

# МЕМБРАНИ З ПОЛІМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ, ОТРИМАНІ МЕТОДОМ 3D-ДРУКУ, ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЦІННИХ І ТОКСИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

П. Піні Перейра<sup>1</sup>, І. Пакола Гонсалвес<sup>1</sup>, Ю. С. Дзязько<sup>\*2</sup>,  
Л. К. А. Моліна<sup>1</sup>, К. Мозер Парайсо<sup>1</sup>, Р. Бергамаско<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Державний університет Марінга, ав. Коломбо 5790, Марінга,  
Парана, 87020–900, Бразилія;

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,  
просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03141, Україна

\*e-mail: dzyazko@gmail.com

3D-друк дозволяє виготовляти мембрани будь-якої форми та розмірів за вимогами споживачів. У роботі висвітлено проблему дослідження розділових властивостей фільтраційних мембран, які, на відміну від відомих, отримано в одну стадію. Чорнилом для 3D-принтера слугувала полімолочна кислота (полілактид, ПЛА), а також її суміш із пороутворювачем – цукрозою. Для друку застосовували метод пошарового наплавлення. Мембрани склалися з трьох шарів, а кожен шар – із паралельних смужок, ширину яких визначали діаметром сопла екструдера (0.4 мм). Пори, які забезпечують фільтрацію, можуть бути розташовані на стиках смужок. Мембрани практично повністю затримують макромолекули бичачого сироваткового альбуміну (БСА). Розмір пор оцінено як 6–17 нм, іншими словами, мембрани відносять до ультрафільтраційних. Мембрани застосовано для концентрування поліфенолів з екстракту апельсинових шкірок та вилучення катіонного та аніонного барвників (метиленового синього та реактивного чорного 5 відповідно) із водних розчинів. Встановлено, що найбільша селективність мембран реалізується за тиску 0.5 (поліфеноли, 90–98%), 1.5 (аніонний барвник, 90–96 %) та 2.5 атм (катіонний барвник, 83–87%). Фільтрування призводить до деколоризації слабкозабарвлених розчинів. Знайдено, що мембрана, отримана із суміші ПЛА та пороутворювача, характеризується більшою продуктивністю, селективністю та стійкістю до органічних забруднень, ніж мембрана з чистого полімеру. Зроблено припущення, що відмінність між поведінкою мембран зумовлена особливостями термодеструкції ПЛА під час друку, який відбувається за 210 °С.

**Ключові слова:** ультрафільтрація, 3D-друк, метод пошарового наплавлення, поліфеноли, барвники, метиленовий синій, реактивний чорний 5, деколоризація води.

*ВСТУП.* Метод 3D-друку було винайде-но у 1981 р. японським вченим Н. Kodama, який розробив пристрій для пошарового формування жорстких виробів із фотополімерних смол за допомогою УФ-засвічування [13]. Згодом 3D-друк почали вико-ристовувати для виготовлення різнома-нітних виробів певної форми та розмірів, необхідних споживачу. Він не пов'язаний з використанням реагентів, практично не супроводжується виділенням токсичних речовин і утворенням відходів. Іншими словами, цей метод є екологічно чистим [4]. З цієї причини попит на 3D-друк постійно збільшується, зокрема й завдяки регуляр-ному зниженню цін на принтери, витратні матеріали та програмне забезпечення.

Наразі друковані вироби, такі як адсор-бенти, фотокаталізатори, деталі мембран-них модулів, спейсери і навіть мембрани застосовують переважно для водопідготов-ки та очищення стічних вод [1, 4–6], напри-клад, для розділення нафти і води [7, 8], оп-ріснення води [9, 10], видалення токсичних неорганічних іонів та органічних забруд-нень [11–13]. Процеси, в яких використо-вують друковані матеріали, включають мембранну дистиляцію [14], газорозділен-ня [15], електромембранне розділення (за участю аніонообмінної [16], катіонообмін-ної [17] або мозаїчної мембрани [18]), а та-кож гемодіаліз [19].

Серед методів 3D-друку особливе місце займає моделювання пошарового наплав-лення (fused deposition modeling, FDM), який дозволяє отримувати вироби склад-ної форми [1–4]. Вироби створюються наступним чином: модель передається до програмного забезпечення 3D-принтера, програма автоматично розраховує кіль-

кість витратних матеріалів та час форму-вання виробу. Перед запуском друку модель автоматично поділяє виріб на горизонталь-ні шари та розраховує шляхи переміщення друкувальної голівки (екструдера із соплом на кінці). Стрічка полімеру подається до екструдера, що нагрівається, екструдер по-шарово укладає розплавлений полімер на платформі у певній послідовності згідно 3D-моделі. Розплавлений матеріал охолод-жується та твердне. Коли шар надруковано, на нього наплавляється новий. Таке поша-рове наплавлення відбувається доти, поки виріб не буде надруковано повністю.

До недоліків 3D-друку відносять дефек-ти поверхні виробів – борозенки у місцях контакту стрічок полімеру. Проте при дру-ці фільтраційних мембран транспортні пори можуть розташовуватися саме у цих борозенках. Виходячи з цих припущень, отримано мембрану з ультрафільтраційни-ми властивостями [20]. Таким чином, пори формуються безпосередньо під час виготов-лення мембрани за підвищеної температу-ри. За аналогічних умов утворюються пори при виробленні мембран з анодно-оксидо-ваного алюмінію (розігрівання відбувається безпосередньо при анодуванні металу [21]) або при термокарбонізації органічних ви-сокомолекулярних сполук, попередньо вве-дених до пор керамічних мембран [22–24]. Друковану мембрану застосовано для пе-рероблення відходів харчової промисло-вості, аналогічно неорганічним [25, 26] та полімер-неорганічним мембранам [27–29], модифікованим окисленим графеном [25, 26] та його композитами з гідратованими оксидами багатовалентних металів [26–28].

Проте на відміну від [21–28], мембра-ну [20] отримано в одну стадію. Це відріз-

няє її також і від друкованих фільтраційних мембран, способи виготовлення яких розглянуто у [8, 9, 13, 30]. Так, методом 3D-друку вироблено тонкі полімерні [9] або графенові [30] плівки, які наносять на макропористі підкладки, попередньо одержані конвенційними методами. Іншим підходом є друк макропористих підкладок для ультрафільтраційної мембрани, до якої кріпиться полімерний активний шар, отриманий традиційним способом [8, 13]. Таким чином, друкується лише один компонент мембрани, а процедура її виготовлення включає 3 стадії: вироблення підкладки, активного шару та їхнього з'єднання.

Для отримання мембрани [20] застосовували полімолочну кислоту (полілактид, ПЛА) – матеріал, який широко використовують для 3D-друку. Мономер (молочну кислоту) для синтезу полімеру одержують із відновлюваної сировини рослинного походження: поширеним методом є зброджування суміші цукру-піску та гідролізату крохмалю за присутності солодових паростків [31]. Розробляють ферментативні [32] або мікробні [33, 34] методи полімеризації без застосування органічних розчинників. Порівняно з іншими полімерами, ПЛА практично не виділяє токсичні речовини під час 3D-друку [35]. Таким чином, всі стадії виготовлення виробів із ПЛА – від мономерів і полімерів до 3D-друку – у майбутньому можна віднести до екологічно чистих (ймовірно, дуже скоро буде комерціалізовано «зелені» методи полімеризації молочної кислоти).

Окрім ПЛА, для вироблення мембрани [20] застосовували пороутворюючий агент – цукрозу, проте матеріали, отримані за її відсутності, залишилися недослідженими.

Мета цієї роботи – встановлення впливу пороутворювача на розділові властивості мембран. Для цього проведено порівняльний аналіз зразків, одержаних із пороутворювачем та без нього. Розділові властивості оцінювали за продуктивністю та селективністю мембран при фільтруванні розчинів білка-калібранту (бичачого сироваткового альбуміну, БСА), екстракту апельсинових шкірок (концентрування поліфенолів), а також розчинів барвників – метиленового синього (катіонного) та реактивного чорного 5 (аніонного). Частина компонентів екстракту знаходиться у колоїдній формі [20, 36], а барвники – тільки у вигляді істинного розчину.

Із практичної точки зору, вибір рослинного екстракту як предмету дослідження зумовлено потребою розроблення неруйнівного методу концентрування біоактивних сполук – поліфенолів, який не передбачає значні витрати реагентів. Саме тому баромембранне розділення широко використовують для вилучення цих цінних компонентів із рослинних екстрактів [37, 38]. Барвники потрапляють у довкілля зі стічними водами паперової, текстильної, харчової промисловості тощо, а також зі стоками виробництва та фасування пестицидів. Їхній негативний вплив на водні екосистеми та здоров'я людей розглянуто у [39] (тіазинові барвники) та [40, 41] (азобарвники).

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Матеріали.** Як чорнило для 3D-принтера використовували порошок ПЛА виробництва Zhejiang Flashforge 3D Technology Co. Ltd (КНР). Цукрозу, БСА, барвники та реагенти для визначення поліфенолів (галову кислоту, реагент Фоліна – Чокальто, фосфатно-сольовий буфер

та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  закуповували у компанії Merck. В усіх випадках вміст основних компонентів становив >98% (ACS grade), що відповідає реактивам класу ч.д.а). Відходи виробництва апельсинового соку (шкірки) було надано компанією Prats (Бразилія).

