamida pomoću karbodiimidnog katalizatora.

Modifikacija se provodila koristeći osam različitih amina. Korištene su otopine linearnih alkilamina, propilamina i butilamina te razgranatih alkilamina, 2-(metilbutil)amina i tert-oktilamina koncentracije 15,64 mM i otopine linearnih alkilamina, amilamina, heksilamina, decilamina i dodecilamina koncentracije 1,04 Mm.

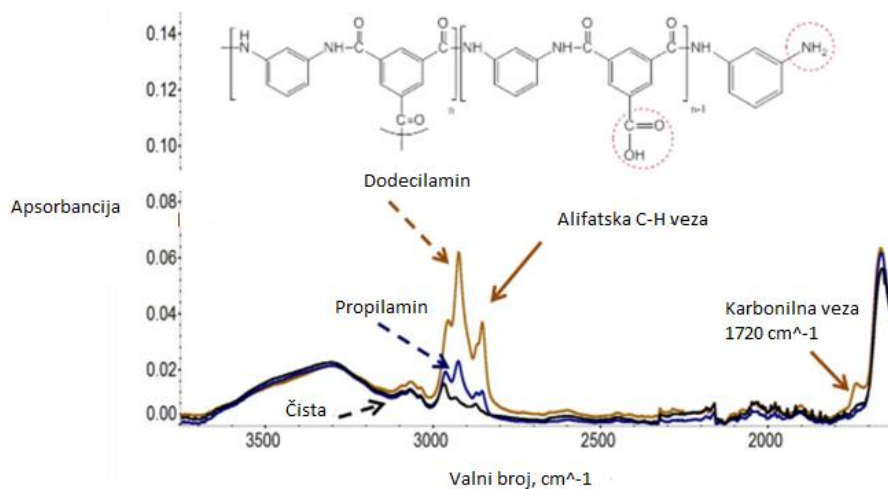


Slika 6. Vrijednosti protoka vode, odbacivanja bora i soli prije i nakon modifikacije membrane s različitim molekulama amina reakcijom spajanja [7]

Najveći pad protoka vode vidljiv je na membrani modificiranoj s dodecilaminom. Onemogućenje prolaza boru poboljšava se povećanjem duljine lanca amina zbog čega najmanji postotak prolaza bora imaju membrane modificirane s dodecilaminom (C12). Modifikacija s 2-(metilbutil)aminom ima slične promjene kao modifikacija s linearnim aminima. Provedena su mjerenja i sa aromatskim aminom fenetilaminom, ali nisu uočene velike promjene niti poboljšanja u izvedbi membrane za odbacivanje bora i soli.

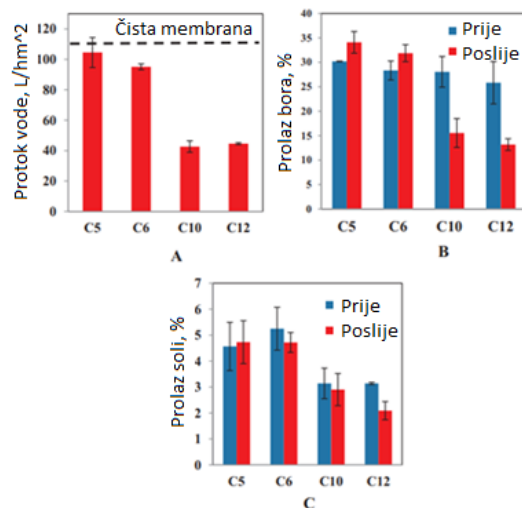
U procesu spajanja nije moguće odrediti koliko je stvarno kovalentnih veza nastalo između amina i poliamida zbog toga što je moguće i nastajanje nekovalentnih veza zbog afiniteta prema poliamidu ili ionskim interakcijama.

Nakon procesa reaktivnog spajanja ATR-FTIR koristi se za potvrđivanje jačine imobilizacije amina nakon modifikacije čime se dokazuje da je promjena u ATR-FTIR spektru trajna te modifikacija ostaje stabilna.



Slika 7. (ATR) FTIR spektra za čistu poliamidnu reverzno osmotsku membranu i membrana modificirana reakcijom spajanja sa propilaminom i dodecilaminom [7]

U procesu sorpcije membranska jedinica se nakon početnih izvedbi membrane puni otopinom željenih molekula koja se tlači pri tlaku od 55 bara. Nakon određenog vremena uklanja se otopina te se jedinica ispire dvostruko destiliranom deioniziranom vodom.



Slika 8. Vrijednosti (A) protoka vode, (B) prolaza bora i (C) prolaza NaCl za SWC4B membranu prije i nakon modifikacije s amilaminom (C5), heksilaminom (C6), decilaminom (C10) i dodecilaminom (C12) koncentracije 1,04 mM [7]

ATR-FTIR se također koristi za potvrđivanje jačine imobilizacije amina nakon sorpcije. Nakon sorpcije duži amini su snažno i održivo imobilizirani u poliamid. [7]

## 5.2. *In situ* modifikacija membranskih elemenata

S. Shultz i V. Freger 2017. proveli su istraživanje u kojem su pratili utjecaj *in situ* modifikacije membranskih elemenata na odbacivanje bora u reverzno osmotskoj desalinaciji. Cilj istraživanja je bio modificirati poliamidnu membranu pomoću alifatskih amino molekula te pratiti promjene u odbacivanju otopljene tvari. Molekule amina se adsorbiraju unutar poliamida te time mijenjaju kemiju membrane i poboljšavaju odbacivanje otopljene tvari.

U provođenju istraživanja korištena je aromatska poliamidna membrana SW30-2540 sa spiralnim elementima. Početne karakteristike membrane ispitane su prvo pomoću čiste vode i otopina od 15 000 ppm NaCl i otopine borne kiseline od 5 ppm. Pri tlaku od 40 bar i brzinom strujanja od 500 L/h određena je permeabilnost za čistu vodu, a za otopine NaCl i borne kiseline je pri 40 bar osim odbacivanja otopljene tvari izmjeren i volumni protok.

Permeabilnost se određuje formulom:

$$L_p = \frac{V}{tA(P - \pi)}$$

gdje je V volumen permeata, t vrijeme, A površina membrane, P razlika transmembranskog tlaka i  $\pi$  razlika osmotskog tlaka.

Prolaz (P) i odbacivanje ( $R=1-P$ ) NaCl i borne kiseline računa se pomoću formule:

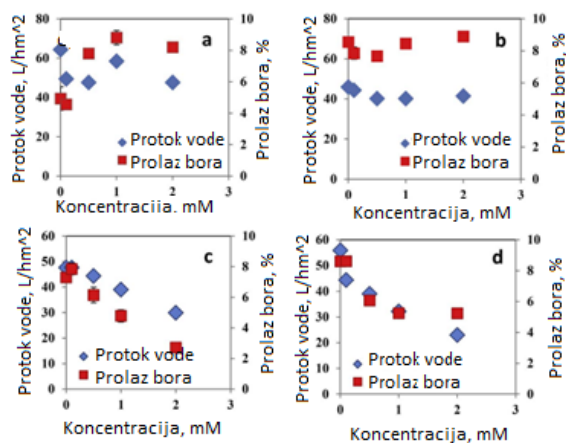
$$P = C_p/C_f$$

$C_p$  i  $C_f$  su koncentracije permeata i ulazne smjese.

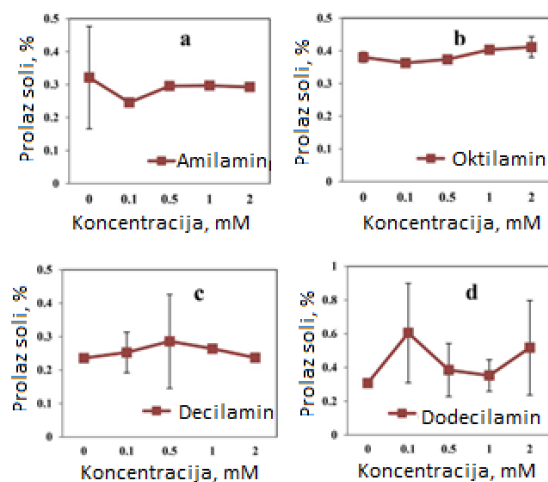
Membrana je ispitana pomoću otopina alifatskih amina različitih koncentracija. Mjerenja su provedena s otopinama amilamina, n-oktilamina, decilamina i dodecilamina u rasponu koncentracija od 0,1 do 2 mM. Povećanjem dužine lanca molekula amina smanjuje se polarnost i topljivost u vodi te se zbog toga povećava afinitet prema poliamidu.

