

Marta BOJARSKA<sup>1</sup>, Maciej SZWAST<sup>1</sup>, Szymon JAKUBIAK<sup>2</sup>, Jakub MICHALSKI<sup>2</sup>, Leon GRADON<sup>1</sup>

e-mail: m.bojarska@ichip.pw.edu.pl

<sup>1</sup> Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa<sup>2</sup> Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Membrany polimerowe modyfikowane tlenkiem cynku – metoda wytwarzania

### Wstęp

Techniki membranowe są szczególnie ważne w przypadku skutecznego, zgodnego z obowiązującymi normami oczyszczania wody oraz ścieków. Zastosowanie tego typu rozwiązań rosło poprzez ostatnie lata. Szczególnie proces mikrofiltracji okazał się być mniej kosztochłonny w porównaniu do konwencjonalnych metod oczyszczania wody. Jednocześnie mikrofiltracja bardzo często jest wykorzystywana jako proces wstępny przed nanofiltracją, odwróconą osmozą lub jako kluczowy element separacyjny w bioreaktorach. Jednakże mimo wielkiego potencjału jaki wykazuje mikrofiltracja, problem biologicznego jak i organicznego foulingu znacznie zmniejsza wydajność tej metody.

Problem *foulingu* zwiększa koszty operacyjne, koszty wymiany elementów oraz zaniża wydajność rozdzielania membranowego. Duże ilości naturalnej materii organicznej NOM (*Natural Organic Matter*) w wodach czyni problem organicznego *foulingu* nieuniknionym. Jednakże *biofouling* jest uważany za bardziej problematyczny, gdyż bakterie mogą rozmnażać się na powierzchni membrany i tworzyć trwałe biofilm [Diagne *et al.*, 2012].

W związku z tym, że *fouling* wymaga interakcji membrana – czynnik zanieczyszczający, powierzchniowa modyfikacja membran została zidentyfikowana jako obiecująca dla efektu ograniczenia foulingu. Jednym ze sposobów zmniejszenia problemu *biofoulingu*, jest zastosowanie membran sfunkcjonalizowanych za pomocą nanocząstek, wykazujących właściwości bakteriobójcze bądź bakteriostatyczne. Właściwości tego typu wykazują nanocząstki srebra, złota, nanocząstki tlenków metali takich jak.: tlenek cynku, ditlenek tytanu, tlenek miedzi i inne.

Tlenek cynku posiada silne właściwości antibakteryjne dla szerokiego spektrum typów bakterii. Antibakteryjny mechanizm działania tlenku cynku nadal nie jest do końca poznany i jest przedmiotem wielu badań [Zhang *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2009; Seil *et al.*, 2012]. Jako jeden z mechanizmów działania tlenku cynku przyjmuje się fotokatalityczne wytwarzanie reaktywnych form tlenu. Ponadto, penetracja i dezorganizacja błony komórkowej w zetknięciu z nanocząstkami tlenku cynku również może powodować zahamowanie wzrostu bakterii. Jednocześnie tlenek cynku uwalnia jony cynku przy kontakcie z wilgocią. Sugeruje się, że wiązanie jonów cynku przez błony mikroorganizmów może przedłużyć lag fazę w cyklu wzrostu mikroorganizmów, jednakże ta teoria nie jest jeszcze do końca wyjaśniona [Li *et al.*, 2008].

W niniejszej pracy podjęto się implementacji nanopręcików tlenku cynku na powierzchni kapilarnej membrany mikrofiltracyjnej. Nanopręciki tlenku cynku można uzyskać kilkoma metodami, może to być metoda hydrotermicznej syntezy, chemicznego wzrostu z roztworów wodnych, chemicznej depozycji, czy elektrodepozycji [Xu *et al.*, 2011]. Nanopręciki podobnie jak nanocząstki tlenku cynku posiadają właściwości fotokatalityczne i bakteriobójcze (omówione powyżej), jednakże kształt nanopręcików dodatkowo może powodować mechaniczne uszkodzenie komórek bakteryjnych. Głównym celem pracy było określenie warunków tworzenia trwałych struktur nanopręcików tlenku cynku o zadanej morfologii na powierzchni membrany mikrofiltracyjnej.