**Друк мембран.** Методику підготовки полімеру та друку ПЛА мембран наведено у [20]. Сисло: дисперсний полімер (50 г) змішували з цукрозою (10 г), потім до суміші додавали двокомпонентний розчинник (100 мл ацетону та 50 мл хлороформу). Розчин витримували за 65 °C протягом 90 хв. до повного випаровування рідини. Твердий залишок подрібнювали та пропускали через екструдер і таким чином отримували стрічки. Стрічки одержували також із чистого порошку ПЛА.

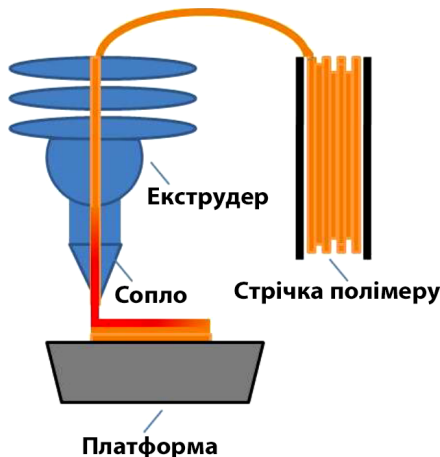


Рис. 1. 3D-друк методом моделювання пошарового наплавлення

Fig. 1. 3D-printing using the method of fused deposition modeling.

Прототип мембрани було розроблено за допомогою Autodesk Fusion 360© (2020 Auto-desk Inc). Модель складалася з тришарової циліндричної конструкції для забезпечення механічної міцності мембрани.

Її друкували за температури сопла екструдера 210 °C (його діаметр – 0.4 мм); температура платформи, де відбувалося формування мембрани, становила 60 °C. Схему 3D-друку наведено на рис. 1.

Щоб забезпечити гладенькі краї мембрани, для кожного її шару спочатку друкували зовнішній контур, а всередині контуру – прямі смуги без інтервалу між ними (швидкість друку становила 30  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Смуги наступного шару було орієнтовано під кутом 90° до смуг попереднього (рис. 2). Метод моделювання пошарового наплавлення забезпечує наявність канавок на стику сусідніх смуг, саме в цих канавках можуть розташовуватися наскрізні пори.



Рис. 2. 3D-друкована мембрана  
Fig. 2. 3D-printed membrane.

Мембрану, отриману без пороутворювача, маркували «ПЛА», а з пороутворювачем – «ПЛА-С». Попередня підготовка мембран включала промивання етанолом та водою у модулі (див. нижче) при 0.5 атм. Елюат аналізували спектрофотометричним методом при довжині хвилі 200–500 нм із використанням спектрофотометра UV-1800 (Shimadzu, Японія). Відсутність поглинання у цій області свідчило про повне вимивання цукрози з пор мембран, оскільки

продукти її карамелізації та термодеградації є розчинними у вказаних рідинах. Для аналізу фізико-хімічними методами зразки мембран попередньо подрібнювали.

СЕМ-зображення отримували за допомогою мікроскопу SEM-Quanta FEG-250 склі (SEM Quanta 250 FEI, Нідерланди). Кут змочування вимірювали гоніометром OCA 15 PLUS (DataPhysics, Німеччина). Три краплі деіонізованої води наносили на різні ділянки поверхні мембрани за допомогою мікрошприца. Визначали середнє значення кутів змочування.

*Розчини.* Для фільтрування використовували деіонізовану воду, а також розчи-

ни БСА ( $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ), метиленового синього та реактивного чорного 5 (табл. 1), концентрація кожного барвника становила  $1 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Структурні формули барвників та деякі їхні характеристики, зокрема довжину хвилі для фотометричного визначення, наведено у табл. 1. БСА визначали з кумасі діамантовим синім G-250 у фосфатному буфері (pH 7.4) при довжині хвилі 595 нм [42].

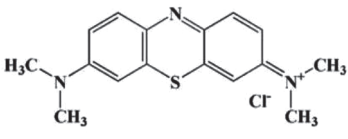
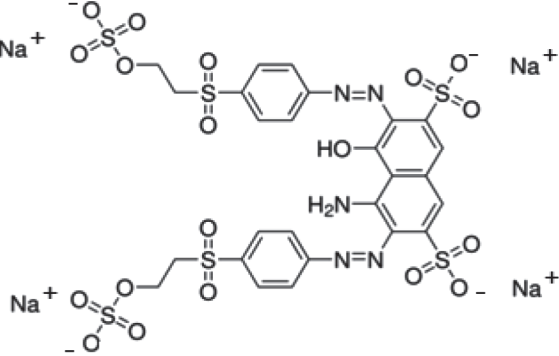
Колір розчинів в одиницях Хазена визначали за платиново-кобальтовою шкалою спектрофотометричним методом при 410 нм [43].

Табл. 1

Table 1.

## Характеристики барвників

## Characteristics of dyes.

| Параметр                                   | Метиленовий синій                                                                  | Реактивний чорний 5                                                                 |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Структурна формула                         |  |  |
| Молекулярна маса                           | 320                                                                                | 992                                                                                 |
| Розмір молекул, нм                         | $1.7 \times 0.8 \times 0.3$                                                        | $2.9 \times 0.8 \times 0.7$                                                         |
| Фотометричне визначення: довжина хвилі, нм | 664                                                                                | 601                                                                                 |

Водний екстракт апельсинових шкірок готували згідно [20]. Коротко: після висушування шкірок, їхнього подрібнення та просіювання отриманого порошку, поліфеноли екстрагували в ультразвуковій ван-

ні Ultracleaner 1650 (Unique, Бразилія) за  $40 \text{ кГц}$  і  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Співвідношення мас твердої речовини і рідини становило 1:100. Слід зазначити, що саме при цьому співвідношенні 1:100 екстракція завершується протягом



1–2 хв. [44], що мінімізує хімічне перетворення поліфенолів за підвищеної температури [45]. Потім суміш центрифугували при 8000 об/хв протягом 20 хв. і фільтрували для видалення великих частинок [46]. Екстракт зберігали за -20 °С. Вміст поліфенолів аналізували спектрофотометрично при 750 нм із використанням реагенту Фоліна – Чокальто, для приготування калібрувального розчину застосовували галову кислоту [47].

**Фільтрування.** Потік пермеату,  $J$ , розраховували за формулою:

$$J = \frac{dV}{dt} \frac{1}{A}, \quad (1)$$

де  $V$  – кумулятивний об'єм пермеату,  $t$  – час,  $A$  – ефективна площа мембрани. Потік визначали для стаціонарного стану. Відразу після фільтрування води мембрану зважували та визначали її пористість,  $\varepsilon$ , за допомогою наступного рівняння:

$$\varepsilon = \frac{m_w - m}{\rho V_m}, \quad (2)$$

де  $m_w$  та  $m$  – маси вологої та сухої мембрани відповідно,  $V_m$  – об'єм вологої мембрани, а  $\rho$  – густина води.

Перед фільтруванням розчинів БСА, барвників або екстрактів через мембрану пропускали воду, визначали потік  $J_1$ , потім визначали потік пермеату  $J_2$ , після цього знову пропускали воду і визначали потік  $J_3$ . Коефіцієнт відновлення потоку,  $КВП$  розраховували як [48]:

$$КВП = \frac{J_3}{J_1} \times 100\%. \quad (3)$$

Коефіцієнт зниження потоку,  $КЗП$  визначали згідно:

$$КЗП = \left(1 - \frac{J_2}{J_1}\right) \times 100\%. \quad (4)$$

Зворотне,  $R_p$  та незворотне,  $R_{np}$ , забруднення оцінювали за формулами:

$$R_p = КВП - (100\% - КЗП); \quad (5)$$

$$R_{np} = 100\% - КВП; \quad (6)$$

$$КЗП = R_p + R_{np} \quad (7)$$

Після визначення потоку  $J_3$  мембрану послідовно промивали розчином кислоти, етанолом та водою.

Селективність мембран розраховували за формулою:

$$\phi = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%, \quad (8)$$

де  $C_0$  – вихідна концентрація,  $C$  – концентрація пермеату.

**Характеристики мембран.** СЕМ-зображення мембрани ПЛА наведено на рис. 3а. Її лицьова сторона досить гладенька: рельєф утворений слабко вираженими паралельними «долинами» та пагорбами. На поверхні спостерігаємо вузькі розширені борозни – їхня ширина досягає 34 мкм. Видно глибоку довгу борозенку, яка відповідає смугам, створеним соплом екструдера. Саме у цій області можуть бути локалізовані пори, які забезпечують розділову здатність мембран.

На рис. 3 б наведено зображення зламу мембрани. Видно, що її зовнішня сторона являє собою щільний шар. Під цим покриттям присутній пористий шар, що складається з полімерних блоків. Він має забезпечувати значний потік пермеату. Слід підкреслити, що покриття, яке слугує розділовим бар'єром, утворюється спонтанно під час друку.