Najkraće molekule, amilamin (C5) i n-oktilamin (C8) nemaju veliki utjecaj na prolazak bora i smanjenje fluksa vode pri 0,1, 0,5, 1 i 2 mM dok se povećanjem koncentracije molekula

decilamina (C10) i dodecilamina (C12) smanjuje postotak prolaska bora. Do blagog odstupanja dolazi pri koncentraciji većoj od granice topljivosti, 2 mM dodecilamina. S višom koncentracijom smanjio se protok vode, ali uz nedovoljno odbacivanje bora zbog mogućnosti prisutnosti amina u otopini u obliku micela ili čvrstih čestica.

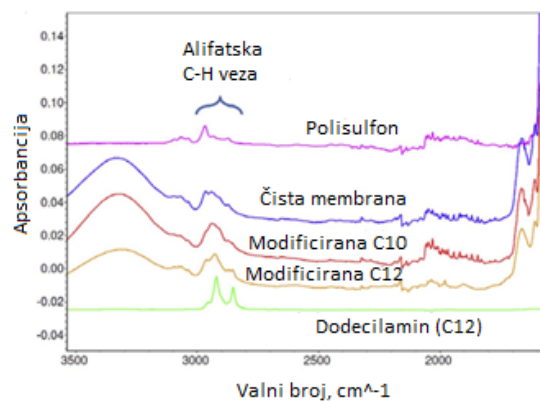


Slika 9. Prikaz ovisnosti protoka vode i prolaska bora o koncentraciji alifatskih amina: (a) amilamina, (b) n-oktilamina, (c) decilamina, (d) dodecilamina [6]



Slika 10. Prikaz ovisnosti prolaska soli o koncentraciji alifatskih amina: (a) amilamina, (b) n-oktilamina, (c) decilamina, (d) dodecilamina [6]

Nakon završetka modifikacije koristeći (ATR) FTIR može se direktno odrediti povećanje količine alifatskih amina unutar poliamida. [6]



Slika 11. Primjer (ATR) FTIR spektra za čisti dodecilamin, SW30 membranu modificiranu decilaminom, SW30 membranu modificiranu dodecilaminom, čistu SW30 membranu te pomoćni polisulfonski sloj SW30 membrane [6]

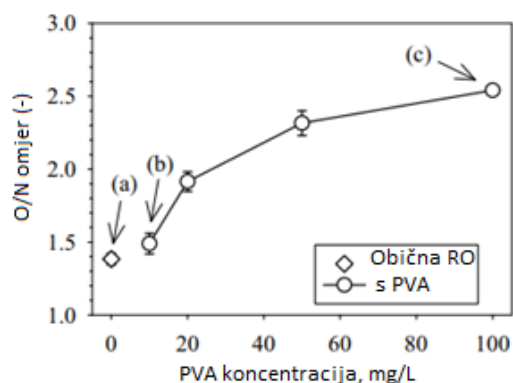


### 5.3. Modifikacija membrane blokiranjem njezinih nano nesavršenosti

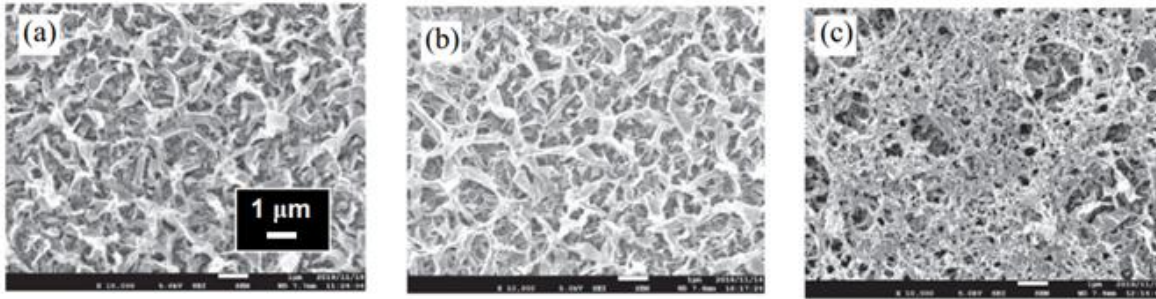
T. Suzuki i ostali 2020. proveli su istraživanje s ciljem smanjenja prolaska određene otopljene tvari, NaCl i rodamin boje (R-TW) koristeći polivinil alkohol.

U eksperimentima je korištena aromatska poliamidna membrana. Aktivni sloj membrane pripremljen je međufaznom polimerizacijom trimezil klorida i m-fenilendiamina. Koristi se polivinil alkohol (PVA) u rasponu koncentracija od 0-100 mg/L. Polivinil alkohol je neosjetljiv na pH te biološki stabilan materijal. Filtrira se kroz membranski kupon pri tlaku od 0,1 mPa jednu minutu nakon čega se kupon uranja u otopinu glutaraldehida kako bi se stabilizirale molekule PVA. Prije izvedbe mjerenja sa otopinom od 0,05 mg/L NaCl i 5 mg/L R-WT membrana je stabilizirana tri dana na 2,0 mPa.

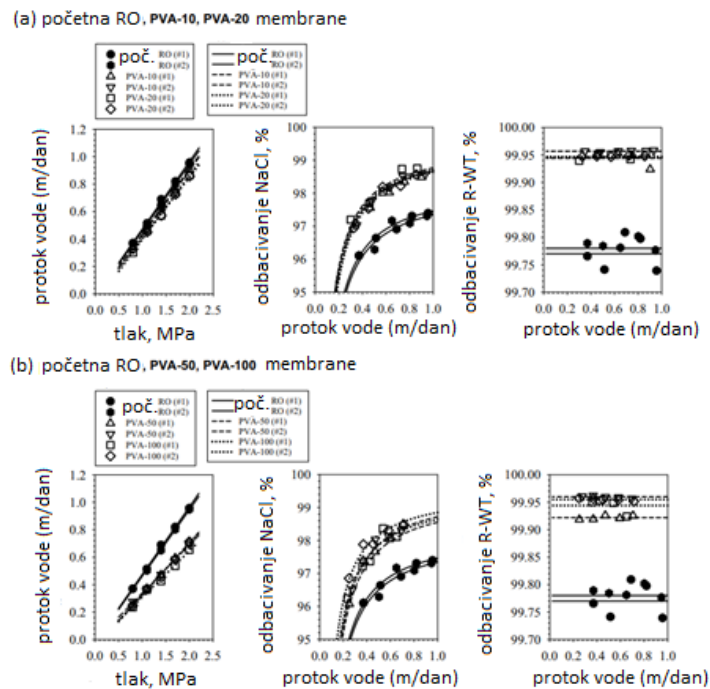
Cilj istraživanja nije bio napraviti sloj PVA na površini membrane već blokirati nano nesavršenosti membrane što se potvrđuje analizom XPS i SEM. O/N omjer obične nemodificirane reverzno osmotske membrane iznosi 1,38 +/- 0,04 dok je taj omjer za membrane s PVA > 2,0. Iz navedenih vrijednosti i SEM prikaza moguće je zaključiti da se željeni rezultati dobivaju koristeći PVA u rasponu koncentracija od 0 - 20 mg/L. SEM prikazi ne daju informacije o uspješnosti začepjenja nesavršenosti nano veličine.



