

Uklanjanje mikroplastike s UF membranama

Zadravec, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:278583>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-09**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Martina Zadavec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Martina Zadravec

UKLANJANJE MIKROPLASTIKE S UF MEMBRANAMA

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

dr. sc. Lidija Furač

dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, rujan 2021.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2020./2021.*

Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta „Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike“ (AdWaTMiR, IP-2019-04-9661) Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru na strpljenju, stručnoj pomoći te savjetima koji su mi uvelike pomogli pri izradi ovog rada.

Veliko hvala Ivi Ćurić, mag. ing. cheming. na strpljenju, savjetima i pomoći prilikom provedbe i pisanja ovog rada.

Od srca zahvaljujem svojim roditeljima na nesebičnoj pomoći i podršci tijekom dosadašnjeg obrazovanja. I na kraju, veliko hvala sestri Ivani na svakodnevnoj podršci i razumijevanju.

SAŽETAK

Mikroplastika je zbog svoje male veličine ozbiljna opasnost za okoliš i sav živi svijet u njemu. Jedan od izvora mikroplastike je pranje sintetskog tekstila prilikom čega se otpuštaju brojna mikrovlakna koja završavaju u otpadnim vodama.

Glavni cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost ultrafiltracijskih (UF) membrana pri uklanjanju mikrovlakana iz kućanske otpadne vode. Ispitivanje učinkovitosti provedeno je s komercijalnim GH, PU i MW membranama, a ispitivane membrane razlikovale su se prema različitim graničnim molekulskim masama (engl. *Molecular weight cut-off*, MWCO). Kućanska otpadna voda dobivena je pranjem poliesterskih majica u perilici rublja u prvom slučaju bez deterdženta, dok je u drugom slučaju pranje provedeno s dodatkom deterdženta. Fizikalno – kemijski parametri koji su praćeni prilikom obrade bili su električna provodnost, mutnoća, ukupni ugljik, ukupni organski ugljik, anorganski ugljik, pH vrijednost, suspendirane tvari i obojenje pri 436 nm, 525 nm i 620 nm. Praćen je i protok permeata tijekom obrade otpadne vode.

Sve ispitivane membrane smanjile su koncentraciju suspendiranih tvari za 100,0 % te je time utvrđeno da su UF membrane učinkovite pri uklanjanju mikrovlakana iz kućanske otpadne vode. Također, sve UF membrane smanjile su vrijednost mutnoće i obojenja pri valnim duljinama od 436 nm, 525 nm, 620 nm i ukupno za više od 90,0 %. Tijekom obrade došlo je i do smanjenja ostalih praćenih parametara (električne provodnosti, ukupnog ugljika, ukupnog organskog ugljika i anorganskog ugljika).

Ključne riječi: *mikroplastika, mikrovlakna, kućanska otpadna voda, ultrafiltracija*

ABSTRACT

Due to their small size, microplastics are a serious danger to the environment and all living things in it. One of the sources of microplastics is the washing of synthetic textiles, during which numerous microfibers are released, which end up in wastewater.

The main aim of this paper was to examine the efficiency of ultrafiltration (UF) membranes in removing microfibers from domestic wastewater. Efficiency testing was performed with commercial GH, PU, and MW membranes, and the tested membranes differed according to different molecular weight cut-off (MWCO). Domestic wastewater was obtained by washing polyester T-shirts in the washing machine in the first case without detergent, while in the second case the washing was carried out with the addition of detergent. Physico-chemical parameters monitored during processing were electrical conductivity, turbidity, total carbon, total organic carbon, inorganic carbon, pH value, suspended solids, and color at 436 nm, 525 nm, and 620 nm. The flow of permeate during wastewater treatment was also monitored.

All tested membranes reduced the concentration of suspended solids by 100,0 % and thus it was found that UF membranes are effective in removing microfibers from domestic wastewater. Also, all UF membranes reduced the value of turbidity and color at wavelengths of 436 nm, 525 nm, 620 nm, and in total by more than 90,0 %. During the processing, there was a decrease in other monitored parameters (electrical conductivity, total carbon, total organic carbon, and inorganic carbon).

Keywords: *microplastics, microfibers, household wastewater, ultrafiltration*

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opći dio	2
2.1 Mikroplastika.....	2
2.2. Membranski separacijski procesi.....	4
2.2.1. Tlačni membranski procesi	4
2.2.1.1. Ultrafiltracija	5
2.3. Uklanjanje mikroplastike.....	6
3. Eksperimentalni dio.....	8
3.1. Materijali	8
3.1.1. Membrane	8
3.1.2. Kućanske otpadne vode	8
3.2. Aparatura za membransku obradu voda	9
3.3. Analiza kućanske otpadne vode	9
3.4. Postupak rada.....	10
4. Rezultati i rasprava.....	11
4.1. Fizikalno - kemijski parametri.....	11
4.1.1. Električna provodnost	11
4.1.2. Mutnoća	12
4.1.3. Koncentracija anorganskog ugljika.....	14
4.1.4. Koncentracije ukupnog organskog ugljika	15
4.1.5. Koncentracija ukupnog ugljika	17
4.1.6. Suspendirane tvari.....	18
4.1.7. Obojenje	19
4.2. Uklanjanje mikroplastike.....	22
4.3. Protok ispitivanih UF membrana.....	25
5. Zaključak.....	31
6. Literatura	32
7. Popis simbola	36
8. Životopis.....	37

1. Uvod

Suvremeni svijet bez plastike teško je zamisliv jer ona ima bitnu ulogu u mnogim gospodarskim djelatnostima zbog svoje dugotrajnosti i visoke ekonomske isplativosti [1]. Gotovo svi proizvodi koje svakodnevno koristimo sadrže plastiku [2]. Međutim, zbog velike proizvodnje plastičnih proizvoda koji se nakon korištenja neispravno zbrinjavaju, plastika je postala globalan problem i prijetnja za okoliš te ljudsko zdravlje [3]. Plastična onečišćivala nađena su u vodi, na kopnu i u atmosferi [4]. Osim većih komada plastike (makroplastika) u okolišu nalazimo i manje čestice plastike nazvane mikroplastika i nanoplastika [3]. Unazad par godina mikroplastika je postala tema brojnih istraživanja, no još uvijek nisu doneseni konkretni zakoni koji bi propisali dopuštenu količinu mikroplastike u okolišu [5,6]. Mikroplastika dolazi iz mnogih izvora, a jedan od važnijih izvora je sintetska odjeća koja tijekom pranja otpušta mikrovlakna [7]. Od svih umjetno proizvedenih vlakana, poliesterska vlakna čine tri četvrtine ukupnog broja, stoga su to najčešće pronalazena vrsta mikrovlakana u okolišu [8].

Mikrovlakna zbog svoje male veličine uglavnom prolaze kroz uređaje za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV), stoga je potrebna primjena drugih procesa obrade [7]. Primjeri takvih procesa su membranski procesi koji se posljednjih nekoliko desetljeća koriste za obradu otpadnih voda s velikom učinkovitošću uklanjanja onečišćivala, poput mikroplastike [9]. Neke od prednosti membranskih procesa su povećanje učinkovitosti, štednja energije, smanjeni utjecaj na okoliš, povećanje sigurnosti i dr. Upravo zbog navedenih prednosti membranski procesi danas imaju široku primjenu [10].

2. Opći dio

2.1 Mikroplastika

Tijekom prethodnih pola stoljeća dolazi do porasta proizvodnje plastike, a posljedično tome i količine nastale mikroplastike [11]. 1950. godine globalna proizvodnja plastike iznosila je 1,7 milijuna tona, dok je 2019. godine globalno proizvedeno 368 milijuna tona plastike [12,13]. Mikroplastika je pronađena u površinskim vodama, obalnim linijama, sedimentima slatkovodnih jezera, u morskim sedimentima pa čak i u polarnim regijama [11,14]. Trenutno postoji relativno malo podataka o opsegu mikroplastičnog onečišćenja u kopnenom okolišu [11]. Zbog velike rasprostranjenosti mikroplastika je postala važan ekološki problem te predstavlja potencijalni rizik za morsku floru i faunu te ljude [11,15].

Plastika se kategorizira po veličini, a razlikujemo: makroplastiku, mezoplastiku, mikroplastiku i nanoplastiku [11]. Njihove karakteristične veličine dane su u Tablici 1 [11].

Tablica 1. Podjela plastike prema veličini čestica.

Kategorija plastike	Veličina
Makroplastika	≥ 25 mm
Mezoplastika	< 25 mm – 5 mm
Mikroplastika	< 5 mm – 1mm
Nanoplastika	< 1 μ m

Mikroplastika se može definirati kao bilo koji čvrsti sintetski organski polimer veličine čestica u rasponu od 0,001 do 5 mm [11,16]. Karakteristike polimera koji čine mikroplastiku određuju njeno nastajanje, sudbinu, veličinu i sklonost oslobađanju onečišćujućih organskih tvari [17]. Za razliku od plastičnog otpada, mikroplastika se ne može lako pronaći, prikupiti ili zbrinuti na isplativ način [17]. Izvori mikroplastike su kozmetički proizvodi, proizvodi za osobnu njegu, tekstil (sintetska vlakna), kopneni transport (prah iz guma), sirovine za proizvodnju plastike (pelete od plastične smole), ribarske mreže i užadi [18]. Mikroplastika koja se nalazi u vodenom okolišu ima razne oblike, boje i veličine, pri

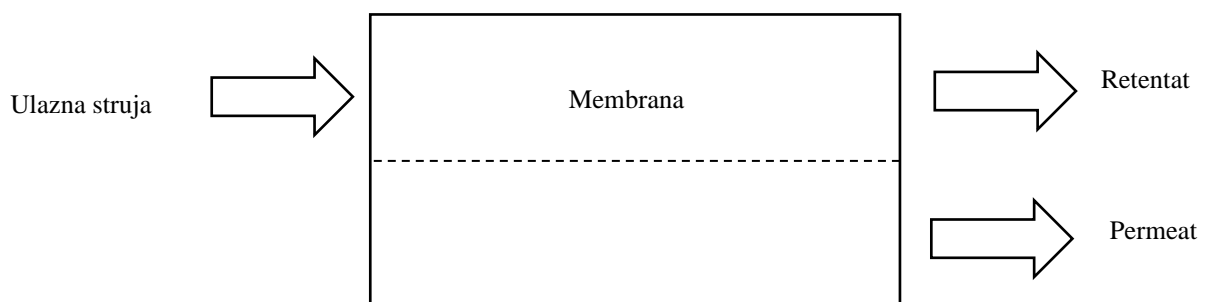
čemu neke imaju sferni oblik, a druge vlaknasti ili nasumičan oblik [11]. Na prostornu raspodjelu mikroplastike u vodenom okolišu uvelike utječe njena gustoća. Mikroplastika veće gustoće od vode u pravilu će potonuti na dno i nakupljat će se u sedimentu, dok će ona s manjom gustoćom plutati na površini [11]. U radu *Dris i sur.* (2016) dokazano je da se mikroplastika nalazi i u atmosferi te je otkriveno da se po m² taloži između 2 do 355 čestica mikroplastike dnevno [19]. Od svih istaloženih čestica mikroplastike 29,0 % činila su sintetska vlakna [19].

Na temelju podrijetla, mikroplastika se klasificira kao primarna ili sekundarna [16]. Kada se mikroplastika proizvede u maloj veličini, ona se kategorizira kao primarna mikroplastika [20]. U primarnu mikroplastiku pripadaju plastične kuglice, prašci te sintetska vlakna, a proizvode se namjerno za industrijske i kućanske svrhe [11,14,18]. U sekundarnu mikroplastiku ubrajamo nepravilne komadiće plastike nenamjerno proizvedene degradacijom i fragmentacijom većih dijelova plastike [11,21].

Sintetska mikrovlakna podskupina su mikroplastike [5,20]. Upravo su takva vlakna jedna od najčešćih vrsta mikroplastike otkrivenih u uzorcima prikupljenim iz okoliša te iz tog razloga predstavljaju značajnu opasnost za okoliš [11]. Sintetska vlakna proizvode se u vrlo velikim količinama i čine oko 60,0 % ukupne svjetske proizvodnje vlakana [22]. Najviše se proizvode poliesterska i poliamidna vlakna. Sintetska vlakna koriste se za proizvodnju odjeće, tkanina za namještaj, tepiha i dr. [22]. Glavni izvor sintetskih mikrovlakana je pranje tekstila u industrijskim i kućanskim uvjetima [11]. U jednom ciklusu pranja može se iz jednog komada sintetske odjeće osloboditi gotovo 2 000 vlakana [11]. Do oslobađanja mikroplastike iz sintetskog tekstila dolazi tijekom postupka pranja zbog mehaničkog i kemijskog naprezanja tekstila [22]. Čimbenici koji utječu na oslobađanje mikroplastičnih vlakana iz sintetske odjeće tijekom pranja su vrsta tekstila i njezina tekstura, vrsta prediva/tkanine, vrsta korištenog deterdženta i uvjeti pranja (temperatura, mehaničko djelovanje, tvrdoća vode i dr.) [22]. Budući da filtri perilica rublja i UPOV nisu namijenjeni zadržavanju čestica mikroplastike, ona se ispušta u kanalizacijske otpadne vode [8]. Otpadna voda može sadržavati i do 100 vlakana po litri [11]. Ukupna količina vlakana u otpadnim vodama sigurno će se povećati ukoliko se svjetska proizvodnja sintetskog tekstila nastavi razvijati [23].