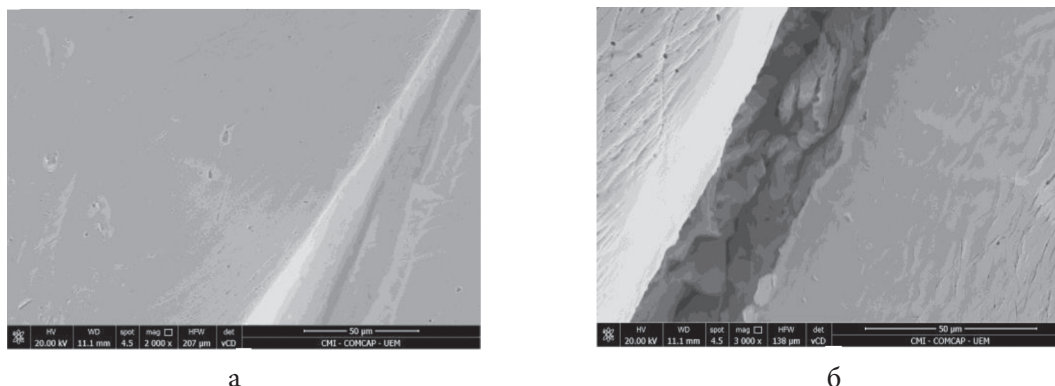


Рис. 3. СЕМ-зображення зовнішньої поверхні (а) та розлому (б) ПЛА мембрани  
Fig. 3. SEM image of the outer surface (a) and fracture (b) of the PLA membrane.

Характеристики мембран наведено у табл. 2. Введення пороутворювача до ПЛА призводить до деякого збільшення пористості. Водночас він спричиняє й деяке посилення гідрофільності поверхні мембран.

Табл. 2

Характеристики мембран

Table 2.

Membrane characteristics.

| Параметр                            | ПЛА  | ПЛА-С* |
|-------------------------------------|------|--------|
| Товщина, мм                         | 0.39 | 0.40   |
| Діаметр, мм                         | 46   |        |
| Робоча площа, см <sup>2</sup>       | 9.08 |        |
| Пористість                          | 0.44 | 0.48   |
| Кут змочування, град                | 75   | 69     |
| Затримуюча здатність (cut-off), кДа | 69   | 69     |

\*Дані [20]

Можна передбачити, що причиною впливу пороутворювача на гідрофільні властивості мембран є особливості часткової термодеструкції ПЛА, яка відбувається під час друку за підвищеної температури. За цих умов основні механізми деструкції включають випадкові розриви ланцюгів та

трансестерифікацію (рис. 4) [49]. У результаті випадкового розриву ланцюгів утворюються –COOH групи на кінцях ланцюгів, а трансестерифікація призводить до формування кінцевих спиртових груп та 3,6-діметил-1,4-діоксан-2,5-діону (лактиду).

Цукроза може утворювати водневі зв'язки з ПЛА, зменшуючи гнучкість полімерних ланцюгів. Внаслідок цього термодеструкція відбувається переважно за механізмом їхнього випадкового розриву, а гідрофільність мембран збільшується. Проте це припущення вимагає експериментального підтвердження, що становить предмет подальших досліджень. Проте для термообробленого полімеру встановлено наявність поверхневого заряду у слабкокислій та нейтральній області, який зумовлений саме наявністю кінцевих карбоксильних груп [50]. Продукти карамелізації та термодеструкції цукрози видаляються з пор мембрани при її попередньому промиванні. Підтвердженням цього слугують дані спектрофотометричного аналізу елюату (див. вище), а також ідентичність ІЧ-спектрів ПЛА та ПЛА-С (ці спектри мають вигляд, аналогічний [50] і тому їх не наведено).

Фільтрування води та розчину БСА. На відміну від іонообмінних матеріалів [51–53], ПЛА не змінює об'єм у воді, що свідчить про відсутність набухання. Рис. 5 ілюструє залежність кумулятивного об'єму пермеату від часу фільтрування деіонізованої води при 0.5 атм. Фільтрація спочатку сповільнюється, а потім її швидкість стає постійною. Іншими словами, залежність  $V=f(t)$  є лінійною, що свідчить

про досягнення стаціонарного стану. Цей стан встановлюється за 10 хв. у випадку менш пористої мембрани ПЛА та за 15 хв. для більш пористого зразка ПЛА-С. Зменшення потоку води на початку фільтрації відповідає ущільненню мембрани. Для полісульфонових, поліетерсульфонових та полівініліденфторидних мембран потік води при ущільненні зменшується у  $\approx 10$  разів [54].

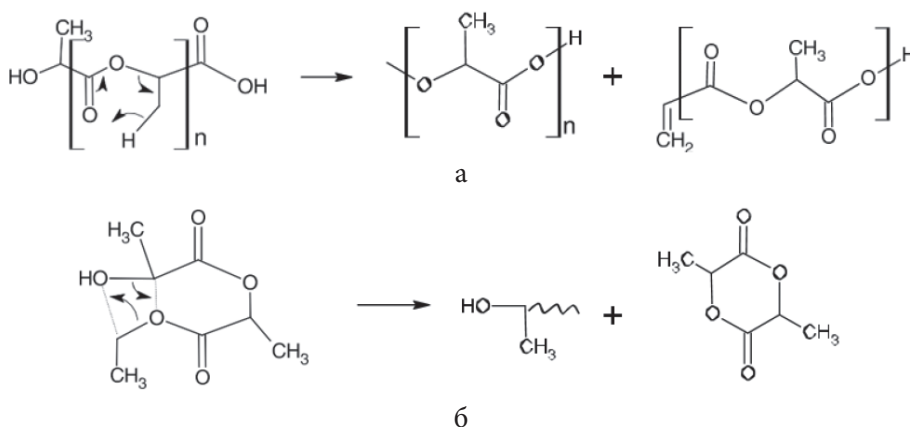


Рис. 4. Механізм термодеструкції ПЛА: випадкові розриви ланцюгів (а) та трансестерифікація (б) (адаптовано з [49])

Fig. 4. The mechanism of PLA thermodestruction: random scission of the chain (a), transesterification (b) (adapted from [49]).

У стаціонарному стані друківані мембрани демонструють зменшення потоку води в 1.7 (ПЛА) та 1.3 рази (ПЛА-С) порівняно з початковим значенням, який відповідає  $t=0$  (табл. 3). Отримані результати свідчать про жорсткість мембран, яка спричиняє їхню стійкість до деформації під дією тиску. Це свідчить про можливість застосування 3D-друку для виготовлення мембран не лише для плоскорамних модулів, а й для трубчастих і спіральних, яким властива більша продуктивність.

При фільтруванні розчину БСА швидкість транспорту пермеату залишалася постійною у часі упродовж 30 хв (див. рис. 5), проте потік був меншим, ніж при фільтруванні чистої води (див. табл. 3). Для мембрани ПЛА-С знайдено більший параметр  $K_{ВП}$  та менший –  $K_{ЗП}$ , порівняно зі зразком ПЛА. Більш того, співвідношення необоротного та оборотного забруднень (відповідно забруднень, акумульованих у порах та на зовнішній поверхні) становить  $\approx 2$  (ПЛА-С) та 6 (ПЛА). Таким чином,



мембрана, отримана з пороутворювачем, демонструє меншу схильність до забруднень. Дійсно, поверхня зразка ПЛА-С є більш гідрофільною (див. табл. 2).

Враховуючи затримуючу здатність мембран (cut-off), ефективний діаметр пор можна приблизно оцінити за формулою [55]:

$$d_{100} = 0.156M^{0.33}, \quad (9)$$

де  $d_{100}$  – діаметр пор, який забезпечує 100% селективність (у нашому випадку величина  $\phi$  є дещо меншою),  $M$  – молекулярна маса (Да). Вираз (9) дає  $\approx 6$  нм для обох мембран.

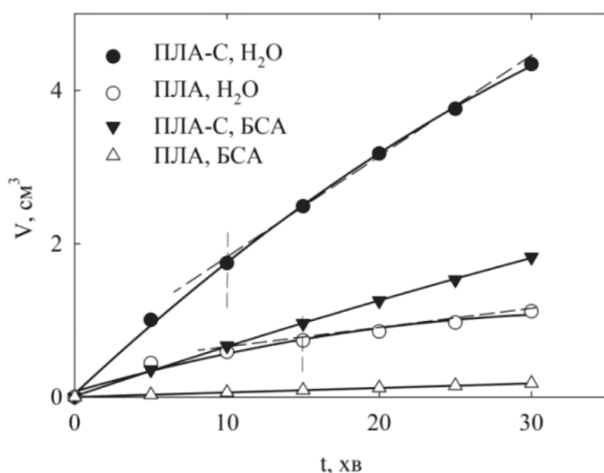


Рис. 5. Кумулятивний об'єм пермеату як функція часу фільтрування води або розчину БСА при 0.5 атм

Fig. 5. Cumulative permeate volume as a function of time of the filtration of water and BSA solution at 0.5 bar.

Також можна використовувати рівняння Феррі [56]:

$$\phi = 1 - 2 \left( 1 - \frac{d_{particle}}{d_{pore}} \right)^2 + \left( 1 - \frac{d_{particle}}{d_{pore}} \right)^4. \quad (10)$$

Тут  $d_{particle}$  – розмір домінуючих частинок (гідродинамічний діаметр макромолекул БСА становить 7 нм),  $d_{pore}$  – діаметр пор.

Якщо  $\left( 1 - \frac{d_{particle}}{d_{pore}} \right)^2 = k$ , отримуємо квадратне рівняння:

$$\phi = 1 - 2k + k^2. \quad (11)$$

Рішення рівняння (11) дає розмір пор 15 (ПЛА-С) та 17 (ПЛА) нм. Отже, ця величина знаходиться в інтервалі, вказаному у табл. 3.