Slika 12. Prikaz ovisnosti O/N omjera o koncentraciji PVA [10]



Slika 13. SEM prikaz (a) obične nemodificirane reverzno osmotske membrane, (b) PVA-10 (10 mg/L) i (c) PVA-100 (100 mg/L) [10]

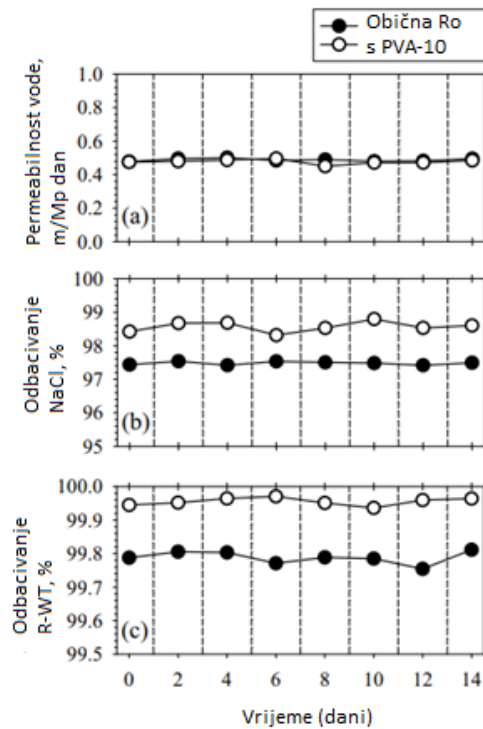


Slika 14. Prikaz ovisnosti protoka vode o primijenjenom tlaku, odbacivanju NaCl i R-WT za nemodificiranu RO membranu, membranu s PVA-10, membranu s PVA-20, membranu s PVA-50 i membranu s PVA-100 [10]

Kroz nemodificiranu RO membranu odbacivanje R-WT je uspješnije zbog razlike u veličini s postotkom od 99,77% - 99,81% dok je postotak odbacivanja NaCl 96,1% - 97,4%. Odbacivanje i R-WT i NaCl bilo je uspješnije koristeći modifikaciju membrane s PVA. Protok

vode ostao je skoro nepromijenjen koristeći membranu s PVA te se može zaključiti da PVA selektivno puni nesavršenosti nano veličine u poliamidnom sloju reverzno osmotske membrane.

Stabilnost začepljenja pomoću PVA se prati kroz 14 dana ispirući membranu sa EDTA, limuskom kiselinom i natrijevim hidroksidom. [10]



Slika 15. Stabilnost membrane s PVA [10]

## 5.4. Modifikacija blokiranjem "neporoznih" membrana

T. Fujioka i ostali objavili su 2020. rad u kojem su se pratile promjene u odbacivanju otopljene tvari blokiranjem "neporoznih" tj. gustih poliamidnih membrana.

Prije procesa blokiranja reverzno osmotska membrana se stabilizira čistom vodom pri tlaku od 1 MPa i brzini od 1,2 cm/s. Uvođenje otopina amina, amida i epoksida, koje se koriste za blokiranje membrane, u reverzno osmotski sustav odvija se pri tlaku od 1 MPa te temperaturi ulazne smjese od 30 °C.

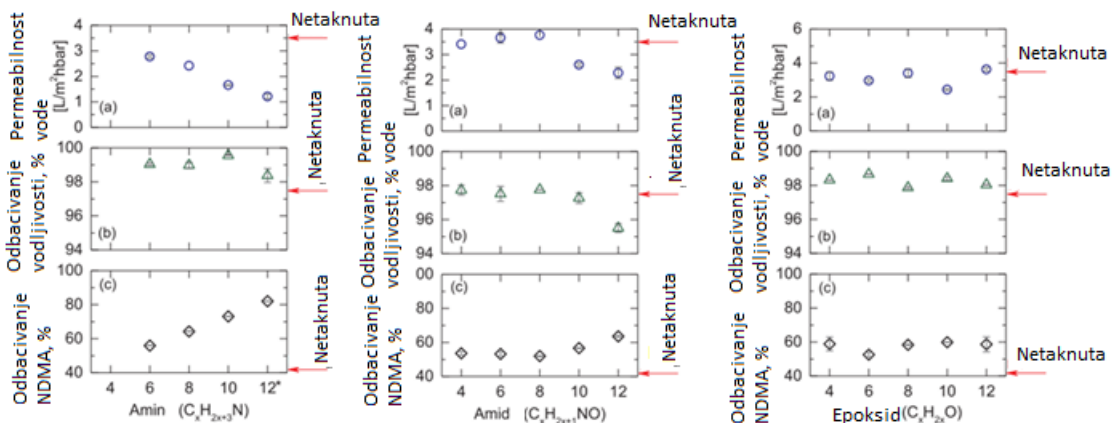
Tablica 3. Odabrani amini, amidi i epoksidi

Vrsta molekule	Naziv molekule
Amini	Heksilamin
	Oktilamin
	Decilamin
	Dodecilamin
Amidi	Butiramid
	Heksanamid
	Oktanamid
	Dekanamid
	Dodekanamid
Epoksidi	1,2-epoksibutan
	1,2-epoksiheksan
	1,2-epoksioktan
	1,2-epoksidekan
	1,2-epoksidodekan

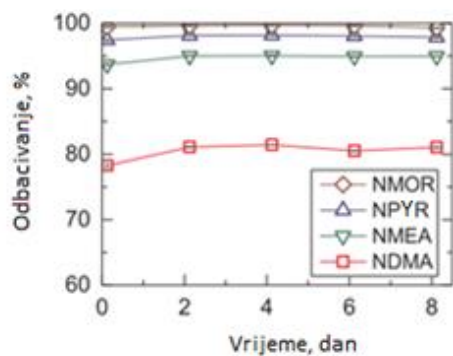
*N*-nitrozodimetilamin (NDMA), *N*-nitrozometiletilamin (NMEA), *N*-nitrozopirolidin (NPIR) i *N*-nitrozomorfolin (NMOR) su *N*-nitrozamini koji se koriste za određivanje uspješnosti blokiranja pora guste ("neporozne") membrane s aminima, amidima i epoksidima.

Blokiranjem pora gustih membrana s aminima i povećanjem duljine lanca amina smanjuje se protok vode te se povećava postotak odbacivanja NDMA. Odbacivanje vodljivosti

se povećava blokiranjem pora u odnosu na čistu RO membranu, ali nema većih razlika u vrijednostima povećanjem duljine lanca. Za razliku od modifikacije membrana s aminima, modifikacija membrana s amidima i epoksidima rezultirale su manjim odbacivanjem vodljivosti i NDMA. [11]



Slika 16. Protok vode, odbacivanje vodljivosti i NDMA reverzno osmotske membrane modificirane s aminima, amidima i epoksidima [11]



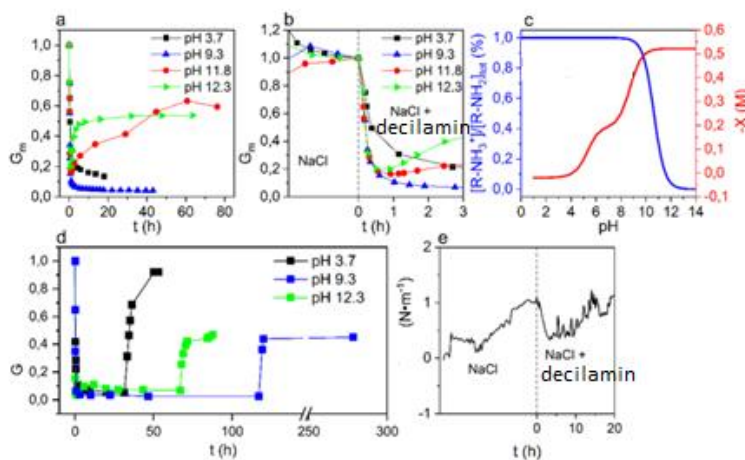
Slika 17. Odbacivanje različitih *N*-nitrozamina membranom modificiranom dodecilaminom [11]

## 5.5. Modifikacija membrana s alifatskim molekulama

Utjecaj modifikacija membrana s decilaminom pratili su istraživanjem M. Stolov i ostali 2021. godine.

Decilamin je linearni alifatski amin sa 10 ugljikovih atoma i pozitivnim nabojem. S poliamidnim slojem može se vezivati hidrofobnim interakcijama ili nabojem zbog toga što poliamidni sloj ima negativan naboj. Istraživanjem se analizira utjecaj pH na modifikacije i razlike u vrsti vezivanja koristeći alkohole i površinski aktivne tvari.

U kiselim i blago bazičnim uvjetima vrijednost vodljivosti opada dok pri pH vrijednosti od 11,8 i 12,3 se naglo smanjuje ali i povećava te se stabilizira na oko 50 % od početne vrijednosti. Pri pH vrijednosti od 9,3 decilamin se protonira te postaje pozitivno nabijen u vodi pa je moguće vezivanje preko naboja s negativno nabijenim poliamidnim slojem. Pri nižem pH dominira proces površinske adsorpcije, a na višem pH otapanje.