2.2. Membranski separacijski procesi

Membranski separacijski procesi (MSP) su moderne tehnike separacije te su u posljednjim desetljećima u velikoj mjeri zamijenili tradicionalne postupke poput destilacije, apsorpcije, ekstrakcije i dr. [9]. Membranski proces je proces koji dijeli ulaznu struju na dvije struje: permeat, dio koji je prošao kroz membranu i retentat koji sadrži tvari koje je membrana zadržala [24]. Na Slici 1 prikazan je shematski prikaz MSP [24]. Separacija se odvija jer membrana ima sposobnost da jednu komponentu iz ulazne struje prenosi bolje od bilo koje druge komponente [10]. Prolazak određenih tvari kroz membranu moguć je zbog utjecaja pokretačke sile [25]. Pokretačka sila može biti gradijent tlaka, koncentracije, temperature ili električnog potencijala. Selektivnost i protok definiraju performanse ili učinkovitost membrane [10]. MSP imaju brojne prednosti u odnosu na druge metode obrade otpadnih voda, a neke od njih su: energetski su povoljni jer se odvijaju pri sobnoj temperaturi i ne dolazi do promjena faza, separacija se odvija bez nakupljanja produkta unutar membrane, nisu potrebni kemijski aditivi [24].



Slika 1. Shematski prikaz MSP.

2.2.1. Tlačni membranski procesi

Pokretačka sila kod tlačnih membranskih procesa je radni tlak koji uzrokuje prolazak otapala i različitih molekula otopljenih tvari kroz membranu, dok druge molekule ili čestice ne prolaze [26]. Kada ulazna struja dođe u kontakt s permselektivnom membranom, otopljene tvari manje od granične molekularne mase (engl. *Molecular weight cut-off*, MWCO) membrane prolaze kroz nju [9]. U tlačne membranske procese ubrajamo: mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO), a razlikujemo ih s

obzirom na veličinu pogonske sile te vrstu upotrijebljene membrane [10]. U Tablici 2 dane su karakteristike navedenih procesa [26]. Vrsta procesa odabire se s obzirom na veličinu i kemijska svojstva otopljenih ili suspendiranih tvari. Veličina odvojenih čestica ili molekula smanjuje se od MF do RO, što zahtijeva smanjenje promjera pora membrane. Smanjenjem promjera pora, otpor prijenosu tvari raste što zahtijeva povećanje radnog tlaka [10]. Kod tlačnih membranskih procesa, posebno kod NF i RO, potrebna je predobrada [26].

Tablica 2. Karakteristike tlačnih membranskih procesa.

Membranski proces	Raspon tlakova, bar	Raspon protoka, L/(m ² h bar)
MF	0,1 – 2,0	> 50
UF	1,0 – 5,0	10 – 50
NF	5,0 – 20	1,4 - 12
RO	10 – 100	0,05 – 1,4

2.2.1.1. Ultrafiltracija

Veličine pora kod UF membrana u rasponu su od 0,001 do 0,05 μm [25]. UF membrane porozne su prirode i uvijek su asimetrične strukture te imaju gušći gornji sloj [25,26]. Neki materijali koji se koriste za izradu UF membrana su: polisulfon, poli(eter-sulfon), celulozni acetat, alifatski poliamidi i mnogi drugi. UF se obično koristi za uklanjanje koloida, suspendiranih tvari i makromolekula iz otopine [10]. Također, UF membrane uklanjaju bakterije i viruse, ali ne i otopljene tvari poput kalcijevih i magnezijevih soli, nitrata ili teških metala iz ulazne struje. UF se sve češće primjenjuje kao zamjena za pješčane filtre i kolone s aktivnim ugljenom kao predobrada za RO i NF procese [9]. Također, koristi se kao zamjena za flokulaciju, koagulaciju i kloriranje. UF je zajedno s koagulacijom jedna od glavnih tehnika obrade voda [27]. Glavni nedostatak UF membrana je njihovo blokiranje što dovodi do pada protoka i smanjenja vijeka trajanja membrane. Blokiranje se može izbjeći prethodnom obradom ulazne struje te se time može produžiti životni vijek membrane [9].

2.3. Uklanjanje mikroplastike

Ziajahromi i sur. (2017) [28] proučavali su uklanjanje mikroplastike primjenom primarnih, sekundarnih i tercijarnih procesa obrade. Primarni procesi obrade bili su prosijavanje i sedimentacija. Sekundarne procese obrade činili su sekundarna aeracija, sedimentacija i UV dezinfekcija, dok su tercijarni procesi obrade bili UF, RO, flokulacija i dekarbonizacija. Uzorci otpadnih voda prikupljeni su iz tri glavna UPOV-a u Sydney-u. Jedan od UPOV-a primjenjivao je primarne, sekundarne i tercijarne postupke obrade, a uključivao je: prosijavanje, sedimentaciju, biološku obradu, flokulaciju, procese dezinfekcije, UF, RO i dekarbonizaciju. U primarnom efluentu otkriveno je 2,2 čestice mikroplastike / L, a nakon tercijarne obrade (RO) koncentracija se smanjila na 0,28, odnosno 0,21 čestice mikroplastike / L [28].

U radu *Murphy i sur.* (2016) [29] istraživano je u kojoj fazi procesa u sekundarnom UPOV koji se nalazi na rijeci Clyde (Glasgow) dolazi do uklanjanja mikroplastike. Preliminarnim i primarnim tretmanom uklanja se 78,3 % mikroplastike iz otpadnih voda, dok se sekundarnim tretmanom uklanja dodatno još 20,1 % [29]. U ovom radu dolazi se do zaključka da unatoč učinkovitom uklanjanju mikroplastike pri radu s velikim količinama otpadnih voda velika količina mikroplastike ulazi u okoliš.

Talvitie i sur. (2017) [30] istraživali su uklanjanje mikroplastike iz otpadnih voda u četiri različita komunalna postrojenja za obradu otpadnih voda koristeći membranski bioreaktor (MBR) u završnoj fazi obrade. MBR je uklonio 99,9 % mikroplastike [31].

Rezultati dobiveni u radu *Pramanik i sur.* (2021) [31] pokazali su da se pomoću UF i MF uklanja više od 90,0 % čestica mikro i nanoplastike što ih čini vrlo učinkovitim procesima [31].

Nijedan od dosadašnjih objavljenih radova ne proučava učinkovitost UF membrana pri uklanjanju sintetskih mikrovlakana koja se otpuštaju prilikom pranja tekstila. Sukladno navedenom, cilj ovog rada bio je istražiti učinkovitost uklanjanja sintetskih mikrovlakana iz kućanske otpadne vode pomoću tri vrste UF membrana čije su MWCO različite (u rasponu od 2 000 do 50 000 Da). Učinkovitost uklanjanja mikrovlakana pratila se mjerenjem mase suspendiranih tvari u ulaznoj struji i u permeatu te pomoću mikroskopa. Praćeni su i različiti fizikalno – kemijski parametri (električna provodnost, mutnoća, ukupni ugljik, ukupni organski ugljik, anorganski ugljik, pH vrijednost, suspendirane tvari i obojenje pri 436 nm,

525 nm, 620 nm) kućanske otpadne vode prije i nakon membranske obrade. Tijekom obrade UF membranama praćen je i protok permeata.

3. Eksperimentalni dio

3.1. Materijali

3.1.1. Membrane

Za uklanjanje mikroplastike iz kućanske otpadne vode od pranja rublja korištene su tri različite vrste UF membrana proizvođača GE Water & Process Technologies (Nizozemska). Membrane se do upotrebe čuvaju u hladnjaku. Korištene su membrane u obliku ravnih plahta. Jedna od razlika između korištenih membrana je različit MWCO. U ovom radu korištene UF membrane su: GH, PU, MW, a njihove karakteristike definirane od proizvođača dane su u Tablici 3.

Tablica 3. Karakteristike korištenih membrana od proizvođača.

Membrana	GH	PU	MW
Kemijski sastav	PA ^b	PES/PSf ^c	PES/PSf ^c
MWCO, Da	2 000	10 000	50 000
Maksimalni radni tlak, bar	27	10	7
Radni tlak, bar ^a	10,0	2,0	1,5
Dozvoljena pH vrijednost pri 25 °C	1-11	1-11	2-9
Maksimalna temperatura, °C	70	70	80

^a – tlak korišten u ovom radu; ^b – poliamid; ^c – poli(eter-sulfon)/polisulfon

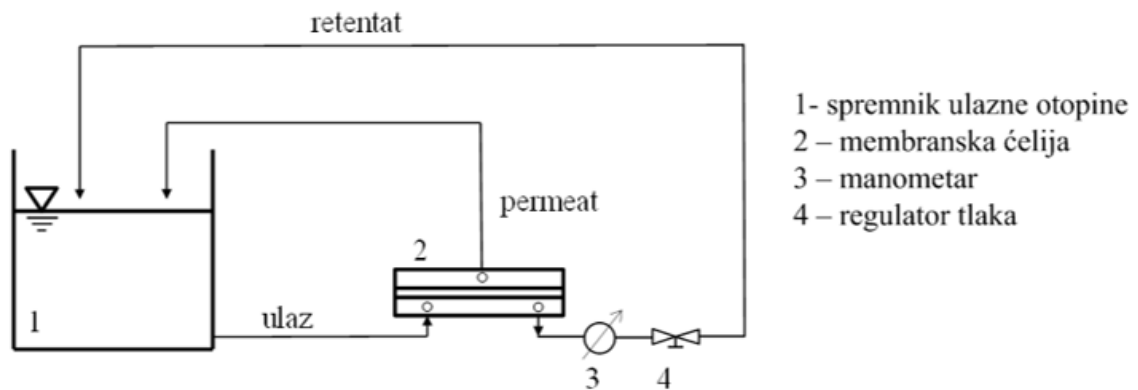
3.1.2. Kućanske otpadne vode

Kućanska otpadna voda koja sadrži mikroplastiku (poliester) dobivena je pranjem poliesterskih majica u perilici rublja. Model korištene perilice rublja bio je Končar PR 08 5 FC. Korištene su majice od 100 % poliestera. Postupak pranja provodio se dva puta. Prvi put bez deterdženta, a drugi put s deterdžentom. Korišten je tekući deterdžent Perwoll Sport, a sastav naveden od proizvođača je sljedeći: 5 – 15 % anionske površinski aktivne tvari, < 5 %

neionske površinski aktivne tvari, sapun, mirisi, enzimi, konzervansi. U svakom pranju stavljeno je 1540 g poliesterskih majica, a pranje se odvijalo na 40 °C na 600 okretaja u minuti. Perilica rublja je u svakom postupku radila 1 h te je uzeto 20 L uzorka.

3.2. Aparatura za membransku obradu voda

Za obradu kućanske otpadne vode korištena je aparatura čiji je shematski prikaz prikazan na Slici 2, a sastoji se od Sepa CF II ćelije (Sterlitech Corporation, SAD) s ukriženim tokom i membranom površine 138 cm², dobavne pumpe Hydracell DO3SASGSSSCA (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, SAD).



Slika 2. Shematski prikaz aparature za membransku obradu.

3.3. Analiza kućanske otpadne vode

U ovom radu određivani su fizikalno – kemijski parametri kućanske otpadne vode prije i nakon obrade. Određivani parametri su električna provodnost (κ , $\mu\text{S}/\text{cm}$), pH vrijednost, koncentracija anorganskog ugljika (engl. *Inorganic carbon*, IC), koncentracija ukupnog ugljika (engl. *Total carbon*, TC), koncentracije ukupnog organskog ugljika (engl. *Total organic carbon*, TOC), mutnoća, suspendirane tvari te obojenje pri valnim duljinama od 436 nm, 525 nm, 620 nm.

Za određivanje električne provodnosti i pH vrijednosti korišten je multimeter HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka). Masene koncentracije ugljika (TC i IC) dobivene su pomoću analizatora ugljika TOC-V_{ws} (Shimadzu, Japan). Iznos TOC-a određen je

oduzimanjem IC-a od TC-a. Turbidimetrom Turb 430 IR/Set (WTW, Njemačka) analizirana je mutnoća. Obojenje je određivano spektrofotometrom Hach Lange DR3900 (Njemačka) koji mjeri apsorbanciju pri valnim duljinama od 436 nm, 525 nm, 620 nm. Suspendirane tvari određene su pomoću uređaja za filtraciju, a korišten je filter GH Polypro (Pall, Meksiko) 47 mm, 0,45 µm. Najprije su filteri stavljeni u eksikator na 1 h nakon čega je pomoću njih filtrirano 100 mL ulazne struje i 250 mL permeata. Filteri su zatim stavljeni u sušionik na 105 °C. Nakon sat vremena u sušioniku stavljeni su u eksikator te su nakon 1 h izvagani na analitičkoj vagi.

Navedeni filteri analizirani su pod digitalnim optičkim trinokularnim mikroskopom (Olympus SZX16, Japan), povezanim s Olympus SDF PLAPO 1XPF (Japan) objektivom, digitalnom kamerom Olympus UC30 (Japan) te programom za slike Olympus Stream Motion. Uvećanje mikroskopa bilo je 16 x 0,7 puta.

