

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Janus-membraanit vesien käsittelyssä**

Lappeenranta 2021

Heikki Rouvinen

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Kandidaatintyö 2021

## **Janus-membraanit vesien käsittelyssä**

## **Tiivistelmä**

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Heikki Rouvinen

### **Janus-membraanit vesien käsittelyssä**

Kandidaatintyö

Kevät 2021

Työn ohjaaja: Tutkijaopettaja Arto Pihlajamäki

28 sivua, 10 kuvaa

Hakusanat: Janus-membraani, vedenkäsittely, membraanitekniikka

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli selvittää Janus-membraanien potentiaali vesien käsittelyssä. Työssä tutkittiin lisäksi Janus-membraanien rakennetta ja materiaaleja.

Janus-membraani koostuu hydrofobisesta ja hydrofiilisesta kerroksesta. Janus-membraanilla on epäsymmetrinen rakenne ja membraanin vastapuolilla on päinvastaiset ominaisuudet kostuvuudessa. Membraanin kerrosten paksuutta vaihtelemalla voidaan vaikuttaa membraanin toimintaan eri käyttösovelluksissa. Membraanin valmistusmateriaalit on jaettu neljään kategoriaan: polymeerit, epäorgaaniset, polymeerit-epäorgaaniset ja muut materiaalit.

Janus-membraanilla pystytään erottamaan vesi-öljyemulsioita selektiivisesti ja erotustehokkaasti sekä vesi-öljyssä tai öljy-vedessä emulsioista. Erotuskyky molempiin suuntiin perustuu membraanin vastapuolten erilaisiin ominaisuuksiin. Membraanin hydrofobinen puoli ei läpäise vettä ja hydrofiilinen puoli ei läpäise öljyä. Janus-membraani toimii sumunkeräyksessä erotus- ja energiatehokkaasti. Koska membraani kuljettaa vesipisarat itseohjautuvan voiman avulla. Sumuvirran suunnalla ei ole merkitystä, kun käytössä on kolmekerroksinen membraanimalli. Janus-membraanilla on puhdistettu jätevesistä selektiivisesti ja erotustehokkaasti esimerkiksi suolaa, viruksia ja raskasmetallioneja. Johtopäätöksenä tuloksista saadaan, että Janus-membraanilla on potentiaalia toimia vesien käsittelyssä. Janus-membraanin hyviä ominaisuuksia on epäsymmetrinen kostuvuus, ajavana voimana erotuksessa hydrofobiisuus/hydrofobisuusero ja korkea erotustehokkuus.

## Sisällys

Lyhenneluettelo .....	5
1 Johdanto .....	6
2 Materiaalit ja menetelmät .....	7
3 Membraanitekniikka lyhyesti.....	7
4 Janus-membraani .....	8
5 Membraanimateriaalit .....	9
6 Käyttökohteita.....	10
6.1 Veden keräys sumusta .....	10
6.2 Veden ja öljyn erotus.....	14
6.3 Jätevesien puhdistus .....	18
7 Janus-membraanin vertailu vesi-öljy erotuksessa muihin menetelmiin verrattuna .....	20
8 Janus-membraanin etuja ja haittoja muussa vesien käsittelyssä kuin vesi-öljyemulsiot ...	23
9 Johtopäätökset.....	24
Lähdeluettelo .....	27

**Lyhenneluettelo**

CNFs	kuparihydroksidi nanokuitu
ZnO	sinkkioksidi
PAN	polyakrylinitriili
CNT	hiilinanoputket
SEM	pyyhkäiselektronimikroskooppi
DMF	dimeetyliformamidi
PNIPAM	Poly(N-isopropyliakryyliamidi)
PVDF	polyvinyliideenifluoridi

## 1 Johdanto

Maapallolla syntyy paljon jätevesiä elintarvike-, metalli-, ja tekstiiliteollisuudessa sekä ihmisen jokapäiväisessä arjessa (Pan et al., 2019). Käsittelemättömät vedet saastuttavat meriä, jokia ja järviä, joista ihmiset saavat ruokaa ja juomaa. Ihmiset tarvitsevat puhdasta makeaa vettä joka päivä. Vaikka puhdas vesi onkin tarpeellinen kaikille ihmisille jokapäiväisessä arjessa, siitä huolimatta melkein 30 % väestöstä kärsii juomaveden puutteesta (Zhao et al., 2020). On tärkeää saada kaikille ihmisille mahdollisuus puhtaaseen veteen ja löytää keinoja puhtaan veden keräämiseen.

Onnettomuudet tieliikenteessä tai laivaliikenteessä voivat aiheuttaa polttoaine- ja kemikaalivuotoja. Vuotojen takia polttoaineet ja kemikaalit saattavat päätyä vesistöihin. (Pan et al., 2019). Olisi tärkeää, että vedestä saataisiin poistettua haitalliset polttoaineet, kemikaalit ja muut sinne kuulumattomat komponentit, ettei eläimet ja kasvit vahingoitu saastuneen veden takia. Veden puhdistamiseen on kehitelty monia erilaisia tekniikoita. Puhdistamisessa voidaan käyttää myös monen puhdistustekniikan yhdistelmiä, jotta saavutetaan paras mahdollinen lopputulos. Puhdistustekniikoita veden käsittelyyn on vuosien aikana kehitetty muun muassa adsorptio, flokkulointi, katalyyysi, membraanisuođatus ja erilaisia biologisia menetelmiä. (Zhao et al., 2020) Tässä työssä tutkitaan Janus-membraanien käyttöä vesien käsittelyssä. Janus-membraanit koostuvat hydrofiilisesta ja hydrofobisesta kerroksesta tai kerroksista. Janus-membraanin ominainen rakenne syntyy, kun yhdistetään hydrofobiset ja hydrofiiliset kerrokset toisiinsa.

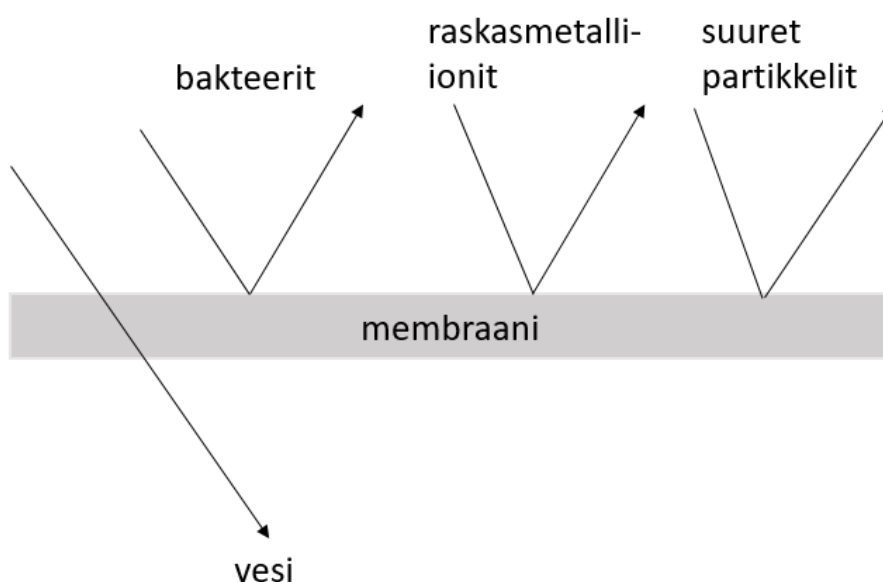
Kandidaatintyössä tutkitaan Janus-membraanien toimintamahdollisuuksia vesien käsittelyssä. Työssä hyödynnetään aikaisempia aiheeseen liittyviä tutkimuksia ja kootaan tutkimuksista saatavia tietoja yhteen. Kirjallisuudesta saatujen tietojen perusteella vertaillaan Janus-membraania muihin membraanimalleihin. Työssä vertaillaan Janus-membraanin toimintatapaa, rakennetta, tehokkuutta ja etuja sekä haittoja muihin membraanimalleihin. Työssä selvitetään myös membraanien valmistusperiaatteet ja mistä materiaaleista ne on valmistettu. Työn lopuksi suoritetaan yhteenveto saatujen tietojen perusteella, kuinka Janus-membraaneja olisi mahdollista hyödyntää vesien käsittelyssä ja mahdollisesti muissakin sovelluksissa, joissa vastaavanlaisista ominaisuuksista on hyötyä. Lopputulokseksi halutaan tieto Janus-membraanin potentiaalista vesien käsittelyssä.

## 2 Materiaalit ja menetelmät

Kandidaatintyö suoritetaan kirjallisuustyönä. Työssä käytetään materiaalina aiheesta aiemmin tehtyjä tutkimuksia. Tiedonhankinnassa on ollut apuna suurimmaksi osaksi LUT Primo, Google Scholar ja Scopus. Lähteinä on käytetty tiedonhausta saatuja vertaisarvioituja tieteellisiä julkaisuja.

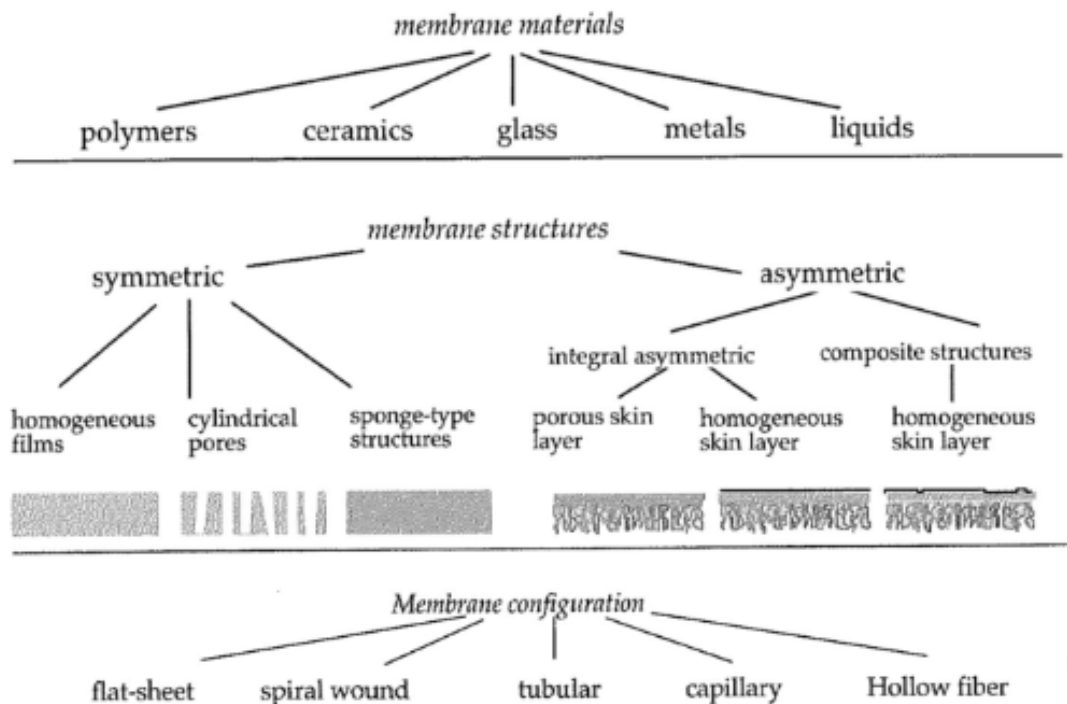
## 3 Membraanitekniikka lyhyesti

Membraanitekniikkaa käytetään erotusprosesseissa, joissa halutaan saada kaksi tai useampi komponenttia erilleen toisistaan. Membraanit toimivat valikoivasti erottaen komponentit suspensiosta tai liuoksesta. Erottamisessa virtaus läpäisee membraanin, johon osa virtauksen sisältämistä komponenteista jää. Membraaniin jäävät materiaalit ovat kemiallisia yhdisteitä ja kiinteitä materiaaleja. Membraanin läpäisevää virtaa kutsutaan permeaatiksi ja virta, joka ei läpäise membraania on retentaatti. (Figoli, Criscuoli, 2017) Kuvassa 1 on esimerkki, miten membraani toimii vedenkäsittelyssä eri komponenttien kanssa. Erotuksessa saadaan puhdas vesi ja muut komponentit jäävät retentaattivirtaan.



Kuva 1 Esimerkki, mitkä komponentit membraani pysäyttää.

Erotuksen tehokkuuteen vaikuttavat useat tekijät erotettavien komponenttien ominaisuuksissa ja erotukseen käytettävän membraanin ominaisuudet. Erotettavan komponentin koko vaikuttaa käytettävän membraanin aukkokokoon. Erotuksessa käytettävän membraanin ominaisuuksia, mitkä muun muassa vaikuttavat erotukseen ovat membraanin huokoisuus, huokoskokojakauma ja sähkövaraus. (Figoli, Criscuoli, 2017) Membraaneja luokitellaan erotuksen ajavan voiman perusteella. Ajavana voimana voi olla konsentraatio-, paine- tai lämpötilaero. Membraanin läpi tapahtuva kulkeutuminen on siis aktiivista tai passiivista. Membraaneja luokitellaan ajavan voiman lisäksi myös rakenteen mukaisesti. Membraanin rakenne voi olla homogeeninen tai heterogeeninen. (Mulder, 1996) Kuvassa 2 on esillä membraanin mahdollisia materiaaleja, koostumusta ja muotoa.



Kuva 2 Membraanin mahdollisia materiaaleja, koostumusta ja muotoa. (Strathmann, Giorno & Drioli, 2006)

#### 4 Janus-membraani

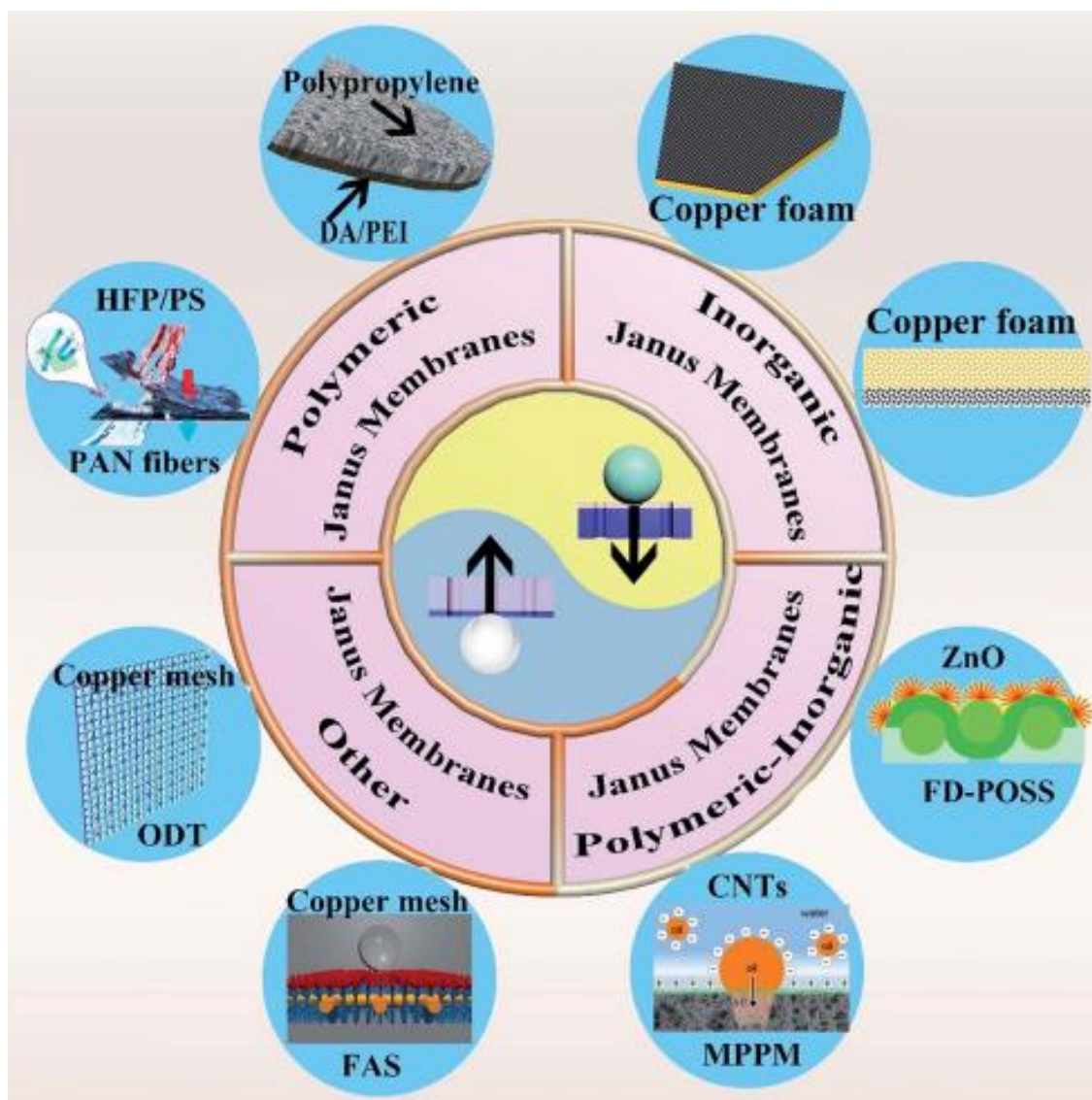
Janus-membraani koostuu kahdesta tai useammasta erilaisesta kerroksesta. Membraanin kerrokset ovat hydrofobisia tai hydrofiilisiä. Hydrofobiset ja hydrofiiliset kerrokset yhdistetään toisiinsa ja niitä voi olla membraanissa useampia riippuen membraanin käyttötarkoituksesta. (Li, J. et al., 2021) Membraanin toisiinsa yhdistetyt kerrokset jaetaan ylempään ja alemmaan kerrokseen. Ylemmän ja alemman kerroksen paksuus vaikuttaa



membraanin toimintaan ja kerrosten paksuusjakaumaa säädetään käyttökohteiden perusteella. (Zhou, Guo, 2019) Membraaneissa on asymmetrinen rakenne ja membraanin vastapuolilla on päinvastaiset ominaisuudet kostuvuudessa (Yang, J. et al., 2019). Janus-membraanissa emulsioissa erotusmenetelmänä on yleensä suodatus, adsorptio ja sähköiset hajottamismenetelmät. Tulevaisuudessa Janus-membraanin erotusperiaate emulsioille voi olla jaettuna neljään eri luokkaan. Erotusperiaatteet ovat Laplace-paine, koon seulontavaikutus, varauksen seulontavaikutus ja pisaranmuodostuminen. Laplace-paineessa on paine-ero, joka aiheuttaa kaasun ja nesteen välille jännityksen. Mikä voi aiheuttaa kapillaarien nousun ja laskun. Kun syntyy kapillaarinen nousu, voi emulsioiden erotus parantua. (Zhang, R. et al., 2021) Janus-membraanit ovat energiatehokkaita, koska ajavana voimana toimii erotuksessa hydrofobisuus/hydrofiilisyyserot. Janus-membraanit eivät tarvitse paljoa energiaa, mutta silti erotustehokkuus on hyvä.

## **5 Membraanimateriaalit**

Membraaneissa käytettävät materiaalivaihtoehdot ovat runsaat. Membraaneissa voidaan käyttää orgaanisia tai epäorgaanisia materiaaleja. Polymeerit ovat yleisimpiä membraaneissa käytettyjä materiaaleja. Käytettävän materiaalin valintaan vaikuttaa minkälaiseen erotukseen membraania käytetään. Materiaalin valintaan vaikuttaa myös erotuksessa läsnä olevat komponentit. (Mulder, 1996) Janus-membraaneissa käytetään vesienkäsittelyssä hiilipohjaisia, polymeeripohjaisia ja keramiikkapohjaisia membraaneja (Zhang, J. et al., 2019). Janus-membraanit voidaan jakaa neljään luokkaan materiaalien perusteella: polymeeriset, polymeeriset-epäorgaaniset, epäorgaaniset ja muut materiaalit. (Zhou, Guo, 2019) Kuvassa 3 on kuvattuna valmistusmateriaaleista syntyvät kategoriat Janus-membraanille.



Kuva 3 Janus-membraanin valmistusmateriaaleista muodostuva kategoria. Membraanin materiaalit on jaettu osioihin polymeeri, epäorgaaninen, polymeeri-epäorgaaninen ja muut. (Zhou, Guo, 2019)

## 6 Käyttökohteita

Janus-membraaneilla on erilaisia käyttökohteita vesienkäsittelyssä. Käyttökohteista on erilaisia esimerkkejä ja käyttökohteisiin sopivia membraaneja sekä niiden valmistusta on käsitelty seuraavissa kappaleissa. Käyttökohteisiin sopivia Janus-membraanimalleja on muitakin kuin tässä työssä esiteltyt.

### 6.1 Veden keräys sumusta

Tällä hetkellä monissa maissa kärsitään pulaa makeasta vedestä, mikä on yksi tärkeä elämän edellytys. Makean veden varannot ovat vähentyneet ja ihmisiä kuolee janoon. Makeaa vettä tarvitaan ihmisten lisäksi kasveille ja eläimille. Maapallon makeasta vedestä 10 % on

kiinnittynyt sumuun ja tässä voisi olla yksi ratkaisu makean veden pulaan (Su et al., 2019). Sumun keräykseen on kehitetty yksinkertaisia pystyssä olevia verkkoneuloksia, jossa pisaran siirto perustuu painovoimaan. Tällainen verkkopohjainen sumunkeräysmenetelmä on suhteellisen edullinen ja sopii moneen erilaiseen ympäristöön. Menetelmän ongelmana voi olla tukkeutuminen, jos pisarat eivät verkon pinnalta siirry tehokkaasti pois tällöin uuden pisaran kerääminen sumusta hidastuu. (Li et al., 2021) Sumunkeräykseen on kehitetty Janus-membraanimalleja, joilla pystytään keräämään sumusta vettä talteen tehokkaammin. Kuvassa 4 on esillä sumua, mistä Janus-membraanilla pystytään keräämään vettä talteen.



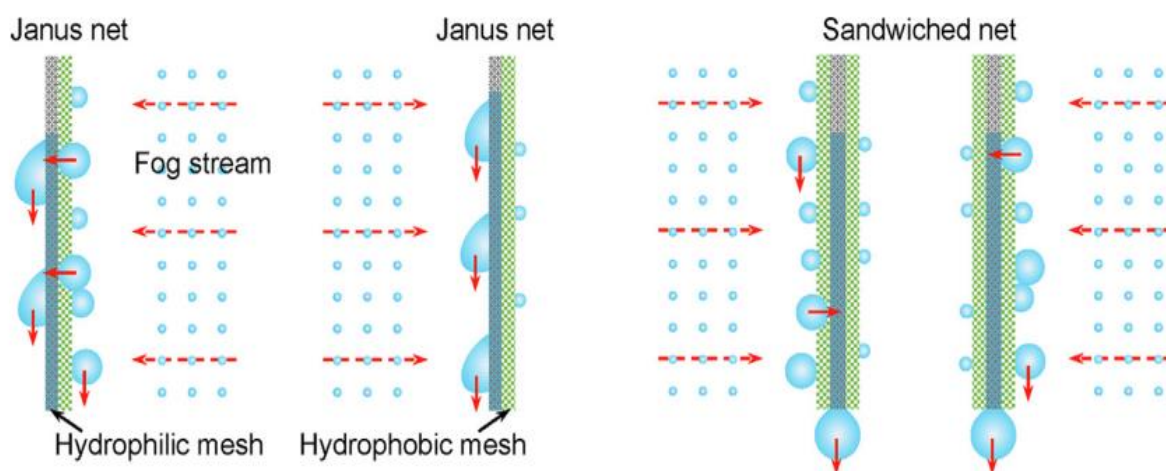
Kuva 4 Sumusta pystytään keräämään puhdasta vettä talteen Janus-membraanin avulla.

Yksi Janus-membraanimalli on valmistettu elastomeeri polydimetyylisiloksaanista, koska sen ominaisuudet sopivat erittäin hyvin membraaniin muun muassa venyvyyden, hapettumiskestävyyden ja muokattavuuden ansiosta. Joustava polydimetyylisiloksaani venytetään levyksi ultranopealla laserporauksella. Membraanin pintaa muokataan laserskannauksella haluttuihin arvoihin. Samantapaista membraanitekniikkaa voitaisiin hyödyntää muissakin sovelluksissa kuin veden keräys sumusta. Esimerkiksi elintarviketekniikassa olisi mahdollista käyttää samaa tekniikkaa, koska elintarvikkeiden

kosteuden säätely on tärkeää niiden laadun ja turvallisuuden takaamiseksi ja kosteuden säätely onnistuu tällä tekniikalla. (Su et al., 2019)

Janus-membraanilla kerätään vettä ohuen membraanin avulla sumusta. Membraanin toinen puoli on hydrofiilinen ja toinen hydrofobinen. Janus-membraanilla tapahtuva sumunkeräys mahdollistaa nopean kerättyjen vesipisaroiden siirtämisen hydrofobiselta puolelta hydrofiiliselle puolelle. Janus-membraani edistää peräkkäisten sumupisaroiden korkean keräystehon, koska kuivat hydrofobiset pinnat vapautuvat oikea aikaisesti ja voivat kerätä uuden pisaran. Janus-membraanilla on ollut taipumus olla herkkä sumuvirran suunnalle, mikä vaikuttaa keräystehokkuuteen merkittävästi. Keräys toimii Janus-membraanissa tehokkaasti, kun hydrofobinen pinta on suunnattuna sumuvirran suuntaan. Hydrofiilisen pinnan ollessa sumuvirran suuntaan sumunkeräys tehokkuus on huonompi ja pisarat eivät kulkeudu silloin kunnolla eteenpäin membraanin pinnalta. (Li et al., 2021) Membraania voidaan kehittää siihen suuntaan, että membraanin asentoa pystytään muuttamaan sumuvirran suuntaan. Voidaan myös kehittää sellainen membraani, ettei sumuvirtauksen suunnalla ole merkitystä.

On kehitetty Janus-membraani, joka koostuu kolmesta eri kerroksesta. Keskimmäisenä kerroksena membraanissa toimii hydrofiilinen kalvo ja kummallakin puolella hydrofiilistä kerrosta on hydrofobiset kerrokset. Hydrofobiset kerrokset keräävät sumuvirrasta vesipisarat ja pisarat kulkeutuvat keskellä olevaan hydrofiiliseen kerrokseen. Tällä menetelmällä ei ole merkitystä mistä suunnasta sumuvirrat membraaniin tulevat. (Li et al., 2021) Kuvassa 5 on esillä kaksikerroksisen ja kolmikerroksisen membraanin sumunkeräys ja pisaroiden eteneminen riippuen sumuvirtauksen suunnasta.



Kuva 5 Kaksi ja kolmikerroksisen membraanin sumunkeräys ja pisaroiden liikkuminen. Kolmikerroksisessa mallissa pisarat kulkeutuvat tehokkaasti riippumatta sumuvirran suunnasta. Kaksikerroksisessa mallissa pisaroiden keräys on huonoa, kun sumuvirta tulee hydrofiiliselle puolelle. (Li et al., 2021)

Kolmikerroksinen sumunkeräykseen käytettävä Janus-membraani on edullinen ja kätevä menetelmä kerätä vesipisaroita sumusta. Materiaaleina membraanissa voidaan käyttää niitä, mitkä on todettu jo aiemmin tehokkaaksi samankaltaisissa käytännön sovelluksissa. Kolmikerroksisessa membraanissa vesipisaroiden irtoaminen ja suuntautuminen on parempaa kuin kaksikerroksisessa mallissa. Pisaroiden toimitus hydrofobiselta kerrokselta hydrofiiliselle kerrokselle kuivaa verkon pintaa. Verkkopinnan kuivaaminen tehostaa peräkkäisten sumupisaroiden keräystä. (Li et al., 2021)

Janus-membraanin rakennetta ja tarvittavia ominaisuuksia on joissakin tapauksissa etsitty luonnosta. Deke Li et al. (2021) ovat tutkimusryhmänsä kanssa tutkineet kasveja ja eläimiä, jotka selviytyvät kuivissa olosuhteissa esimerkiksi aavikolla. Muun muassa kaktukset selviytyvät aavikolla ja ne saavat riittävän määrän vettä pysyäkseen elinvoimaisina. Kaktukset pystyvät keräämään tarvittavan veden aavikolla olevasta kosteudesta. Membraanissa voisi olla hyötyä samoista ominaisuuksista ja rakenteista kuin kaktuksella on, jotta vedenkeräys sumusta on tehokasta. Muita eläimien ja kasvien ominaisuuksia, joita Janus-membraania kehitettäessä on muun muassa tutkittu: hämähäkin silkki ja Namibian aavikko kuoriainen (Zhou, Guo, 2019).

Liin tutkimusryhmä valmisti CNFs (kuparihydroksidi nanokuitu) ja ZnO(sinkkioksidi)-tetrapodi Janus-membraanin ruiskutuksella ja kemiallisella syövytyksellä. Membraanilla on

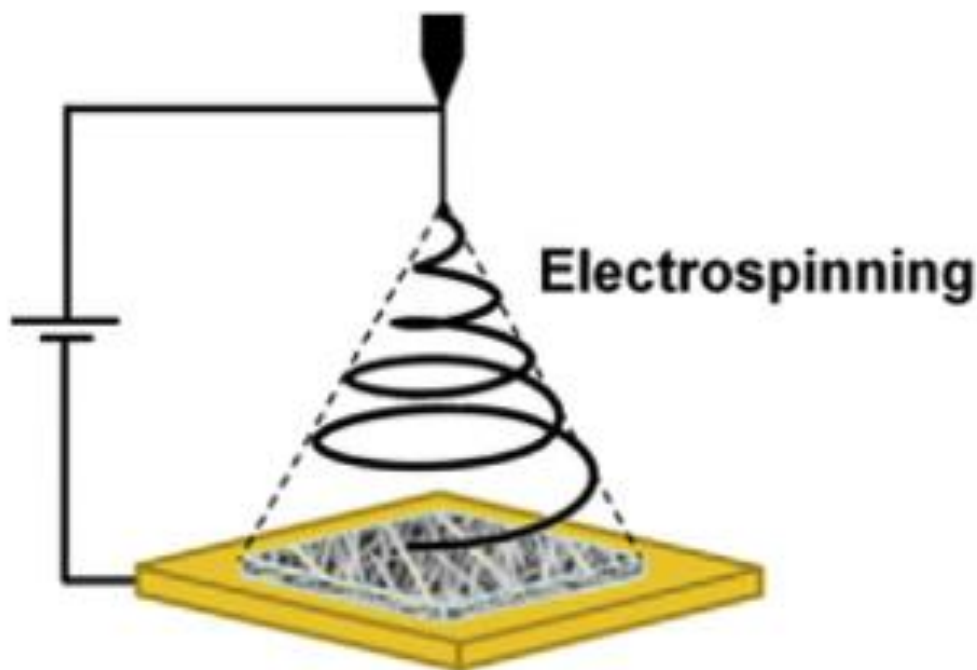
heterogeeniset kostuvuusominaisuudet ja epäsymmetrinen rakenne. Membraanin hybridikalvo koostuu hydrofiilisesta CNFs osasta ja hydrofobisesta ZnO-tetrapodisesta osasta. Membraanilla on erinomainen nesteen yksisuuntainen läpäisevyys. Membraanilla havaittiin myös useita kapillaarivaikutuksesta syntyviä toimintoja, kuten pisaroiden sieppaus, kasvaminen ja suuntaava kuljetus. Tutkimuksesta saaduista tiedoista voidaan päätellä, että membraanilla on edellytyksiä toimia sumunkeräyksessä. Janus-CNFs/ZnO-tetrapodi-membraanin ominaisuuksia voi myös käyttää muissakin sovelluksissa, kuten toiminnallisissa tekstiileissä ja lääkkeiden jakelussa. (Li, D. et al., 2021)

## 6.2 Veden ja öljyn erotus

Öljyvahinkoja tapahtuu paljon ja ne aiheuttavat runsaasti vahinkoa joutuessaan vesiin tai maaperiin. Öljyn ja veden sekoitukset ovat erittäin vaikeita puhdistettavia ja nämä seokset ovat ongelmajätettä. Nopeasti kasvavassa teollisuudessa syntyy myös öljyn ja veden sekoituksia, mitkä ovat yhtä vaikeasti puhdistettavia kuin muut öljyvuodot veteen (Ranganath, Baji, 2018). On tärkeää kehittää menetelmiä, joilla pystytään erottelemaan vesi ja öljy toisistaan tehokkaasti ja sitä varten on tehty tutkimuksia viime vuosina. Ongelmaan on haettu ratkaisua useasta näkökulmasta, esimerkiksi on yritetty inspiroitua luonnosta löytyvistä rakenteista kuten sinisimpukoista (Yang, X. et al., 2019). Veden ja öljyn erottamista varten on kehitetty monia tekniikoita, kuten öljyä imeviä materiaaleja ja öljyn kuorimia. Öljyä ja vettä pystytään erottamaan toisistaan helpommin, kun öljy ja vesi ovat omilla faaseissaan. Öljyn ja veden faasien sekoituksessa niiden erottaminen hankaloituu merkittävästi. (Jiang et al., 2017) On onnistuttu kehittämään Janus-membraanimalleja, joilla pystytään erottamaan öljy-vedessä sekä vesi-öljyssä emulsiot toisistaan vedeksi ja öljyksi.

Kehitettyssä CNTs@ PAN<sub>EN</sub>-Janus-membraanissa on toinen puoli CNT (hiilinanoputkista) ja toinen puoli PAN (polyakryylnitriilistä). Elektrospinningin avulla membraanin PAN<sub>EN</sub> puoli valmistetaan liuoksesta, joka sisältää PAN:a ja dimeetylifformamidia (DMF). Aineet on sekoitettu homogeeniseksi liuokseksi. Kun PAN<sub>EN</sub> puoli on valmistettu niin voidaan siirtyä CTN:n valmistusosuuteen. CTN puoli saadaan, kun lisätään pinnoitus toiselle puolelle PAN<sub>EN</sub> pinnan päälle. PAN<sub>EN</sub> laitetaan tyhjiösuodatukseen, missä paineen avulla saadaan toiselle puolelle membraania ohut kerros CNT pinnoitetta. Viimeiseksi membraania inkuboidaan uunissa varmistaen CNT:n pinnoituksen kestävyys. Membraanin valmistustekniikka elektrospinningillä ja sen jälkeen CNT verkkopinnoitteella on joustava ja erittäin kustannustehokas. Valmistustekniikalla säästetään resursseja paljon, koska

pienellä määrällä hiilinanoputkea pystytään valmistamaan suuri pinta-ala membraania. (Jiang et al., 2017) Kuvassa 6 on esillä electrospinning tekniikka, jota käytetään hyödyksi membraania valmistettaessa.

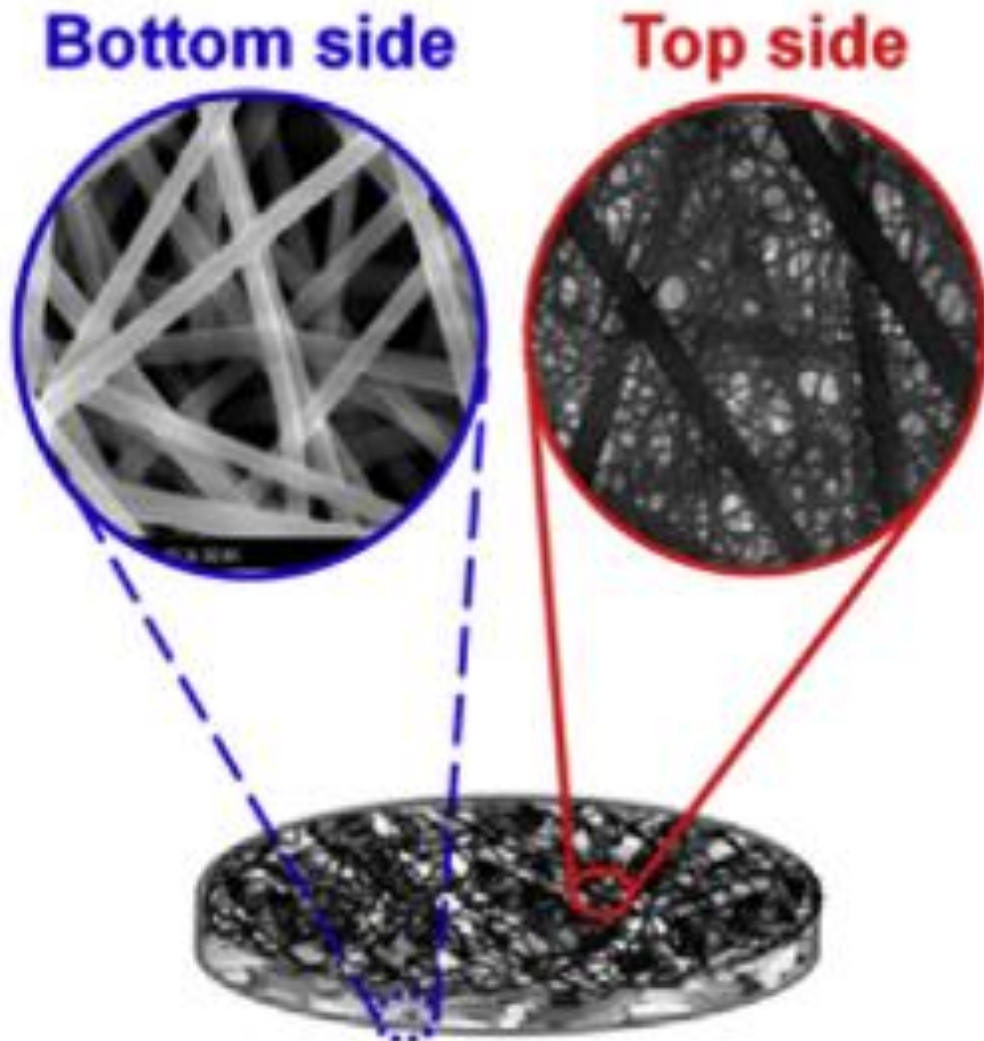


Kuva 6 Electrospinning menetelmä, jossa neulalta syötetään nestemäinen polymeeri keräysalustalle. Neulan ja keräysastian välillä on jännite-ero. (Jiang et al., 2017)

Hiilinanoputken käyttö parantaa membraanin mekaanista ja kemiallista stabiiliutta. Lisäksi hiilinanoputken käyttö antaa membraanille epäsymmetrisen kostumisen ominaisuuden kummallekin puolelle membraania. Membraanin hydrofiilisella  $PAN_{EN}$  puolelle syntyy veden alla oleofobisuus ja membraanin hydrofobisella CNT puolella vallitsee veden alla oleofiilisyys. Näiden tekijöiden ansiosta membraaneilla on vaihdettava öljyn ja veden erotusteho eri toimintaolosuhteissa. Vesi-öljyssä emulsioerotus on tehokasta CNT:n puolella ja  $PAN_{EN}$  puolella öljy-vedessä emulsiot pystytään erottamaan tehokkaasti. Huokoisten ominaisuuksien ansiosta Janus-CNTs@  $PAN_{EN}$ -membraanilla on todella korkea virtaus ja erotustehokkuus. Yhdistettynä korkea suorituskyky, alhaiset kustannukset sekä yksinkertainen ratkaisupohjainen valmistus on Janus-nanokuitumembraaneilla suuri potentiaali vesi-öljyemulsioiden erotuksessa erilaisissa sovelluksissa. (Jiang et al., 2017)



Kuvassa 7 on Janus-CNTs@ PAN<sub>EN</sub>-membraanin rakenteesta otettu kuva SEM (pyyhkäisyelektronimikroskoopi) tekniikalla.

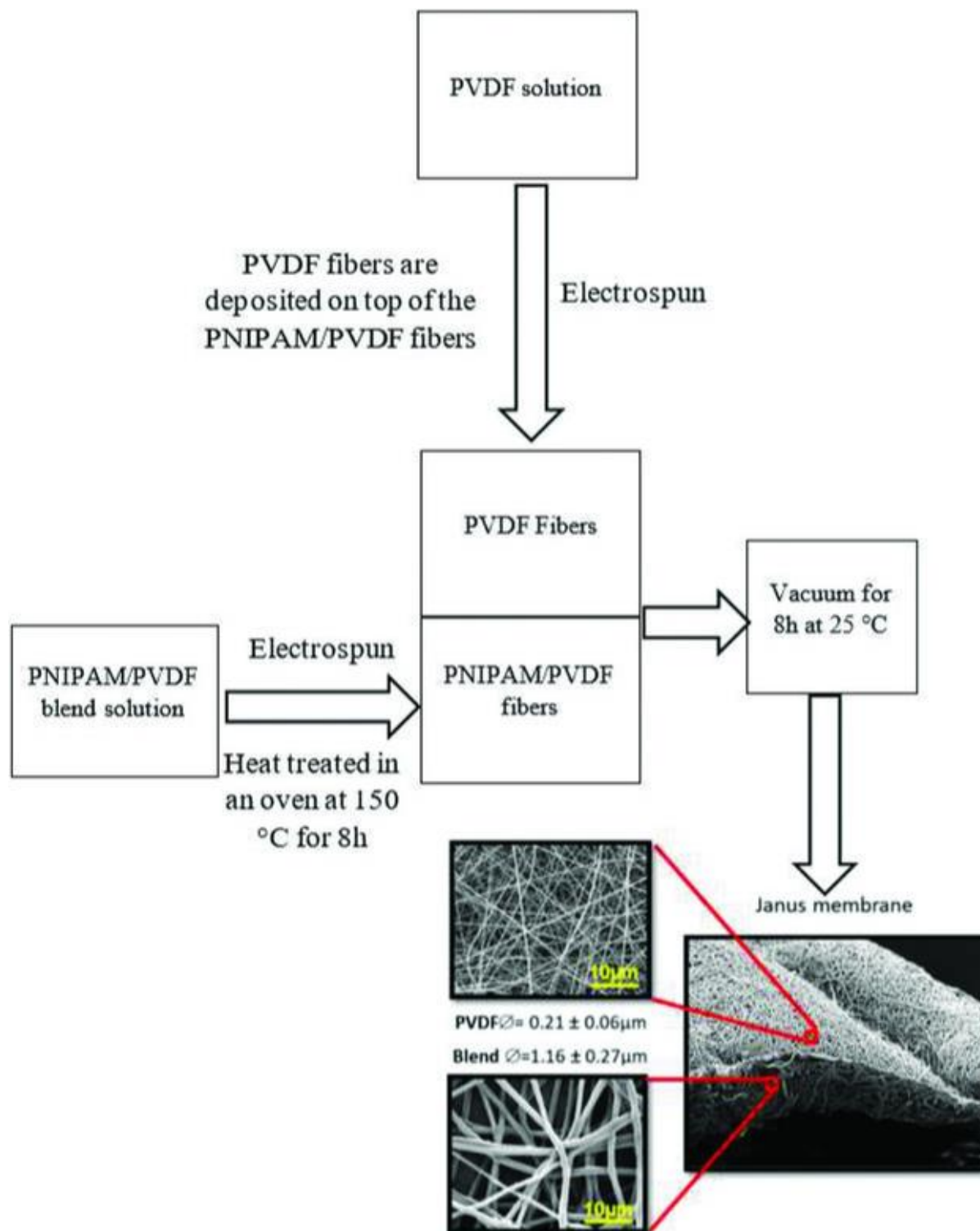


Kuva 7 Janus-membraanin rakenteesta SEM:llä otettu kuva ylä- ja alapuolelta membraania. (Jiang et al., 2017)

Toinen vesi-öljy erotuksissa toimiva Janus-membraani on valmistettu Poly(N-isopropyyliakryyliamidi) PNIPAM ja (polyvinylideenifluoridi) PVDF pinnoitteella. Membraanin hydrofobinen puoli on valmistettu liuottamalla PVDF kuidut nestemäiseen dimetyyliformamidin ja tetrahydrofuraanin liuokseen. Hydrofiilisessa puolessa liuotetaan PVDF ja PNIPAM käyttäen liuottimena dimetyyliformamidista ja tetrahydrofuraanista valmistettua liuosta. Kaikkia liuoksia sekoitettiin siten, että polymeerit ovat täysin liuenneita nesteeseen. Membraanin valmistus liuoksista tehtiin elektrosprising menetelmällä.



(Ranganath, Baji, 2018) Kuvassa 8 on kuvattu membraanin valmistuksen vaiheet edellä esitetyllä tavalla.



Kuva 8

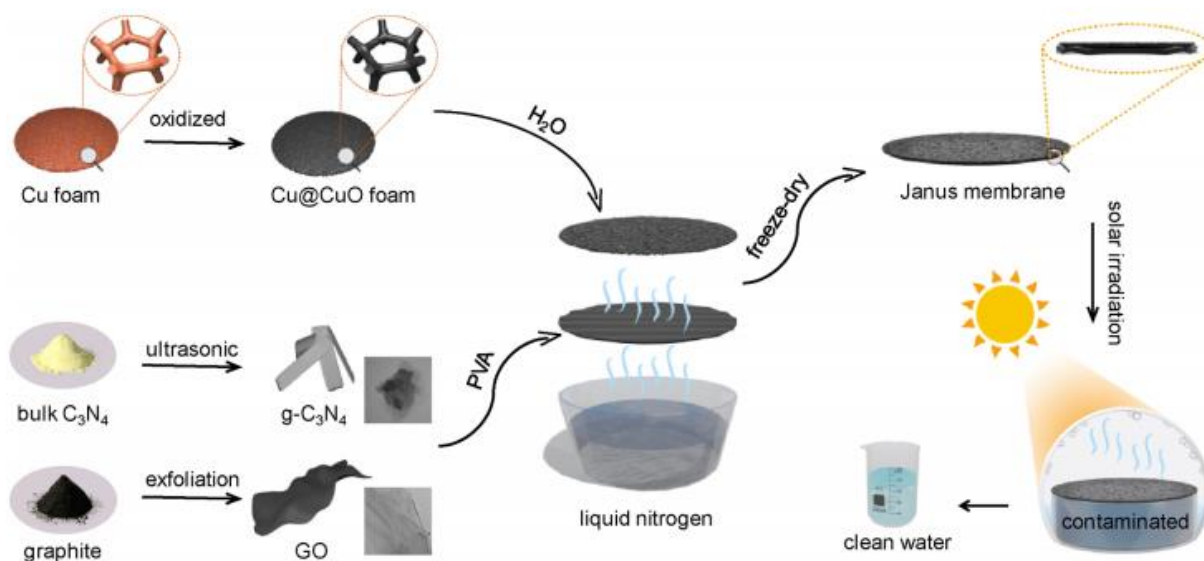
PNIPAM/PVDF Janus-membraanin valmistuksen vaiheet (Ranganath, Baji, 2018).

Hydrofobisia PVDF- kuituja käytetään, koska ne ovat kemiallisesti reagoimattomia, mekaanisesti kestäviä ja helposti valmistettavia. Koska PVDF on hydrofobinen ja oleofiilinen niin öljy kastelee sen helposti. Janus-membraani tutkimuksissa on todettu, että hydrofiilisen kerroksen ollessa päällimmäisenä membraani erottaa veden öljystä vesiemulsiossa ja hydrofobisen kerroksen ollessa päällimmäisenä erotetaan öljy vedestä öljyemulsiossa. Membraani PNIPAM/PVDF pinnoitteella suosii puhtaampaa vesivirtaa ja mahdollistaa vaihdettavan erotuksen. Kun PVDF- kuidut ovat ylöspäin, membraani erottaa öljyn vedestä öljyemulsiossa. Vesi erotetaan öljystä vesiemulsiossa, kun PNIPAM/PVDF yhdistelmä on ylöspäin. (Ranganath, Baji, 2018)

### 6.3 Jätevesien puhdistus

Maapallon taloudellinen kasvu ja teollisuuden jatkuva lisääntyminen aiheuttaa lisää vesien saastumista. Saastuneita vesiä varten tarvitaan tehokkaita ja taloudellisia puhdistuskeinoja. Monissa teollisuuden toiminnoissa otetaan esimerkiksi järvivettä prosessin käyttöön ja osavedestä halutaan kierrättää takaisin järveen. Takaisin kierrätys ei onnistu, jos vesi on likaantunut prosessissa. Vedet puhdistetaan, ettei eliöstölle aiheudu vahinkoa vedessä olevien epäpuhtauksien takia. Jätevesien puhdistusta varten on kehitetty membraanimalli, jolla voidaan likaantunut vesi puhdistaa takaisin kierrätettäväksi vesistöihin tai ihmisten juotavaksi.

Cu@CuO/CG-aero (kupari@kuparioksidi/aerogeeli) Janus-membraanin valmistus aloitetaan kuumentamalla kuparivaaho ilmassa. Grafeenioksidi (GO) saadaan irtonaisena olevasta grafiitista eksfoliaatiolla ja hiilinitridi ( $g-C_3N_4$ ) valmistetaan ultraääni menetelmällä. Tämän jälkeen dispergoidaan veteen sopiva määrä hiilinitridiä ja grafeenioksidia sekä sekoitetaan ne polyvinyylialkoholi liuoksen kanssa seokseksi. Sekoituksen jälkeen seos pakastetaan hitaasti nestemäisellä typpihöyryllä, jonka jälkeen upotetaan täysin nestetyyppeen. Myöhemmin pakastettu seos liitetään Cu@CuO vaahtoon jäähdyttämällä. Valmistetut kaksikerroksiset filmit kuivataan tyhjiössä, jonka jälkeen saadaan valmis Cu@CuO/CG-aero membraani. (Zhao et al., 2020) Kuvassa 9 on kuvattu, kuinka membraanin valmistus raaka-aineista valmiiksi membraaniksi etenee vaihevaiheelta.



Kuva 9 Cu@CuO/CG-aero-Janus-membraanin valmistus lyhyesti vaihe vaiheelta raaka-aineista valmiiksi. (Zhao et al., 2020)

Kehitetyllä Cu@CuO/CG-aero-Janus-membraanilla on loistava valon absorptio suorituskyky, alhainen lämmönjohtavuus ja korkea lämmön diffuusio, joiden ansiosta membraanilla on verraton optoterminen muuntotehokkuus veden haihtumiselle. Janus-membraanilla on mahdollista puhdistaa vettä auringon säteilemisen avulla. Membraanilla haihdutetaan vettä ja haitalliset aineet eivät haihdu membraaninkalvon lävitse. Haihtuva puhdasvesi kerätään talteen. Tällä menetelmällä pystytään puhdistamaan talouksien ja teollisuuden jätevesiä sekä poistamaan merivedestä suolaa. Menetelmä toimii auringosta saatavalla säteilyenergialla. (Zhao et al., 2020)

Membraanilla tehtiin orgaanisella väriaineella värjätyn veden haihdutuksia, jonka jälkeen mitattiin väriaineen pitoisuuksia. Haihdutuksen jälkeen nestekromatografialla mitatuista tuloksista havaitaan, että yli 99 % väriaineista on poistettu. Myös UV-vis absorptiospektroskoopilla saatiin yhdenmukaisia tuloksia. Veteen laitettiin raskasmetallioneja ja niiden pitoisuudet mitattiin puhdistuksen jälkeen. Mitatut tulokset raskasmetallipitoisuuksista olivat vähäisiä ja selkeästi alle Maailman terveysjärjestön määrittämän juomavesistandardin. (Zhao et al., 2020) Tutkimuksesta saadut tulokset ovat hyviä ja on erityisen tärkeää saada raskasmetallit pois vesistä. Raskasmetallit aiheuttavat ihmiselle ja eläimille haitallisia terveysvaikutuksia.

Janus-membraanilla tutkittiin, kuinka kestävä se on vedenkäsittelyssä ja kärsiikö tehokkuus, kun membraani on pidemmän aikaa toiminnassa. Kokeissa havaittiin haihdutusmäärän

olevan tasaista koko kokeen ajan ja membraaneissa ei havaittu selkeää likaantumista. Janus-membraanilla tehdyissä kokeissa on havaittu, että orgaaniset väriaineet, raskasmetalli-ionit, bakteerit, virukset ja loiset voidaan eliminoida melkein täysin auringon säteilyn avulla. (Zhao et al., 2020) Kokeista saaduista tuloksista voidaan päätellä, että membraanilla on hyvät edellytykset toimia tehokkaasti jätevedenpuhdistuksessa, koska likaantumista ei ilmene ja toiminta on vakaata.

## **7 Janus-membraanin vertailu vesi-öljy erotuksessa muihin menetelmiin verrattuna**

Vertaillaan Janus-membraanien ominaisuuksia muihin vesi-öljyemulsioiden erotuksessa käytettyihin menetelmiin. Janus-membraaneilla on etuja erotettaessa vesi-öljyemulsioita, mutta erotukseen liittyy ongelmiakin. Vertaillaan Janus-membraanin toimintaa vesi-öljyemulsioiden erotuksessa käytettäviin suodatus, absorptio ja sähköinen emulgointi menetelmiin.

Tärkeitä ominaisuuksia vesi-öljyemulsioiden erotuksessa käytettäville materiaaleille ovat hydrofobisuus/oleofiilisyys tai hydrofiilisyys/vedenalainen oleofobisuus. Vertaillaan polymeeristä valmistettuja membraaneja ja Janus-membraaneja öljy-vesiemulsioiden suodatuksessa, koska materiaalit omaavat samanlaiset ominaisuudet toimia suodatuksessa. Normaaleilla vesi-öljyemulsioiden erotukseen tarkoitetulla membraaneilla on korkeampi erotustehokkuus kuin Janus-membraanilla, jolla on mahdollista vaihtaa syöttöpintaa. (Zhang et al., 2021) Janus-membraanin mahdollisuus erottaa syöttöpintaa vaihtamalla vesi-öljyssä ja öljy-vedessä emulsiot voi heikentää hieman erotustehokkuutta vertailtaessa pelkästään toiseen suuntaan kehitetyn membraanin erotustehokkuuteen. Janus-membraanilla on kuitenkin korkea erotustehokkuus molempiin öljyn ja veden muodostamaan emulsio muotoon.

Huokoisia sieniä, kuituja ja aerogeelejä käytetään vesi-öljyemulsioiden erotuksessa, koska niillä on hyvä kostuvuusominaisuus. Sienet, kuidut ja aerogelit absorboivat öljyfaasin vesi-öljyssä emulsiosta, kun käytetty materiaali on hydrofobinen ja oleofiilinen. Kun materiaali on hydrofiilinen ja oleofobinen niin vesifaasi absorboituu öljy-vedessä emulsiosta. (Zhang et al., 2021) Myös Janus-membraanilla on vastaavanlaisia ominaisuuksia kostuvuudessa sekä hydrofiilisyudessa/hydrofobisuudessa. Janus-membraani toimiikin öljyn ja veden emulsioissa valikoivasti erottaen.

Huokoisilla sienillä on onnistuttu parantamaan veden ja öljyn emulsioiden erotustehokkuutta, kun käytetään pinta-aktiivisia aineita. Janus-membraanilla on saatu hyviä tuloksia huokoisia materiaaleja membraanissa käyttämällä. Huokoisella Janus-membraanilla on erotustehokkuudessa erinomainen toistettavuus, mutta pinta-aktiivisilla aineilla suoritettujen vesi-öljyemulsioiden erotukset ovat antaneet matalia tuloksia erotustehokkuudesta. (Zhang et al., 2021) Janus-membraanissa ei ole pinta-aktiivisilla aineilla onnistuttu parantamaan erotustehokkuutta toisin kuin huokoisia sieniä käyttäessä emulsion erotuksessa.

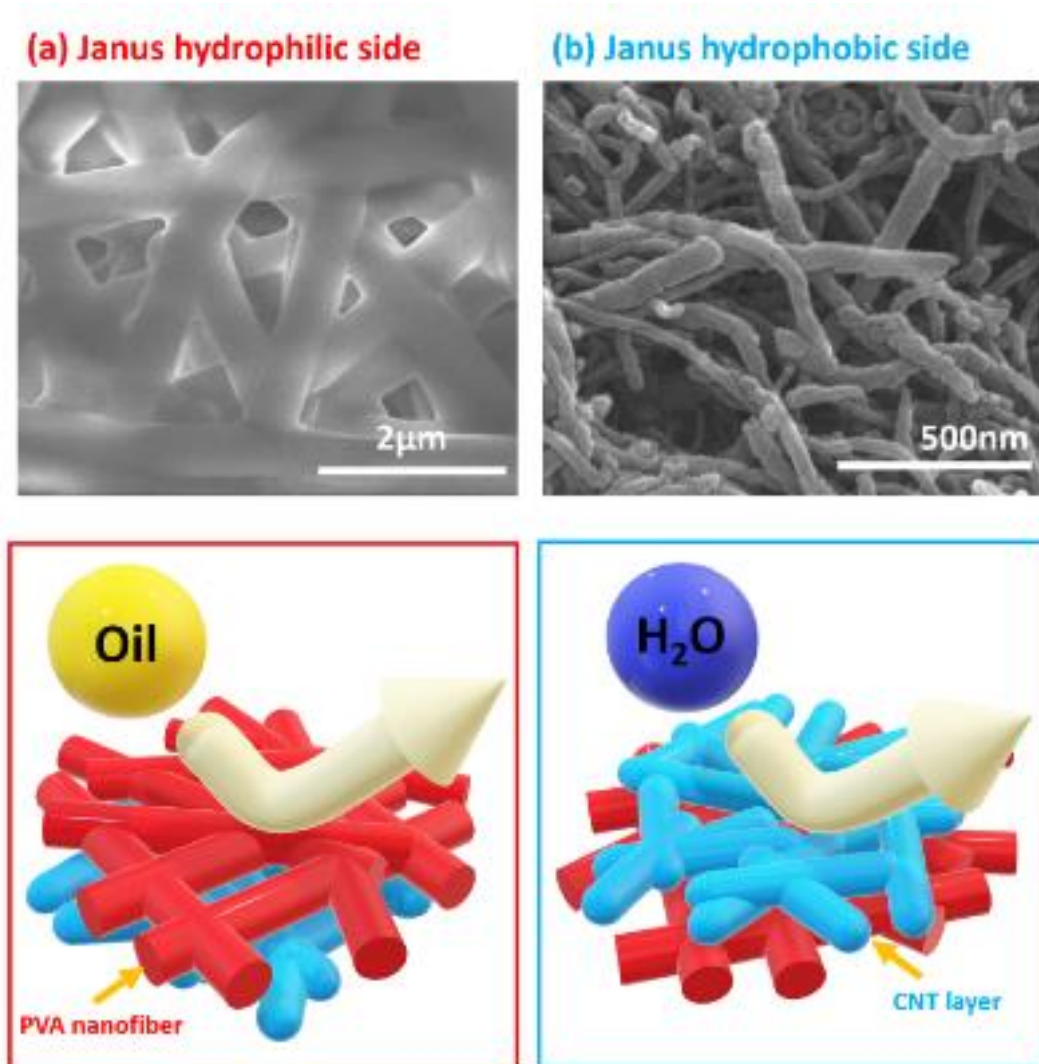
Sähköisessä hajottamisessa saadaan sähkökentän avulla sähköstaattinen yhdistyminen emulsioon. Tällöin emulsio on epävakaata ja siitä pystytään erottamaan vesi ja öljy toisistaan. Janus-membraanissa on myös varautuneita emulsiota hajottavia materiaaleja toisella puolella membraania. Varauksellinen puoli käyttää varauksen seulontatehoa agglomeratoimaan ja hajottamaan emulsion dispergoitu faasi. Janus-membraanilla on pienempi energiankulutus kuin sähköisellä hajottamisella. Haittana on, että membraani ei kykene tämän kaltaisessa toiminnassa erottamaan kuin vain yhden tyyppisiä emulsioita. (Zhang et al., 2021)

Janus-membraanilla on läpäisykyky ja erotustehokkuus matalampi kuin osalla menetelmistä. Muilla keinoilla ja membraaneilla on saavutettu korkeampia erotustehokkuus ja läpäisykyky arvoja. Kun Janus-membraanissa käytetään pientä huokoskokoa, silloin erotustehokkuus on suuri. Pieni huokoskoko aiheuttaa, että läpäisyvuoto on tällöin pieni. Käytettäessä Janus-membraanissa isoa huokoskokoa on läpäisyvuoto suuri, mutta sitten erotustehokkuus on matala. (Zhang et al., 2021)

Janus-membraanissa pinta-aktiivisten aineiden käyttöä pitää vielä parantaa. Muissa membraaneissa pinta-aktiiviset aineet ovat parantaneet erotusta, mutta Janus-membraanilla ei ole vastaavanlaista hyötyä saavutettu. Erityisesti Janus-membraanin hydrofobisen puolen varautuneita ioneja on vaikea käyttää erottamaan pinta-aktiivisilla aineilla stabiloitu vesi-öljyemulsio. (Zhang et al., 2021)

Kuvassa 10 on Janus-membraanin SEM kuvat hydrofiilisestä ja hydrofobisesta puolesta. Kuvassa on nähtävillä membraanin huokoinen rakenne. Kuvassa on havainnollistettu Janus-membraanin ominaisuus erotella vesi-öljyemulsiota kääntämällä membraanin syöttöpinta.

Silloin kun hydrofiilinen pinta on syöttövirran puolella öljy ei läpäise membraania, kun taas hydrofobisen pinnan ollessa syöttövirtaan päin vesi ei läpäise membraania.



Kuva 10 Janus-membraanin hydrofiilisesta ja -fobisesta puolesta otettu SEM kuva ja veden sekä öljyn hylkimisperiaate. (Pornea et al., 2020)

Materiaaleista aiheutuu myös ongelmia Janus-membraanin valmistukseen ja käyttöön. Membraanissa käytetyt materiaalit ovat monesti kalliita. Osa käytetyistä materiaaleista on myös haitallisia ympäristölle. Tällaisia materiaaleja ovat muun muassa kaikki fluoria sisältävät. Janus-membraanin valmistus ei vielä onnistu suuressa mittakaavassa, mikä tarkoittaa, ettei se ole vielä kaupalliseen käyttöön valmis. (Zhang et al., 2021) Janus-membraanilla on kuitenkin saatu paljon potentiaalisia tuloksia, minkä takia sen kehitystä jatketaan. Saaduista tuloksista on löytynyt osa-alueet, joita pitää erityisesti kehittää, jotta

emulsioiden erotus paranee. Membraanin ominaisuuksia tutkitaan jatkuvasti lisää ja tulevaisuudessa membraanille on runsaasti potentiaalisia käyttökohteita.

## **8 Janus-membraanin etuja ja haittoja muussa vesien käsittelyssä kuin vesi-öljyemulsiot**

Seuraavaksi tutkitaan Janus-membraanien etuja ja haittoja muussa vesien käsittelyssä kuin öljy-vesiemulsioiden. Epäsymmetrinen kostuvuus antaa Janus-membraanille erityisen ajavan voiman yksisuuntaiselle nesteensiirrolle verrattuna normaaliin homogeenisesti kostuvaan membraaniin. Janus-membraanilla on mahdollista yksisuuntainen nesteensiirto painovoimaa vastaan käyttämättä ulkoista voimaa. (Zhou, Guo, 2019) Ilman ulkoista voimaa tapahtuva nesteensiirto on energiatehokasta, mikä on selkeä etu vertailtuna membraaneihin, jotka tarvitsevat ulkoista voimaa nesteen kuljetukseen.

Sumunkeräyksessä on Janus-membraanin huokosten morfologia ja epäsymmetrinen kostuvuus tuottanut itseohjautuvan voiman vesipisaroiden kuljetukseen. Verrattuna muihin sumunkeräjiin on saavutettu korkeampia keräysaste ja vedenkeräystehokkuus. (Zhou, Guo, 2019) Paremmat tulokset ovat syntyneet tehokkaasta keräyksestä ja nopeasta pisaran kuljetuksesta. Janus-membraaneilla on mahdollista kerätä sumuvirtausta useammasta suunnasta samanaikaisesti, mutta muilla membraaneilla tämä ei vielä ole mahdollista (Li et al., 2021). Suuri etu membraanilla on ominaisuus kerätä useammasta suunnasta pisaroita samaan aikaan.

Sumunkeräys Janus-membraanilla ei ole kuitenkaan täysin ongelmaton. Kaikissa olosuhteissa sumunkeräys ei ole täydellistä. Kun keliolosuhteet muuttuvat, silloin heikentyy sumunkeräystehokkuus, mutta ulkoilmassa käytettynä on mahdotonta säätää olosuhteita. Myös pisaran muodostumisajan vaihtelu aiheuttaa haasteita. (Zhou, Guo, 2019) Janus-membraania pitää kehittää, että se toimisi mahdollisimman laajoissa olosuhteissa tehokkaasti. Lisäksi on kehitettävä keinoja, joilla pystytään tarvittaessa toimimaan erilaisilla pisaran muodostumisnopeuksilla.

Membraanille tärkeitä ominaisuuksia tislauksessa on suuri massansiirto, mutta samalla alhainen lämmönsiirto. Tällä pystytään parantamaan membraanin läpäisyvuota ja ylläpitää ajavaa voimaa, mikä aiheutuu lämpötilaeroista. Perinteiset tislauksessa käytetyt membraanit vaativat hydrofobiset ominaisuudet ja korkean tulopaineen. Normaalit hydrofobiset membraanit kasvattavat lämmönsiirtoa ja massansiirtoa samanaikaisesti, kun membraanin

paksuus kasvaa. Janus-membraanilla pystytään säätämään hydrofiilisen kerroksen paksuudella lämmönsiirtoa, mikä on etu vertailtuna pelkästään hydrofobisiin membraaneihin. (Zhou, Guo, 2019) Käyttämällä Janus-membraanissa ohutta hydrofobista kerrosta saadaan aikaan suuri massansiirto, kun lämmönsiirto vähennetään paksulla hydrofiilisella kerroksella.

Tyypilliset tislauksessa käytettävät membraanit toimivat ensisijaisesti melko puhtaiden syöttöliuosten kanssa, kun käytetään jätevesiä, aiheutuu membraanien likaantumista. Tislauksessa käytettävistä membraaneista pieni määrä pystyy vastustamaan saman aikaisesti kostumista ja likaantumista. Myös Janus-membraanista löytyy tällainen versio, mikä toimii likaantumatta ja kostumatta jätevesienkäsittelyssä. Janus-membraanilla pystytään tislamaan jätevesistä suolaa pois. Tässä tekniikassa käytetään matalaa lämpöenergiaa. Vaikka Janus-membraanissa on monia etuja tislauksessa niin silti riittää haasteita, joita muilla membraaneilla ei esiinny. Kahden kerroksen välinen delaminoituminen ja tiheä rajapinnan morfologia aiheuttaa haasteita. Delaminoituminen aiheuttaisi viallisen membraanin ja tiheä rajapinnan morfologia voisi lisätä runsaasti höyrynsiirron vastusta. Mutta onneksi kumpikin ongelma on ratkaistavissa. (Zhou, Guo, 2019)

Janus-membraaneissa ei voi käyttää kovin isoa huokoskokoa suodatuksessa, että erotustehokkuus säilyy hyvänä (Zhang et al., 2021). Muita membraanimalleja löytyy, joissa suuri huokoskoko ei haittaa. Esimerkiksi selluloosa-asetattimembraani toimii isolla huokoskoolla. (Russell, 2019)

Janus-membraanien valmistuksessa käytettävät menetelmät eivät ole riittävän tasalaatuisia ja valmistusmäärät ovat pienet. Valmistusmenetelmiä pitäisi kehittää, että olisi mahdollista valmistaa membraaneja suuremmassa mittakaavassa ja enemmän kerrallaan. Joissakin menetelmissä myös kerrosten paksuusvaihtelut ovat liian suuria. Membraaneissa on myös muita ongelmia kuin valmistukseen liittyvät. Membraanit ovat helposti delaminoituvia, epävakaita ja hankalasti kierrätettäviä. (Zhou, Guo, 2019)

## **9 Johtopäätökset**

Kandidaatintyön tavoitteena oli selvittää Janus-membraanin vesien käsittely ominaisuuksia. Työssä perehdyttiin membraanin materiaaleihin, valmistusmenetelmiin ja vertailtiin toimintaa sekä erotustehokkuutta muihin menetelmiin nähden. Työ suoritettiin kirjallisuustyönä aiemmin tehtyjen tutkimusten tulosten perusteella.



Janus-membraanin suuntaava ja selektiivinen käyttäytyminen on hyödyllinen ominaisuus vesienkäsittelyssä. Membraani toimii kaasu-neste ja neste-neste olosuhteissa. (Tian et al., 2014) Membraanin kyky toimia sekä neste-neste ja kaasu-neste olosuhteissa lisää membraanin käyttömahdollisuuksia, kun verrataan yhdessä faasissa toimiviin membraaneihin.

Sumunkeräyksessä tärkeitä ominaisuuksia ovat jatkuva tehokas keräys, kuljetus ja keräysveden nopea säilyttäminen. Janus-membraanilla saavutetaan edellä kerrotut ominaisuudet ja lisäksi membraanin nopea pisaran kuljetus mahdollistaa nopean pinnan vapautumisen ja vähentää kerätyn veden haihtumista. Janus-membraanilla on oikeat ominaisuudet toimia tehokkaasti sumunkeräyksessä, mutta laboratorioissa saadut tulokset täytyy vielä saada toimimaan tasaisesti suuremmassa mittakaavassa.

Janus-membraanin selektiivisyys ja erotustehokkuus ovat korkeaa tasoa öljy-vesiemulsioiden erotuksessa. Osalla membraanimalleista on onnistuttu parantamaan erotustehokkuutta käyttämällä lisäaineita. Mutta Janus-membraanilla on heikko vakaus ja joustavuus, kun käytetään lisäaineita (Gupta, Kandasubramanian, 2017). Tulevaisuudessa voisi tutkia voidaanko jollain lisäaineella vielä tehostaa Janus-membraanin toimintaa paremmaksi, samalla säilyttäen vakaa toimintakyky. Lisäaineiden löytäminen ei ole välttämätöntä, koska selektiivisyys ja erotustehokkuus ovat korkealla tasolla jo ilman niitä.

Janus-membraanien valmistuksessa käytettävistä materiaaleista osa on kalliita ja kaikki materiaalit eivät ole ympäristöystävällisiä. Myös valmistusmenetelmät ovat hitaita ja valmistusmäärät vähäisiä kerrallaan. (Zhou, Guo, 2019) Tulevaisuutta varten on tärkeää tutkia ympäristöystävällisiä ja edullisesti saatavilla olevia materiaaleja. Myös valmistusmenetelmiä on syytä testata lisää, että löytyisi menetelmä, jolla pystytään valmistamaan suurempi määrä kerrallaan. Nämä haasteet johtuvat siitä, että membraani on vielä kehitysvaiheessa.

Epäsymmetrisen kostuvuuden omaavan Janus-membraanin perimmäinen tavoite on korkean suorituskyvyn, korkean hyötysuhteen, alhaisen energiankulutuksen, suuren toistuvuuden ja käytännön sovellusten normalisointi. (Zhang et al., 2021) Janus-membraanilla on onnistuttu saamaan korkea suorituskyky ja hyötysuhde sekä alhainen energiankulutus. Toistettavuuden takaamiseksi tarvitaan vielä lisää kokeita ja erilaisia olosuhteita, jotta saadaan varmatoiminen membraani monenlaisiin sovelluksiin eri olosuhteissa.

Janus-membraanit ovat osoittaneet loistavan selektiivisyyden ja erotustehokkuuden. Membraani pystyy erottelemaan itseohjautuvasti ja sillä on hyvä likaantumisenesto ominaisuus. Janus-membraanin ominaisuuksia voidaan hyödyntää useissa eri sovelluksissa, kuten öljy-vesi erotukset, sumunkeräys ja suolanpoisto. (Chakraborty et al., 2020) Membraanilla on suuri potentiaali toimia veden käsittelyssä, mikä oli tämän kandidaatintyön päätavoitteena selvittää. Mahdollisia käyttökohteita on syytä tutkia vielä tulevaisuudessa lisää.

## Lähdeluettelo

- Chakraborty, T., Chandra, K.P., Trivedi, M.U., Tripathi, B. & Pandey, M.K. 2020, "Fabrication of janus type bi-layer polymeric membranes for advance water purification", *Materials today : proceedings*, .
- Figoli, A. & Criscuoli, A. 2017, *Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment*, Springer Singapore, Singapore.
- Gupta, P. & Kandasubramanian, B. 2017, "Directional Fluid Gating by Janus Membranes with Heterogeneous Wetting Properties for Selective Oil–Water Separation", *ACS applied materials & interfaces; ACS Appl.Mater.Interfaces*, vol. 9, no. 22, pp. 19102-19113.
- Jiang, Y., Hou, J., Xu, J. & Shan, B. 2017, "Switchable oil/water separation with efficient and robust Janus nanofiber membranes", *Carbon (New York)*, vol. 115, pp. 477-485.
- Li, D., Fan, Y., Han, G. & Guo, Z. 2021, "Multibioinspired Janus membranes with superwetttable performance for unidirectional transportation and fog collection", *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, vol. 404, pp. 126515.
- Li, J., Li, W., Han, X. & Wang, L. 2021, "Sandwiched nets for efficient direction-independent fog collection", *Journal of colloid and interface science*, vol. 581, pp. 545-551.
- Mulder, M. 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd edn, Springer Netherlands, Dordrecht.
- Pan, T., Li, Z., Shou, D., Shou, W., Fan, J., Liu, X. & Liu, Y. 2019, "Buoyancy Assisted Janus Membrane Preparation by ZnO Interfacial Deposition for Water Pollution Treatment and Self-cleaning", *Advanced materials interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 1901130-n/a.
- Pornea, A.M., Puguan, J.M.C., Deonikar, V.G. & Kim, H. 2020, "Robust Janus nanocomposite membrane with opposing surface wettability for selective oil-water separation", *Separation and purification technology*, vol. 236, pp. 116297.
- Ranganath, A.S. & Baji, A. 2018, "Electrospun Janus Membrane for Efficient and Switchable Oil–Water Separation", *Macromolecular materials and engineering*, vol. 303, no. 11, pp. 1800272-n/a.
- Russell, D.L. 2019, *Practical wastewater treatment*, Wiley, Hoboken, New Jersey.
- Strathmann, H., Giorno, L. & Drioli, E. 2006, *An introduction to membrane science and technology*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma.
- Su, Y., Cai, S., Wu, T., Li, C., Huang, Z., Zhang, Y., Wu, H., Hu, K., Chen, C., Li, J., Hu, Y., Zhu, S. & Wu, D. 2019, "Smart Stretchable Janus Membranes with Tunable

- Collection Rate for Fog Harvesting", *Advanced materials interfaces*, vol. 6, no. 22, pp. 1901465-n/a.
- Tian, X., Jin, H., Sainio, J., Ras, R.H.A. & Ikkala, O. 2014, "Droplet and Fluid Gating by Biomimetic Janus Membranes", *Advanced functional materials*, vol. 24, no. 38, pp. 6023-6028.
- Yang, J., Li, H., Chen, Z., He, A., Zhong, Q. & Xu, Z. 2019, "Janus membranes with controllable asymmetric configurations for highly efficient separation of oil-in-water emulsions", *Journal of materials chemistry.A, Materials for energy and sustainability*, vol. 7, no. 13, pp. 7907-7917.
- Yang, X., Yan, L., Ran, F., Pal, A., Long, J. & Shao, L. 2019, "Interface-confined surface engineering constructing water-unidirectional Janus membrane", *Journal of Membrane Science*, vol. 576, pp. 9-16.
- Zhang, J., Zhang, F., Song, J., Liu, L., Si, Y., Yu, J. & Ding, B. 2019, "Electrospun flexible nanofibrous membranes for oil/water separation", *Journal of materials chemistry.A, Materials for energy and sustainability*, vol. 7, no. 35, pp. 275-212.
- Zhang, R., Sun, Y., Guo, Z. & Liu, W. 2021, "Janus Membranes with Asymmetric Wettability Applied in Oil/Water Emulsion Separations", *Advanced Sustainable Systems*, , pp. 2000253.
- Zhao, Q., Du, C., Jia, Y., Yuan, J., Song, G., Zhou, X., Sun, S., Zhou, C., Zhao, L. & Yang, S. 2020, "Solar-powered Janus membrane for one-step conversion of sewage to clean water", *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, vol. 387, pp. 124131.
- Zhou, H. & Guo, Z. 2019, "Superwetting Janus membranes: focusing on unidirectional transport behaviors and multiple applications", *Journal of materials chemistry.A, Materials for energy and sustainability*, vol. 7, no. 21, pp. 12921-1295.