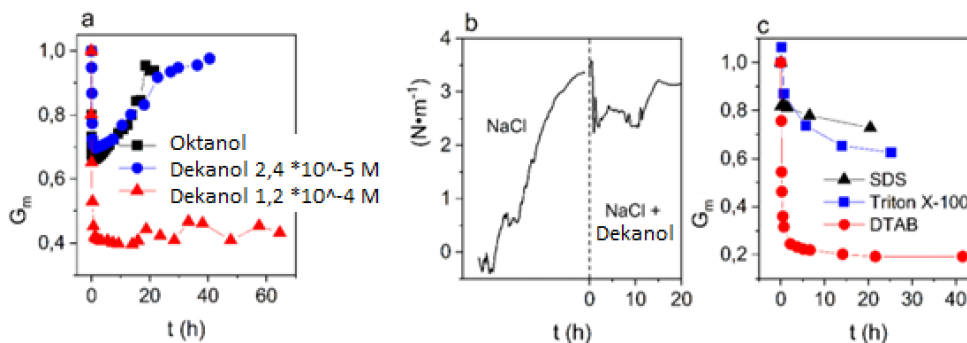


Slika 18. (a) Vrijednosti vodljivosti na četiri različita pH nakon modifikacije s decilaminom, (b) uvećan prikaz (a) u period od 3 h, (c) prosječni naboj-pH profil, (d) vrijednosti vodljivosti poliamidnog sloja modificiranog decilaminom na tri različita pH sa ispiranjem membrane otopinom bez decilamina, (e) stres poliamidnog sloja membrane na pH vrijednosti 9 [12]

Oktanol i dekanol su alifatski alkoholi, molekule neutralnog naboja i sličnih karakteristika kao decilamin koje se koriste kako bi se odredio način vezivanja amina na

poliamidni sloj. Vrijednosti vodljivosti koristeći membrane modificirane alifatskim alkoholima nisu pokazale velike promjene s koncentracijama dekanola od  $0,000024\text{ M}$  te oktanola od  $0,00035\text{ M}$ . Povećanjem koncentracije dekanola na  $0,00012\text{ M}$  vodljivost pada za  $40\%$  od početne vrijednosti.

Natrijev dodecil sulfat (SDS), dodeciltrimetilamonijev bromid (DTAB) i Triton X-100 veće su molekule od alkohola (dekanola i oktanola) i amina (decilamina) različitog naboja. SDS ima negativan anionski, DTAB pozitivan kationski te Triton X-100 neionski neutralan naboj. Molekule površinski aktivnih tvari na poliamidni sloj vežu se hidrofobnim interakcijama te adsorbiraju na površinu i za razliku od amina i alkohola ne prodiru u poliamid.



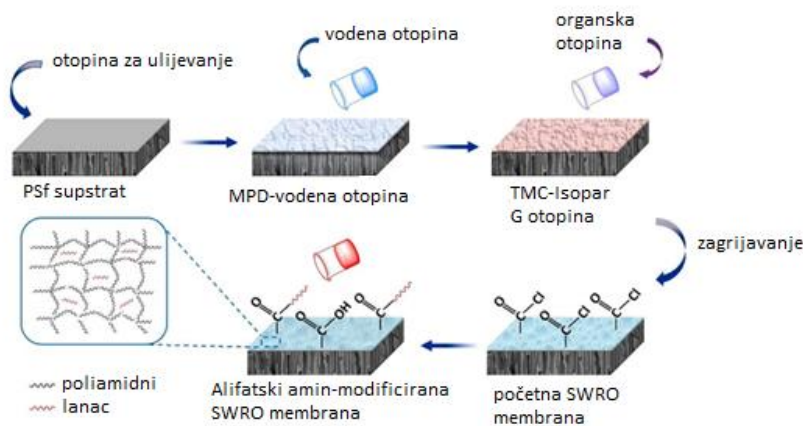
Slika 19. (a) Ovisnost vodljivosti o vremenu nakon dodatka oktanola i dekanola, (b) stres površine uvođenjem nove koncentracije dekanola, (c) Ovisnost vodljivosti o vremenu nakon dodatka SDS, DTAB i Triton X-100 [12]

Iz promjena u vrijednostima vodljivosti može se zaključiti da su prisutne jake hidrofobne veze između alifatskih molekula i poliamidnog sloja. Nepovratan efekt postiže se postizanjem najvećeg mogućeg unosa interakcijama naboja u bazičnim uvjetima između amina i karboksilne skupine unutar poliamidnog sloja. [12]

## 5.6. *In situ* modifikacija membrane s alifatskim aminima

Cilj istraživanja koje su proveli C. Li i ostali 2023. godine bio je dizajnirati poliamidnu membranu *in situ* procesom koristeći molekule alifatskih amina.

Korištena je aromatska tankoslojna kompozitna poliamidna membrana s poliamidnim slojem pripremljenim polimerizacijom m-fenilendiamina i trimezoil klorida na poroznu polisulfonsku podlogu. Preko osušenog poliamidnog sloja izlivena je vodena otopina željenog alifatskog amina.

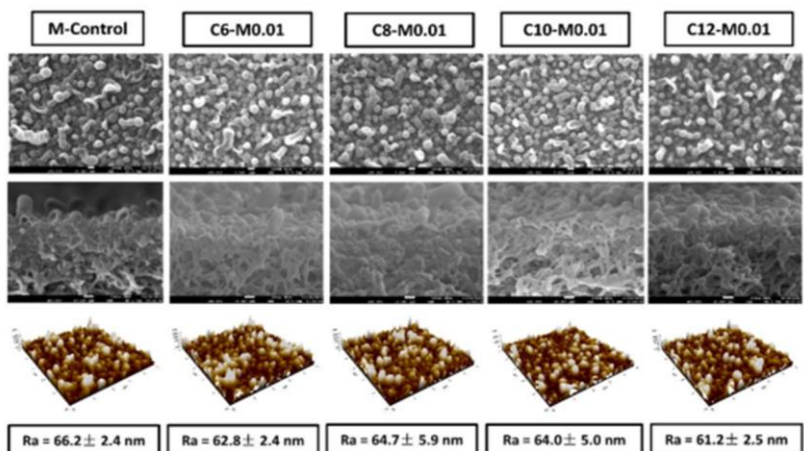


Slika 20. Shematski prikaz pripreme membrane modifikacijom alifatskim aminima [13]

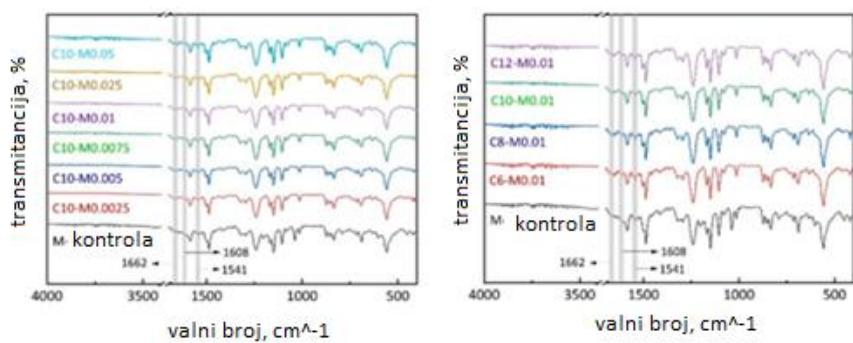
Pomoću FESEM i AFM snimljene su površine membrana iz kojih se može zaključiti da sve modificirane membrane imaju slične ili iste debljine i visinu poliamidnog sloja i hrapavost površine. ATR-FTIR analizom određuje se utjecaj amina na poliamidni sloj. Karakteristični pik za alifatsku C-H vezu nalazi se na  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ . Analizom ATR-FTIR spektra karakteristični pikovi za poliamidni sloj na vrijednostima od  $1662, 1608$  i  $1541 \text{ cm}^{-1}$  nisu pokazali veliku razliku u intenzitetu iz čega se može zaključiti da se modifikacijom aminima nije promijenila debljina sloja.