3.4. Postupak rada

Prije početka rada membrane su isprane demineraliziranom vodom (oko 3 L) bez tlaka kako bi se uklonio konzervans. Zatim se stabilizirao protok membrana pri radnom tlaku demineraliziranom vodom. Radni tlak za MW bio je 1,5 bar, za PU 2 bar, a za GH 10 bar. Nakon stabilizacije protoka obrađivana je kućanska otpadna voda. Kućanska otpadna voda (10 L) nalazila se u spremniku ulazne otopine gdje se homogenizirala pomoću magnetske miješalice. Obrada je rađena 3 h u šaržnom načinu rada, tj. permeat i retentat su vraćani u spremnik za ulaznu otopinu. Na kraju obrade uzet je uzorak permeata za analizu. Nakon tlačne obrade slijedilo je čišćenje membrane demineraliziranom vodom u trajanju od 30 min pri radnom tlaku. Pomoću tehničke vage KERN 440-35A (Njemačka) tijekom svih faza mjerena je masa permeata svakih 10 s. Tehnička vaga bila je spojena na računalo i na njemu je praćen protok kroz membranski uređaj.

4. Rezultati i rasprava

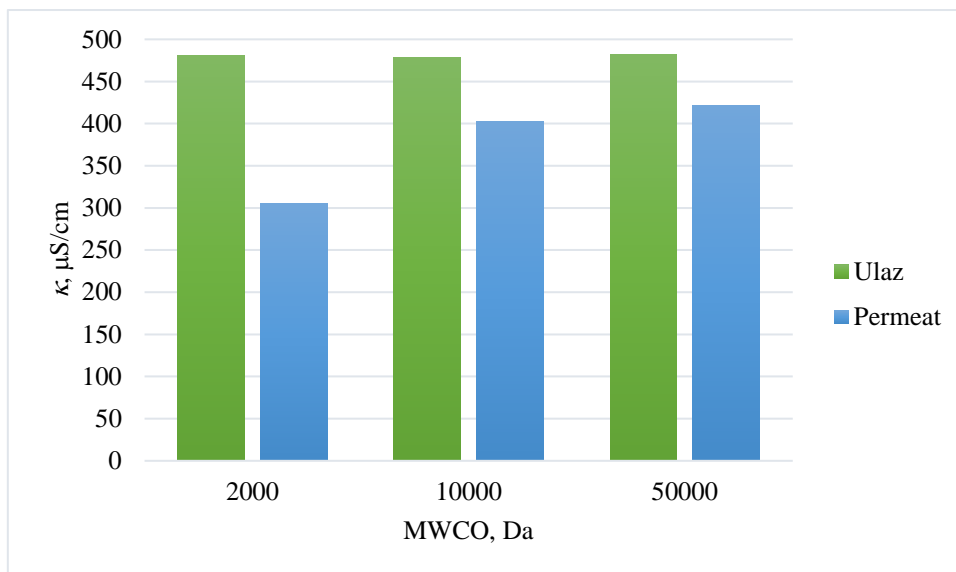
4.1. Fizikalno - kemijski parametri

4.1.1. Električna provodnost

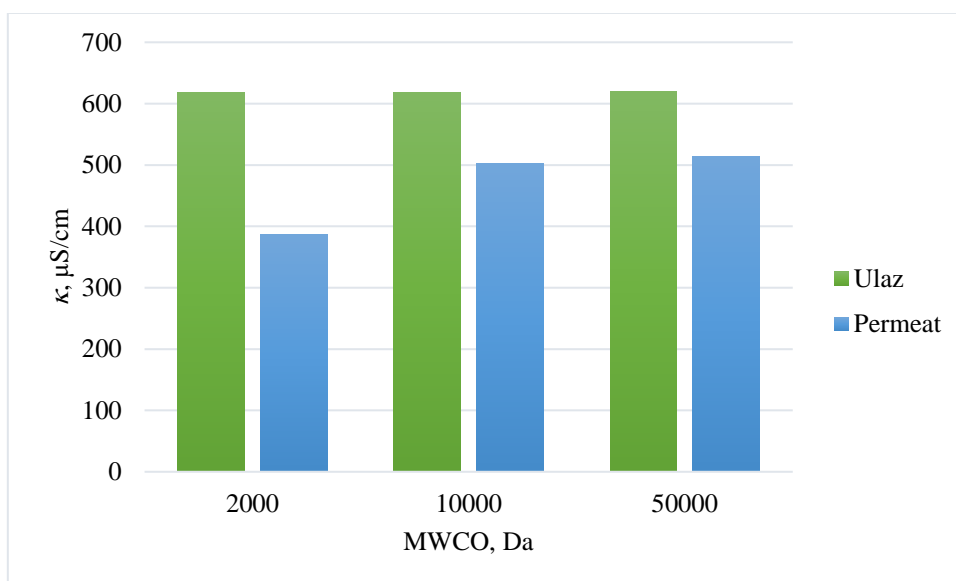
Na Slici 3 prikazan je graf koji sadrži vrijednosti električne provodnosti prije i nakon obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta s različitim UF membranama. Na grafu je vidljivo da sve korištene UF membrane smanjuju električnu provodnost. Najveći faktor zadržavanja električne provodnosti ima GH membrana koji iznosi 36,6 %. MW membrana ima najmanji faktor zadržavanja električne provodnosti te on iznosi 12,7 %, dok faktor zadržavanja PU membrane ima vrijednost 15,9 %.

Slika 4 prikazuje graf električne provodnosti prije i nakon obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom upotrebom UF membrana s različitim MWCO. Kod kućanske otpadne vode s deterdžentom najveći faktor zadržavanja (37,5 %) ima GH membrana, zatim slijedi PU membrana čiji faktor zadržavanja iznosi 18,8 %. MW membrana ima najmanji faktor zadržavanja električne provodnosti, a on iznosi 17,1 %. Na Slikama 3 i 4 vidljivo je da sve korištene membrane smanjuju vrijednost električne provodnosti, ali faktori zadržavanja nemaju veliku vrijednost što je u skladu s istraživanjem *Zulaikha i sur. (2014) [32]*. Razlog tome je što su pore UF membrana veće od veličina iona koji se nalaze u kućanskoj otpadnoj vodi [32]. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da membrane s manjim MWCO imaju veće vrijednosti faktora zadržavanja, odnosno više smanjuju vrijednost električne provodnosti u permeatu zbog manje veličine pora.

Usporedbom ulaznih vrijednosti električne provodnosti na Slikama 3 i 4 vidljivo je da deterdžent povećava električnu provodnost zbog toga jer sadrži anionske tenzide. Ovisnost povećanja električne provodnosti o vrsti tenzida dokazana je u radu *Bratovic i sur. (2018) [33]*. Iz dobivenih vrijednosti faktora zadržavanja vidljivo je da UF membrane prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom više smanjuju električnu provodnost.



Slika 3. Graf promjene vrijednosti električne provodnosti na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta upotrebom različitih UF membrana.



Slika 4. Graf promjene vrijednosti električne provodnosti na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom upotrebom različitih UF membrana.

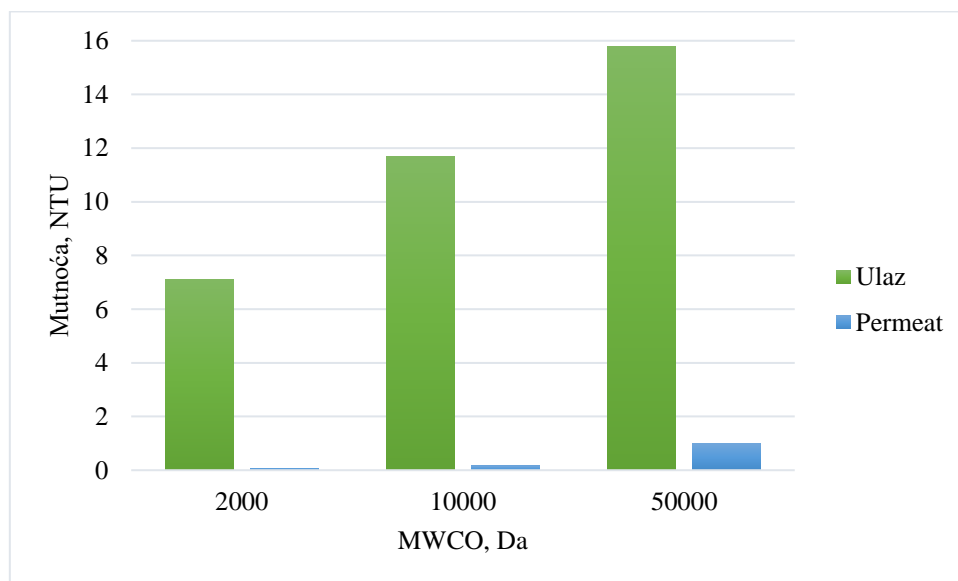
4.1.2. Mutnoća

Slika 5 prikazuje smanjenje mutnoće kućanske otpadne vode bez deterdženta nakon obrade s UF membranama. Sve tri korištene membrane učinkovito smanjuju mutnoću, a

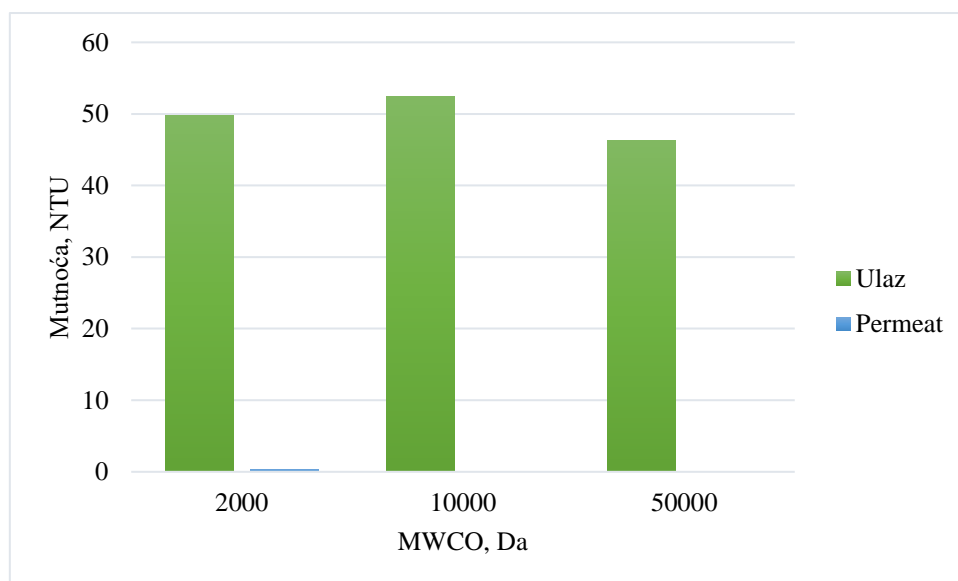
vrijednosti faktora zadržavanja za MW, PU i GH membranu redom iznose 93,6 %, 98,5 % i 99,2 %.

Ovisnost smanjenja mutnoće kućanske otpadne vode s deterdžentom prikazana je na Slici 6. U ovom slučaju faktori zadržavanja za MW, PU i GH membranu iznose 99,8 %, 99,9 % i 99,3 %. Dakle, vidljivo je da UF membrane učinkovito smanjuju vrijednost mutnoće što potvrđuje i rad *Babaei i sur* (2019) [34].

Usporedbom ulaznih vrijednosti kućanske otpadne vode na Slikama 5 i 6 vidljivo je da deterdžent povećava vrijednost mutnoće. U radu *López Zavala i Espinoza Estrada* (2016) [35] također je korišten tekući deterdžent te su dobivene slične vrijednosti mutnoće. Mutnoća kod kućanske otpadne vode s deterdžentom veća je nego kod kućanske otpadne vode bez deterdženta zbog suspendiranih čestica deterdženta u vodi [36]. Faktori zadržavanja prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom za nekoliko postotaka su veći nego kod obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta.



Slika 5. Graf promjene vrijednosti mutnoće na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta upotrebom različitih UF membrana.



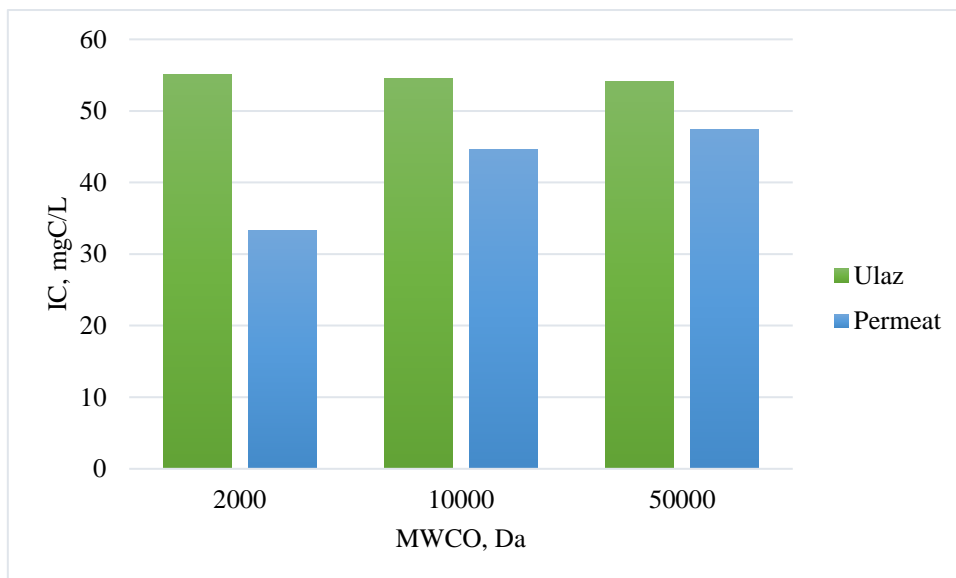
Slika 6. Graf promjene vrijednosti mutnoće na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom upotrebom različitih UF membrana.