**Фільтрування рослинного екстракту.** Екстракт з апельсинових шкірок зазвичай містить такі поліфенольні сполуки, як галову кислоту, гесперидин, нарингін, нарингенін, нарирутин, еріодитрин, танжеретин [36]. За винятком галової кислоти, вказані сполуки погано розчиняються у холодній воді – їхня розчинність становить десятки або сотні  $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ . Початковий вміст поліфенолів становив  $0.33 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ . Окрім поліфенолів, екстракт містить пектини (у холодній воді добре розчиняються лише високоетерифіковані пектини), а також незначну кількість білків та ліпідів (каротиноїди видаляються при приготуванні екстракту). Вказані речовини утворюють колоїдний розчин, розмір домінуючих частинок становить 26, 373 та 1685 нм [20]. Отже, причиною їхньої затримки мембранами має бути розмірний ефект.

Рис. 6 ілюструє залежність кумулятивного об'єму пермеату від часу (тиск становив 2 атм для запобігання забруднень мембран; фільтрування здійснювали за  $11 \pm 1$  °C). У випадку мембрани ПЛА-С швидкість фільтрування практично не змінювалася упродовж 3 год – залежність  $V - t$  є прямолінійною.

Навпаки, для мембрани ПЛА фільтрування з часом уповільнюється – квазістаціонарний стан досягається через 1.5 год.

Табл. 3

Параметри фільтрування води та розчину БСА при 0.5 атм

Table 3.

Parameters of filtration of water and BSA solution at 0.5 bar.

| Параметр                                                                      | Розчин     | ПЛА-С | ПЛА  |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------|-------|------|
| $J_1, \text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1} (t=0)$               | Чиста вода | 11.88 | 3.62 |
| $J_1, \text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ (стаціонарний стан) |            | 9.33  | 2.18 |
| $J_2, \text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$                     | БСА        | 3.89  | 0.39 |
| КЗП, %                                                                        |            | 58    | 82   |
| $\phi$ , %                                                                    |            | 98    | 92   |
| КВП, %                                                                        |            | 60    | 30   |
| $R_p$ , %                                                                     |            | 18    | 12   |
| $R_{ip}$ , %                                                                  |            | 40    | 70   |
| Розмір пор, нм                                                                |            | 6–15  | 6–17 |

Як видно з табл. 4, мембрана ПЛА-С характеризується більшою продуктивністю та вищою селективністю порівняно з мембраною, отриманою за відсутності пороутворювача. Для обох мембран найвища селективність до поліфенолів реалізується за найнижчого тиску (0.5 атм); подальше зростання тиску призводить до погіршення селективності, вочевидь, за рахунок акумулювання поліфенолів у примембранному шарі розчину зі сторони концентрату. Під впливом концентраційного градієнту поліфеноли мігрують до пермеату.

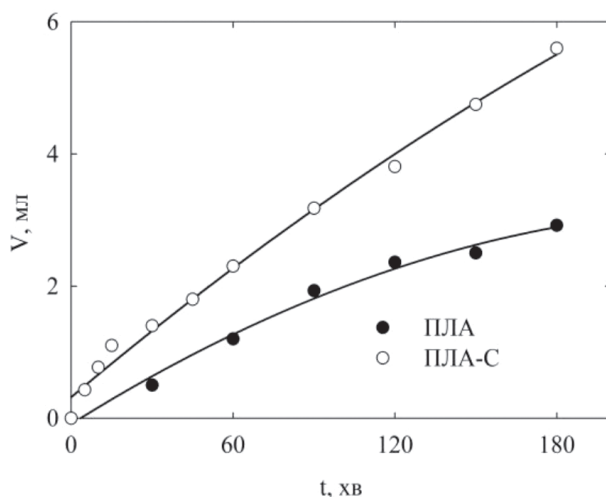


Рис. 6. Кумулятивний об'єм пермеату як функція часу фільтрування рослинного екстракту при 2 атм

Fig. 6. Cumulative permeate volume as a function of time of the filtration of plant extract at 2 bar.

При 0.5 атм мембрана ПЛА-С практично повністю затримує поліфеноли, які знаходяться в екстракті як у розчинному, так і у нерозчинному вигляді. Це можна пояснити як агрегацією розчинних поліфенолів під впливом тиску, так і їхнім осадженням на поверхні мембрани та у порах за рахунок адсорбції. Дійсно, мембрани демонструють як оборотне, так і необоротне забруднення.

Варто також зазначити, що мембрана ПЛА-С характеризується більшою стійкістю до забруднень, про що свідчать більші величини КВП та менші – КЗП. При 0.5 атм. для мембран знайдено однакові співвідношення  $R_{ip}/R_p$ , а при більшому тиску це співвідношення для мембрани ПЛА є навіть дещо меншим. Отже, більша селективність зразка ПЛА-С може бути зумовлена дещо меншим розміром її пор. Донанівське виключення є можливим тільки для галової

кислоти, яка містить карбоксильну групу, дисоційовану у нейтральному розчині. Іонні форми інших сполук існують лише у лужному середовищі, де дисоціюють фенольні групи. Проте при фільтруванні нейтральних розчинів барвників донна-нівський виняток є можливим, оскільки за цих умов вони знаходяться в іонній формі. Це питання розглянуто далі.

Табл. 4

Параметри фільтрування рослинного екстракту

Table 4.

Parameters of filtration of plant extract.

| Параметр                                     | ПЛА-С* | ПЛА |
|----------------------------------------------|--------|-----|
| Тиск, атм                                    | 0.5    |     |
| $\phi$ , %                                   | 98     | 90  |
| $J_2$ , л·м <sup>-2</sup> ·год <sup>-1</sup> | 1.8    | 0.3 |
| КВП, %                                       | 50     | 36  |
| КЗП, %                                       | 68     | 87  |
| $R_p$ , %                                    | 18     | 23  |
| $R_m$ , %                                    | 50     | 64  |
| Тиск, атм                                    | 2      |     |
| $\phi$ , %                                   | 60     | 45  |
| $J_2$ , л·м <sup>-2</sup> ·год <sup>-1</sup> | 2.3    | 0.6 |
| КВП, %                                       | 35     | 24  |
| КЗП, %                                       | 75     | 90  |
| $R_p$ , %                                    | 10     | 14  |
| $R_m$ , %                                    | 65     | 76  |

\*Дані [20]

**Фільтрування барвників.** На відміну від рослинного екстракту, розчини барвників фільтрували за  $25 \pm 1$  °С. Як видно з рис. 7, максимальна селективність мембран реалізується при тиску 2.5 атм (мети-

леновий синій) та 1.5 атм (реактивний чорний 5). Збільшення селективності в інтервалі 0.5–1.5 атм (реактивний чорний 5) та 1.5–2.5 атм (метиленовий синій), ймовірно, пов'язано з акумулюванням барвників у примембранному шарі розчину внаслідок концентраційної поляризації. Тиск, який відповідає найбільшій селективності мембран, зменшується у послідовності: метиленовий синій > реактивний чорний 5 > поліфеноли. Таким чином, максимальне значення  $\phi$  досягається за найнижчого тиску у випадку колоїдного розчину рослинного екстракту. Порівнюючи селективність матеріалів до сполук різної молекулярної маси, зазначимо, що мембрани найкраще затримують метиленовий синій за вищого тиску, ніж реактивний чорний 5 (розмір молекул метиленового синього є меншим). Варто також підкреслити, що барвники знижують потік пермеату порівняно з чистою водою ( $KЗП > 0$ , табл. 5).

Зробимо тепер деякі кількісні оцінки згідно моделі гідродинамічного опору примембранного шару розчину зі сторони концентрату [57]. Підвищений вміст барвника біля поверхні мембрани зумовлює осмотичний тиск,  $\pi$  з боку пермеату, що призводить до зниження швидкості фільтрації. У цьому випадку справедливим є рівняння:

$$J_2 = \frac{\Delta P}{\eta R} = \frac{\Delta P - \pi}{\eta R_m}, \quad (12)$$

де  $\Delta P$  – тиск,  $\eta$  – динамічна в'язкість розчину,  $R$  – сумарний гідродинамічний опір мембрани та приповерхневого шару розчину,  $R_m$  – опір мембрани у чистій воді. Таким чином:

$$\pi = \Delta P \left( 1 - \frac{R_m}{R} \right), \quad (13)$$

звідки за рівнянням Вант-Гоффа можна вирахувати концентрацію барвника у при- мембранному шарі розчину,  $C_s$ :

$$\pi = R_g T C_s. \quad (14)$$

При фільтруванні розчину метиленового синього осмотичний тиск становить  $\approx 90\%$  від величини  $\Delta P$ , а у випадку реактивного чорного 5 –  $< 50\%$  (слід зазначити, що величина осмотичного тиску може бути меншою внаслідок того, що реально величина  $R$  включає й опір адсорбованих речовин). Концентрація ж барвників біля поверхні мембрани у кілька десятків тисяч разів перевищує їхній вміст в об'ємі розчину, що може зумовлювати випадання осаду.