### Badania doświadczalne

Podczas badań przeprowadzono wzrost nanopręcików tlenku cynku dwiema metodami: hydrotermiczną metodą wzrostu i poprzez depozycję chemiczną. Przed przystąpieniem do wzrostu nanopręcików tlenku cynku należy przeprowadzić zarodkowanie membrany mikrofiltracyjnej, a następnie wzrost nanopręcików tlenku cynku.

### Materiały

W badaniach wykorzystano kapilarne membrany polipropylenowe dostarczone przez firmę *Polymemtech*. Membrany tego typu są najczęściej stosowane w procesie mikrofiltracji i posiadają średnią średnicę porów ok. 0,3  $\mu\text{m}$ . Dodatkowo wykorzystywano: heksametylotetraaminę, uwodniony azotan cynku, uwodniony octan cynku, amoniak oraz 2-etanolaminę.

### Metodyka modyfikacji membran

Do badań wykorzystano membrany polipropylenowe przed i po aktywacji plazmowej. Aktywację membrany w plazmie argonowej przeprowadzono dla poprawy efektywnego zarodkowania. Modyfikację wykonano w reaktorze plazmowym firmy *Dionex Series 2000 Plasma Processing Reactor Center* dla wybranych wartości energii (25W 1 min, 3 min oraz 50W 1 min i 3 min). Aktywacja plazmowa spowodowała zwiększenie hydrofilowości membrany nośnej dzięki czemu występowała większa dostępność powierzchni membrany dla reagentów znajdujących się w roztworach wodnych.

W tab. 1 znajdują się wartości dynamicznego kąta zwilżania membran wyznaczone za pomocą dynamicznej metody *Wilhelmy'ego*. Jak widać, wraz ze wzrostem mocy lub czasu aktywacji membrany maleje postępujący kąt zwilżania, a co za tym idzie wzrasta zwilżalność tych membran przez wodę.

Tab. 1. Wartość postępującego kąta zwilżania dla membran przed i po aktywacji plazmowej

Czas [min]	Moc [W]	Wartość postępującego kąta zwilżania
0	0	88,1
1	25	68
3	25	66,8
1	50	65,6
3	50	60

W pierwszym etapie modyfikacji podczas zarodkowania wykorzystywano cząstki tlenku cynku z mielenia oraz z syntezy. Zarodki z mielenia stanowiły cząstki o średniej wielkości od 76 do 100 nm. Zarodki z syntezy otrzymywano przez powolne wkraplanie octanu cynku w izopropanolu do mieszanego roztworu wodorotlenku sodu w izopropanolu. Proces był prowadzony w temperaturze 60°C przez 2 h.

Następnie kapilarne membrany polipropylenowe były zarodkowane różnymi metodami (kąpiel, mieszanie, ultradźwięki, podciśnienie) przy użyciu zarodków z mielenia z dodatkiem różnych ilości polimeru podklejającego CR (9; 5; 2; 0,2%). Tak zmodyfikowane membrany zostały umieszczone w równomolowej mieszaninie (HMTA:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) do wzrostu (1, 10, 20 mM), następnie membrany wraz z mieszaniną do wzrostu zamknięto w zbiornikach i umieszczono w 90°C w suszarce na 5 h. Podobną drogę stosowano dla zarodków tlenku cynku z syntezy, jednakże w pewnym momencie zrezygnowano z obecności polimeru klejącego CR ze względu na tworzące się duże aglomeraty nanocząstek tlenku cynku.

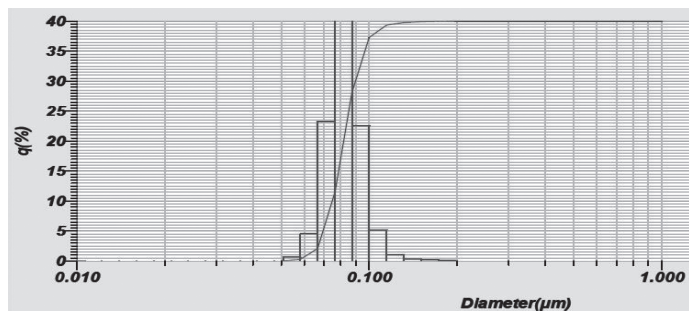
Mimo wielu zabiegów udoskonalających metodę nie udało się uzyskać wzrostu na powierzchni membrany, a w przypadkach gdzie zaobserwowano wzrost, to był on bardzo niejednorodny.