4.1.3. Koncentracija anorganskog ugljika

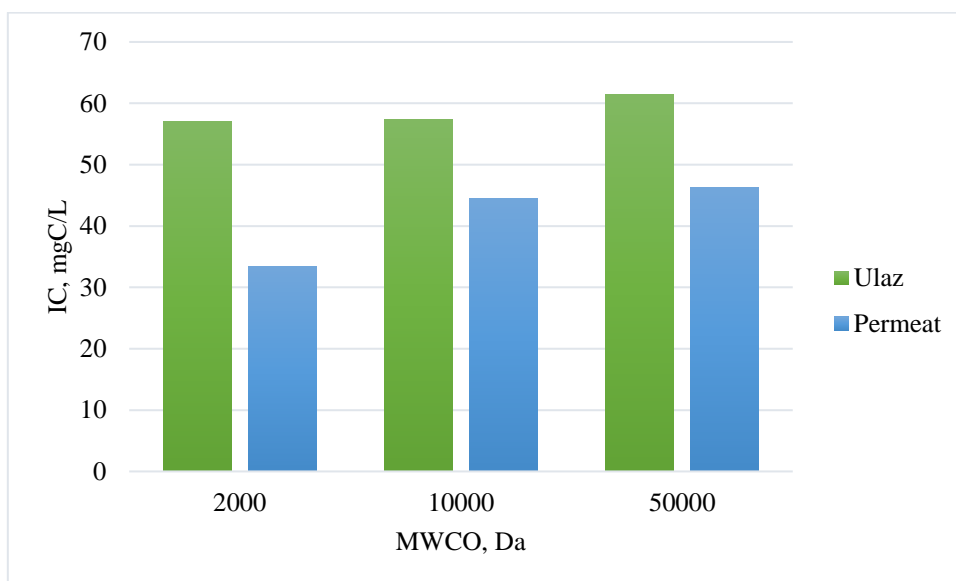
Vrijednost IC-a u kućanskoj otpadnoj vodi bez deterdženta prolaskom kroz GH, PU i MW membranu smanjila se redom za 39,6 %, 18,1 % i 12,4 %, što je vidljivo na Slici 7.

Na Slici 8 prikazano je smanjenje IC-a u kućanskoj otpadnoj vodi s deterdžentom nakon prolaska kroz membrane različitog MWCO. U ovom slučaju faktor zadržavanja za GH membranu iznosi 41,3 %, za PU membranu 22,4 %, a za MW membranu 24,6 %.

Kod kućanske otpadne vode koja sadrži deterdžent ulazna koncentracija IC-a zanemarivo je viša nego kod kućanske otpadne vode bez deterdženta. Usporedbom faktora zadržavanja prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta i kućanske otpadne vode koja sadrži deterdžent vidljivo je da su faktori zadržavanja u drugom slučaju veći.



Slika 7. Graf promjene koncentracije anorganskog ugljika na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta upotrebom različitih UF membrana.



Slika 8. Graf promjene koncentracije anorganskog ugljika na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom upotrebom različitih UF membrana.

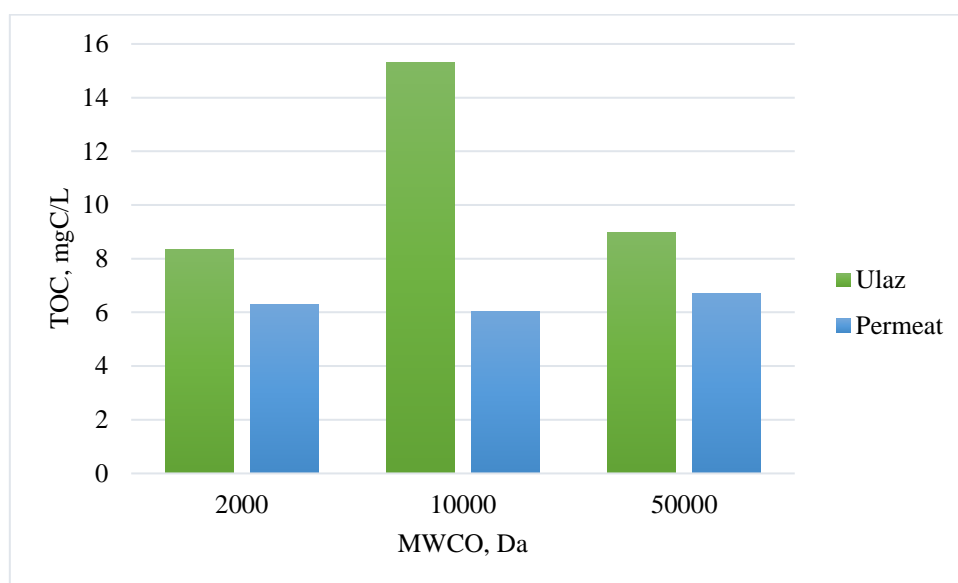
4.1.4. Koncentracije ukupnog organskog ugljika

Na Slici 9 vidljivo je smanjenje TOC-a nakon obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta korištenjem GH, PU i MW membrana. Faktor zadržavanja MW membrane iznosi 25,3 %, kod PU membrane njegova vrijednost je 60,5 %, dok kod GH membrane iznosi 24,4

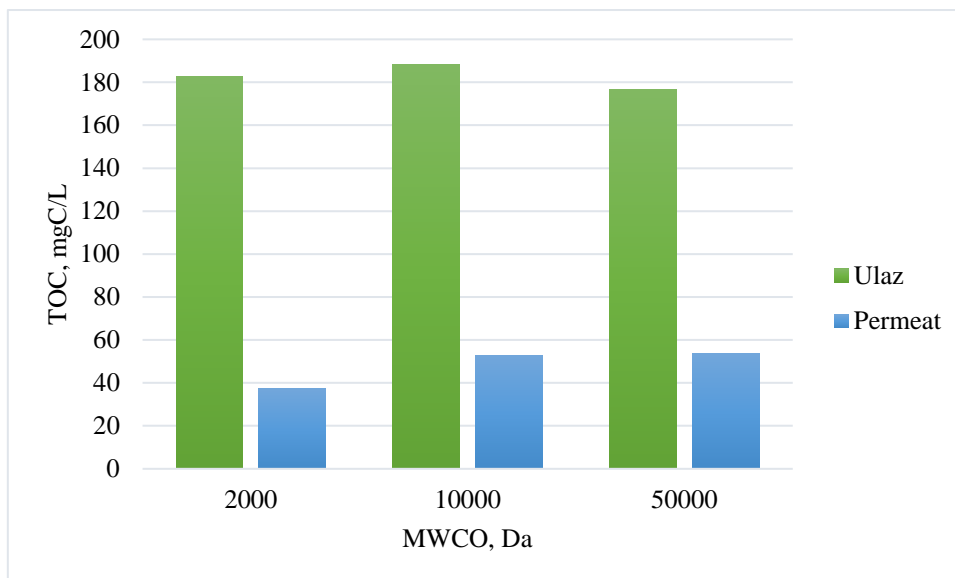
% . Vidljivo je da vrijednost TOC-a ulazne struje kod PU membrane odstupa od ostalih ulaznih struja, a uzrok je vjerojatno analitička pogreška.

U drugom slučaju (Slika 10), kod kućanske otpadne vode s deterdžentom koncentracija TOC-a smanjila se za 69,4 % kod MW membrane, kod PU membrane za 71,9 %, dok je najveće smanjenje kod GH membrane (79,6 %). Kod obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom vidljivo je da membrane s nižim MWCO efikasnije smanjuju koncentraciju TOC-a što je potvrđeno i u radu *Mosqueda-Jimenez i sur.* (2004) [37].

Usporedbom grafova na Slikama 9 i 10 vidljivo je da je ulazna koncentracija TOC-a veća na Slici 10 nego na Slici 9, odnosno deterdžent povećava koncentraciju TOC-a što je dokazano u radu *López Zavala i Espinoza Estrada* (2016) [35]. Razlog većoj koncentraciji TOC-a kod kućanske otpadne vode s deterdžentom je taj što deterdžent u svom sastavu sadrži organski ugljik, npr. on se nalazi u strukturi tenzida i enzima. Usporedbom dobivenih rezultata u prvom i u drugom slučaju vidljivo je da kod obrade kućanske vode s deterdžentom dolazi do većeg smanjenja TOC-a.



Slika 9. Graf promjene koncentracije ukupnog organskog ugljika na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta upotrebom različitih UF membrana.



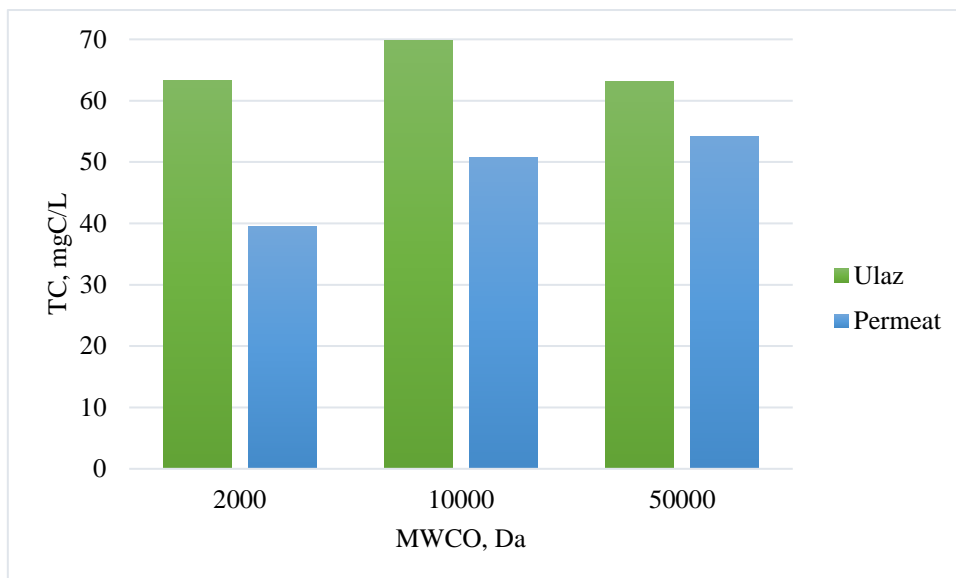
Slika 10. Graf promjene koncentracije ukupnog organskog ugljika na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom upotrebom različitih UF membrana.

4.1.5. Koncentracija ukupnog ugljika

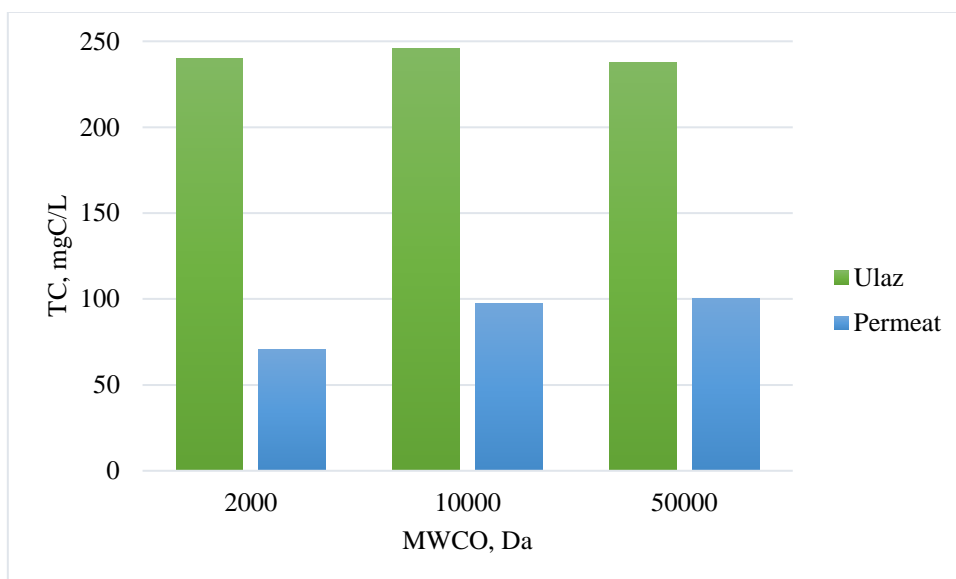
Na Slici 11 nalazi se graf koji prikazuju vrijednosti TC-a prije i nakon obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta pomoću ispitivanih membrana. Najmanji faktor zadržavanja ima MW membrana (14,2 %), dok kod PU on iznosi 27,4 %, a kod GH ima najveću vrijednost (39,6 %).