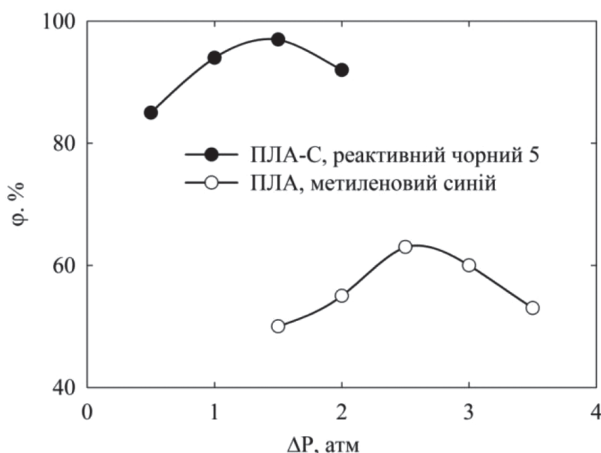


Рис. 7. Фільтрування барвників: селективність мембран як функція тиску

Fig. 7. Dye filtration: membrane selectivity as a function of pressure.

Таким чином, при концентраційній поляризації товщина дифузної частини внутрішньопорових подвійних електричних шарів наближається до 1 нм. Варто брати до уваги також товщину їхньої щільної складової ( $\approx 1$  нм), а також адсорбцію барв-

ників на стінках пор, свідченням чого є не- оборотне забруднення (див. табл. 5). Навіть за умов адсорбції моношару слід враховувати також гідратні оболонки поверхневих функціональних груп  $-\text{COOH}$  та самих адсорбованих барвників зі сторони стінок пор. Враховуючи оцінений нами радіус пор (3–7.5 нм для ПЛА-С та 3–8.5 для ПЛА), перекривання внутрішньопорових подвійних електричних шарів виглядає цілком реальним. У випадку, коли у центрі пор залишається неперекрита ділянка, на затримку барвників може впливати й стеричний фактор, адже довжина молекул знаходиться у нанодіапазоні (див. табл. 1).

Як і осмотичний тиск, адсорбція зумовлює зменшення потоку пермеату при фільтруванні барвників порівняно з чистою водою. В останньому випадку продуктивність мембрани ПЛА-С досягає  $9.33 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$  при 0.5 атм (ця характеристика, наприклад, для полі(амід-імідних) ультрафільтраційних мембран становить від  $12 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$  при 1 атм [58]). Проте за аналогічних умов (0.5 атм) потік пермеату при фільтруванні розчину реактивного чорного 5 оцінено як  $7.82 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}$ .

Необхідно також підкреслити, що у випадку метиленового синього співвідношення оборотного та необоротного забруднень становить  $\approx 1:2$  (ПЛА-С) та  $1:3$  (ПЛА), а реактивного чорного 5 –  $1:1$  (ПЛА-С) та  $1:2$  (ПЛА) (див. табл. 5). Іншими словами, мембрана, отримана за присутності пороутворювача, менш схильна до акумулювання барвників у порах. Мембрани, поверхня яких заряджена негативно, більш сильно забруднюються катіонним барвником, ніж аніонним, що пояснюється зарядовим ефектом.

Табл. 5  
Оптимальні параметри фільтрування  
барвників

Table 5.  
Optimal parameters of dye filtration.

| Параметр                                                      | ПЛА-С                | ПЛА                   |
|---------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Метиленовий синій (39 од. Хазена), фільтрування при 2.5 атм   |                      |                       |
| $\phi$ , %                                                    | 87                   | 63                    |
| Колір, од. Хазена                                             | 5                    | 14                    |
| $J_2$ , л·м <sup>-2</sup> ·год <sup>-1</sup>                  | 39.6                 | 32.4                  |
| $R$ , м <sup>-1</sup>                                         | $3.0 \times 10^{13}$ | $3.7 \times 10^{13}$  |
| $\pi$ , атм                                                   | 2.21                 | 2.25                  |
| $C_n$ , ммоль·л <sup>-1</sup>                                 | 89                   | 91                    |
| КВП, %                                                        | 65                   | 55                    |
| КЗП, %                                                        | 51                   | 60                    |
| $R_p$ , %                                                     | 16                   | 15                    |
| $R_{ip}$ , %                                                  | 35                   | 45                    |
| Реактивний чорний 5 (34 од. Хазена), фільтрування при 1.5 атм |                      |                       |
| $\phi$ , %                                                    | 96                   | 90                    |
| Колір, од. Хазена                                             | 4                    | 7                     |
| $J_2$ , л·м <sup>-2</sup> ·год <sup>-1</sup>                  | 26                   | 15                    |
| $R$ , м <sup>-1</sup>                                         | $2.3 \times 10^{13}$ | $4.06 \times 10^{13}$ |
| $\pi$ , атм                                                   | 1.27                 | 1.33                  |
| $C_n$ , ммоль·л <sup>-1</sup>                                 | 51                   | 54                    |
| КВП, %                                                        | 65                   | 47                    |
| КЗП, %                                                        | 67                   | 75                    |
| $R_p$ , %                                                     | 32                   | 22                    |
| $R_{ip}$ , %                                                  | 35                   | 53                    |

Як свідчать дані табл. 5, пермеат являє собою безбарвну рідину, адже саме так сприймає людське око розчини, колір яких менший, ніж 25 од. Хазена.

**ВИСНОВКИ.** Друковані ПЛА-мембрани, отримані в одну стадію методом пошарового наплавлення, можна використовувати як фільтраційні матеріали. Так, їхня продуктивність за чистою водою досягає 2–9 л м<sup>-2</sup>атм<sup>-1</sup> при 0.5 атм. Мембрани затримують макромолекули БСА, поліфеноли рослинного екстракту та синтетичні барвники. В останньому випадку затримка можлива за рахунок як стеричного, так і зарядового фактора. Зразок, отриманий із суміші ПЛА та пороутворювача, є більш гідрофільним, він демонструє вищу продуктивність, селективність та стійкість до забруднень порівняно з мембраною, виготовленою з чистого полімеру. Ймовірно, це пов'язано з різними механізмами часткової термодеструкції, яка відбувається за підвищеної температури під час друку. Проте експериментальне підтвердження цього припущення є темою подальших досліджень.



Роботу виконано в рамках проекту «Development of membranes of poly(lactic acid) PLA produced in 3D printer and application for the removal of emerging contaminants», який фінансується фондом Araucaria (Бразилія).



**3D-PRINTED POLYLACTIC ACID MEMBRANES FOR REMOVING VALUABLE AND TOXIC COMPONENTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS.**

**P. Pini Pereira<sup>1</sup>, I. Pacola Gonçalves<sup>1</sup>,  
Y.S. Dzyazko<sup>2</sup>, L.C.A. Molina<sup>1</sup>, C. Moser  
Paraiso<sup>1</sup>, R. Bergamasco<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>State University of Maringa, Av. Colombo,  
5790, Maringa, Parana´ 87020–900, Brazil;

<sup>2</sup>V.I. Vernadskii Institute of General and  
Inorganic Chemistry of the National Academy  
of Sciences of Ukraine, 32/34, Academic  
Palladin ave., Kyiv 03141, Ukraine

\*e-mail dzyazko@gmail.com

3D printing allows one the production of membranes of any shape and size according to consumer requirements. The work solves the problem of studying the separation properties of filtration membranes, which, unlike the known ones, were obtained via one stage. Polylactic acid (polylactide, PLA) and its mixture with a pore former – sucrose served as the ink for the 3D printer. The fused deposition modelling technique was used for printing. The membranes included three layers, and each layer consisted of parallel strips, the width of which was determined by the diameter of the extruder nozzle (0.4 mm). The pores that provide filtration can be located at the joints of the strips. The membranes almost completely retain bovine serum albumin (BSA) macromolecules. The pore size is estimated to be 6–17 nm, in other words, the membranes show ultrafiltration properties. The membranes were used to concentrate polyphenols from an extract of orange peels and to recovery cationic and anionic dyes (methylene blue and reactive black 5,

respectively) from aqueous solutions. It was found that the highest selectivity of the membranes is realized at a pressure of 0.5 (polyphenols, 90–98%), 1.5 (anionic dye, 90–96%) and 2.5 bar (cationic dye, 83–87%). Filtration leads to decolorization of weakly colored solutions. It was found that the membrane obtained from a mixture of PLA and a pore former is characterized by higher productivity, selectivity, and resistance against organic contaminants than a membrane made of pure polymer. It is assumed that the difference between the behaviour of the membranes is due to the peculiarities of the thermal destruction of PLA during printing, which occurs at 200

**Keywords:** ultrafiltration, 3D printing, fused deposition modelling, polyphenols, dyes, methylene blue, reactive black 5, water decolorization.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Tijinga L.D., Dizon J.R.C., Ibrahima I., Nisay A.R.N., Ho Kyong Shon H.-K., Advincul R.C. 3D printing for membrane separation, desalination and water treatment. *Appl. Mater. Today*. 2020. **18**. 100486. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>.
2. Yanar N., Kallem P., Son M., Park H., Kang S., Choi H. A New era of water treatment technologies: 3D printing for membranes, *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. **91**. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.043>.
3. Ghosal P., Gupta B., Ambekar R.S., Rahman M.M., Ajayan P.M., Aich N., Gupta A.K., Tiwary C.S. 3D printed materials in water treatment applications. *Adv. Sustainable Syst.* 2022. **6**. 2100282. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100282>.
4. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D., Ramani K., Chen Y., Williams C.B., Wang C.C.L., Shin Y.C., Zhang S., Zavattieri P.D. The status, chal-