Dlatego zdecydowano się na zastosowanie innej metody nukleacji oraz wzrostu, a mianowicie metody chemicznej depozycji. Zmodyfikowano membrany przed i po obróbce plazmowej w wyżej wymienionych warunkach. Jako pierwszy etap przygotowano membranę poprzez zaszczerpienie centrów nukleacji na powierzchni membrany. Następnie przeprowadzono wzrost nanopręcików tlenku cynku w roztworze za-

wierającym amoniak, octan cynku oraz 2-etanolaminę. Wzrost przeprowadzano w zamkniętych naczyniach, w temperaturze 85°C przez 40 min.

### Wyniki badań i ich analiza

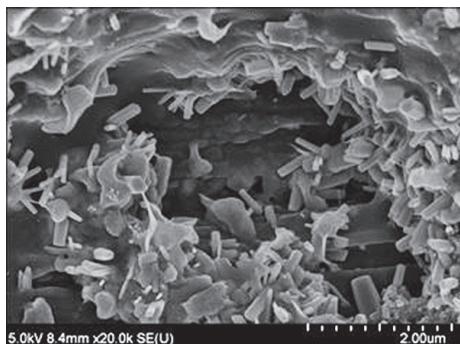
Do badań wykorzystano m.in. tlenek cynku z mielenia, którego rozkład wielkości cząstek przedstawiono na rys. 1. Wielkość zarodków z mielenia mieściła się w granicach od 58 do 197 nm, jednakże najczęściej zaobserwowano cząstek o rozmiarach od 76 do 100 nm.



Rys. 1. Rozkład wielkości nanocząstek tlenku cynku pochodzących z mielenia

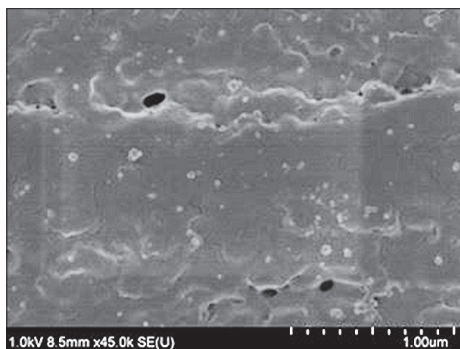
Zarodki z syntezy wykazują znacznie mniejsze wielkości rzędu ok. 10 nm [Xu i in., 2011].

Rys. 2 przedstawia przykładowe zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego membrany zmodyfikowanej nanocząstkami tlenku cynku z (dodatek 2% masowych polimeru CR) mielenia i po wzroście w roztworze o stężeniu 20 mM w temperaturze 90°C przez 5 h.



Rys. 2. Zdjęcie SEM powierzchni zewnętrznej membrany zmodyfikowanej zarodkami tlenku cynku z mielenia (po wzroście)

Natomiast rys. 3. to przykładowe zdjęcie SEM membrany zmodyfikowanej tlenkiem cynku z syntezy (dodatek 0,3% masowych polimeru CR) i po wzroście w roztworze o stężeniu 10 mM w temperaturze 90°C przez 5 h.

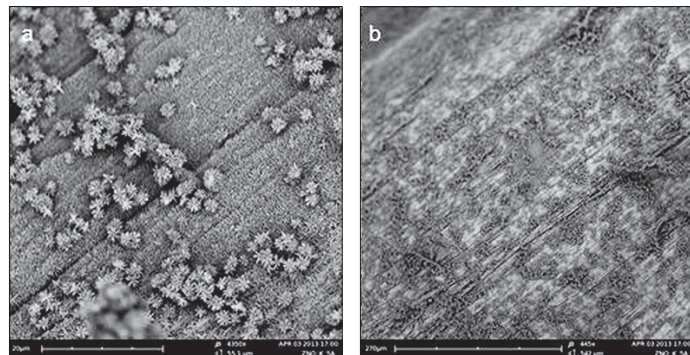


Rys. 3. Zdjęcie SEM powierzchni zewnętrznej membrany zmodyfikowanej zarodkami tlenku cynku z syntezy (po wzroście)

