

Streszczenie rozprawy doktorskiej

**„Membrany polimerowe modyfikowane nanocząstkami do oczyszczania wody i ścieków”**

**mgr inż. Paulina Sienkiewicz**

Promotor: prof. dr hab. inż. Sylwia Mozia

**Streszczenie**

Celem pracy było określenie wpływu parametrów wytwarzania na właściwości fizykochemiczne, separacyjne i transportowe oraz odporność na fouling i biofouling membran ultrafiltracyjnych z polieterosulfonu (PES) modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi (TNT) oraz nanocząstkami kompozytowymi na bazie TNT i Ag (A-TNT/Ag). Zakres pracy obejmował w szczególności zbadanie wpływu sposobu rozpraszania TNT w roztworze błonotwórczym, obecności srebra w nanomateriale hybrydowym A-TNT/Ag, a także dodatku czynników porotwórczych na właściwości membran.

Membrany wytwarzano metodą inwersji faz (wariant mokry). Polimerem był polieterosulfon, rozpuszczalnikiem N,N-dimetyloformamid (DMF), a nierozpuszczalnikiem woda dejonizowana. Nanorurki tytanianowe otrzymano metodą hydrotermalną z wykorzystaniem dwóch rodzajów  $TiO_2$ : anatazu (A-TNT) oraz AEROXIDE@  $TiO_2$  P25 będącego mieszaniną anatazu i rutylu (P-TNT). Nanocząstki srebra osadzano na TNT w procesie fotoredukcji  $AgNO_3$ . Czynniki porotwórczymi były poliwinylpirolidon o masie cząsteczkowej 10 kDa (PVP10) i 40 kDa (PVP40) oraz poli(glikol etylenowy) o masie cząsteczkowej 10 kDa (PEG10).

Na podstawie wyników uzyskanych w pierwszym etapie pracy wykazano, że sposób przygotowania zawiesiny nanocząstek P-TNT w rozpuszczalniku oraz roztworu błonotwórczego wpływa na dyspersję nanomateriału w matrycy membrany, co przekłada się na jej właściwości. Zastosowanie sonikacji bezpośredniej, w przypadku której energia jest skoncentrowana w obrębie próbki, prowadzi do lepszego rozproszenia nanomateriału niż użycie sonikacji pośredniej, charakteryzującej się dyfuzyjnym rozprawdaniem energii w roztworze. Stwierdzono, że dobre rozproszenie nanomateriału ma korzystny wpływ na poprawę przepuszczalności wody i odporności na fouling, a także właściwości separacyjnych membrany. Wykazano jednak, że w przypadku właściwości antybakteryjnych korzystniejsza jest obecność dużych aglomeratów P-TNT na powierzchni membrany. Wzrost chropowatości przyczyniał się do poprawy właściwości antybakteryjnych membran, co stało

się podstawą do zaproponowania mechanizmu inaktywacji bakterii uwzględniającego mechaniczne uszkodzenie ścian komórkowych przez nanorurki tytanianowe.

W drugim etapie pracy prowadzono badania membran modyfikowanych hybrydowym nanomateriałem A-TNT/Ag. Zastosowano nanocząstki zawierające różną ilość srebra. Wykazano korzystny wpływ wzrostu zawartości Ag w nanokompozycie na poprawę przepuszczalności wody i odporności membran na blokowanie. Stwierdzono ponadto, że wzrost ilości A-TNT/Ag w matrycy membrany sprzyjał aglomeracji nanocząstek i pogarszał dyspersję nanomateriału, a także skutkowało wzrostem chropowatości powierzchni. Jednocześnie zwiększenie stężenia nanocząstek w membranie miało pozytywny wpływ na ograniczenie jej blokowania przez kwasy huminowe. Nie zaobserwowano negatywnego wpływu wzrostu chropowatości powierzchni na odporność membran na fouling. Stwierdzono, że aglomeraty A-TNT/Ag mogą pełnić rolę promotorów burzliwości, zwiększając burzliwość przepływu i ograniczając tworzenie się warstwy żelowej. Badania aktywności antybakteryjnej membran wykazały korzystny wpływ zwiększenia zawartości srebra w nanocząstkach A-TNT/Ag oraz zwiększenia ilości nanomateriału wprowadzonego w strukturę membrany na zahamowanie wzrostu bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus epidermidis*.

W trzecim etapie badań przygotowano serię membran modyfikowanych czynnikami porotwórczymi PVP10, PVP40 lub PEG10 i nanomateriałem hybrydowym A-TNT/Ag. W przypadku membran otrzymanych z zastosowaniem tylko czynników porotwórczych stwierdzono poprawę hydrofilowości i przepuszczalności. Wprowadzenie nanomateriału A-TNT/Ag przyczyniło się do dalszej poprawy właściwości transportowych, niezależnie od rodzaju środka porotwórczego. Obecność nanocząstek miała również korzystny wpływ na właściwości separacyjne membran. Stwierdzono jednak, że znaczna chropowatość powierzchni membran w połączeniu z wysoką przepuszczalnością wody przyczyniły się do obniżenia odporności membran zawierających PVP lub PEG na fouling. Na podstawie badań aktywności antybakteryjnej membran wykazano, że rodzaj czynnika porotwórczego oraz jego masa cząsteczkowa nie mają istotnego wpływu na ten parametr. Zastosowanie A-TNT/Ag skutkowało poprawą właściwości antybakteryjnych membran. Stwierdzono ponadto wyższą efektywność zahamowania wzrostu *E. coli* w przypadku badań prowadzonych w układzie przepływowym niż w układzie z mieszaniem, co przypisano bardziej agresywnym warunkom panującym w instalacji do ultrafiltracji.

30.05.2022

Paulina Sienkiewicz