- lenges, and future of additive manufacturing in engineering, *Computer-Aided Design*. 2015. **69**. P. 65–89.  
<https://doi.org/10.1016/j.cad.2015.04.001>.
5. Yusoff N.H.M., Chong C.H., Wan Y.K., Cheah K. H., Wong V.-L. Optimization strategies and emerging application of functionalized 3D-printed materials in water treatment: A review, *J. Water Proc. Eng.* 2023. **51**. 103410.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103410>.
  6. Aguilar-Sánchez N.F.A., Mathew A.P. 3D-printable biopolymer-based materials for water treatment: A review, *Chem. Eng. J.* 2022. **430(3)**. 132964.  
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>.
  7. Li X., Shan H., Zhang W., Li B. 3D printed robust superhydrophilic and underwater superoleophobic composite membrane for high efficient oil/water separation, *Sep. Purif. Technol.* 2020. **237**. 116324.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116324>.
  8. Al-Shimmery A., Mazinani S., Ji J., Chew Y. M. J., Mattia D. 3D printed composite membranes with enhanced anti-fouling behaviour, *J. Membr. Sci.* 2019. **574**. P. 76–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.058>.
  9. Chowdhury M.R., Steffes J., Huey B.D., McCutcheon J.R. 3D printed polyamide membranes for desalination, *Science*. 2018. **361(6403)**. P. 682–686.  
<https://doi.org/10.1126/science.aar2122>.
  10. Badalov S., Arnusch C.J. Ink-jet printing assisted fabrication of thin film composite membranes, *J. Membr. Sci.* 2016. **515**. P. 79–85.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.046>.
  11. Sun P., Zhang L., Tao S. Preparation of hybrid chitosan membranes by selective laser sintering for adsorption and catalysis, *Mater. Des.* 2019. **173**. 107780.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107780>.
  12. Kim K., Ratri M.C., Choe G., Nam M., Cho D., Shin K. Three-dimensional, printed water-filtration system for economical, on-site arsenic removal, *PLoS One*. 2020. **15**. e0231475.  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231475>.
  13. Mazinani S., Al-Shimmery A., Chew Y.M.J., Mattia D. 3D printed nanofiltration composite membranes with reduced concentration polarisation, *J. Membr. Sci.* 2022. **644**. 120137.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120137>.
  14. Tian M., De Coninck H., Zhu J., Zhang Y., Yuan S., Van Hooreweder B., Van Puyvelde P., Van der Bruggen B. Exploring the potential usage of 3D printed membranes combined with PVDF coating in direct contact membrane distillation, *Desalination*. 2021. **531**. 115134.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115134>.
  15. Gutierrez D.B., Caldon E.B., Yang Z., Suo X., Cheng X., Dai S., Espiritu R.D., Advincula R.C., 3D-printed PDMS-based membranes for CO<sub>2</sub> separation applications, *MRS Commun.* 2022. **12**. P. 1174–1182.  
<https://doi.org/10.1557/s43579-022-00287-1>.
  16. Capparelli C., Pulido C.R.F., Wiencek R.A., Hickner M.A. Resistance and permselectivity of 3d-printed micropatterned anion-exchange membranes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. **11(29)**. P. 26298–26306.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b04177>.
  17. Zárybnická L., Stránská E., Janegová K., Vydrová B. The effect of 3D printing parameters on electrochemical properties of heterogeneous cation exchange membrane, *Rapid Prototyping J.* 2021. **27(8)**. P. 1538–1547.  
<https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2020-0207>.
  18. Gao P., Hunter A., Summe M.J., Phillip W.A. A method for the efficient fabrication of multifunctional mosaic membranes by inkjet printing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. **8(30)**. P. 19772–19779.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b06048>.
  19. Koh E., Lee Y.T. Development of an embossed nanofiber hemodialysis membrane for improving capacity and efficiency via 3D printing and electrospinning technology, *Sep. Purif. Technol.* 2020. **241**. 116657.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116657>.

20. Pini Pereira P., Pacola Gonçalves I., Molina L.C.A., Delcolle R., Dzyazko Y.S., Moser Paraiso C., Batista Neto G.L., Diório A., Marquetotti Salcedo Vieira A., Bergamasco R. Membrane for pressure-driven separation prepared with a method of 3d printing: performance in concentrating orange peel extract. *Membranes*. 2025. **15**(4). 105.  
<https://doi.org/10.3390/membranes15040105>.
21. Rozhdestvenka L.M., Kudelko K.O., Ogenko V.M., Menglei Ch. Membrane materials based on porous anodic aluminium oxide. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(12). P. 67–95.  
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.12.2020.67-102>
22. Dzyazko Yu.S., Volfovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (review). *Springer Proc Phys*. 2020. **246**. P. 93–110.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_8).
23. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Kolomiets Y. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials. *Springer Proc Phys*. 2021. **263**. P. 151–174.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_10).
24. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Kolomiets Y., Dzyazko Y., Ogenko V. Membranes functionalized with 1d, 2d and 3d carbon materials. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. **87**(4). P. 79–110.  
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.04.2021.79-110>.
25. Kudelko K.O., Rozhdestvenska L.M., Ponomarova L.M., Ogenko V.M. Anodic aluminum oxide-membrane prepared in electrolyte “oxalic acid – matter with carbon nanodots”. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2023. **14**(2). P. 237–248.  
<https://doi.org/10.15407/hftp14.02.237>.
26. Kudelko K.O., Dziazo O.H., Rozhdestvenska L.M., Khar'kova L.B., Ogenko V.M. Formation of nanopores in anodic oxidized aluminium under the influence of carbon nanoparticles. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2024. **22**(1). P. 53–65.  
<https://doi.org/10.15407/nnn.22.01.053>.
27. Rozhdestvenskaya L., Kudelko K., Ogenko V., Bildyukevich A., Plisko T., Borisenko Y., Chmilenko V. Membranes modified by nanocomposites of hydrated zirconium dioxide and oxidized graphene. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(4). P. 91–107.  
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.4.2020.91-107>.
28. Zmievskii Yu., Dziazo Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenska L., Vilenskii A., Kornienko L. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal*. 2016. **5**(4). P. 739–747.  
<https://doi.org/10.24263/2304-974X-2016-5-4-13>.
29. Rozhdesvenska L., Kudelko K., Palchik A., Vygovska L., Ushkalov V., Chaban M. Macroporous filtration PTFE membranes modified with polymer-based nanocomposite containing zirconium hydrophosphate and silver nanoparticles. *2024 IEEE 14th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Riga, Latvia, 2024, 1–5 pp.  
<https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739731>.
30. Fathizadeh M., Tien H.N., Khivantsev K., Chen J.-T., Yu M. Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration membranes for water purification. *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5**(39). P. 20860–20866.  
<https://doi.org/10.1039/C7TA06307E>.
31. Darwin, Cord-Ruwisch R., Charles W. Ethanol and lactic acid production from sugar and starch wastes by anaerobic acidification. *Engineering*. 2018. **18**(9). P. 635–642.  
<https://doi.org/10.1002/elsc.201700178>.
32. Omay D., Guvenilir Y. Synthesis and characterization of poly(D,L-lactic acid) via enzymatic ring opening polymerization by using free and immobilized lipase, *Biocatal. Biotransform.* 2013. **31**(3). P. 132–140.

- <https://doi.org/10.3109/10242422.2013.795148>.
33. Rahmayetty, Sukirno W., Rahmana S.F., Suyono E.A., Yohda M., Gozan M. Use of *Candida rugosa* lipase as a biocatalyst for L-lactide ring-opening polymerization and polylactic acid production. *Biocatal. Agricult. Biotechnol.* 2018. **16**. P. 683–691.  
<https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.09.015>.
34. Orozco F.G., Valadez-González A., Domínguez-Maldonado J.A., Zuluaga F., Figueroa-Oyosa L.E., Alzate-Gaviria L.M. Lactic acid yield using different bacterial strains, its purification, and polymerization through ring-opening reactions. *Int. J. Polymer. Sci.* 2014. **2014**. 365310.  
<https://doi.org/10.1155/2014/365310>.
35. Nyika J., Mwema F.M., Mahamood R.M., Akinlabi E.T., Jen T.C. Advances in 3D printing materials processing-environmental impacts and alleviation measures. *Adv. Mater. Process. Technol.* 2022. **8**(S3). P. 1275–1285.  
<https://doi.org/10.1080/2374068X.2021.1945311>.
36. F.M. Barrales, Silveira P., Barbosa P.P.M., Ruviaroc A.R., Paulino B.N., Pastore G.M., Macedo G.A., Martinez J. Recovery of phenolic compounds from citrus by-products using pressurized liquids — An application to orange peel. *Food Bioprod. Proc.* 2018. **112**. P. 9–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.08.006>.
37. Reig-Valor M.J., Rozas-Martínez J., López-Borrell A., Lora-García J., López-Pérez M-F. Experimental study of a sequential membrane process of ultrafiltration and nanofiltration for efficient polyphenol extraction from wine lees. *Membranes* 2024. **14**(4). 82.  
<https://doi.org/10.3390/membranes14040082>.
38. Montenegro-Landívar M.F., Tapia-Quirós P., Vecino X., Reig M., Granados M., Farran A., Cortina J.L., Saurina J., Valderrama C. Recovery of natural polyphenols from spinach and orange by-products by pressure-driven membrane processes. *Membranes*. 2022, **12**(7). 669.  
<https://doi.org/10.3390/membranes12070669>.
39. Oz M., Lorke D.E., Hasan M., Petroianu G.A. Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Medicinal Research Reviews*. 2011. **31**(1). P. 93–117.  
<https://doi.org/10.1002/med.20177>
40. Novotný Č., Dias N., Kapanen A., Malachová K., Vándrovcová M., Itavaara M., Lima N. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*. 2006. **63**. P. 1436–1442.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.00221>.
41. Sudarshan S., Harikrishnan S., Rathu Bhuvaneswari G.R., Alamelu V., Samraj Aanand S., Rajasekar A., Govarthanan M. Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. *J. Appl. Microbiol.* 2023. **134**(2). lxac064.  
<https://doi.org/10.1093/jambio/lxac064>.
42. Bradford M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* 1976. **72**(1–2). P. 248–254.  
[https://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3).
43. Hongve D., Åkesson G. Spectrophotometric determination of water colour in Hazen units. *Water Res.* 1996. **30**(11). P. 2771–2775.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00163-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00163-7).
44. Haya S., Bentahar F., Trari M. Optimization of polyphenols extraction from orange peel. *Food Measure*. 2019. **13**. P. 614–662.  
<https://doi.org/10.1007/s11694-018-9974-2>.
45. Jiang C., Han Z., Zhu M., Wan, X.; Zhang, L. Effects of thermal processing on transformation of polyphenols and flavor quality. *Curr. Opin. Food Sci.* 2023. **51**. 101014.  
<https://doi.org/10.1016/j.cofs.2023.101014>.
46. Paráiso C.M., Dos Santos S.S., Correa V.G., Magon T.; Peralta R.M., Visentainer J.V.,



- Madrona G.S. Ultrasound assisted extraction of hibiscus (*Hibiscus sabdariffa* L.) bioactive compounds for application as potential functional ingredient. *J. Food Sci. Technol.* 2019, **56**. P. 4667–4677.  
<https://doi.org/10.1007/s13197-019-03919-y>.
47. Mahdavi R., Nikniaz Z., Rafrat M., Jouyban A. Determination and comparison of the total polyphenol contents of fresh and commercial fruit juices. *Br. Food J.* 2011. **113**(6). P. 744–752.  
<https://doi.org/10.1108/00070701111140089>.
  48. Gao H., Zhong S., Dangayach R., Chen Y. Understanding and designing a high-performance ultrafiltration membrane using machine learning. *Environ. Sci. Technol.* 2023. **57**(46). P. 17831–17840.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05404>.
  49. Kervran M., Vagner C., Cochez M., Ponçot M., Saeb M.R., Vahabi H. Thermal degradation of polylactic acid (PLA)/polyhydroxybutyrate (PHB) blends: A systematic review. *Polym. Degrad. Stabil.* 2022. **201**. 109995.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109995>.
  50. Dzyazko Yu., Molina L.C.A., Ribeiro A.C., Wernke G., Bergamasco R. Obtaining a low cost adsorbent from a biodegradable polymer for the removal of low molecular organic compounds from solutions of technological origin. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2024. **90** (7). P. 3–24.  
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.90.7.2024.3-24>.
  51. Wang G., Kang J., Yang S., Lu M., Wei H. Influence of structure construction on water uptake, swelling, and oxidation stability of proton exchange membranes. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2024. **50**(C). P. 279–311.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.129>.
  52. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater Today: Proc.* 2019. **6**. P. 260–269.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103>.
  53. Dzyazko Yu., Zakharov V., Kolomiets Y., Kudelko K. Composite ion-exchanges for the recycling of liquid waste of dairy industry. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2020. **86**(5). P. 38–52.  
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.5.2020.38-52>.
  54. Han Y., Zhao K., Lu Y., Zhu D. A method to characterize the compressibility and stability of microfiltration membrane, *Desalination* 2015. **365**. P. 1–7.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.006>.
  55. Arkhangelsky E., Gitis V. Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2008. **62**. P. 619–628.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.013>.
  56. Arkhangelsky E., Duek A., Gitis V. Maximal pore size in UF membranes. *J. Membrane Sci.* 2012. **394–395**. P. 89–97.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.031>.
  57. Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, 1996.
  58. Bilyukevich A.V., Plisko T.V., Shustikov A.A., Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Pratsenko S.A. Effect of the solvent nature on the structure and performance of poly (amide-imide) ultrafiltration membranes. *J. Mater. Sci.* 2020. **55**(22). P. 9638–9654.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04714-3>.

## REFERENCES

1. Tijinga L.D., Dizon J.R.C., Ibrahima I., Nisay A.R.N., Ho Kyong Shon H.-K., Advincul R.C. 3D printing for membrane separation, desalination and water treatment. *Appl. Mater. Today.* 2020. **18**: 100486.  
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>.
2. Yanar N., Kallem P., Son M., Park H., Kang S.,



- Choi H. A New era of water treatment technologies: 3D printing for membranes, *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. **91**: 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.043>.
3. Ghosal P., Gupta B., Ambekar R.S., Rahman M.M., Ajayan P.M., Aich N., Gupta A.K., Tiwary C.S. 3D printed materials in water treatment applications. *Adv. Sustainable Syst.* 2022. **6**: 2100282. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100282>.
  4. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D., Ramani K., Chen Y., Williams C.B., Wang C.C.L., Shin Y.C., Zhang S., Zavattieri P.D. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering, *Computer-Aided Design*. 2015. **69**: 65–89. <https://doi.org/10.1016/j.cad.2015.04.001>.
  5. Yusoff N.H.M., Chong C.H., Wan Y.K., Cheah K. H., Wong V.-L. Optimization strategies and emerging application of functionalized 3D-printed materials in water treatment: A review, *J. Water Proc. Eng.* 2023. **51**: 103410. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103410>.
  6. Aguilar-Sánchez N.F.A., Mathew A.P. 3D-printable biopolymer-based materials for water treatment: A review, *Chem. Eng. J.* 2022. **430(3)**: 132964. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100486>.
  7. Li X., Shan H., Zhang W., Li B. 3D printed robust superhydrophilic and underwater superoleophobic composite membrane for high efficient oil/water separation, *Sep. Purif. Technol.* 2020. **237**: 116324. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116324>.
  8. Al-Shimmery A., Mazinani S., Ji J., Chew Y.M. J., Mattia D. 3D printed composite membranes with enhanced anti-fouling behaviour. *J. Membr. Sci.* 2019. **574**: 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.058>
  9. Chowdhury M.R., Steffes J., Huey B.D., McCutcheon J.R. 3D printed polyamide membranes for desalination. *Science*. 2018. **361(6403)**: 682–686. <https://doi.org/10.1126/science.aar2122>.
  10. Badalov S., Arnusch C.J. Ink-jet printing assisted fabrication of thin film composite membranes, *J. Membr. Sci.* 2016. **515**: 79–85, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.046>
  11. Sun P., Zhang L., Tao S. Preparation of hybrid chitosan membranes by selective laser sintering for adsorption and catalysis. *Mater. Des.* 2019. **173**: 107780. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107780>
  12. Kim K., Ratri M.C., Choe G., Nam M., Cho D., Shin K. Three-dimensional, printed water-filtration system for economical, on-site arsenic removal. *PLoS One*. 2020. **15**: e0231475. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0231475>
  13. Mazinani S., Al-Shimmery A., Chew Y.M.J., Mattia D. 3D printed nanofiltration composite membranes with reduced concentration polarisation. *J. Membr. Sci.* 2022. **644**: 120137. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.12.0137>.
  14. Tian M., De Coninck H., Zhu J., Zhang Y., Yuan S., Van Hooreweder B., Van Puyvelde P., Van der Bruggen B. Exploring the potential usage of 3D printed membranes combined with PVDF coating in direct contact membrane distillation, *Desalination*. 2021. **531**: 115134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115134>.
  15. Gutierrez D.B., Caldoni E.B., Yang Z., Suo X., Cheng X., Dai S., Espiritu R.D., Advincula R.C. 3D-printed PDMS-based membranes for CO<sub>2</sub> separation applications. *MRS Commun.* 2022. **12**: 1174–1182. <https://doi.org/10.1557/s43579-022-00287-1>.
  16. Capparelli C., Pulido C.R.F., Wiencek R.A., Hickner M.A. Resistance and permselectivity of 3d-printed micropatterned anion-exchange membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. **11(29)**: 26298–26306. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04177>.
  17. Zárybnická L., Stránská E., Janegová K., Vydrová B. The effect of 3D printing parameters on electrochemical properties of heterogeneous cation exchange membrane. *Rapid Prototyping J.* 2021. **27(8)**: 1538–1547.

- <https://doi.org/10.1108/RPJ-08-2020-0207>.
18. Gao P., Hunter A., Summe M.J., Phillip W.A. A method for the efficient fabrication of multi-functional mosaic membranes by inkjet printing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016. **8**(30): 19772–19779. [10.1021/acsami.6b06048](https://doi.org/10.1021/acsami.6b06048).
  19. Koh E., Lee Y.T. Development of an embossed nanofiber hemodialysis membrane for improving capacity and efficiency via 3D printing and electrospinning technology, *Sep. Purif. Technol.* 2020. **241**: 116657. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116657>.
  20. Pini Pereira P., Pacola Gonçalves I., Molina L.C.A., Delcolle R., Dzyazko Y.S., Moser Paraiso C., Batista Neto G.L., Diório A., Marquesotti Salcedo Vieira A., Bergamasco R. Membrane for pressure-driven separation prepared with a method of 3d printing: performance in concentrating orange peel extract. *Membranes*. 2025. **15**(4): 105. <https://doi.org/10.3390/membranes15040105>.
  21. Rozhdestvenka L.M., Kudelko K.O., Ogenko V.M., Menglei Ch. Membrane materials based on porous anodic aluminium oxide. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(12): 67–95. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.12.2020.67-102>.
  22. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (review). *Springer Proc Phys*. 2020. **246**: 93–110. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_8).
  23. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Kolomiets Y. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials. *Springer Proc Phys*. 2021. **263**: 151–174. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_10).
  24. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Kolomiets Y., Dzyazko Y., Ogenko V. Membranes functionalized with 1d, 2d and 3d carbon materials. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. **87**(4): 79–110. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.04.2021.79-110>.
  25. Kudelko K.O., Rozhdestvenska L.M., Ponomarova L.M., Ogenko V.M. Anodic aluminum oxide-membrane prepared in electrolyte “oxalic acid – matter with carbon nanodots. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2023. **14**(2): 237–248. <https://doi.org/10.15407/hftp14.02.237>.
  26. Kudelko K.O., Dziazhko O.H., Rozhdestvenska L.M., Khar'kova L.B., Ogenko V.M. Formation of nanopores in anodic oxidized aluminium under the influence of carbon nanoparticles. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2024. **22**(1): 53–65. <https://doi.org/10.15407/nnn.22.01.053>.
  27. Rozhdestvenskaya L., Kudelko K., Ogenko V., Bildyukevich A., Plisko T., Borisenko Y., Chmilenko V. Membranes modified by nanocomposites of hydrated zirconium dioxide and oxidized graphene. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(4): 91–107. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.4.2020.91-107>.
  28. Zmievskii Yu., Dziazhko Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenska L., Vilenskii A., Kornienko L. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal*. 2016. **5**(4): 739–747. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2016-5-4-13>.
  29. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Palchik A., Vygovska L., Ushkalov V., Chaban M. Macroporous filtration PTFE membranes modified with polymer-based nanocomposite containing zirconium hydrophosphate and silver nanoparticles. *2024 IEEE 14th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, Riga, Latvia, 2024, 1–5. <https://doi.org/10.1109/NAP62956.2024.10739731>.
  30. Fathizadeh M., Tien H.N., Khivantsev K., Chen J.-T., Yu M. Printing ultrathin graphene oxide nanofiltration membranes for water purification. *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5**(39): 10000–10008. <https://doi.org/10.1039/C6TA06888A>.

- 20860–20866.  
<https://doi.org/10.1039/C7TA06307E>.
31. Darwin, Cord-Ruwisch R., Charles W. Ethanol and lactic acid production from sugar and starch wastes by anaerobic acidification. *Engineering*. 2018. **18(9)**: 635–642.  
<https://doi.org/10.1002/elsc.201700178>.
32. Omay D., Guvenilir Y. Synthesis and characterization of poly(d,l-lactic acid) via enzymatic ring opening polymerization by using free and immobilized lipase, *Biocatal. Biotransform.* 2013. **31(3)**: 132–140.  
<https://doi.org/10.3109/10242422.2013.795148>.
33. Rahmayetty, Sukirno W., Rahmana S.F., Suyono E.A., Yohda M., Gozan M. Use of *Candida rugosa* lipase as a biocatalyst for L-lactide ring-opening polymerization and polylactic acid production, *Biocatal. Agricult. Biotechnol.* 2018. **16**: 683–691.  
<https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.09.015>.
34. Orozco F.G., Valadez-González A., Domínguez-Maldonado J.A., Zuluaga F., Figueroa-Oyosa L.E., Alzate-Gaviria L.M. Lactic acid yield using different bacterial strains, its purification, and polymerization through ring-opening reactions. *Int. J. Polymer. Sci.* 2014. **2014**: 365310.  
<https://doi.org/10.1155/2014/365310>.
35. Nyika J., Mwema F.M., Mahamood R.M., Akilabi E.T., Jen T.C. Advances in 3D printing materials processing-environmental impacts and alleviation measures. *Adv. Mater. Process. Technol.* 2022. **8(S3)**: 1275–1285.  
<https://doi.org/10.1080/2374068X.2021.1945311>.
36. F.M. Barrales, Silveira P., Barbosa P.P.M., Ruviaroc A.R., Paulino B.N., Pastore G.M., Macedo G.A., Martinez J. Recovery of phenolic compounds from citrus by-products using pressurized liquids – An application to orange peel. *Food Bioprod. Proc.* 2018. **112**: 9–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.08.006>.
37. Reig-Valor M.J., Rozas-Martínez J., López-Borrell A., Lora-García J., López-Pérez M-F. Experimental study of a sequential membrane process of ultrafiltration and nanofiltration for efficient polyphenol extraction from wine lees. *Membranes* 2024. **14(4)**: 82.  
<https://doi.org/10.3390/membranes14040082>.
38. Montenegro-Landívar M.F., Tapia-Quirós P., Vecino X., Reig M., Granados M., Farran A., Cortina J.L., Saurina J., Valderrama C. Recovery of natural polyphenols from spinach and orange by-products by pressure-driven membrane processes. *Membranes*. 2022. **12(7)**: 669.  
<https://doi.org/10.3390/membranes12070669>.
39. Oz M., Lorke D.E., Hasan M., Petroianu G.A. Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system. *Medicinal Research Reviews*. 2011. **31(1)**: 93–117.  
<https://doi.org/10.1002/med.20177>.
40. Novotný Č., Dias N., Kapanen A., Malachová K., Váňdrovcová M., Itavaara M., Lima N. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*. 2006. **63**: 1436–1442.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.00221>.
41. Sudarshan S., Harikrishnan S., Rathi Bhuvaneshwari G.R., Alamelu V., Samraj Aanand S., Rajasekar A., Govarthanan M. Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. *J. Appl. Microbiol.* 2023. **134(2)**: lxac064.  
<https://doi.org/10.1093/jambio/lxac064>.
42. Bradford M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* 1976. **72(1–2)**: 248–254.  
[https://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3).
43. Hongve D., Åkesson G. Spectrophotometric determination of water colour in Hazen units. *Water Res.* 1996. **30(11)**: 2771–2775.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00163-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00163-7).

44. Haya S., Bentahar F., Trari M. Optimization of polyphenols extraction from orange peel. *Food Measure*. 2019. **13**: 614–662. <https://doi.org/10.1007/s11694-018-9974-2>.
45. Jiang C., Han Z., Zhu M., Wan, X.; Zhang, L. Effects of thermal processing on transformation of polyphenols and flavor quality. *Curr. Opin. Food Sci.* 2023. **51**: 101014. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2023.101014>.
46. Paraíso C.M., Dos Santos S.S., Correa V.G., Magon T.; Peralta R.M., Visentainer J.V., Madrona G.S. Ultrasound assisted extraction of hibiscus (*Hibiscus sabdariffa* L.) bioactive compounds for application as potential functional ingredient. *J. Food Sci. Technol.* 2019. **56**: 4667–4677. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03919-y>.
47. Mahdavi R., Nikniaz Z., Rafrat M., Jouyban A. Determination and comparison of the total polyphenol contents of fresh and commercial fruit juices. *Br. Food J.* 2011. **113**(6): 744–752. <https://doi.org/10.1108/00070701111140089>.
48. Gao H., Zhong S., Dangayach R., Chen Y. Understanding and designing a high-performance ultrafiltration membrane using machine learning. *Environ. Sci. Technol.* 2023. **57**(46): 17831–17840. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05404>.
49. Kervran M., Vagner C., Cochez M., Ponçot M., Saeb M.R., Vahabi H. Thermal degradation of polylactic acid (PLA)/polyhydroxybutyrate (PHB) blends: A systematic review. *Polym. Degrad. Stabil.* 2022. **201**: 109995. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109995>.
50. Dzyazko Yu., Molina L.C.A., Ribeiro A.C., Wernke G., Bergamasco R. Obtaining a low cost adsorbent from a biodegradable polymer for the removal of low molecular organic compounds from solutions of technological origin. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2024. **90**(7): 3–24. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.90.7.2024.3-24>.
51. Wang G., Kang J., Yang S., Lu M., Wei H. Influence of structure construction on water uptake, swelling, and oxidation stability of proton exchange membranes. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2024. **50**(C): 279–311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.129>.
52. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater Today: Proc.* 2019. **6**: 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.103>.
53. Dzyazko Yu., Zakharov V., Kolomiiets Y., Kudelko K. Composite ion-exchanges for the recycling of liquid waste of dairy industry. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2020. **86**(5): 38–52. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.5.2020.38-52>.
54. Han Y., Zhao K., Lu Y., Zhu D. A method to characterize the compressibility and stability of microfiltration membrane, Desalination 2015. **365**: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.006>.
55. Arkhangelsky E., Gitis V. Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2008. **62**: 619–628. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.013>.
56. Arkhangelsky E., Duek A., Gitis V. Maximal pore size in UF membranes. *J. Membrane Sci.* 2012. **394–395**: 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.031>.
57. Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, 1996.
58. Bilydyukovich A.V., Plisko T.V., Shustikov A.A., Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Pratsenko S.A. Effect of the solvent nature on the structure and performance of poly (amide-imide) ultrafiltration membranes. *J. Mater. Sci.* 2020. **55**(22): 9638–9654. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04714-3>.

Стаття надійшла 15.05.2025.