Graf smanjenja TC-a pri obradi kućanske otpadne vode s deterdžentom vidljiv je na Slici 12. Kod obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom faktor zadržavanja za MW membranu iznosi 57,9 %, za PU membranu 60,4 % te za GH membranu 70,5 %. Iz dobivenih podataka vidljivo je da se faktor zadržavanja povećava smanjenjem MWCO, a to je u skladu s istraživanjem *Kovač* (2017) [38].

Iz Slika 11 i 12 vidljivo je da je vrijednost TC-a na ulazu kod kućanske otpadne vode koja sadrži deterdžent puno veća nego kod kućanske otpadne vode bez deterdženta. Razlog znatnom povećanju TC-a kod kućanske otpadne vode s deterdžentom je taj što deterdžent povećava koncentraciju TOC-a te je posljedično veća i vrijednost TC-a jer je njegova vrijednost zbroj IC-a i TOC-a. Kod obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom vidljivo je da su faktori zadržavanja veći nego kod obrade kućanske otpadne vode koja ne sadrži deterdžent.



Slika 11. Graf promjene koncentracije ukupnog ugljika na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta upotrebom različitih UF membrana.



Slika 12. Graf promjene koncentracije ukupnog ugljika na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom upotrebom različitih UF membrana.

4.1.6. Suspendirane tvari

U Tablici 4 vidljivo je da UF membrane 100,0 % uklanjaju suspendirane tvari što je u skladu s istraživanjem *Hernandeza i sur* (1992) [39]. U Tablici 5 prikazane su koncentracije suspendiranih tvari na ulazu i u permeatu nakon obrade kućanske otpadne vode s

deterdžentom. Iz tablice je vidljivo da sve tri korištene membrane 100,0 % uklanjaju suspendirane tvari kao i kod kućanske otpadne vode bez deterdženta.

Usporedbom vrijednosti suspendiranih tvari iz Tablice 4 i 5 vidljivo je da kućanska otpadna voda s deterdžentom sadrži više suspendiranih tvari od kućanske otpadne vode bez deterdženta te iz toga proizlazi da se prilikom pranja s deterdžentom otpušta veća količina mikrovlakna što je u skladu s istraživanjem *Hernandez i sur* (2017) [39].

Tablica 4. Vrijednosti suspendiranih tvari i pH na ulazu i u permeatu u kućanskoj otpadnoj vodi bez deterdženta.

Membrana	Suspendirane tvari, mg/L		pH vrijednost	
	Ulaz	Permeat	Ulaz	Permeat
GH	3,2	0,0	8,06	8,26
PU	5,2	0,0	8,17	8,47
MW	4,4	0,0	8,21	8,54

Tablica 5. Vrijednosti suspendiranih tvari i pH na ulazu i u permeatu u kućanskoj otpadnoj vodi s deterdžentom.

Membrana	Suspendirane tvari, mg/L		pH vrijednost	
	Ulaz	Permeat	Ulaz	Permeat
GH	50,0	0,0	8,14	8,32
PU	35,0	0,0	8,12	8,34
MW	53,0	0,0	8,12	8,38

4.1.7. Obojenje

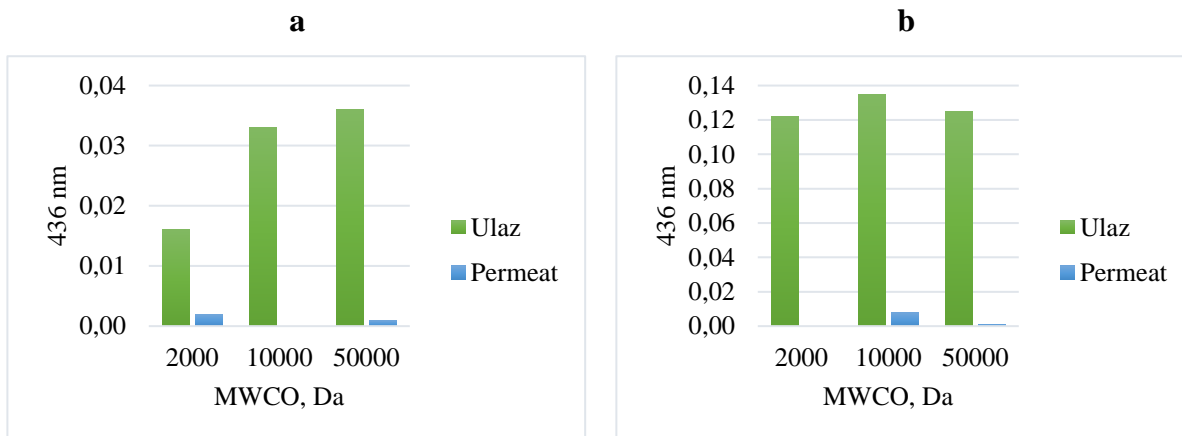
Slika 13.(a) prikazuje smanjenje obojenja pri valnoj duljini od 436 nm kućanske otpadne vode bez deterdženta nakon prolaska kroz ispitivane UF membrane. Faktori zadržavanja za MW, PU i GH membranu redom iznose 97,2 %, 100,0 %, i 87,5 %. Na Slici 13.(b) prikazano je obojenje pri 436 nm prije i nakon obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom. Za MW membranu faktor zadržavanja iznosi 99,2 %, za PU membranu 94,1 %, a za GH membranu 100,0 %.

Prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta MW, PU i GH membrane smanjile su obojenje pri valnoj duljini od 525 nm za 96,8 %, 100,0 % i 92,3 %, a vrijednosti prije i nakon obrade vidljive su na Slici 14.(a). Na Slici 14.(b) prikazan je graf smanjenja obojenja pri valnoj duljini od 525 nm prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom. Faktori zadržavanja za MW, PU i GH membranu redom iznose 98,9 %, 94,1 % i 100,0 %.

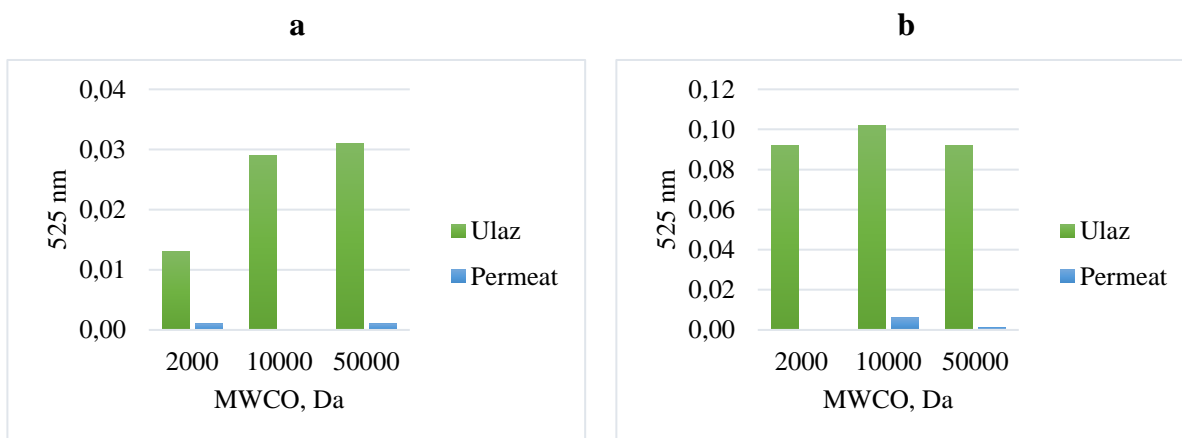
Smanjenje vrijednosti obojenja pri valnoj duljini od 620 nm prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta prikazano je na Slici 15.(a). MW membrana smanjila je obojenje kod ove valne duljine za 96,0 %, PU membrana za 100,0 %, a GH membrana za 92,3 %. Slika 15.(b) prikazuje graf promjene obojenja pri 620 nm prije i nakon obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom. MW, PU i GH membrane smanjile su obojenje za 97,2 %, 94,0 % i 100,0 %.

Vrijednost ukupnog obojenja također se smanjila u permeatu u odnosu na ulaznu struju kućanske otpadne vode bez deterdženta (Slika 16.(a)). Faktor zadržavanja MW membrane iznosi 95,7 %, PU membrane 100,0 %, dok kod GH membrane on iznosi 92,3 %. Na Slici 16.(b) prikazano je smanjenje ukupnog obojenja pri obradi kućanske otpadne vode s deterdžentom. U ovom slučaju faktori zadržavanja za MW, PU i GH membranu iznose 98,6 %, 94,1 % i 100,0 %.

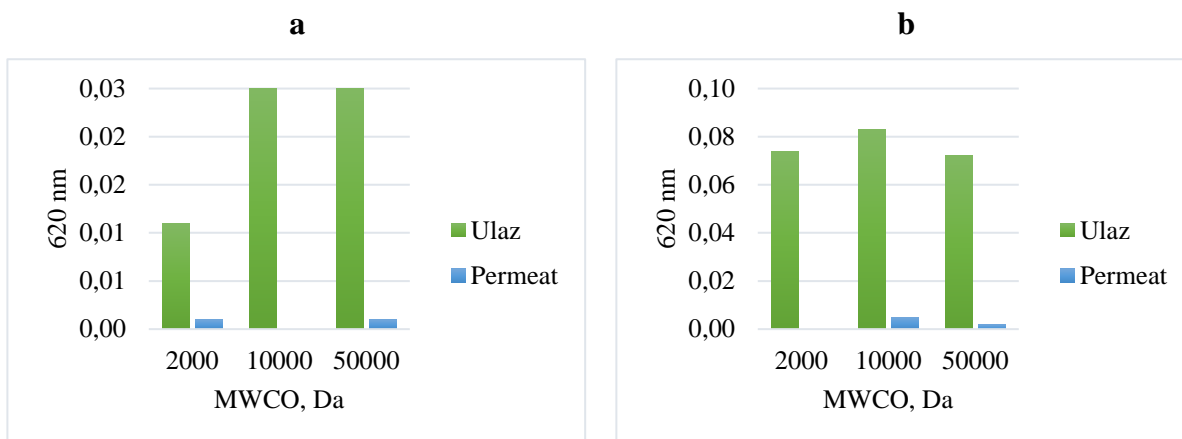
Usporedbom ulaznih vrijednosti obojenja kod kućanske otpadne vode bez i s deterdžentom vidljivo je da deterdžent povećava obojenje pri svim valnim duljinama. Iako se na popisu sastojaka ne nalaze bojila uglavnom svi deterdženti u svom sastavu imaju bojila. Povećanje obojenja kućanske otpadne vode s deterdžentom može se pripisati prisutnosti bojila. Međutim, uzrok povećanja obojenja može biti i ispuštanje bojila iz tekstila prilikom pranja s deterdžentom. Sve UF membrane učinkovito uklanjaju obojenje pri svim valnim duljinama, a to je dokazano i u radu *Alcaina-Miranda i sur.* (2009) [41]. Dobiveni faktori zadržavanja obojenja pri ispitivanim valnim duljinama veći su kod obrade kućanske otpadne s deterdžentom nego kod obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta.



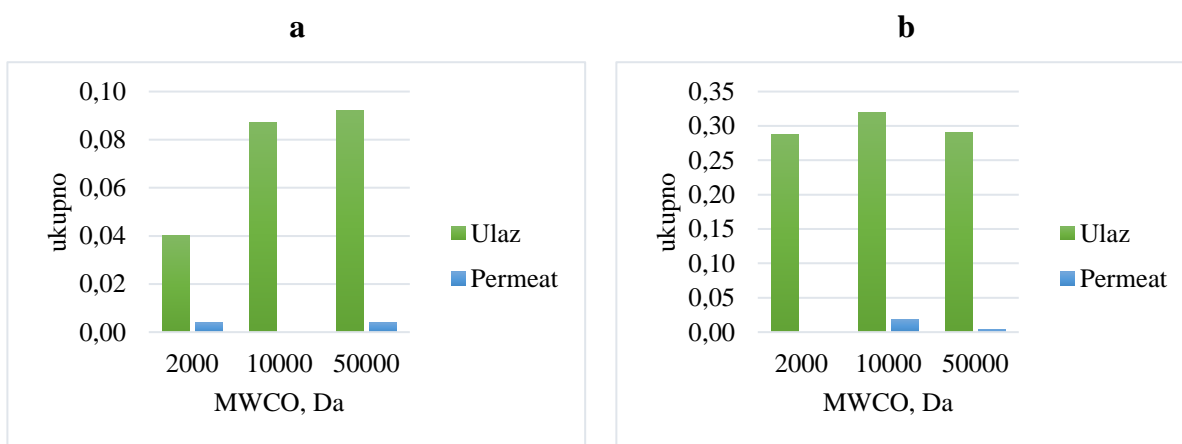
Slika 13. Graf promjene obojenja pri valnoj duljini od 436 nm na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode (a) bez deterdženta i (b) s deterdžentom upotrebom različitih UF membrana.



Slika 14. Graf promjene obojenja pri valnoj duljini od 525 nm na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode (a) bez deterdženta i (b) s deterdžentom upotrebom različitih UF membrana.



Slika 15. Graf promjene obojenja pri valnoj duljini od 620 nm na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode (a) bez deterdženta i (b) s deterdžentom upotrebom različitih UF membrana.