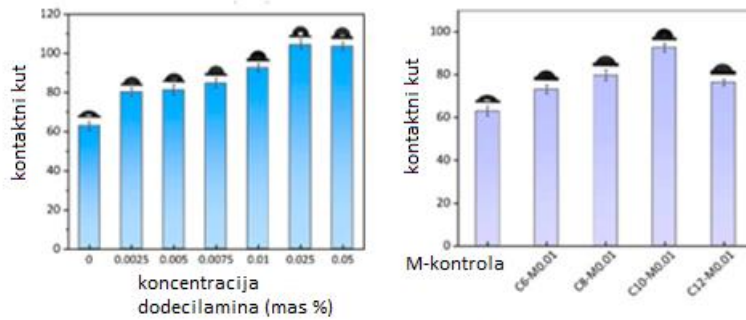
Kontaktni kut vode povećava se povećanjem duljine lanca amina uz iznimku sa C12 aminom zbog toga što je moguća prisutnost amina u obliku micela ili čvrstih čestica čime se smanjuje prodiranje amina u poliamidni sloj. Povećanjem koncentracije amina povećava se kontaktni kut vode zbog formiranja hidrofobnih površina.



Slika 21. FESEM prikaz površine, poprečnog presjeka i ATR prikaz topografije membrane [13]

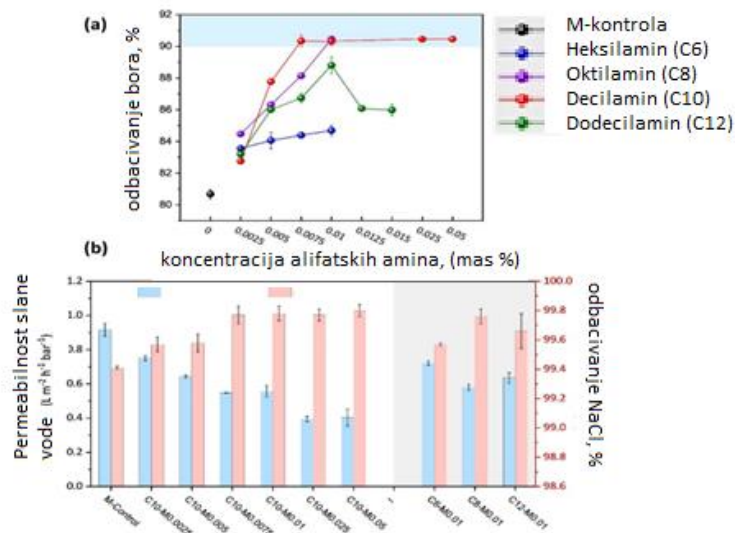


Slika 22. ATR-FTIR spektri [13]



Slika 23. Ovisnost kontaktnog kuta vode o koncentraciji decilamina i duljini lanca amina [13]

Koristeći *in situ* proces modifikacije membrane oktilaminom i decilaminom uspješnost odbacivanja bora se povećala. Heksilamin nije znatno poboljšao odbacivanje zbog svoje visoke topljivosti u vodi u odnosu na druge amine. Membrane modificirane dodecilaminom imaju bolje izvedbe pri manjim koncentracijama amina. [13]



Slika 24. (a) Vrijednosti odbacivanja bora u ovisnosti o koncentraciji alifatskih amina, (b) Vrijednosti odbacivanja NaCl i protok vode u ovisnosti o duljini lanca amina [13]

## 5.7 Modifikacija membrane s heksilaminom i heksametilendiaminom

S. Morović i ostali 2024. proveli su istraživanje s ciljem povećanja odbacivanja *N*-nitrozamina modifikacijom membrane s heksilaminom i heksametilendiaminom.

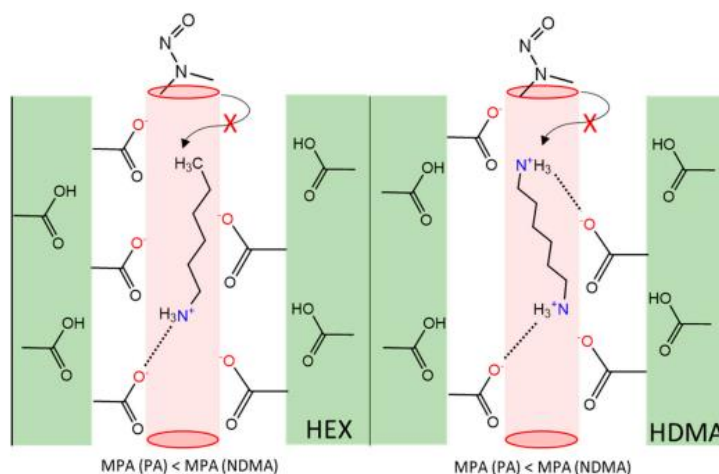
U provedenom istraživanju korišteno je pet različitih membrana, ACM1, ACM5, BW30LE, XLE i UTC73AC membrana. Svi procesi se odvijaju na sobnoj temperaturi, primijenjen tlak iznosi 15 bar, a protok vode 0,7 L/min. Iz dobivene mase permeata određuje se permeabilnost vode. Mjerenjem vodljivosti permeata i ulazne smjese moguće je utvrditi odbacivanje soli.

Odbacivanje (*R*) NaCl računa se pomoću formule:

$$R = \left( 1 - \left( \frac{C_p}{C_f} \right) \right) * 100$$

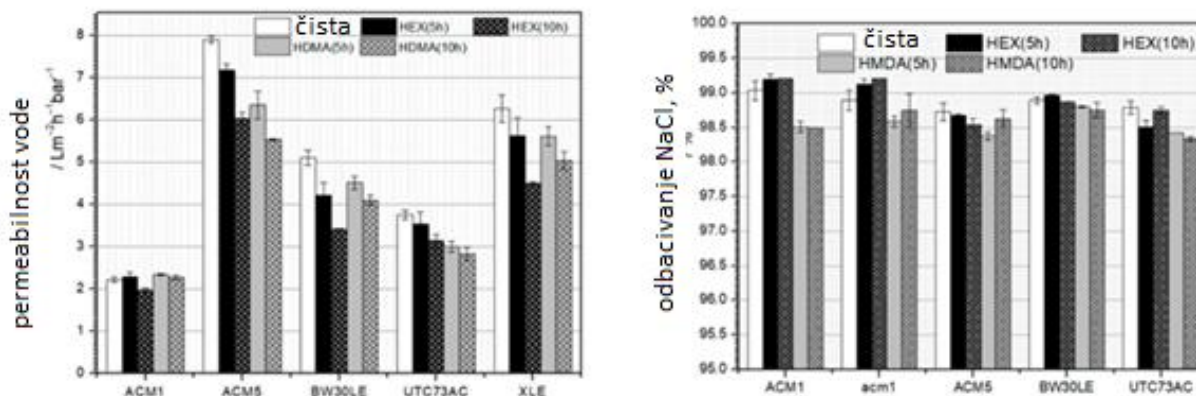
$C_p$  i  $C_f$  su koncentracije permeata i ulazne smjese.

Membrane su modificirane blokiranjem pomoću otopina heksilamina (HEX) i heksametilendiamina (HDMA). Pomoću otopina *N*-nitrozamina koncentracije 100 µg/L procjenjuje se izvedba modificiranih membrana nakon 5 i 10 sati.

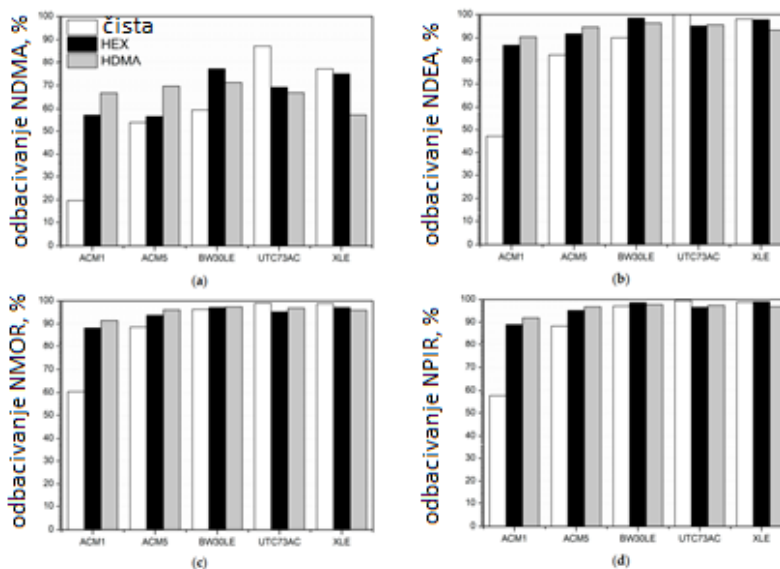


Slika 25. Shematski prikaz molekularnog blokiranja membrana [14]

Modifikacijom membrana s HEX i HDMA permeabilnost vode se smanjuje, a promjena odbacivanja NaCl nije značajna. Odbacivanje *N*-nitrozamina modifikacijom ACM1, ACM5, BW30LE membrana se nakon 5 i 10 sati povećava dok je za UTX73AC i XLE membrane vidljiv negativan utjecaj te smanjenje odbacivanja.