Zamieszczone zdjęcia są przykładowe i przedstawiają jedno z najlepszych modyfikacji. Widać na nich, w przypadku membran zarodkowych tlenkiem cynku z mielenia, wzrost niedużych pręcików niepokrywających całej powierzchni membrany. Natomiast w przypadku membran modyfikowanych tlenkiem cynku z syntezy nie zaobserwowano wzrostu nanopręcików, a jedynie punkty, które mogą być nanocząstka-

mi tlenku cynku, których wzrost nie zaszedł lub był bardzo powolny. Jednocześnie pręciki powstałe w wyniku wzrostu cząstek z mielenia są stosunkowo duże, a zmniejszenie rozmiaru pręcików poprzez zastosowania zarodków z syntezy nie powiodło się.

Na rys. 4 znajdują się zdjęcia SEM membrany poddanej aktywacji w plazmie, a następnie zaszczepieniu centrów nukleacji i wzroście metodą chemicznej depozycji (1 M octanu cynku, 4 M wody amoniakalnej, 50% 2-etanolaminy).



Rys. 4. Zdjęcia SEM powierzchni zewnętrznej membrany zmodyfikowanej nanopręcikami tlenku cynku metodą chemicznej depozycji (a – powiększenie 4500×; b – powiększenie 500×)

Jak widać na powyższym zdjęciu zastosowanie tej metody nukleacji jak i wzrostu skutkuje równomiernym i gęstym upakowaniem nanopręcików tlenku cynku na powierzchni membrany mikrofiltracyjnej, przy czym długość nanopręcików tlenku cynku jest nieco mniejsza niż 100 nm. Tej metodzie nukleacji i wzrostu poddano zarówno membrany niemodyfikowane plazmą argonową, jak i te modyfikowane we wszystkich warunkach wymienionych w tab. 1.

### Wnioski

W trakcie badań przeprowadzono wiele prób nad sposobem modyfikacji membran mikrofiltracyjnych nanopręcikami tlenku cynku.

Najlepszą i najbardziej obiecującą metodą wydaje się metoda chemicznej depozycji. Pozwala ona na równomierne pokrycie nanopręcikami tlenku cynku zewnętrznej powierzchni polipropylenowej membrany mikrofiltracyjnej.

W dalszych etapach pracy przebadany zostanie wpływ modyfikacji nanopręcikami na przepuszczalność membran oraz stabilność tego typu rozwiązania.

### LITERATURA

- Diagne F., Malaisamy R., Boddie V., Holbrook D., Eribo B., Jones K., 2012. Polyelectrolyte and silver nanoparticle modification of microfiltration membranes to mitigate organic and bacterial fouling. *Environ. Sci. Tech.*, **46**, 4025–4033. DOI: 10.1021/es203945v
- Liu Y., He L., Mustapha, Li H., Hu Z. Q., Lin M., 2009. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against *Escherichia coli* O157:H7. *J. App. Microbiol.*, **107**, nr 4, 1193–201. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2009.04303.x
- Zhang L., Jiang, Y., Ding Y., Povey M., York D., 2007. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *J. Nanopart. Res.*, **9**, nr 3, 479–489. DOI: 10.1007/s11051-006-9150-1
- Li Q., Mahendra S., Lyon D., Brunet L., Liga M., Li D., Alvarez, P., 2008. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. *Water Res.* **42**, 4591–602. DOI: 10.1016/j.watres.2008.08.015
- Seil, J.T., Webster, T.J. 2012. Antibacterial effect of zinc oxide nanoparticles combined with ultrasound. *Nanotech.*, **23**, nr 49, 495101. DOI: 10.1088/0957-4484/23/49/495101
- Xu, F., Sun, L., 2011. Solution-derived ZnO nanostructures for photoanodes of dye-sensitized solar cells. *Energy & Environ. Sci.* **4**, 818-841. DOI: 10.1039/c0ee00448k

**Praca współfinansowana w ramach projektu Swiss Contribution „Nowe nanokompozytowe materiały filtracyjne do adsorpcyjnego oczyszczania wody – NANOSORP”.**