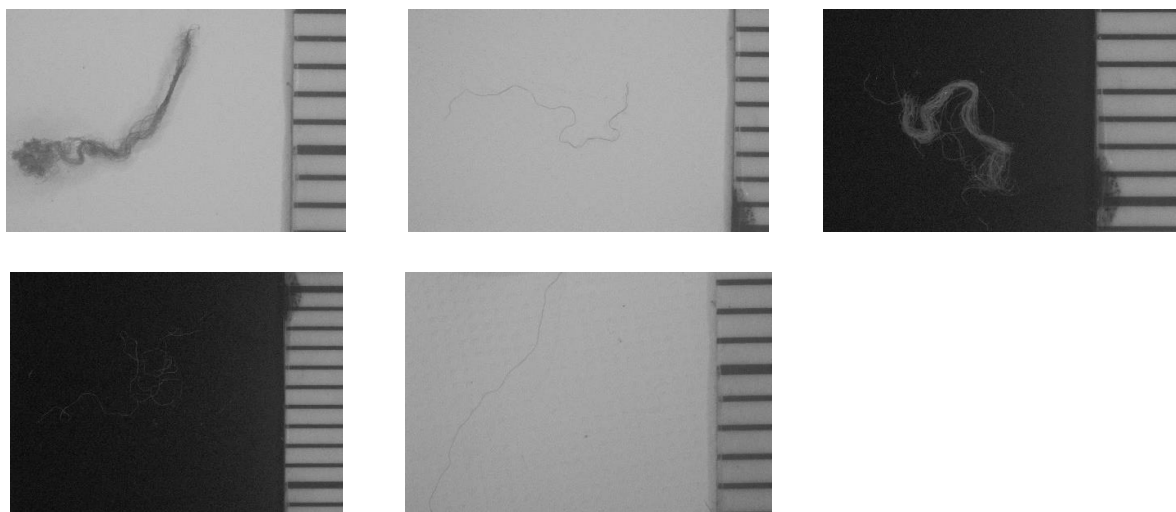


Slika 16. Graf promjene ukupnog obojenja na ulazu i u permeatu prilikom obrade kućanske otpadne vode (a) bez deterdženta i (b) s deterdžentom upotrebom različitih UF membrana.

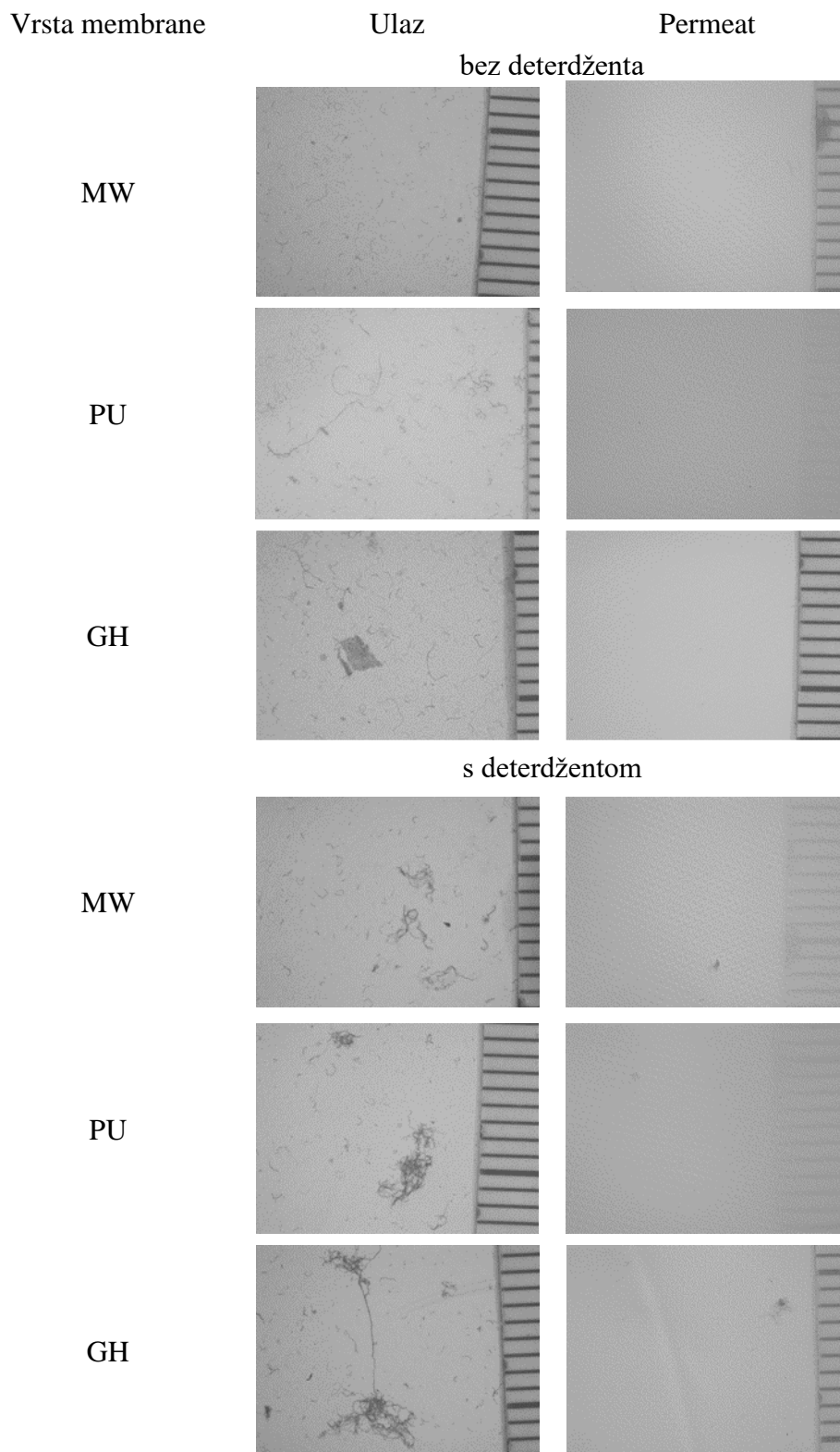
4.2. Uklanjanje mikroplastike

Na Slici 17 prikazane su mikroskopske slike vlakana uzetih iz poliesterskih majica. Mikroskopske slike filtera nakon filtracije ulaza i permeata prikazane su na Slici 18. Usporedbom vlakana sa Slike 17 i vlakana koja su se nalazila u kućanskoj otpadnoj vodi prije i nakon obrade (Slika 18) vidljiva je sličnost, odnosno zaključuje se da je prilikom pranja poliesterskih majica došlo do oslobađanja mikrovlakana. Sa Slike 18 već je odmah uočljiv veći broj mikrovlakana na ulazu nego u permeatu kod svih ispitivanih membrana. Kako bi se

točnije mogla vidjeti razlika u broju mikrovlakana na ulazu i u permeatu prebrojana su mikrovlakna koja se nalaze na mikroskopskim slikama filtera (Slika 18). Međutim, treba uzeti u obzir da nisu prebrojana mikrovlakna na cijeloj površini filtera već samo na fotografiranom dijelu, stoga dobiveni rezultati nisu dovoljno precizni. Nakon obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta pomoću MW membrane broj mikrovlakana se smanjio sa 194 na 12, kod PU membrane broj mikrovlakana se smanjio sa 197 na 4, dok je kod GH membrane na ulazu bilo 185 mikrovlakana, a u permeatu 3 mikrovlakana. Obradom kućanske otpadne vode s deterdžentom, MW membrana je smanjila broj mikrovlakana sa 136 na 3, prilikom obrade s PU membranom broj mikrovlakana smanjio se sa 124 na 5, dok je GH membrana smanjila broj mikrovlakana sa 150 na 8. Vidljivo je da se veći broj mikrovlakana oslobodio prilikom pranja bez deterdženta nego s deterdžentom, no također je iz Slike 18 vidljivo da su se prilikom pranja s deterdžentom oslobodila duža vlakna te su se stvorile nakupine vlakana. U poglavlju 4.1. dobiveno je da je prilikom pranja poliesterskih majica s deterdžentom oslobođena veća masa mikrovlakana što nije u skladu s dobivenim brojem mikrovlakana na filterima. Neusklađenost podataka možemo pripisati stvorenim nakupinama mikrovlakana prilikom pranja s deterdžentom, odnosno nemogućnosti prebrojavanja točnog broja mikrovlakana koja se nalaze u nakupinama. Također, u radu *De Falco i sur.* (2018) [7] dobiveni rezultati ukazuju na to da se veći broj mikrovlakana oslobodi prilikom pranja s deterdžentom. Otpuštanje većeg broja mikrovlakana može se pripisati tome da deterdžent prilikom pranja može uzrokovati trenje s tekstilom [7].



Slika 17. Referentna vlakna uzeta iz tekstila (majice od 100 % poliester).



Slika 18. Mikroskopske slike filtera pomoću kojeg su sakupljene čestice mikroplastike iz kućanske otpadne vode prije i nakon membranske obrade.

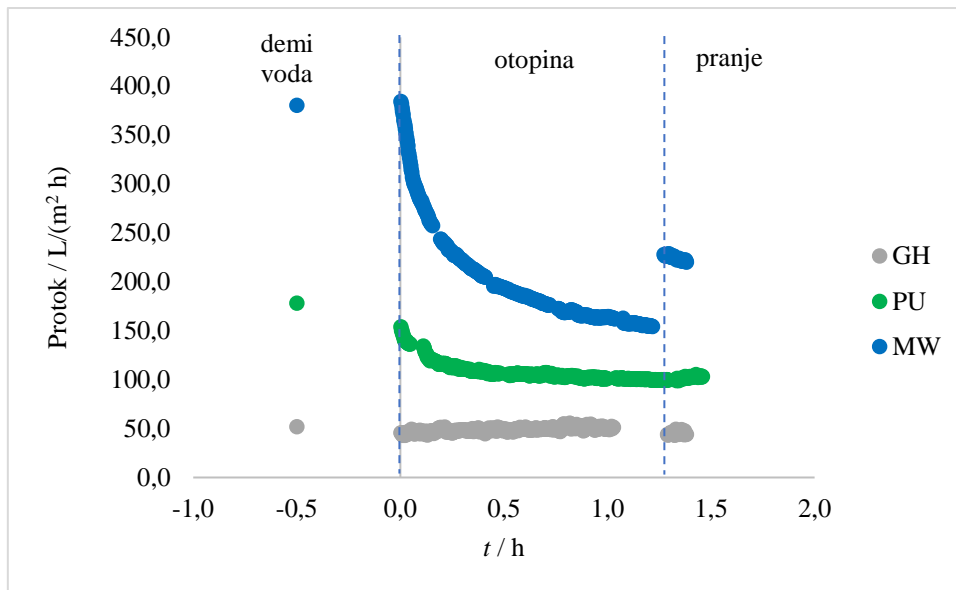
4.3. Protok ispitivanih UF membrana

Na Slici 19 nalazi se graf koji prikazuje ovisnost protoka o vremenu prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta pomoću UF membrana. Početne točke na grafu predstavljaju vrijednost protoka permeata nakon stabilizacije demineraliziranom vodom. Iz grafa je vidljivo da najveći stabilizirani protok ima MW membrana ($380,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$), stabilizirani protok kod PU membrane iznosi $178,5 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$, a najmanji protok ima GH membrana ($52,1 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$). Nakon stabilizacije slijedila je u prvom slučaju obrada kućanske otpadne vode bez deterdženta, što je na grafu prikazano kao protok otopine. Usporedbom vrijednosti protoka demineralizirane vode na početku s prvim protokom otopine vidljivo je da se kod PU i GH membrane protok smanjio, dok se kod MW membrane praktički isti. Kod PU membrane protok je pao za 13,6 %, a kod GH membrane za 11,9 %. Na Slici 19 vidljivo je da se tijekom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta protok MW membrane najintenzivnije smanjio i to za 59,8 %. Pad protoka kućanske otpadne vode bez deterdženta kod PU membrane iznosi 35,1 %, dok je kod GH membrane došlo do zanemarivog povećanja protoka. Na kraju obrade provedeno je čišćenje UF membrana, a protok tijekom pranja demineraliziranom vodom također je prikazan na Slici 19. Usporedbom protoka demineralizirane vode na početku i protoka demineralizirane vode na kraju pranja kod MW membrane vidljivo je da je protok kod pranja manji za 42,2 %, kod PU membrane protok kod pranja manji je za 42,1 %, a kod GH membrane protok na kraju pranja manji je za 5,9 %. Budući da kod MW i PU membrane nakon pranja demineraliziranom vodom nije postignut protok demineralizirane vode na početku, zaključuje se da se radi o ireverzibilnom blokiranju te je potrebno kemijsko čišćenje kako bi došlo do regeneracije protoka. Protok na kraju pranja kod GH membrane blizu je vrijednosti protoka demineralizirane vode na početku te se radi o reverzibilnom blokiranju.