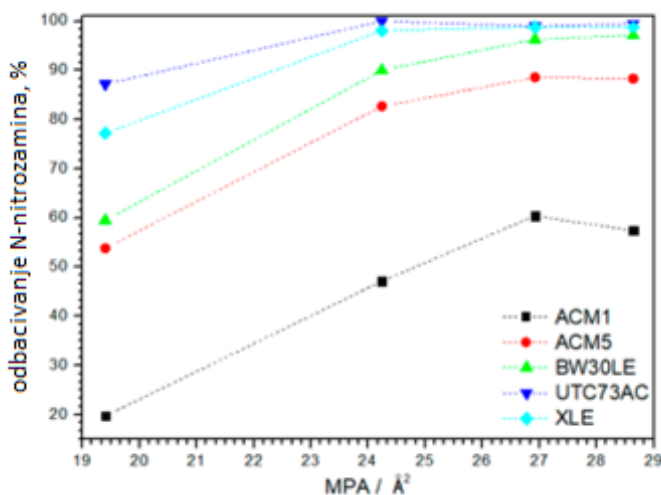
Slika 26. Permeabilnost vode i odbacivanje NaCl za čiste i modificirane membrane [14]



Slika 27. Odbacivanje *N*-nitrozamina (a) NDMA, (b) NDEA, (c) NMOR i (d) NPIR za čiste i modificirane membrane [14]

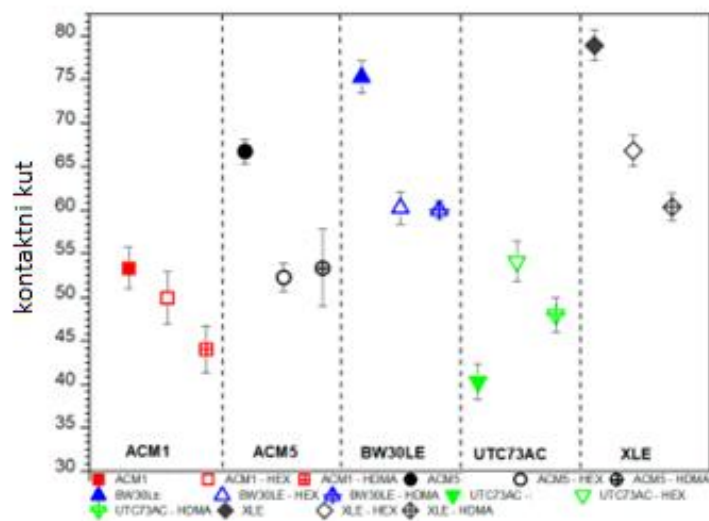
Korištenjem HDMA, kao blokatora, odbacivanje *N*-nitrozamina je veće zbog prisutnosti dvije  $-NH_3^+$  skupine. Povećava se mogućnost vezivanja i imobilizacije blokatora na pore membrane.

Povećanjem MPA, najmanje površine projekcije *N*-nitrozamina povećava se i njihovo odbacivanje. Najveću vrijednost MPA ima NPIR 27,2 Å<sup>2</sup>, a najmanju NDMA 19,4 Å<sup>2</sup>.



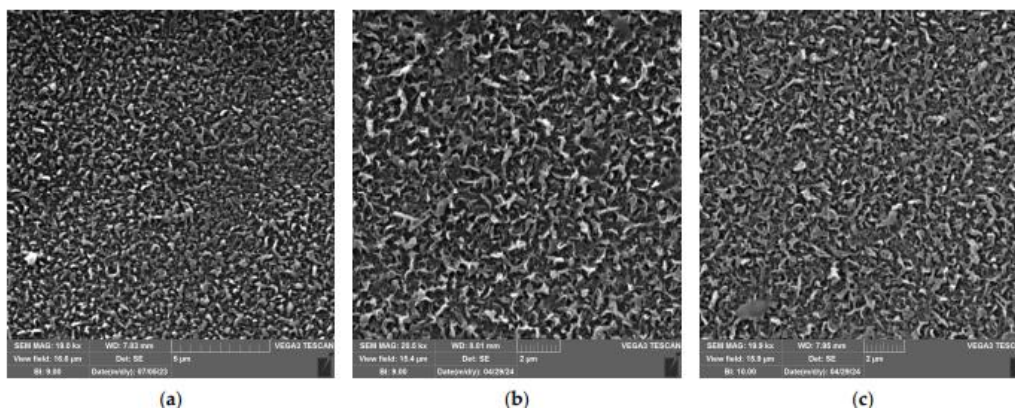
Slika 28. Odbacivanje *N*-nitrozamina u ovisnosti o MPA za određene nemodificirane membrane [14]

Kontaktni kut, pomoću kojeg se mogu procijeniti razna svojstva površine kao što su naboj površine i hidrofobnost, modifikacijama membrana s HEX i HDMA se smanjuje. FTIR analizom određuju se kemijski sastavi membrana, a za kvantitativno određivanje *N*-nitrozamina koristi se HPLC sustav sa DAD detektorom.



Slika 29. Kontaktini kut za nemodificirane i modificirane membrane [14]

Iz SEM prikaza nemodificiranih i modificiranih membrana vidljiva je promjena u strukturi membrane (nanostrukтури). Struktura nemodificirane membrane je sferična i gusta dok je struktura modificiranih nepravilnog rasporeda.



Slika 30. SEM prikaz za (a) nemodificiranu ACM1, (b) HEX modificiranu ACM1 membranu i (c) HDMA modificiranu ACM1 membranu [14]

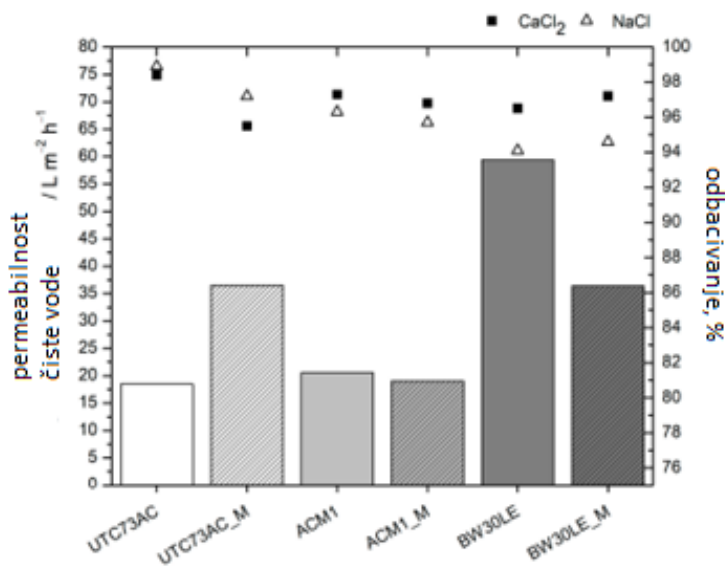
Kako bi utvrdili stabilnost modificiranih membrana proveden je eksperiment na 100 sati tijekom kojih su se izvodila mjerenja odbacivanja 1,3-dioksalana i permeabilnosti vode. Iz navedenog eksperimenta zaključeno je da blokatore membrane nije moguće jednostavno ukloniti. [14]

## 5.8 Modifikacija reorganizacijom polimernih lanaca u poliamidnom sloju membrane

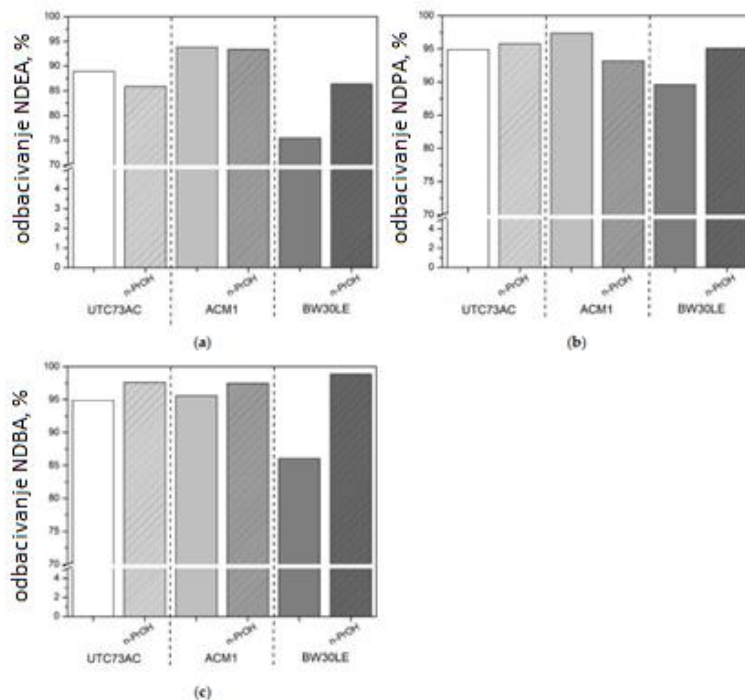
S. Morović i ostali 2023. istraživanjem su pratili utjecaj reorganizacije polimernog lanca u poliamidnom sloju reverzno osmotske membrane na odbacivanje *N*-nitrozamina i permeabilnost vode.

BW30LE, UTC73AC i ACM1 su membrane korištene u istraživanju. Pri tlaku od 10 bar i sobnoj temperaturi provode se sva mjerenja. Protok od 1,5 L/min određen je vaganjem permeata. Mjerenjem vodljivosti permeata i ulazne smjese moguće je utvrditi odbacivanje soli.

Prije modifikacije najveću permeabilnost vode ima BW70LE zbog različite strukture poliamidnog sloja, a najmanje odbacivanje *N*-nitrozamina. Najveće odbacivanje *N*-nitrozamina ima nemodificirana ACM1 membrana. Modifikacijom *n*-propanolom permeabilnost vode BW70LE membrane se znatno smanjila, a odbacivanje *N*-nitrozamina se povećalo.



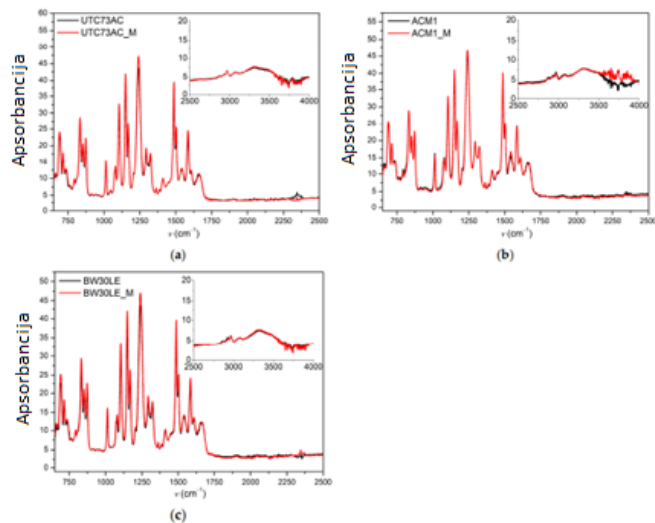
Slika 31. Permeabilnost vode i odbacivanje soli za nemodificirane membrane [15]



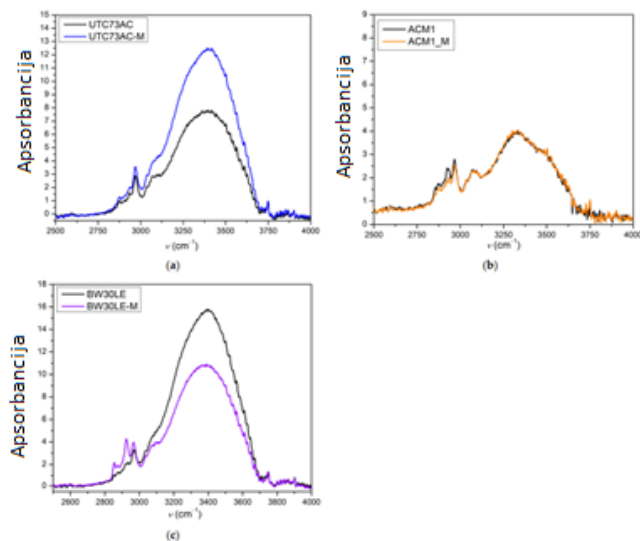
Slika 32. Odbacivanje (a) NDEA, (b) NDPA, (c) NDBA za nemodificirane i modificirane membrane [15]

Kemijski sastav membrana prije i nakon modifikacije s n-PrOH analizira se pomoću ATR-IR spektra. Analizom spektara vidljivo je da nije došlo do promjena u poliamidnom sloju, a analizom pikova u ATR-IR spektru prethodno nabubrenih membrana vidljivo je da se nakon modifikacije membrane s n-PrOH povećava upijanje vode. Promjene se podudaraju sa vrijednostima permeabilnosti prije i nakon modifikacije te je vidljivo da je došlo do promjene u strukturi membrane.



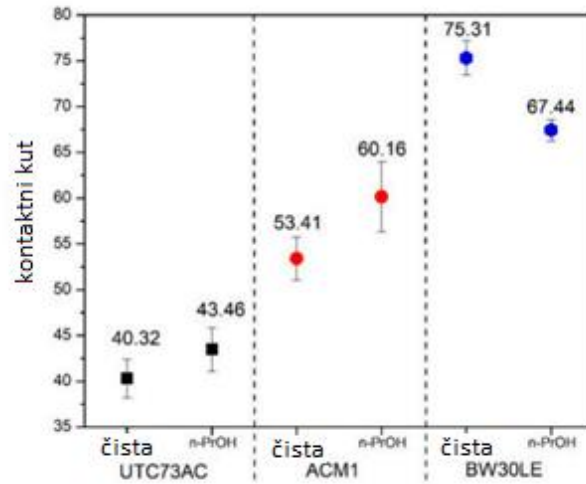


Slika 33. Infracrveni spektar nemodificirane i modificirane (a) UTC73AC membrane, (b) ACM1 membrane, (c) BW30LE membrane [15]



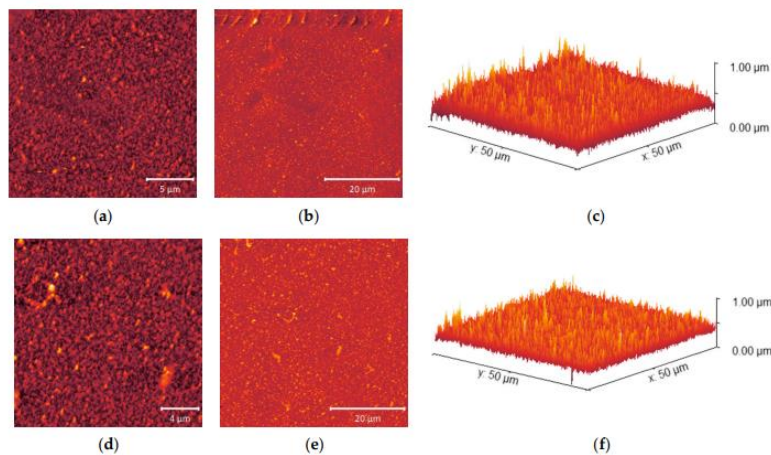
Slika 34. Infracrveni spektar nemodificirane i modificirane (a) UTC73AC membrane, (b) ACM1 membrane, (c) BW30LE membrane nakon bubrenja u vodi [15]

Promjenom kontaktnog kuta analizira se promjena hidrofobnosti i hidrofilnosti površine membrane. Za BW30LE membranu promjena kontaktnog kuta je najveća (8 %). Promjena je vjerojatno uzrokovana smanjenjem hidrofilnosti i prisutnosti karbonilnih skupina u strukturi poliamidnog sloja.

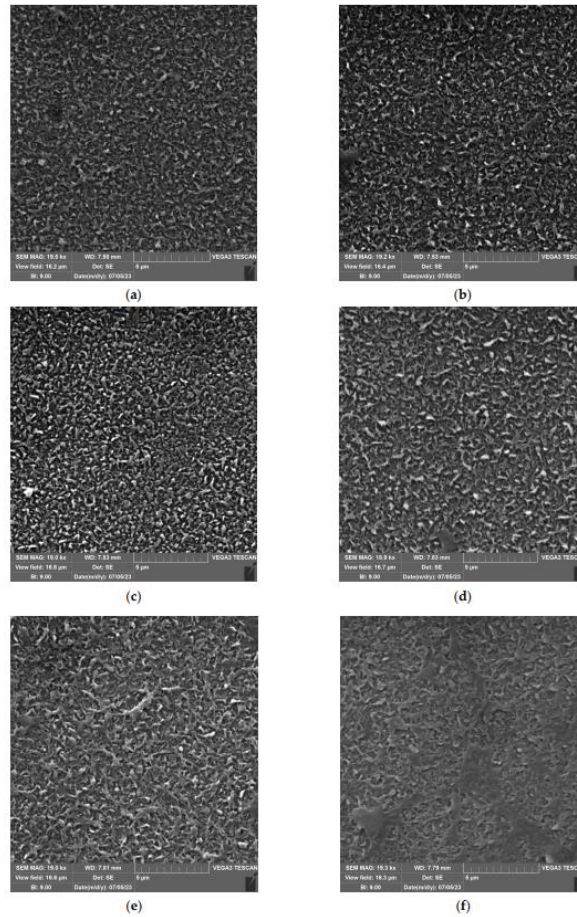


Slika 35. Kontakti kut čiste membrane i n-PrOH modificiranih membrana [15]

Hrapavost površine je korijen zbroja kvadrata vrijednosti visina i dubina te se računa za više mjesta u uzorku kako bi točnost bila što veća. Najveću vrijednost hrapavosti površine ima ACM1 membrana (53,3 nm), a najmanju UTC73AC membrana (52,8 nm). Modifikacijom s n-PrOH povećava se hrapavost površine za sve tri membrane. Iz AFM i SEM prikaza vidljive su promjene u strukturi UTC73AC, ACM1 i BW30LE membrana. [15]



Slika 36. AFM mikrofotografije (a-c) čiste ACM1 membrane i (d-f) n-PrOH modificirane membrane [15]



Slika 37. SEM prikaz nemodificirane (a) UT73AC, (c) ACM1, (e) BW30LE membrane i modificirane (b) UT73AC, (d) ACM1, (f) BW30LE membrane [15]

## 6. Zaključak

Modifikacijama reverzno osmotskih membrana postiže se bolje uklanjanje organskih tvari u vodi. *In situ* modifikacijom poliamidne RO membrane linearnim alifatskim aminima smanjuje se propusnost te se time povećava odbacivanje molekula bora i soli. Odbacivanje *N*-nitrozamina poboljšava se modifikacijom sa linearnim aminima dok modifikacije s amidima i epoksidima ne pokazuju značajniju promjenu. Koristeći polivinil alkohol kao modifikator membrane stabiliziran glutaraldehydom moguće je uspješno uklanjanje soli i rodamin boje.

Decilamin, linearni alifatski amin sa 10 ugljikovih atoma u lancu adsorbira se na poliamidni sloj membrane ili prodire unutar polimerne strukture membrane. U dosadašnjim istraživanjima membrane modificirane decilaminom pokazale su najbolje uklanjanje organskih tvari iz vode. Poboljšanje, napredak u odbacivanju organske tvari posljedica je povećanja hidrofobnosti membrane i smanjenja veličine pora.

Modifikacijom ACM1, ACM5 i BW30LE membrana s HEX i HDMA pospješuje se odbacivanje *N*-nitrozamina dok se nakon modifikacije XLE i UTC73AC membrana odbacivanje smanjuje.

Modifikacijom s *n*-PrOH dolazi do promjene rasporeda polimernih molekula zbog čega se smanjuje permeabilnost vode i povećava odbacivanje *N*-nitrozamina.

## 7. Popis simbola i kratica

### Simboli

$C_p, C_f$  koncentracija permeata i ulazne smjese (*feed*)

### Kratice

RO reverzna osmoza

TFC *thin-film composite membrane*, tankoslojna kompozitna membrana

PA poliamid

SWRO *sea water reverse osmosis*, reverzna osmoza morske vode

P *passage*, prolaz

R *rejection*, odbacivanje

PVA polivinil alkohol

R-WT *Rodamin-WT*, rodamin boja

MPD 2-metil-2,4-pentandiol

TMC trimesoyl chloride, trimezoil klorid

NDMA *N*-nitrozodimetilamin

NMEA *N*-nitrozometiletilamin

NPYR *N*-nitrosopyrolidine, *N*-nitrozopirolidin

NMOR *N*-nitrozomorfolin

SDS sodium dodecil sulfate, natrijev dodecil sulfat

DTAB dodeciltrimetilamonijev bromid

NDEA	<i>N</i> -nitrozodietilamin
NPIR	<i>N</i> -nitrozopiperidin
HPLC	<i>high-performance liquid chromatography</i> , tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
DAD	<i>diode array detector</i> , diodni niz detektor
n-PrOH	n-propanol
NDPA	<i>N</i> -nitrozodi- <i>n</i> -propilamin
NDBA	<i>N</i> -nitrozodi- <i>n</i> -butilamin
AFM	<i>atomic force microscopy</i> , mikroskopija atomskom silom

## 7. Literatura

1. Kaushik Nath, Membrane separation processes, PHI Learning Private Limited, Delhi 2017., str. 3.
2. M. Mulder, Basic Principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996., str. 8-16.
3. Norman N. Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, Takeshi Matsuura, Advanced membrane technology and applications, J. Wiley & Sons, USA, 2008., str. 131-153, 271-272.
4. J.D. Seader, E.J. Henley, Separation Process Principles, J. Wiley & Sons, USA, 2006., str. 502-523.
5. H.Iveković, B. Kunst, S. Ivić, Desalinacija, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb, 1995., str. 68-76.
6. S. Shiran, V. Freger, In situ modification of membrane elements for improves boron rejection in RO desalination, Desalination, 431 (2017) 66-72
7. S. Shiran, M. Bass, R. Semiat, V. Freger, Modification of polyamide membranes by hydrophobic molecular plugs for improves boron rejection, Journal of Membrane Science, 546 (2018) 165-172
8. D.J. Johnson, N.Hilal, State of the art review on membrane surface characterisation: Visualisation, verification and quantification of membrane properties, Desalination, 434 (2017) 12-36
9. W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimizu, Terminology for membranes and membrane processes-IUPAC recommendations 1996, Journal of Membrane Science, 1996., str. 152.
10. T. Suzuki, M. Okamura, M. Niinae, Plugging nanoscale imperfections in the polyamide active layer of thin-film composite reverse osmosis membrane to inhibit advective solute transport, Desalination, 487 (2020) 114506
11. T. Fujioka, M. Osako, S. Tanabe, H. Kodamatani, T. Shintani, Plugging nonporous polyamide membranes for enhanced rejection of small contaminants during advanced wastewater treatment, Separation and Purification Technology, 253 (2020) 117490

12. M. Stolov, O. Keisar, Y. Cohen, V. Freger, Elucidating the effect of aliphatic molecular plugs on ion-rejecting properties of polyamide membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14 (2022) 13335-13343
13. C. Li, G. Sung Lai, Y. Zhao, R. Wang, In-situ rapid construction of aliphatic amine combined polyamide seawater reverse osmosis membrane for efficient boron removal, *Journal of Membrane Science Letters*, 3 (2023) 100056
14. Morović S., Drmić K.M., Babić S., Košutić K., Maximizing N-nitrosamine Rejection via RO Membrane Plugging with Hexylamine and Hexamethylenediamine, *Nanomaterials*, 14 (2024) 1117
15. Morović S., Vezjak Fluksi A., Babić S., Košutić K., Impact of Polymer Chain Rearrangements in PA Structure of RO Membranes on Water Permeability and N-nitrosamine Permeability and N-nitrosamine Rejection, *Molecules*, 28 (2023) 6124