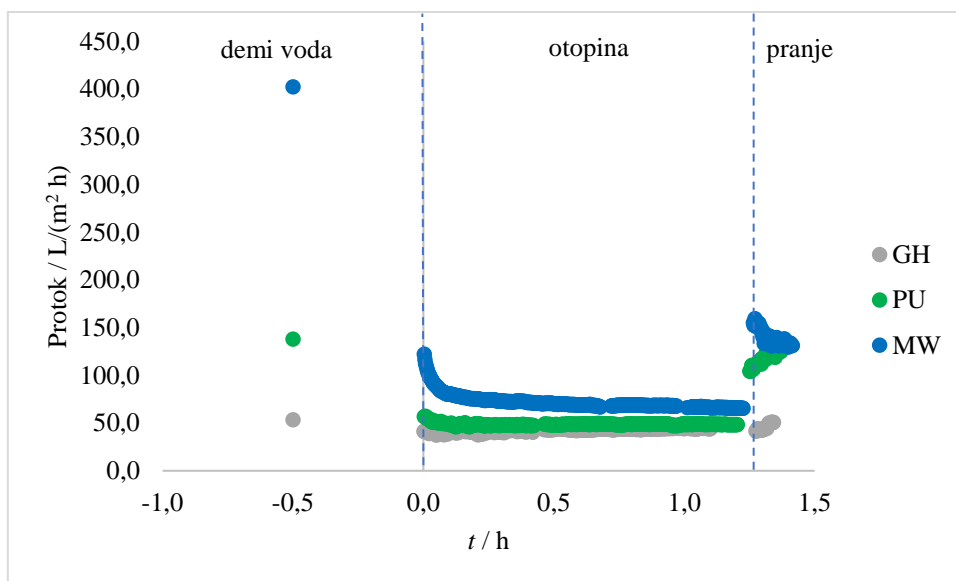
Graf ovisnosti protoka o vremenu prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom pomoću različitih UF membrana prikazan je na Slici 20. Nakon stabilizacije najveći protok ima MW membrana u iznosu od $402,4 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$, protok PU membrane iznosi $138,0 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$, a najmanji protok ima GH membrana u iznosu od $53,4 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$. Također, nakon stabilizacije slijedila je obrada kućanske otpadne vode s deterdžentom. Kada se usporedi protok demineralizirane vode na početku s prvim protokom otopine vidljivo je da je kod svih ispitivanih membrana protok pao. Kod MW membrane dolazi do pada protoka za 69,6 %, kod PU membrane protok je pao za 58,9 %, dok je kod GH membrane pad iznosio

22,7 %. Prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom vidljivo je da se kod MW i PU membrane protok tijekom vremena smanjuje za 46,5 % i 14,5 %. Protok GH membrane i u ovom slučaju se zanemarivo povećao tijekom vremena. Nakon obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom slijedilo je pranje membrane s demineraliziranom vodom. Kod MW, PU i GH membrana protok na kraju pranja manji je od protoka demineralizirane vode na početku obrade za 67,4 %, 9,4 % i 4,8 %. Vidljivo je da kod MW membrane dolazi do ireverzibilnog blokiranja zbog toga jer je protok nakon pranja puno manji od protoka demineralizirane vode na početku. Kod PU i GH membrane vrijednost na kraju pranja malo je manja od početnog protoka demineralizirane vode te se može zaključiti da je riječ o reverzibilnom blokiranju.

Usporedbom protoka na Slikama 19 i 20 vidljive su neke razlike. Protoci demineralizirane vode na početku slični su te nisu uočene značajne razlike, no već kod protoka otopina vidljiva je razlika. Kod obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom početni protok prilikom obrade otopine puno je manji od protoka demineralizirane vode na početku. Iz ove usporedbe zaključuje se da deterdžent smanjuje protok već na početku obrade. Također, vidljivo je da kod obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta u prvih 25 min dolazi do izražajnijeg pada protoka u odnosu na pad protoka kod obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom. Usporedbom vrijednosti protoka na kraju pranja kod kućanske otpadne vode bez deterdženta s protokom na kraju pranja kod kućanske otpadne vode koja sadrži deterdžent vidljivo je da se u prvom slučaju protok bolje regenerirao kod MW membrane, dok je kod PU obrnuto.



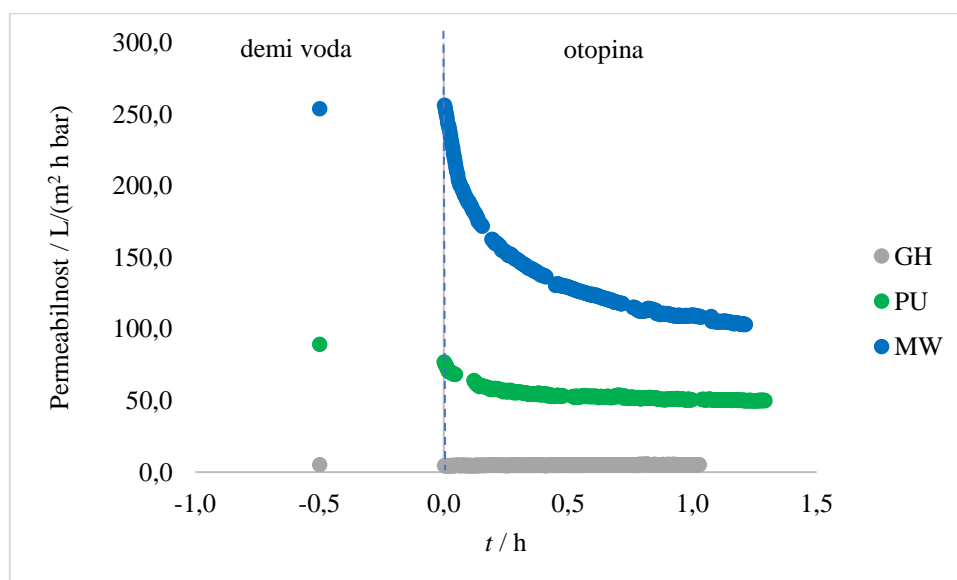
Slika 19. Protok ispitivanih UF membrana prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta.



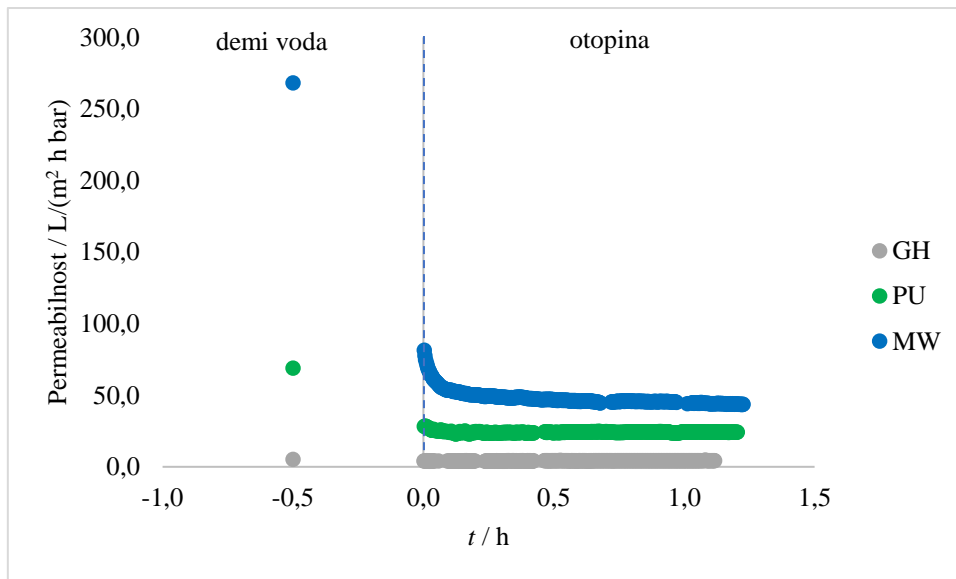
Slika 20. Protok ispitivanih UF membrana prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom.

Na Slikama 21 i 22 prikazana je permeabilnost ispitivanih UF membrana tijekom obrade kućanske otpadne vode bez i s deterdžentom. Pomoću permeabilnosti možemo međusobno uspoređivati membrane. Permeabilnost svake membrane je dobivena dijeljenjem protoka s njezinim radnim tlakom. Kod obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta (Slika

21) vidljivo je da je permeabilnost demineralizirane vode najveća za MW membranu, a iznosi 253,9 L/(m² h bar). Najmanja permeabilnost demineralizirane vode pripada GH membrani, a iznosi 5,1 L/(m² h bar). Dobiveni podaci potvrđuju da je protok ovisan o MWCO te što je MWCO veći, tj. veće pore, membrana ima veću permeabilnost. Prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom MW membrana također ima najveću permeabilnost u iznosu od 268,3 L/(m² h bar), dok najmanju permeabilnost ima GH membrana (5,3 L/(m² h bar)). Nakon stabilizacije protoka demineraliziranom vodom slijedila je obrada kućanske otpadne vode s ispitivanjem UF membranama. Na Slici 21 vidljivo je da već na samom početku obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta permeabilnost počinje opadati. Kod MW membrane vidljiv je značajan eksponencijalni pad permeabilnosti na početku obrade, PU membrana ima blaži eksponencijalni pad, dok je kod GH membrane permeabilnost linearna. Kod obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom (Slika 22) također je vidljivo jednako ponašanje ispitivanih membrana s razlikom da je pad permeabilnosti kod MW i PU membrane blaži nego kod obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta. Dobiveni rezultati u skladu su s istraživanjem *Ćurić i sur.* (2020) [42] te ukazuju da je povećanjem MWCO blokiranje membrane izraženije.



Slika 21. Permeabilnost ispitivanih UF membrana prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta.

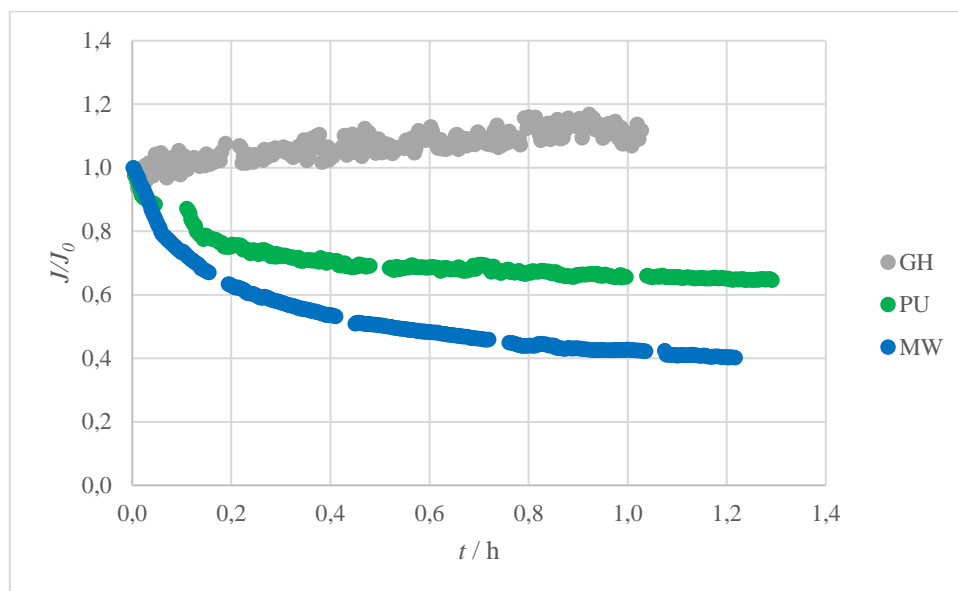


Slika 22. Permeabilnost ispitivanih UF membrana prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom.

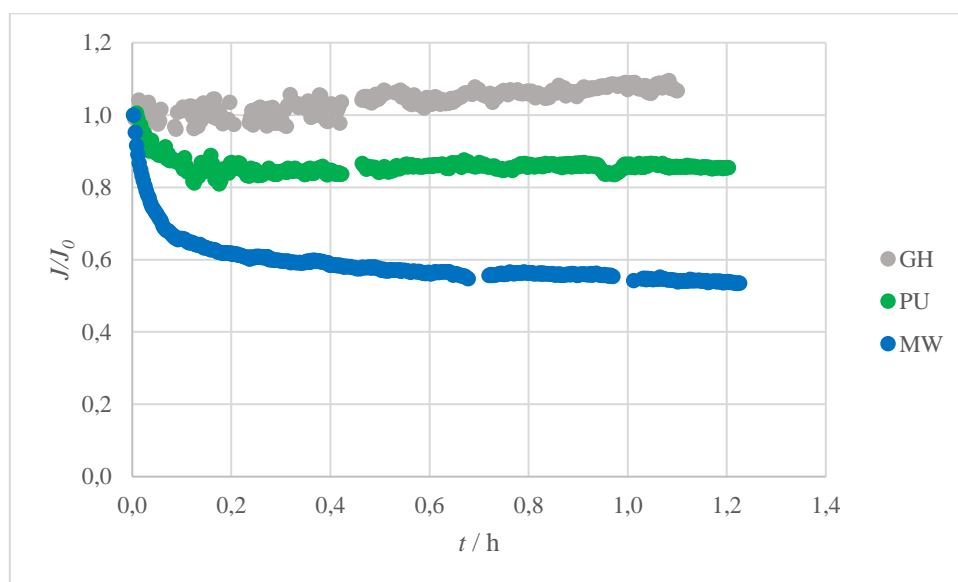
Na Slici 23 prikazan je normalizirani protok (J/J_0) za MW, PU i GH membrane prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta. Iz slike je vidljivo da se kod MW i PU membrana normalizirani protok smanjuje tijekom vremena. Nagli pad protoka vidljiv je u prvih 15 min, a iznosi 40,8 % za MW membranu i 26,2 % za PU membranu. Do kraja obrade protok kod MW i PU membrana pao je za 59,8 % i 35,4 %. Razlog naglog pada protoka kod ove dvije membrane može se pripisati tome što one imaju veći MWCO, odnosno veće pore te dolazi do lakšeg nakupljanja suspendiranih čestica, otopljenih anorganskih i organskih tvari u membranskoj strukturi što uzrokuje veće blokiranje [43]. Kod GH membrane vidljivo je da se normalizirani protok linearno povećava i ima vrijednosti veće od 1,0. Budući da normalizirani protok ne smije prelaziti vrijednost 1,0, dolazi se do zaključka da su dobiveni protoci neprecizni, a razlog tome je što se kod obrade s GH membranom koriste veći tlakovi te je teže održavati tlak na konstantnoj vrijednosti.

Normalizirani protok za ispitivane membrane kod obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom prikazan je na Slici 24. Također se i u ovom slučaju normalizirani protok smanjuje kod MW i PU membrane. U prvih 15 min obrade protok se smanjio za 39,1 % kod MW membrane, dok kod PU membrane smanjenje iznosi 15,9 %. Normalizirani protok se do kraja obrade kod MW i PU membrane smanjio za 46,5 % i 14,5 %. Kod GH membrane dolazi do povećanja protoka jednako kao i u prethodnom slučaju. Usporedi li se normalizirani protok

sa Slika 23 i 24 vidljivo je da se u prvom slučaju normalizirani protok kod MW i PU membrana više smanjio u prvih 15 min.



Slika 23. Normalizirani protok ispitivanih UF membrana prilikom obrade kućanske otpadne vode bez deterdženta.



Slika 24. Normalizirani protok ispitivanih UF membrana prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom.

5. Zaključak

Cilj ovog rada bio je utvrditi učinkovitost UF membrana pri uklanjanju mikroplastike iz kućanske otpadne vode. U prvom slučaju kućanska otpadna voda nije sadržavala deterdžent, dok je u drugom slučaju sadržavala deterdžent. Ispitivanje je provedeno na trima vrstama UF membrana (GH, PU, MW).

Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti da sve tri korištene membrane učinkovito uklanjaju sintetska mikrovlakna iz kućanske otpadne vode bez deterdženta kao i iz kućanske otpadne vode s deterdžentom.

Prilikom provođenja membranske obrade mjereni su fizikalno – kemijski parametri te se iz dobivenih rezultata može zaključiti da su UF membrane vrlo učinkovite (faktor zadržavanja > 90,0 %) pri smanjenju vrijednosti mutnoće i obojenja pri valnim duljinama od 436 nm, 525 nm, 620 nm i ukupno. Također, sve tri UF membrane smanjuju vrijednosti električne provodnosti, TOC-a (smanjenje od 24,4 % do 79,6 %), IC-a (smanjenje od 12,4 % do 41,3 %) i TC-a (smanjenje od 14,2 % do 70,5 %). Dobiveni rezultati pokazuju da su prilikom obrade kućanske otpadne vode s deterdžentom faktori zadržavanja kod svih parametara veći nego faktori zadržavanja kod kućanske otpadne vode koja ne sadrži deterdžent.

Iako je dobiveno da sve UF membrane 100,0 % uklanjaju suspendirane tvari, mikroskopskom analizom uočeno je da je manji broj vlakana nakon obrade završio u permeatu. Usporedbom kućanske otpadne vode bez deterdženta i kućanske otpadne vode s deterdžentom prije obrade uočeno je da deterdžent uzrokuje oslobađanje veće količine mikrovlakana te su ona veće duljine i skupljena su u nakupine.

Kod MW membrane pad permeabilnosti je najizraženiji, a razlog je taj što MW membrana ima najveći MWCO od svih ispitivanih membrana te dolazi do većeg blokiranja. Dobiveni rezultati pokazuju da smanjenjem MWCO dolazi do manjeg blokiranja membrane.

6. Literatura

- [1] W. Wang, H. Gao, S. Jin, R. Li, G. Na, The ecotoxicological effects of microplastics on aquatic food web, from primary producer to human: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 173 (2019) 110-117.
- [2] K. Zhang, W. Gong, J. Lv, X. Xiong, C. Wu, Accumulation of floating microplastics behind the Three Gorges Dam, *Environ. Pollut.* 204 (2015) 117-123.
- [3] A. B. Silva, M. F. Costa, A. C. Duarte, Biotechnology advances for dealing with environmental pollution by micro(nano)plastics: Lessons on theory and practices, *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* 1 (2018) 30-35.
- [4] J. W. Park, S.J. Lee, D. Y. Hwang, S. Seo, Recent Purification Technologies and Human Health Risk Assessment of Microplastics. *Materials* 13 (2020) 5196.
- [5] F. Salvador Cesa, A. Turra, J. Baruque-Ramos, Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: A review from textile perspective with a focus on domestic washings, *Sci. Total Environ.* 598 (2017) 1116-1129.
- [6] K. Bule, K. Zadro, A. Tolić, E. Radin, M. Miloloža, V. Ocelić Bulatović, D. Kučić Grgić, Mikroplastika u morskom okolišu Jadrana, *Kem. Ind.* 69 (5-6) (2020) 303–310.
- [7] F. De Falco, M. P. Gullo, G. Gentile, E. Di Pace, M. Cocca, L. Gelabert, M. Brouta-Agnésa, A. Rovira, R. Escudero, R. Villalba, R. Mossotti, A. Montarsolo, S. Gavignano, C. Tonin, M. Avella, Evaluation of microplastic release caused by textile washing processes of synthetic fabrics, *Environ. Pollut., Ser. A* 236 (2018) 916-925.
- [8] G. D. Fontana, R. Mossotti, A. Montarsolo, Assessment of microplastics release from polyester fabrics: The impact of different washing conditions, *Environ. Pollut., Ser. A* 264 (2020) 113960.
- [9] S. Sridhar, S. Moulik, Membrane Processes: Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation for Industrial Scale Separations, John Wiley & Sons, Hoboken, 2018, str. 12-21.
- [10] M. Mulder, Basic principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996 , str. 12–212.

- [11] C. B. Crawford, B. Quinn, *Microplastic Pollutants*, Elsevier, Amsterdam, 2017, str. 101-130.
- [12] H.S. Auta, C.U Emenike, S.H Fauziah, Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions, *Environ. Int.* 102 (2017) 165-176.
- [13] PlasticsEurope, *Plastics - the Facts 2020: An analysis of European Plastic Production, Demand and Waste Data*, Belgija, 2020.
- [14] X. Guo, J. Wang, The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review, *Mar. Pollut. Bull.* 142 (2019) 1–14.
- [15] V. Godoy, M. A. Martín-Lara, M. Calero, G. Blázquez, Physical-chemical characterization of microplastics present in some exfoliating products from Spain, *Mar. Pollut. Bull.* 139 (2019) 91–99.
- [16] GESAMP, *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment*, International Maritime Organization, London, 2015.
- [17] A. L. Andrady, The plastic in microplastics: A review, *Mar. Pollut. Bull.* 119 (2017) 12-22.
- [18] UNEP *Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change*. United Nations Environment Programme, Nairobi, 2016.
- [19] R. Dris, J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, B. Tassin, Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment?, *Mar. Pollut. Bull.* 104 (2016) 290-293.
- [20] GESAMP , *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part two of a global assessment*, International Maritime Organization, London, 2016.
- [21] N. L., Hartline, N. J. Bruce, S. N. Karba, E. O. Ruff, S. U. Sonar, P. A. Holden, Microfiber Masses Recovered from Conventional Machine Washing of New or Aged Garments, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 11532– 11538.
- [22] F. De Falco, G. Gentile, E. Di Pace i sur., Quantification of microfibrils released during washing of synthetic clothes in real conditions and at lab scale, *Eur. Phys. J. Plus* 133 (2018) 257.

- [23] B. M. Carney Almroth, L. Åström, S. Roslund i sur., Quantifying shedding of synthetic fibers from textiles; a source of microplastics released into the environment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 1191–1199.
- [24] AWWA Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New York, 1996, str. 24-29.
- [25] R. Singh, *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation Vol. 2*, Butterworth-Heinemann, Kidlington, 2015, str. 1-12.
- [26] K. Košutić, *Membranske tehnologije obrade voda*, Zbirka nastavnih tekstova, (2014), str. 19-68.
- [27] T. Poerio, E. Piacentini, R. Mazzei, *Membrane Processes for Microplastic Removal*, *Molecules* 24 (2019) 4148.
- [28] S. Ziajahromi, P.A. Neale, L. Rintoul, F.D.L. Leusch, *Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics*, *Water Res.* 112 (2017) 93–99.
- [29] F. Murphy, C. Ewins, F. Carbonnier, B. Quinn, (2016) *Wastewater Treatment Works (WwTW) as a Source of Microplastics in the Aquatic Environment*, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 5800-5808.
- [30] J. Talvitie, A. Mikola, A. Koistinen, O. Setälä, *Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies*, *Water Res.* 123 (2017) 401-407.
- [31] B. K. Pramanik, S. K. Pramanik, S. Monira, *Understanding the fragmentation of microplastics into nano-plastics and removal of nano/microplastics from wastewater using membrane, air flotation and nano-ferrofluid processes*, *Chemosphere* 282 (2021) 131053.
- [32] S. Zulaikha, W. J. Lau, A. F. Ismail, J. Jaafar, *Treatment of restaurant wastewater using ultrafiltration and nanofiltration membranes*, *J. Water Process Eng.* 2 (2014) 58–62.
- [33] A. Bratovic, S. Nazdragic, A. Odobasic, I. Sestan, *The Influence of Type of Surfactant on Physicochemical Properties of Liquid Soap*, *Int. J. Mater. Chem.* 8 (2018) 31-37.

- [34] F. Babaei, M. H. Ehrampoush, H. Eslami, M. T. Ghaneian, H. Fallahzadeh, P. Talebi, R. F. Fard, A. A. Ebrahimi, Removal of linear alkylbenzene sulfonate and turbidity from greywater by a hybrid multi-layer slow sand filter microfiltration ultrafiltration system, *J. Cleaner Prod.* 211 (2019) 922-931.
- [35] M. López Zavala, E. Espinoza Estrada, (2016), The Contribution of the Type of Detergent to Domestic Laundry Graywater Composition and Its Effect on Treatment Performance, *Water* 8 (2016) 214.
- [36] S. Selambakkannu, N. A. F. Othman, K. A. Bakar, K. M. Thailan, Z. Karim, Degradation of surfactants from domestic laundry effluent by electron beam irradiation, *Mater. Today: Proc.* 46 (2021) 1807-1812.
- [37] D.B. Mosqueda-Jimenez, R.M. Narbaitz, T. Matsuura, Manufacturing conditions of surface-modified membranes: effects on ultrafiltration performance, *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 51-67.
- [38] N. Kovač, *Obrada komunalne otpadne vode ultrafiltracijom (Završni rad)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2017).
- [39] E. Hernandez, C. S. Chen, P. E. Shaw, R. D. Carter, S. Barros, Ultrafiltration of orange juice: effect on soluble solids, suspended solids, and aroma, *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992) 986–988.
- [40] E. Hernandez, B. Nowack, D. M. Mitrano, Polyester Textiles as a Source of Microplastics from Households: A Mechanistic Study to Understand Microfiber Release During Washing, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 7036–7046.
- [41] M. I. Alcaina-Miranda, S. Barredo-Damas, A. Bes-Piá, M. I. Iborra-Clar, A. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, Nanofiltration as a final step towards textile wastewater reclamation. *Desalination* 240 (2009) 290–297.
- [42] I. Ćurić, D. Dolar, K. Karadakić, Uklanjanje bojila iz tekstilne otpadne vode ultrafiltracijskim membranama, *Kem. Ind.* 69 (13) (2020) 39-46.
- [43] I. Ćurić, D. Dolar, K. Karadakić, Textile wastewater reusability in knitted fabric washing process using UF membrane technology, *J. Cleaner Prod.* 299 (2021) 126899.

7. Popis simbola

IC - anorganski ugljik, mg C/L

MBR - membranski bioreaktor

MF - mikrofiltracija

MSP - membranski separacijski proces

MWCO - granična molekulska masa, Da

NF – nanofiltracija

NTU - nefelometrijska turbidimetrijska jedinica za mutnoću

PA - poliamid

PES/PS - poli(eter-sulfon)/polisulfon

pH - negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

RO – reverzna osmoza

TC – ukupni ugljik, mg C/L

TOC – ukupni organski ugljik, mg C/L

UF - ultrafiltracija

UPOV – uređaj za pročišćavanje otpadnih voda

κ - električna provodnost, $\mu\text{S}/\text{cm}$

8. Životopis

Martina Zadavec [REDACTED] Odrasla je u Štrigovi gdje je i završila Osnovnu školu Štrigova. Nakon osnovne škole upisuje prirodoslovno – matematički smjer u Gimnaziji Josipa Slavenskog u Čakovcu. Osnovnu i srednju školu završila je s odličnim uspjehom. Godine 2018. upisuje se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije na preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo.