

# Utjecaj matice vode na uklanjanje pesticida s UF/NF/RO membranama

---

Grbin, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:476839>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Ivana Grbin

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, srpanj 2023.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Grbin

**Utjecaj matice vode na uklanjanje pesticida  
s UF / NF / RO membranama**

Mentor: izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. izv. prof. dr. sc. Davor Dolar

2. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

3. izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić

Zagreb, srpanj 2023.

*Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru na stručnom vodstvu, strpljenju i potpori tijekom pisanja diplomskog rada te asistentici Bruni Babić Visković mag. ing. oecoing. na pomoći prilikom rada na HPLC uređaju.*

*Zahvaljujem se svim prijateljima i posebno svojoj obitelji koji su mi pružili potporu i vjerovali u mene cijelo vrijeme, bez vas ne bi bila tu gdje jesam.*

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju Sveučilišta u Zagrebu Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije akademske godine 2022. / 2023.*

## SAŽETAK

### Utjecaj matice vode na uklanjanje pesticida UF / NF / RO membranama

Uklanjanje pesticida iz vode postalo je jedno od prioritetnih istraživanja u posljednjih nekoliko godina zbog sve većeg utjecaja pesticida na okoliš i zdravlje. U ovom radu ispitivano je uklanjanje tri pesticida (klotianidin, acetamiprid i tiakloprid) membranskim separacijskim procesima. Ovi pesticidi pripadaju skupini neonikotinoidea i poznati su po svojoj dugotrajnoj prisutnosti u biljkama. Klotianidin i tiakloprid vrlo su otrovni stoga je Europska unija zabranila njihovu upotrebu.

Tlačni membranski separacijski procesi ultrafiltracije, nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO) korišteni su za uklanjanje navedenih pesticida u demineraliziranoj i vodovodnoj vodi te u modelnoj otopini pri konstantnom tlaku od 10 bar. Razlikuju se u veličini pora što rezultira različitim zadržavanjem pesticida na membrani.

Ultrafiltracijske membrane nisu uklonile pesticide iz svih matrica vode, dok su NF i RO membrane imale visoke faktore zadržavanja > 80 %, odnosno > 90 %. Rezultati su pokazali da je mehanizam isključenja veličinom dominantan mehanizam. Pesticidi su hidrofilni te nije došlo do interakcija između korištenih membrana i pesticida što je potvrđeno infracrvenom spektroskopijom s Fourier-ovom transformacijom.

**Ključne riječi:** pesticidi, membranski separacijski procesi, okoliš, voda, onečišćenje

## **ABSTRACT**

### **Effect of water matrix on removal of pesticides by UF/NF/RO membranes**

The removal of pesticides from water has become one of the research priorities in recent years due to the increasing impact of pesticides on the environment and health. In this work, the removal of three pesticides (clothianidin, acetamiprid, and thiacloprid) was studied using pressure membrane separation processes. These pesticides belong to the neonicotinoid group and are known for their long-term presence in plants. Clothianidin and thiacloprid are very toxic, which is why the European Union has banned their use.

The pressure membrane separation processes ultrafiltration, nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) were used to remove the above pesticides in demineralized and tap water and in a model solution at a constant pressure of 10 bar. They differ in their pore size, resulting in different retention of pesticides on the membrane.

Ultrafiltration membranes did not remove pesticides from water matrices, while NF and RO membranes had high retention factors  $> 80\%$  and  $> 90\%$ , respectively. The results showed that the size exclusion mechanism is the dominant mechanism. The pesticides are hydrophilic, and there were no interactions between the membranes used and the pesticides, which was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy.

**Keywords:** pesticides; membrane separation processes; environment; water; pollution

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Membranski separacijski procesi</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Karakterizacija membrana</b>	<b>4</b>
2.2.1. Membrane	4
<b>2.3. Pesticidi</b>	<b>5</b>
2.3.1. Klotianidin	6
2.3.2. Acetamiprid	6
2.3.3. Tiaklopid	7
<b>2.4. Uklanjanje pesticida UF / NF / RO membranama</b>	<b>7</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>9</b>
<b>3.1. Materijali</b>	<b>9</b>
3.1.1. Membrane	9
3.1.2. Pesticidi	10
3.1.3. Matice vode	10
<b>3.2. Uređaji za mjerenje</b>	<b>11</b>
3.2.1. Laboratorijski RO / NF uređaj	11
3.2.2. Visoko učinkovita tekućinska kromatografija (HPLC)	12
3.2.3. Određivanje ukupnog ugljika (TC)	12
3.2.4. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)	13
3.2.5. Konduktometar i pH - metar	13
<b>3.3. Postupak rada</b>	<b>13</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>14</b>
<b>4.1. Nazivna svojstva membrana</b>	<b>14</b>
<b>4.2. Uklanjanje klotianidina</b>	<b>15</b>
4.2.1. Praćenje fluksa	15
4.2.2. Faktor zadržavanja	16
4.2.3. Ostali parametri	17
<b>4.3. Uklanjanje acetamiprida</b>	<b>19</b>
4.3.1. Praćenje fluksa	19
4.3.2. Faktor zadržavanja	20
4.3.3. Ostali parametri	21

<b>4.4. Uklanjanje tiakloprida</b>	<b>22</b>
4.4.1. Praćenje fluksa	22
4.4.2. Faktor zaržavanja	23
4.4.3. Ostali parametri	24
<b>5. ZAKLJUČAK</b>	<b>26</b>
<b>POPIS KRATICA I SIMBOLA</b>	<b>27</b>
<b>LITERATURA</b>	<b>29</b>
<b>PRILOZI</b>	<b>32</b>
<b>ŽIVOTOPIS</b>	<b>40</b>



## 1. UVOD

U današnje vrijeme, okoliš je izložen sve jačem utjecaju pesticida te njihovo uklanjanje iz vode postalo je jedno od prioriternih istraživanja. Pesticidi su kemijska sredstva koja se koriste u poljoprivredi kako bi se zaštitili usjevi od raznih nametnika. Međutim, njihova upotreba može imati ozbiljne ekološke i zdravstvene probleme te često nekontrolirano dopijevaju u vodne izvore ispiranjem s tla. Klotianidin, acetamiprid i tiakloprid ispitivani su u ovom radu. Spadaju u skupinu neonikotinoidea kojoj se pridaje posebna važnost jer se mogu apsorbirati u biljkama te trajno postojati u usjevima. Europska unija (EU) zabranila je upotrebu klotianidina i tiakloprida zbog toksičnosti na oprašivače, posebno pčele.

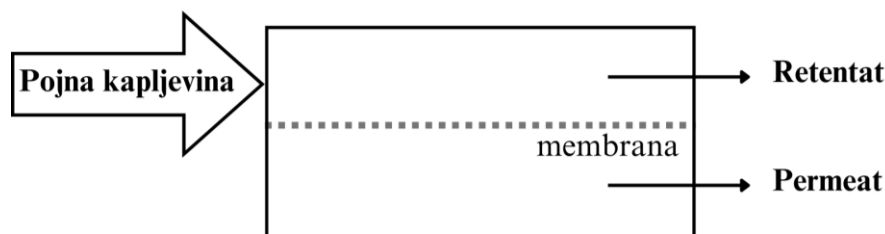
Jedna od obećavajućih tehnologija obrade vode i uklanjanja pesticida je upotreba membranskih separacijskih procesa. Membranski separacijski procesi su postupci koji pomoću membrane dijele ulaznu struju na permeat koji sadrži tvari koje prolaze i retentat koji sadrži tvari zadržane na membrani. U kontekstu uklanjanja pesticida, naglasak je na tlačnim membranskim separacijskim procesima kao što su reverzna osmoza (RO), nanofiltracija (NF) i ultrafiltracija (UF) [1]. Razlikuju se u veličini pora što rezultira različitim zadržavanjem pesticida na membrani.

Cilj rada bio je ispitati utjecaj matica vode (demineralizirana i vodovodna voda te modelna otopina) na uklanjanje navedenih pesticida te odrediti mehanizam uklanjanja pomoću UF, NF i RO membrana pri konstantnom tlaku od 10 bar. Za ispitivanje korištene su dvije UF membrane (GH i GK), dvije NF membrane (NF i NF90) te jedna RO membrana (XLE). Za matice vodovodne vode i modelne otopine pratili su se električna provodnost i koncentracija ukupnog ugljika (TC).

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Membranski separacijski procesi

Membranski separacijski procesi su procesi koji uz pomoć membrane ulaznu struju (pojna kapljevina) dijeli u dvije faze: permeat i retentat kao što je prikazano na slici 1. Permeat je faza koja izlazi pročišćena („čista voda“), a retentat je faza u kojoj su komponente otopine zadržane i koncentrirane [1]. Membrana je osnovni element svakog membranskog procesa. Djeluje kao aktivan ili pasivan materijal koji zadržava čestice na temelju veličine pora. U slučaju permselktivnih membrana postoji razlika kemijskog potencijala između dviju faza [2]. Membranski separacijski procesi najčešće se koriste za pročišćavanje i koncentriranje otopina ili suspenzija, ovisno o tome koja faza je finalni produkt [1].



**Slika 1.** Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa

Membranski separacijski procesi mogu se klasificirati prema: pokretačkoj sili, mehanizmu zadržavanja, membranskoj strukturi i fazama u kontaktu. Pokretačka sila može biti razlika tlakova ( $\Delta p$ ), temperature ( $\Delta T$ ), koncentracije ( $\Delta c$ ) te razlika električnog potencijala ( $\Delta E$ ). Najveću praktičnu primjenu imaju tlačni membranski procesi kojima je pokretačka sila razlika tlakova u koje spadaju: mikrofiltracija (MF), UF, NF i RO. Razlika je u veličini pora membrana i tlaku koji se primjenjuje. Najpropusnije membrane su one s najvećom veličinom pora (MF) dok RO imaju najmanje pore. Sukladno tome, RO membrane zahtijevaju najveći radni tlak zbog većeg hidrodinamičkog otpora [1, 2].

Ultrafiltracija koristi se za odvajanje makromolekula, koloida, mikroorganizama i suspendirane tvari. Proces se zasniva na razlici između veličine čestica i veličine pora membrana odnosno na mehanizmu koji se naziva efekt prosijavanja ili efekt isključenja po veličini. Također, razlog zadržavanja može biti i moguća interakcija između membrane i otopljenih tvari (adsorpcija) [3, 4]. Uz to veliku primjenu imaju kao predobrada za RO

procesu, za terciarnu obradu otpadne vode te kod separacije ulja i vode. Veličina pora UF membrana je 0,002 – 0,5  $\mu\text{m}$ . Glavni čimbenici koje treba uzeti u obzir za analitičku i tehnološku upotrebu membrana s vodenim medijem su veličina pora i raspodjela veličine pora, protok otopine i stupanj hidrofilnosti. Tijekom UF, otopljena tvar se nakuplja na površini membrane i stvarna koncentracija može biti puno viša od one koja odgovara koncentraciji u masi otopine te se taj proces naziva koncentracijska polarizacija [3]. Zbog koncentracijske polarizacije, kada se UF koristi za obradu otpadne vode u usporedbi s pročišćenom vodom, brzina protoka permeata može biti i do 70 % niža [5].

Nanofiltracija je proces između ultrafiltracije i reverzne osmoze s veličinom pora od 1 - 2 nm [6]. Slično RO membranama, NF membrane su korisne za odvajanje anorganskih soli i manjih organskih molekula te je njihova struktura otvorenija i negativno su nabijene. Ključne karakteristike NF membrana su slabije uklanjanje jednovalentnih iona, a dobro uklanjanje dvovalentnih i viševalentnih iona te veći protok u usporedbi s RO membranama. Velika prednost nanofiltracije je što radni tlakovi mogu biti znatno niži od onih koje zahtijeva reverzna osmoza [6]. Kako bi voda mogla proći kroz membranu, radni tlak mora biti veći od osmotskog tlaka otopine. Ako je radni tlak manji od osmotskog tlaka ( $\Delta P < \Delta \pi$ ), voda prolazi iz razrijeđene otopine (čista voda) prema koncentriranoj otopini jer je kemijski potencijal molekula otapala u razrijeđenoj fazi puno viši (negativniji) od potencijala u koncentriranoj fazi sve dok se ne uspostavi osmotska ravnoteža. Ako je radni tlak veći od osmotskog tlaka ( $\Delta P > \Delta \pi$ ), voda teče od koncentrirane strane prema razrijeđenoj strani [1]. U tablici 1 prikazana je usporedba koeficijenta zadržavanja NF i RO. Najveću primjenu imaju za pročišćavanje vode i otpadnih voda, procesi desalinizacije, u farmaceutskoj industriji te u prehrambenom inženjerstvu i biotehnologiji [7, 8]. Mehanizmi zadržavanja RO membrana su kombinacija efekta prosijavanja i mehanizma otapanja/difuzije. Reverzno osmotska membrana je hidrofilna, stoga će voda moći lako difundirati u i iz polimerne strukture membrane [6].

**Tablica 1.** Koeficijenti zadržavanja NF i RO [5]

Otopljena tvar	NF	RO
Jednovalentni ioni ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ )	< 50 %	> 98 %
Dvovalentni ioni ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ )	> 95 %	> 99 %
Mikro otopljene tvari ( $M_w > 100$ )	> 50 %	> 90 %
Mikro otopljene tvari ( $M_w < 100$ )	0 - 50 %	0 - 90 %
Bakterije, virusi	< 99 %	> 99 %

## 2.2. Karakterizacija membrana

Karakterizacija membrane važan je dio istraživanja i razvoja membrana. Povezuje pripremu i izvedbu membrana s njihovom strukturom, morfologijom i drugim karakteristikama s krajnjim ciljem razumijevanja kako napraviti najbolju membranu i koristiti je na najbolji način [9]. Metode karakterizacije mogu se podijeliti prema nekim autorima u tri grupe: radni parametri, morfologija i naboj.

*Radni parametri* - mjerenja zadržavanja i protoka nabijenih i nenabijenih molekula vodenih i organskih otopina te mjerenje protoka vode. Tim se podacima daju informacije o karakteristikama membrana u prirodnom okruženju. Mjerenjem se dobivaju parametri veličinske raspodjele pora (VRP krivulje) i granična molekulska masa (MWCO) komponente koju membrana zadržava najmanje 90 %.

*Morfološki parametri* - ponašanje neke membrane može se prilikom separacije procijeniti uz pomoć parametara kao što su hidrofobnost, hrapavost površine i kemijska struktura membrane. Hidrofobnost se određuje mjerenjem kontaktnog kuta između vode i membrane, odnosno kada je kut veći od  $90^\circ$ , membrana je hidrofobna, a kada je manji onda je hidrofilna. Hrapavost površine membrane ili njenog poprečnog presjeka određuje se vrlo učinkovitim mikroskopskim metodama. Za određivanje kemijske strukture membrane odnosno detektiranje funkcionalnih skupina u membrani koristi se infracrvena spektrofotometrija s Fourier-ovom transformacijom signala (FTIR) [1].

*Naboj* - ukoliko je nabijena membrana u kontaktu s otopinom elektrolita, uspostaviti će se distribucija iona u otopini jednako kao i distribucija unutar membrane (Donnan-ova ravnoteža). Ako membrana ima fiksni negativni naboj, ioni suprotnog naboja bit će privučeni k membranskoj površini dok će ioni istog naboja biti odbijeni od membranske površine. Ionsko izmjenjivačke membrane ne koriste se samo u električki pokrenutim procesima već postoje brojni drugi procesi koji koriste električne aspekte na granici faza membrana - otopina bez primjene vanjskog električnog napona. To su RO i NF (zadržavaju ione), MF i UF (smanjuju blokiranje), difuzijska dijaliza i Donnan-ova dijaliza te kod separacije plinova i pervaporacije. Specifična svojstva ionskih membrana mogu se izraziti parametrima kao što su površinski naboj, zeta ( $\zeta$ ) potencijal, električna otpornost i ionska permeabilnost [2].

### 2.2.1. Membrane

Kod tlačnih membranskih separacijskih procesa najčešće se koriste anizotropne membrane koje mogu biti od jedne vrste polimera (asimetrične) i od više vrsta polimera

(kompozitne). Prema morfologiji membrane se dijele još na izotropne koje su jednake poroznosti po cijelom presjeku [2, 10].

Učinkovitost svake membrane ovisi o nekoliko čimbenika: selektivnost, protok, minimalno blokiranje, pristupačna cijena, stabilna separacijska svojstva pri dugotrajnoj primjeni te dobra mehanička, kemijska, termička i biološka otpornost. Selektivnost membrane izražava se faktorom zadržavanja,  $R$ , koji se definira kao omjer promjene ulazne i izlazne koncentracije [ $\text{mg L}^{-1}$ ] i ulazne otopine prikazanog jednadžbom (1):

$$R = \frac{Y_{ul} - Y_{iz}}{Y_{ul}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Permselektivne membrane klasificiraju se prema mehanizmu separacije, fizikalnoj morfologiji i kemijskoj prirodi.

*Mehanizam separacije* dijeli se na efekt prosijavanja, mehanizam otapanja / difuzije i separacija temeljena na razlici u naboju čestica koje se separiraju (elektrokemijski učinak). Efekt prosijavanja dominira za membranske procese mikrofiltracije, ultrafiltracije, nanofiltracije, reverzne osmoze i dijalize. Mehanizam otapanja / difuzije temelji se na značajnoj razlici u topljivosti i difuzivnosti između materijala membrane i komponenata otopine koja dolazi u kontakt s membranom. Ovom mehanizmu pripadaju guste membrane koje se koriste u permeaciji plina, pervaporaciji i reverznoj osmozi. Kod elektrokemijskog učinka odgovarajuće membrane su električki nabijene odnosno ionsko izmjenjivačke membrane i koriste se za potrebe elektrodijalize, Donnan-ove dijalize i kod nanofiltracije [2].

### 2.3. Pesticidi

Neonikotinoidi (NEO) su sintetski insekticidi koji su postali komercijalno dostupni 1990-ih. Razvijeni su s ciljem da zamijene organofosforne i metilkarbamate insekticide. Topljivost u vodi čini ih korisnim za primjenu u tretiranju sjemena. Niska toksičnost za sisavce omogućuje upotrebu za kontrolu buha kod pasa i mačaka, a njihova ekološka stabilnost u neutralnom ili blago kiselom mediju je vrijedna za primjenu u tlu, npr., protiv termita [11]. Poljoprivrednici preferiraju NEO zbog njihove niske cijene, niske do umjerene otpornosti i jakih insekticidnih učinaka. Za razliku od kontaktnih pesticida, koji samo ostaju na površini biljke, NEO su sistemski pesticidi i mogu se apsorbirati u cijeloj biljci te na taj način kontaminiraju okoliš. Mogu se otpustiti u zrak zajedno s peludom, difundirati u tlo i vodu ili trajno postojati u usjevima. Na temelju procjene rizika Europske agencije za sigurnost hrane (EFSA) 2018., EU zabranila je svu vanjsku upotrebu imidakloprida, tiakloprida i klotianidina uz nekoliko iznimki, uglavnom zbog rizika na oprašivače [12]. Nitrosupstituirani

spojevi (klotianidin, dinotefuran, imidakloprid i njegovi metaboliti, tiametoksam, nitenpiram) smatraju se najotrovnijim za pčele, dok cijano-supstituirani neonikotinoidi pokazuju mnogo manju toksičnost (acetamiprid i tiakloprid). Pčele su dominantna i ekonomski najvažnija skupina oprašivača diljem svijeta. U Europi, proizvodnja 84 % vrsta usjeva barem u određenoj mjeri ovisi o životinjskom oprašivanju. Najugroženijom vrstom smatra se pčela medarica. Izazivaju negativan učinak na ponašanje, mobilnost, orijentaciju te u traženju hrane. Akutna oralna i kontaktna toksičnost (48 h) prema podacima Europske komisije pokazuje najveću vrijednosti LD<sub>50</sub> za tiakloprid i acetamiprid, dok za klotianidin je vrlo niska (LD<sub>50-oral</sub> = 0,003 µg/pčela; LD<sub>50-akut</sub> = 0,044 µg/pčela) što ukazuje na veću toksičnost za pčele medarice [13, 14].

### **2.3.1. Klotianidin**

Klotianidin bezbojna je i praškasta tvar koja se koristi kao pesticid te se pojavljuje u prirodi i kao produkt razgradnje tiametoksana, neonikotinionidnog insekticida. Topljivost u vodi iznosi 327 mg L<sup>-1</sup> na 20 °C. Klotianidin je pesticid koji se koristi na prehrambenim i neprehrambenim usjevima, uključujući kukuruz, soju, lisnato povrće i voće, kao i na travnjacima i stambenim područjima. Prema Agenciji za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (US EPA), glavni rizik klotianidina je za ne ciljane insekte (osobito pčele medarice). Klotianidin je umjereno kratkoročno toksičan za sisavce koji ga konzumiraju, a dugotrajno gutanje može rezultirati reproduktivnim i/ili razvojnim učincima. Laboratorijska i terenska ispitivanja pokazuju da je klotianidin postojan i pokretljiv u okolišu, stabilan na hidrolizu i da ima potencijal istjecanja u podzemne vode i otjecanjem do površinskih vodnih tijela. Procjene pokazuju da ako se primjenjuje maksimalnom koncentracijom više puta tijekom godina, klotianidin ima potencijal nakupljanja u gornjih 15 cm tla. Klotianidin je zabranjen za svu vanjsku upotrebu u EU od 2018. godine [15, 16].

### **2.3.2. Acetamiprid**

Upotreba acetamiprida je suzbijanje insekata koji sisaju kao što su lisne uši, za koje je poznato da napadaju i oštećuju lisnate biljke. Acetamiprid se može nanositi s tla i/ili iz zraka raspršivačima. Iako je dokazano da acetamiprid ima veći afinitet za nikotinske receptore kod insekata u usporedbi sa sisavcima. Do sada nije bilo izvješća o kroničnoj toksičnosti ili bioaktivaciji acetamiprida u sisavaca. Postojanost acetamiprida u okolišu je niska, uz brzu razgradnju uz pomoć mikroorganizama u tlu ili razgradnja izlaganjem ultraljubičastom (UV) svjetlu u tlu ili podzemnoj vodi. Nedavno izvješće pokazalo je da se gotovo 95 % acetamiprida razgrađuje unutar 15 dana od primjene u normalnim uvjetima. Fotoliza

acetamiprida također se događa u otopini i pridonosi smanjenom poluživotu acetamiprida u vodi. Zbog brze razgradnje i relativno niske prisutnosti u vrstama kralježnjaka, acetamiprid je relativno siguran insekticid. Kod ljudi ne pokazuje reproduktivnu toksičnost, kao ni imunotoksičnost no pokazuje utjecaj kronične toksičnosti kod životinja (smanjenje težine, neurološka disfunkcija) [17].

### **2.3.3. Tiaklopid**

Tiaklopid učinkovito je sredstvo za suzbijanje širokog spektra štetočina koje je inače teško suzbiti. Pesticid bez mirisa, žućkaste boje te u obliku kristalića. Zbog svoje otpornosti na kišu stabilan čak i u uvjetima jakih kiša i sunčeve svjetlosti što osigurava dužu postojanost (vrijeme poluraspada oko 1 godine) dok se u zemlji mikrobiološki razgrađuje te je vrijeme poluraspada 0,5 - 4 dana. Tiaklopid ometa pravilan sustav prijenosa signala u živčanom sustavu što dovodi do pobuđivanja živčane stanice. Zbog toga dolazi do poremećaja živčanog sustava koji na kraju dovodi do smrti tretiranog kukca. Smatra se netoksičnim za sisavce, dok je za pčele izrazito akutno toksičan. Topljivost tiakloprida u vodi iznosi  $185 \text{ mg L}^{-1}$  na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kao i klotianidin, zabranjen je za vanjsku upotrebu od strane EU od 2020. godine [18].

## **2.4. Uklanjanje pesticida UF / NF / RO membranama**

Proces UF nije učinkovit za uklanjanje pesticida jer zbog svoje veličine oni prolaze kroz pore membrane. Bilo da se koristi za pročišćavanje pitke vode ili za pročišćavanje otpadnih voda, UF moguće je kombinirati s aktivnim ugljenom koji je učinkovita barijera u uklanjanju organskih mikropolutanata [19].

Zahoor i sur. [20] istraživali su upotrebu aktivnog ugljena u prahu (PAC) u kombinaciji s UF membranom kao predtretman za uklanjanje dva pesticida iz vode. Rezultati su pokazali visok postotak zadržavanja pesticida za PAC zbog njegove velike površine. Duga vremena povratnog ispiranja i pad protoka permeata primijećeni su za PAC zbog stvaranja kolača na površini membrane kao i crnjenja cijevi i mjerača protoka. U drugoj studiji za uklanjanje 2,4 - diklorofenoksioktene kiseline iz vode korišten je granulirani aktivni ugljen (GAC)/UF hibridni sustav. Uočeno je da pesticid ima visok postotak zadržavanja i nizak protok permeata te je hibridnim sustavom postignuto 100 %-tno zadržavanje [20, 21].

Plakas i sur. [22] došli su do zaključka da u procesima NF i RO nekoliko karakteristika membrane i otopljene tvari, kao i sastav ulazne vode i procesni uvjeti igraju veliku ulogu u uklanjanju pesticida. Općenito, postoje brojni dokazi da je isključenje veličinom (efekt prosijavanja) pomoću membrane glavni mehanizam koji određuje

zadržavanje pesticida. U slučaju membrana s prosječnom veličinom pora većom od veličine spojeva koje treba zadržati, uklanjanje može varirati ovisno o afinitetu pesticida za membranu. Hidrofobne pesticide ( $\log K_{O/W} > 2,5$ ) NF membrane ne zadržavaju dobro. To se može pripisati povećanoj adsorpciji na površini membrane koja olakšava njihovu naknadnu difuziju na stranu permeata. Štoviše, čini se da je odbacivanje polarnih pesticida smanjeno zbog polarnih interakcija s nabijenim membranama.

Ahmad i sur. [23] proučavali su četiri različite vrste poliamidnih NF membrana za uklanjanje dimetoata (organofosfatnog insekticida) i atrazina. Oba pesticida prepoznata su kao problem za javno zdravlje. Najbolja membrana među četiri testirane membrane proglašena je NF90 sa stopom zadržavanja od 85 % za dimetoat i 95 % za atrazin, početne koncentracije ispitanog pesticida  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

Boussahel i sur. [24] nakon provedenog istraživanja zaključuju da NF ima dobru sposobnost uklanjanja nekih pesticida iz vode. Materijal membrane utječe na postotak uklanjanja pesticida. Prisutnost organske tvari (huminske kiseline) i anorganske tvari (sulfati i kloridi) poboljšavaju eliminaciju nekih pesticida (osim diurona) bilo stvaranjem makromolekula s njima ili smanjenjem veličine pora membrane.

Fujioka i sur. [25] istraživali su mehanizme uklanjanja 158 različitih pesticida među kojima su acetamiprid i tiaklopid procesom RO s membranama na bazi poliamida. Uklanjanje je procijenjeno analizom molekularnih interakcija (isključenje veličinom te elektrostatskih, hidrofobnih, dipolnih i interakcija vodikovih veza). Rezultati ove studije pokazali su da je uklanjanje malih i nenabijenih pesticida uglavnom uvjetovano isključivanjem veličine, dipolnim interakcijama i vodikovim vezama.

Iz provedenih istraživanja vidljivo je da su za uklanjanje pesticida iz vode pogodne NF i RO membrane. Mehanizam isključenja veličinom te interakcije između membrane i pesticida najviše utječu na efikasnost uklanjanja pesticida.



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Membrane

Za potrebe eksperimenta korištene su UF, NF i RO membrane. U tablici 2 prikazani su nazivi i karakteristike pojedine membrane dane od strane proizvođača. Prije upotrebe, čuvale su se na tamnom i hladnom mjestu (hladnjak). Površina membrana za proces iznosila je  $A = 11 \text{ cm}^2$ .


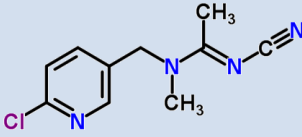
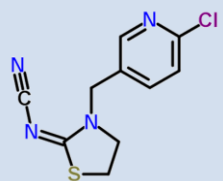
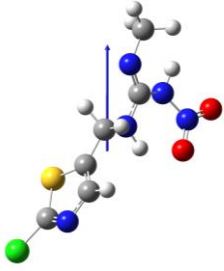
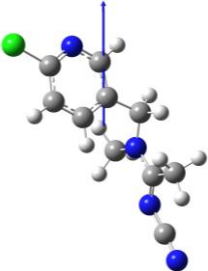
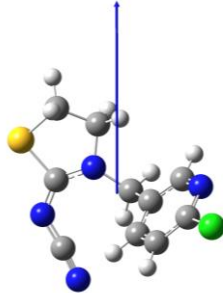
**Tablica 2.** Karakteristike membrana

	UF		NF		RO
Model	GH	GK	NF90	NF	XLE
Proizvođač	Suez (Francuska)	Suez (Francuska)	Dupont Filmtec (SAD)	Dupont Filmtec (SAD)	Dupont Filmtec (SAD)
Kemijski sastav	poliamid	poliamid	poliamid	poliamid	poliamid
Granična molekulska masa (MWCO) / Da	2000	3000	150-200	200-300	100
Dopuštena pH-vrijednost	1 - 11	1 - 11	2 - 11	3 - 10	2 - 11
Tipični fluks / $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (pri tlaku / bar)	34,01 (10,34)	28,9 (5,17)	41,7 (4,8)	56,1 (8,9)	51,3 (6,9)
Maksimalni radni tlak / bar	27	27	41	41	41

### 3.1.2. Pesticidi

Pesticidi korišteni u ispitivanjima bili su klotianidin, acetamiprid i tiaklopid. Otopine su pripravljene u različitim maticama vode masene koncentracije  $10 \pm 1,12 \text{ mg L}^{-1}$ . Fizikalno - kemijska svojstva pesticida navedena su u tablici 3.

**Tablica 3.** Fizikalno - kemijska svojstva pesticida

	Klotianidin	Acetamiprid	Tiaklopid
Strukturna formula			
3D prikaz molekule			
Veličina molekule (nm) <sup>a</sup>	$x = 0,625$ $y = 0,464$ $z = 0,810$	$x = 0,627$ $y = 0,370$ $z = 0,942$	$x = 0,630$ $y = 0,469$ $z = 0,751$
$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	249,67	222,68	252,72
log $K_{O/W}$	0,70	0,80	1,26
p <i>K</i> <sub>a</sub>	2,24	4,16	1,62
Dipolni moment, $D^b$	3,9	4,8	6,4

<sup>a</sup> – dobiveno HyperChem profesional programom

<sup>b</sup> – izračunato pomoću Gaussian [M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, Revision A.02. Wallingford CT: Gaussian Inc. 2009.]

### 3.1.3. Matice vode

U ovom radu za matice vode korištene su demineralizirana i vodovodna voda te modelna otopina. Sastav modelne otopine prikazan je u tablici 4 kao i karakteristike otopljenih tvari. Uklanjanje pojedinog pesticida ispitivan je u svakoj od matica vode.

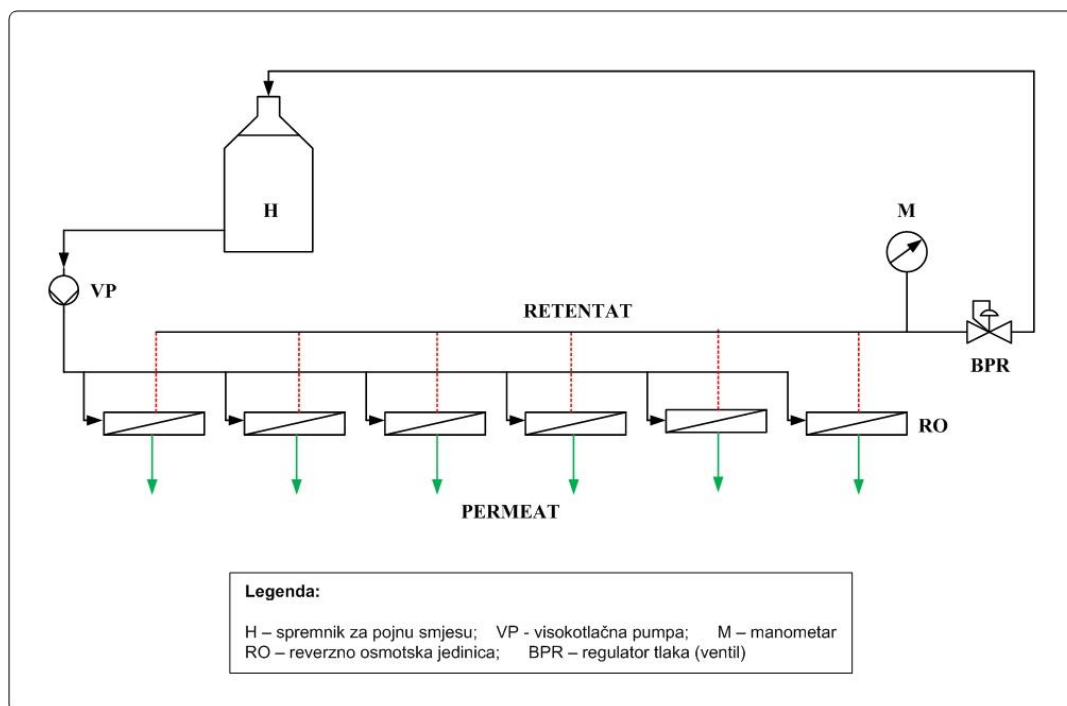
**Tablica 4.** Sastav modelne otopine

Otopljena tvar	Proizvođač	Molarna masa ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$\gamma$ / $\text{mg L}^{-1}$
Natrijev klorid, NaCl	Lach - Ner (Češka)	58,44	500
Kalcijev karbonat, $\text{CaCO}_3$	VWR Int. (Njemačka)	100,09	15
Saharoza, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Viro d.d. (Hrvatska)	342,30	50
Bovine serum albumin (BSA), $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NOSi}_2$	Fischer scientific (SAD)	66430,30	5
Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Kefo d.o.o. (Hrvatska)	46,07	100

### 3.2. Uređaji za mjerenje

#### 3.2.1. Laboratorijski RO / NF uređaj

Za provedbu membranskog separacijskog procesa korišten je uređaj prikazan na slici 2. Uređaj se sastoji od šest paralelno spojenih ćelija i u svakoj od njih nalazi se membrana. Visokotlačna pumpa potiskuje vodu ili otopinu kroz membrane pri protoku od  $750 \text{ mL min}^{-1}$ . Tokom tlačne predobrade tlak je bio 12 bar u trajanju od 2 h, a zatim se kao radni tlak koristio tlak od 10 bar. Proces se provodio šaržno što znači da se permeat i retentat vraćao u ulaznu otopinu osim što se permeat uzimao svaki sat radi daljnje analize.



**Slika 2.** Shema laboratorijskog uređaja

### 3.2.2. Visoko učinkovita tekućinska kromatografija (HPLC)

Uzorci pesticida nakon membranskog procesa analizirani su na HPLC-u Varian ProStar 500 (SAD). HPLC se sastoji od ProStar 410 uređaja za automatsko uzimanje uzoraka, ProStar 230 tercijarne pumpe, ProStar 500 termostatisanog držača kolone, detektor s nizom dioda (DAD) ProStar 330, boca za pokretnu fazu i boca za otpad. Kromatograf je spojen na osobno računalo za pokretanje procesa i obradu podataka. Pokretnu fazu predstavljaju otapalo A (0,01% mravlje kiseline u acetonitrilu) i otapalo B (0,01% mravlje kiseline u vodi). Tijekom analize na uređaju, kao stacionarna faza korištena je kolona InterSustain C18 (GL Sciences, Japan). Veličina zrnaca iznosi 5  $\mu\text{m}$ , a dimenzije kolone su 250 mm  $\times$  4,6 mm. Mjerenja su se provodila gradijentnom metodom.

### 3.2.3. Određivanje ukupnog ugljika

Ukupni ugljik određivan je na analizatoru ugljika Shimadzu TOC- $V_{\text{ws}}$  (Japan). Uzorak se zakiseljava otopinom persulfata i zagrijava na 80 °C te se ugljik prevodi u  $\text{CO}_2$  koji u struji dušika prolazi kroz detektor. Uz pomoć baždarnih krivulja, površina ispod pika preračunava se u koncentraciju ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Masena koncentracija ukupnog ugljika određivala se u ulaznoj otopini i permeatu. Korištene baždarne krivulje bile su: 5 - 75  $\text{mg L}^{-1}$ , 50 - 250  $\text{mg L}^{-1}$  i 200 - 1000  $\text{mg L}^{-1}$ .

### **3.2.4. Infracrveni spektrofotometar s Fourier-ovom transformacijom signala (FTIR)**

Membrane su analizirane na FTIR uređaju Vertex 70 (Bruker Corporation, globalna kompanija). Uređaj je opremljen s MIR (eng. Middle - InfraRed) izvorom svjetla koji emitira zraku svjetla u srednjem infracrvenom području. Spektri su snimani na valnoj duljini  $\lambda = 400 - 4500 \text{ cm}^{-1}$ . Snimljeni su spektri čistih membrana i membrana nakon ispitivanja kako bi se utvrdilo moguće nastajanje interakcija između membrane i pesticida.

### **3.2.5. Konduktometar i pH - metar**

Za potrebe mjerenja pH - vrijednosti i električne provodnosti otopina korišten je multimetar SI Analytics HandyLab 680 (Njemačka).

## **3.3. Postupak rada**

Membrane su izrezane na površinu  $A = 11 \text{ cm}^2$  i postavljene u ćelije. U svaku ćeliju stavljen je filtar papir da ne dođe do oštećenja membrane. Prvo se provodila tlačna predobrada recirkulacijom demineralizirane vode pri tlaku od 12 bar. Nakon dva sata, tlak se spustio na 10 bar te nakon pola sata mjerio se fluks ( $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) demineralizirane vode prikupljanjem uzorka permeata iz svake ćelije tijekom 5 min. Zatim otopina natrijevog klorida, NaCl, recirkulirala je 20 min masene koncentracije  $\gamma = 500 \text{ mg L}^{-1}$  i potom je slijedilo ispiranje membrana demineraliziranom vodom. U svakom koraku se prikupljao permeat i računao fluks. Protok ulazne otopine iznosio je  $750 \text{ mL min}^{-1}$ .

Ispitivanje otopine pesticida masene koncentracije pesticida  $\gamma = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , provodilo se na RO/NF uređaju 3 h uz računanje fluksa svakih sat vremena (0 h, 1 h, 2 h i 3 h). Nakon trećeg sata, membrane su se ispirale s oko 20 L demineralizirane vode. Za svaku otopinu pesticida postavljene su nove membrane u ćelije. Svakih sat vremena prikupljali su se uzorci za HPLC kako bi se odredila koncentracija pesticida u permeatu u odnosu na ulaznu otopinu te izračunao faktor zadržavanja,  $R$ . Također, prikupljeni su ulazna struja i permeati otopine s maticom vodovodne vode i modelne otopine za mjerenje električne provodnosti i određivanje ukupnog ugljika. Izmjerena je pH vrijednost za sve otopine. Membrane nakon procesa sušene su u sušioniku na  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  oko 15 h i analizirane na FTIR uređaju.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovom radu ispitivano je uklanjanje tri pesticida (klotianidin, acetamiprid i tiakloprid) iz matice demineralizirane i vodovodne vode te modelne otopine. Za ispitivanje korištene su dvije UF membrane (GH i GK), dvije NF membrane (NF i NF90) te jedna RO membrana (XLE). Razlikuju se u veličini pora što rezultira različitim zadržavanjem pesticida na membrani. Sva ispitivanja su provedena pri tlaku od 10 bar. Pratio se fluks otopine, provedena je HPLC analiza, određen ukupan ugljik te FTIR analiza koja se koristila za utvrđivanje nastalih interakcija između membrane i pesticida.

### 4.1. Nazivna svojstva membrana

Prije svakog ispitivanja pesticida, membrane su ispitivane otopinom NaCl te su pomoću fluksa i faktora zadržavanja određena nazivna svojstva membrana, a njihove srednje vrijednosti i odstupanja (S.D.) prikazana su u tablici 5.

**Tablica 5.** Fluks i faktor zadržavanja otopine NaCl kroz UF / NF / RO membrane

Membrana	GH	GK	NF	NF90	XLE
<i>J</i> , L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	46,99	88,71	70,42	63,92	78,67
S.D.	9,07	10,44	1,84	3,40	2,62
<i>R</i> , %	34,8	29,3	57,5	66,1	84,4
S.D.	10,6	6,0	2,7	6,6	1,8

S.D. - standardna devijacija ( $N = 9$ )

Iz tablice 5 može se primjetiti porast faktora zadržavanja otopine NaCl od UF membrana pa do RO membrana. Ultrafiltracijske membrane pokazuju nizak postotak zadržavanja soli (oko 35 % za GH membranu i oko 29 % za GK membranu). Navedene vrijednosti odgovaraju karakteristikama koje navodi proizvođač, a ujedno i potvrđuju da UF membrane (u ovom slučaju GH i GK membrane) ne zadržavaju monovalente ione i ne mogu se njima ukloniti u velikom postotku. Također, potvrđen je pad faktora zadržavanja s obzirom na porast MWCO vrijednosti UF membrana (tablica 2).

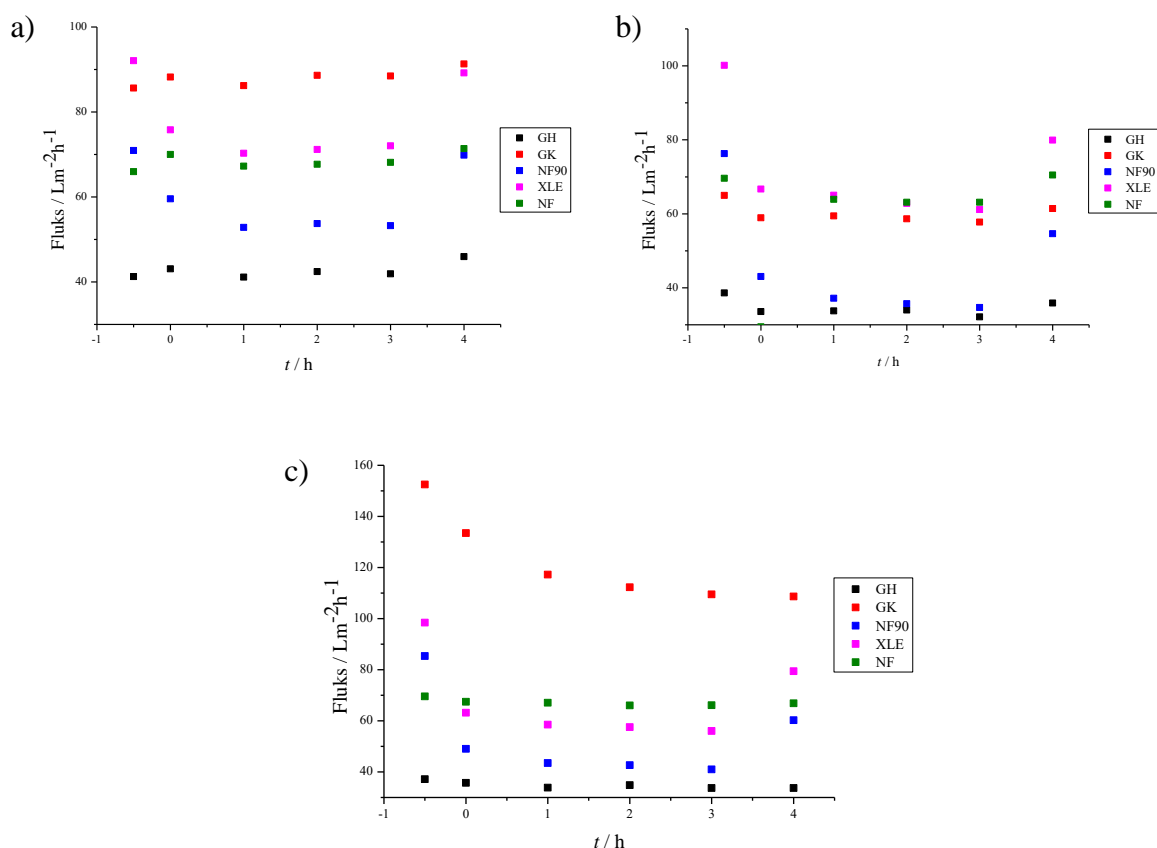
Prema tablici 1 faktori zadržavanja za NF membranu odgovara vrijednostima dok za XLE membranu faktor zadržavanja je nešto manji od očekivanog (< 50 % za NF, > 98 % za RO) [5]. Nanofiltracijske membrane su otvorenije strukture i uglavnom su negativno nabijene za razliku od reverzno osmotskih što utječe na različito zadržavanje iona [1]. Membrana NF90 je gusta nanofiltracijska membrana te ima veći faktor zadržavanja od NF membrane zbog manje

veličine pora te se često uspoređuje s RO membranama. Dobiveni rezultati za NF90 i XLE membrane pokazuju manje vrijednosti od očekivanih, iako je standardna devijacija relativno mala, vjerojatno zbog utjecaja uvjeta u ćelijama u kojima su bile navedene membrane.

## 4.2. Uklanjanje klotianidina

### 4.2.1. Praćenje fluksa

Tijekom 3 h mjereno je fluks otopine klotianidina, masene koncentracije  $\gamma = 10 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,06$  u svakoj od matice vode te na početku i na kraju membrane su ispirane demineraliziranom vodom čiji se fluks također mjerio te su vrijednosti prikazane na slici 3. Klotianidin pokazuje dobru topljivost u vodi [16], a pH vrijednosti otopine s maticama demineralizirane i vodovodne vode te modelne otopine su redom: 4,53, 8,04 odnosno 4,42.



**Slika 3.** Ovisnost fluksa permeata o vremenu za različite matice vode: a) binarna, b) vodovodna voda i c) modelna otopina

Iz grafičkih prikaza na slici 3 vidljivo je da se za svaku membranu vrijednosti fluksa razlikuju. Prva točka (-0,5 h) predstavlja fluks demineralizirane vode nakon tlačne obrade, a posljednja točka (4 h) prikazuje fluks nakon pranja membrana demineraliziranom vodom. Zbog zadržavanja čestica i stvaranja interakcija s membranama, fluks vode na kraju procesa je

manji. Za sve tri matice vode nisu primjećene značajne promjene ili odstupanja. Što su veće pore membrana i što je njihov efektivan broj veći, biti će i vrijednost fluksa veća [26, 27]. Kod GH i GK membrana ne dolazi do značajne promjene u fluksu između demineralizirane vode i fluksa otopine iz razloga što je kod tih membrana koncentracijska polarizacija zanemariva i ne dolazi do zadržavanja klotianidina. Pojavom koncentracijske polarizacije dolazi do zadržavanja otopljenih tvari uz membranu što dovodi do začepljenja pora i u konačnici do smanjenja fluksa permeata te su takve promjene vidljive kod NF i RO membrana. NF i NF90 razlikuju se u veličini pora odnosno NF90 ima manje pore i dolazi do značajnijih promjena fluksa u odnosu na UF membrane, a usporedivo s promjenama kod XLE membrane. Također, do najizraženijeg pada fluksa dolazi u matici vodovodne vode. Razlog tome bi mogla biti prisutnost prirodnih organskih tvari (NOM) odnosno njihovog zadržavanja na membrani. NOM je složena skupina organskih spojeva koji se prirodno nalaze u okolišu i vodi (npr. huminska i fulvinska kiselina) te se međusobno razlikuju po svojim fizikalno kemijskim svojstima. To su najčešće molekule čija se molekulska masa nalazi u rasponu 0,5 - 5000 g mol<sup>-1</sup> [28].

#### **4.2.2. Faktor zadržavanja**

Faktor zadržavanja izračunao se prema jednadžbi (1) nakon provedene HPLC analize. Obradom podataka dobivene su vrijednosti površine  $A_0$  / mAU's ispod karakterističnog pika. Vrijednosti su se očitavale pri  $\lambda = 254$  nm. U tablici 6 prikazane su vrijednosti faktora zadržavanja za klotianidin tijekom 3 h obrade za ispitivane membrane.

Za membranski separacijski proces ultrafiltracije može se zaključiti da nije pogodan za uklanjanje klotianidina iz svih matica vode zbog prevelikih pora membrana u odnosu na dimenzije pesticida te zbog toga ispitivani pesticid prođe kroz membranu. Veličina pora UF membrana je u rasponu 0,002 - 0,5  $\mu\text{m}$  [5], dok su dimenzije klotianidina oko 300 puta manje što je vidljivo iz tablice 3.

Nanofiltracijska membrana NF90 pokazuje visoke vrijednosti faktora zadržavanja te je uklanjanje klotianidina uspješno. Za maticu vodovodne vode dobivene su nešto niže vrijednosti što se u ovom trenutku ne može objasniti. Prevladava mehanizam isključenja veličinom uz moguću prisutnost elektrostatskih interakcija s obzirom da je riječ o nabijenoj membrani. S druge strane, rahla NF membrana slabije zadržava pesticid odnosno može se reći da nije pogodan za uklanjanje klotianidina. Prema veličinskoj raspodjeli pora (VRP krivulja), NF membrana pokazuje bimodalnu krivulju što se potvrđuje s dva pika koji se nalaze na 0,72 nm i 1,56 nm [27]. U usporedbi s dimenzijama klotianidina ( $x = 0,625$  nm,



$y = 0,464$  nm,  $z = 0,810$  nm) i ovisno o orijentaciji molekule jedan dio pora NF membrane je veći te je zadržavanje pesticida manje. Faktor zadržavanja se povećao u matici vodovodne vode, a razlog tome može biti stvaranje kompleksa između otopljenog pesticida i prirodnih organskih tvari (npr. fulvinske i huminske kiseline).

Proces RO daje najbolje rezultate zadržavanja klotianidina za sve tri matice vode, vrijednosti faktora zadržavanja su  $> 90$  % što odgovara literaturnim podacima. Takvi rezultati su očekivani jer XLE membrana ima najmanje pore od ispitivanih i MWCO u iznosu od 100 Da. S obzirom na navedene razloge tijekom uklanjanja pesticida RO membranom uglavnom je prevladavao mehanizam zadržavanja određen veličinom čestica (efekt prosijavanja) [1]. FTIR analizom utvrđeno je da nije došlo do stvaranja interakcija između pesticida i membrana jer nema novonastalih pikova što se može vidjeti na spektrima ispitivanih membrana u priložima 1 - 5 što također potvrđuje činjenicu da je efekt prosijavanja dominantan. Klotianidin je hidrofilan ( $\log K_{O/W} = 0,70$ ) stoga ne dolazi do adsorpcije pesticida na membranu.

**Tablica 6.** Faktor zadržavanja za klotianidin tijekom 3 h

<b>Faktor zadržavanja / %</b>					
<b>Klotianidin / binarna otopina</b>					
	<b>GH</b>	<b>GK</b>	<b>NF90</b>	<b>NF</b>	<b>XLE</b>
<b>1 h</b>	1,8	1,1	87,4	26,4	94,2
<b>2 h</b>	0	0	88,3	26,7	94,7
<b>3 h</b>	0	0	89,1	28,0	95,1
<b>Klotianidin / vodovodna voda</b>					
<b>1 h</b>	6,7	2,0	72,3	39,8	93,8
<b>2 h</b>	4,1	1,0	73,9	38,6	95,0
<b>3 h</b>	3,3	0,2	76,1	38,3	95,5
<b>Klotianidin / modelna otopina</b>					
<b>1 h</b>	7,6	1,7	88,2	25,1	95,0
<b>2 h</b>	2,2	3,9	89,5	28,7	95,7
<b>3 h</b>	0	0	90,5	23,1	96,0

#### 4.2.3. Ostali parametri

Pod ostale parametre svrstava se određivanje ukupnog ugljika i određivanje električne provodnosti matice vodovodne vode i modelne otopine. Za demineraliziranu vodu parametri nisu ispitivani jer u njoj nema prisutnih drugih kemijskih spojeva koji bi utjecali, a

koncentracija klotianidina se pratila pomoću HPLC-a. Također, u nastavku rasprave navedeno vrijedi i za acetamiprid te tiakloprid.

Određivanjem ukupnog ugljika ulazne otopine i permeata za modelnu otopinu i vodovodnu vodu dobiveni su rezultati prikazani u tablici 7. Koncentracija ukupnog ugljika na ulazu je slična za obje matice dok se koncentracija u permeatima značajno razlikuje. Modelna otopina poznatog je sastava (tablica 4) i molekule koje sadrže ugljik su male molekulske mase (osim BSA) te ih nijedna od ispitivanih membrana neće uspješno zadržati. Suprotno tome, vodovodnoj vodi točan sastav nije u potpunosti poznat i u njoj se nalaze prirodne organske tvari (NOM) koje utječu na koncentraciju ugljika. Upravo te molekule prisutne u vodi zbog njihove veličine dovode do zadržavanja ugljika na membrani i koncentracija ugljika u permeatu će biti manja od one u modelnoj otopini.

**Tablica 7.** Ukupni ugljik, TC / mg L<sup>-1</sup> ulazne otopine i permeata

	<b>Ulaz</b>	<b>GH</b>	<b>GK</b>	<b>NF90</b>	<b>NF</b>	<b>XLE</b>
<b>Modelna otopina</b>	122,4	92,94	111,9	70,33	74,64	61,28
<b>Vodovodna voda</b>	113,7	84,2	70,69	12,62	35,77	9,159

**Tablica 8.** Električna provodnost,  $\kappa$  /  $\mu\text{S cm}^{-1}$  ulazne otopine i permeata te faktor zadržavanja

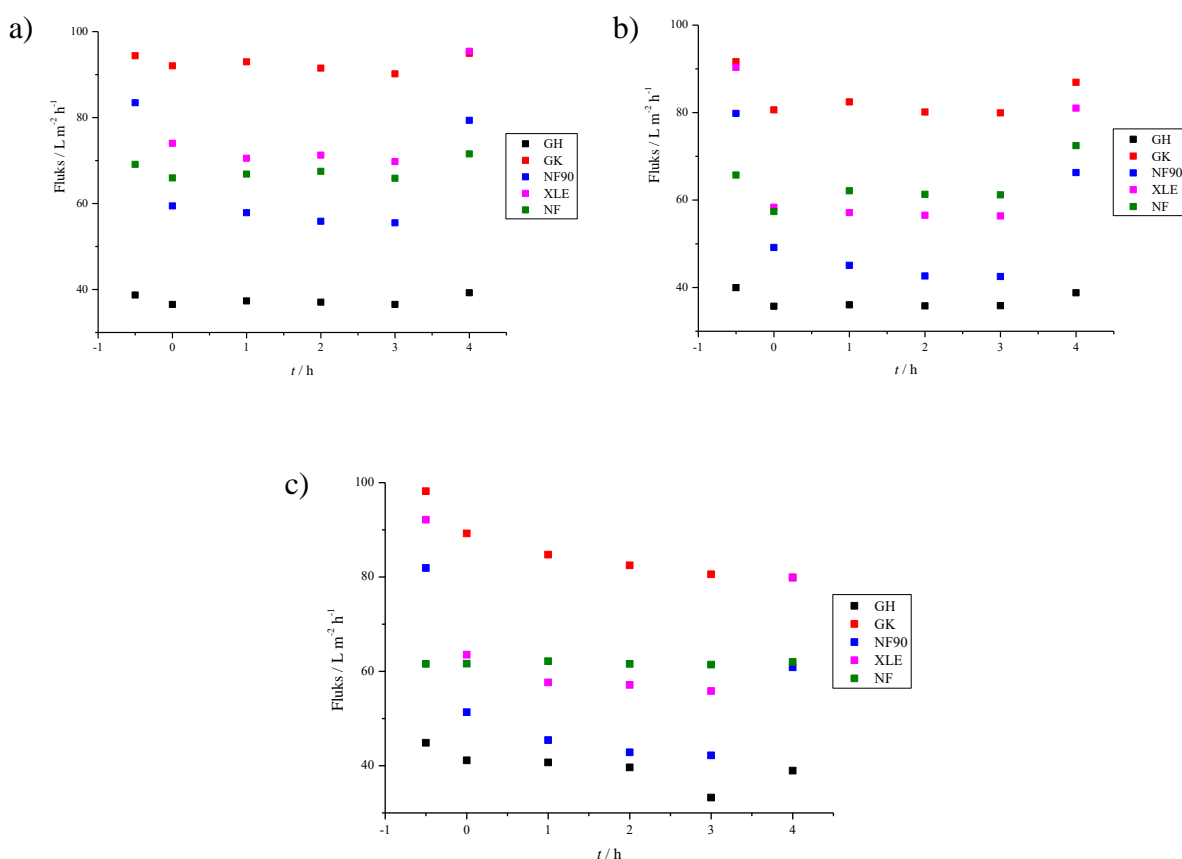
		<b>Ulaz</b>	<b>GH</b>	<b>GK</b>	<b>NF90</b>	<b>NF</b>	<b>XLE</b>
<b>Modelna otopina</b>	$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	1052	760	923	139,1	644	110,2
	$R$ , %	-	27,8	12,3	86,8	38,8	89,5
<b>Vodovodna voda</b>	$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	600	503	514	54,1	285,0	13,7
	$R$ , %	-	16,2	14,3	91,0	52,5	97,7

Vodljivost modelne otopine veća je od matice vodovodne vode, u ulaznoj struji i struji permeata što je vidljivo iz tablice 8. Disocirani ioni prisutni u modelnoj otopini doprinose boljoj provodnosti. Faktori zadržavanja su slični za obje matice vode i ne dolazi do značajnih odstupanja.

### 4.3. Uklanjanje acetamiprida

#### 4.3.1. Praćenje fluksa

Masena koncentracija acetamiprida iznosila je  $\gamma = 10 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,03$  te se tijekom 3 h mjerio fluks otopine u svakoj od matrica vode. Na početku i na kraju membrane su ispirane demineraliziranom vodom čiji se fluks također mjerio te su vrijednosti prikazane na slici 4. Vrijednosti pH otopine s maticama demineralizirane vode, vodovodne vode i modelne otopine su redom: 6,68, 7,91 te 4,34.



**Slika 4.** Ovisnost fluksa permeata o vremenu za različite matrice vode: a) binarna, b) vodovodna voda i c) modelna otopina

Kao i za klotianidin, iz grafičkih prikaza na slici 4 za acetamiprid vidljivo je da se za svaku membranu vrijednosti fluksa razlikuju. Za sve tri matrice vode nisu primjećena značajna odstupanja ili promjene. GH i GK membrane za sve ispitivane matrice vode pokazuju stabilan fluks i nema značajne promjene u fluksu između demineralizirane vode i permeata jer ne dolazi do koncentracijske polarizacije uz površinu membrane. Isto vrijedi i za rahlu NF membranu. S obzirom na veličinu pora, NF90 i XLE membrane pokazuju slične karakteristike. Na sva tri grafa vidljivo je da dolazi do značajnijeg pada vrijednosti fluksa

između demineralizirane vode (prva točka) i permeata nego kod UF membrane što znači da je koncentracijska polarizacija jače izražena.

#### 4.3.2. Faktor zadržavanja

Nakon provedene HPLC analize, u tablici 9 prikazane su vrijednosti faktora zadržavanja za acetamiprid tijekom 3 h obrade za ispitivane membrane. Obradom podataka dobivene su vrijednosti površine  $A_0$  / mAU's ispod karakterističnog pika. Vrijednosti površine očitavaju se pri  $\lambda = 245$  nm.

**Tablica 9.** Faktor zadržavanja za acetamiprid tijekom 3 h

<b>Faktor zadržavanja / %</b>					
<b>Acetamiprid / binarna otopina</b>					
	<b>GH</b>	<b>GK</b>	<b>NF90</b>	<b>NF</b>	<b>XLE</b>
<b>1 h</b>	4,4	1,6	79,4	50,0	86,1
<b>2 h</b>	0	1,2	80,1	49,8	87,1
<b>3 h</b>	0	0	80,4	49,2	87,5
<b>Acetamiprid / vodovodna voda</b>					
<b>1 h</b>	6,8	1,8	78,0	61,2	93,8
<b>2 h</b>	0	0	80,8	58,8	94,5
<b>3 h</b>	2,4	0,4	83,7	58,8	95,3
<b>Acetamiprid / modelna otopina</b>					
<b>1 h</b>	4,4	1,3	81,6	44,7	94,7
<b>2 h</b>	0	0,5	83,1	43,7	95,3
<b>3 h</b>	1,7	3,00	84,8	43,8	95,7

Acetamiprid sličnih je dimenzija kao i klotianidin (tablica 3) te također za njegovo uklanjanje proces UF nije pogodan već samo prođe kroz membrane i ne dolazi do njegovog zadržavanja.

Nanofiltracijska membrana NF90 pokazuje visoke vrijednosti faktora zadržavanja (oko 80 %) te je uklanjanje acetamiprida relativno uspješno. Može se pretpostaviti da matica vode ne utječe na uklanjanje pesticida s obzirom da su dobivene vrijednosti faktora zadržavanja slične. Prevladava mehanizam isključenja veličinom uz moguću prisutnost elektrostatskih interakcija s obzirom da je riječ o nabijenoj membrani. Što se tiče NF membrane, uklanjanje acetamiprida uspješnije je od uklanjanja klotianidina (faktor zadržavanja za klotianidin iznosio je 23 - 39 %, tablica 6) dok NF90 membrana nešto slabije uklanja acetamiprid od

klotianidina. Faktor zadržavanja se povećao u matici vodovodne vode, a razlog tome može biti već prije spomenuto stvaranje kompleksa između otopljenog pesticida i prirodnih organskih tvari.

Membranski separacijski proces RO daje najbolje rezultate zadržavanja klotianidina za sve tri matice vode, vrijednosti faktora zadržavanja su  $> 90\%$  osim za maticu demineralizirane vode čiji je faktor zadržavanja  $\approx 87\%$ . U toj matici otopljen je samo acetamiprid dok su u maticama vodovodne vode i modelne otopine prisutne i druge tvari koje su mogle utjecati na zadržavanje. S obzirom na navedene razloge tijekom uklanjanja pesticida RO membranom uglavnom je prevladavao mehanizam zadržavanja određen veličinom čestica (efekt prosijavanja) [1]. Acetamiprid je također hidrofilan ( $\log K_{OW} = 0,80$ ) što znači da neće doći do njegove adsorpcije na membranu što je potvrđeno FTIR analizom. U prilogima 6 - 10 prikazani su FTIR spektri acetamiprida za ispitivane membrane iz kojih je vidljivo da ne dolazi do stvaranja interakcija između pesticida i membrane.

#### 4.3.3. Ostali parametri

U ovom poglavlju, prikazane su vrijednosti određivanja ukupnog ugljika (tablica 10) i električne provodnosti (tablica 11) matice vodovodne vode i modelne otopine.

**Tablica 10.** Ukupni ugljik, TC /  $\text{mg L}^{-1}$  ulazne otopine i permeata

	Ulaz	GH	GK	NF90	NF	XLE
<b>Modelna otopina</b>	642,8	586,6	610,1	505,6	555,2	423,8
<b>Vodovodna voda</b>	1125,6	970,2	1049	835,2	947,9	732,1

**Tablica 71.** Električna provodnost,  $\kappa$  /  $\mu\text{S cm}^{-1}$  ulazne otopine i permeata te faktor zadržavanja

		Ulaz	GH	GK	NF90	NF	XLE
<b>Modelna otopina</b>	$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	359	245	268	82,6	201	73,2
	R, %	-	31,8	25,3	78,0	44,0	79,6
<b>Vodovodna voda</b>	$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	640	525	553	40,4	296	17,0
	R, %	-	18,0	13,6	93,7	53,8	97,3

Koncentracija ukupnog ugljika na ulazu značajno se razlikuje za maticu modelne otopine i vodovodne vode. U struji permeata za obje matice vode koncentracija ukupnog ugljika smanjuje se od UF do RO membrana što je bilo za očekivati. Također, za maticu vodovodne vode veća je razlika u koncentracijama ukupnog ugljika između ulazne struje i permeata nego za modelnu otopinu zbog mogućeg zadržavanja NOM čestica na membranama.

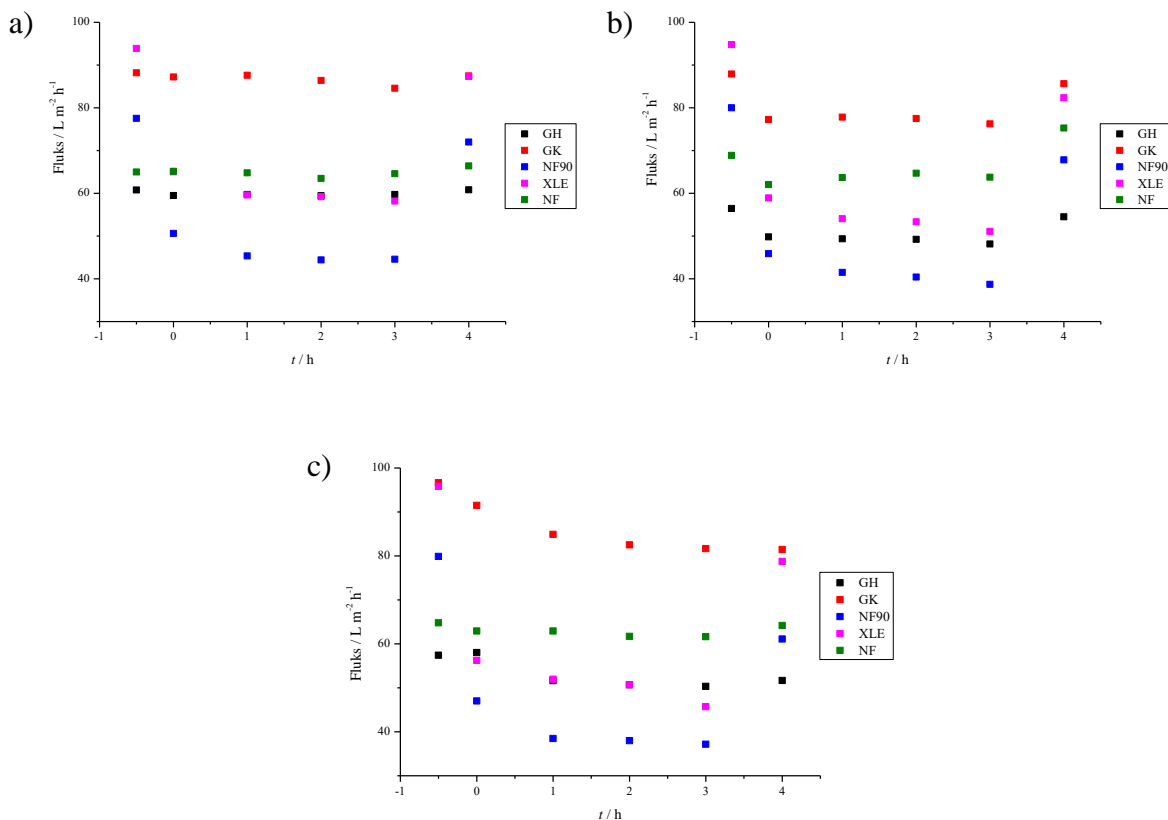
Provodnost modelne otopine manja je od matice vodovodne vode, u ulaznoj struji i struji permeata što je vidljivo iz tablice 11. Može se primjetiti porast faktora zadržavanja od UF membrana pa do RO membrana te je faktor zadržavanja nešto veći za maticu vodovodne vode.

#### **4.4. Uklanjanje tiakloprida**

##### ***4.4.1. Praćenje fluksa***

Ispitivanje se provodilo 3 h tijekom kojeg je mjereno fluks otopine tiakloprida, masene koncentracije  $\gamma = 10 \text{ mg L}^{-1} \pm 1,9$  u svakoj od matice vode te na početku i na kraju membrane su ispirane demineraliziranom vodom čiji se fluks također mjerio. Ovisnost fluksa o vremenu prikazan je na slici 5. Do većeg odstupanja u koncentraciji došlo je zbog pogreške u pripremi otopine odnosno razrjeđenja jedne od otopina. Pesticid je dobro topljiv u vodi,  $\gamma = 185 \text{ mg L}^{-1}$  pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  [18]. Vrijednosti pH otopine s maticama demineralizirane, vodovodne vode i modelne otopine su redom: 6,41, 8,01 te 4,38.

Vidljivo je da se vrijednosti fluksa za svaku membranu razlikuju. Kao i za prijašnje pesticide (klotianidin i acetamiprid), ultrafiltracijske membrane (GH i GK) za sve matice vode pokazuju stabilan fluks i nema značajne promjene u fluksu između demineralizirane vode i permeata jer ne dolazi do pojave koncentracijske polarizacije uz površinu membrane. Isto vrijedi i za rahlu NF membranu. Komparacijom grafova, pad fluksa za NF90 i XLE membranu veći je za maticu vodovodne vode i modelne otopine od matice demineralizirane vode zbog prisutnosti drugih otopljenih tvari.



**Slika 5.** Ovisnost fluksa permeata o vremenu za različite matice vode: a) binarna, b) vodovodna voda i c) modelna otopina

#### 4.4.2. Faktor zadržavanja

Obradom podataka nakon provedene HPLC analize, u tablici 12 prikazane su vrijednosti faktora zadržavanja za tiaklopid za ispitivane membrane. Vrijednosti površine  $A_0$  / mAU's očitavaju se pri valnoj duljini  $\lambda = 241$  nm. Kao i za prethodna dva pesticida, uklanjanje je uspješnije od UF prema RO membrani.

Tiaklopid nije uspješno uklonjen procesom UF zbog veličine pora membrana. Za rahlu NF membranu također se može zaključiti da ne uklanja dovoljno dobro tiaklopid s obzirom na faktor zadržavanja  $< 40$  %. Nešto veći faktor zadržavanja primijećen je za maticu vodovodne vode, a razlog tome može kompleksnija otopina u kojoj su prisutne prirodno otopljene tvari. Membrane koje uspješno uklanjaju tiaklopid su gusta NF90 i reverzno osmotska XLE membrana. Prema VRP krivuljama, imaju sličnu veličinu pora ( $NF90 = 0,79$  nm,  $XLE = 0,88$  nm) stoga je i faktor zadržavanja sličan te se često međusobno uspoređuju [27]. Može se pretpostaviti da matica vode ne utječe na uklanjanje s obzirom da nema značajnih odstupanja vrijednosti. Moguća je prisutnost elektrostatskih interakcija no mehanizam isključenja veličinom je dominantan mehanizam što je potvrđeno FTIR analizom. Snimljeni spektri ispitivanih UF, NF i RO membrana nalaze se u prilogima 11 - 15. Vidljivo je da nije došlo do

stvaranja novih pikova koji bi ukazivali na pojavu adsorpcije odnosno interakcija između pesticida i membrana.

**Tablica 12.** Faktor zadržavanja za tiaklopid tijekom 3 h

<b>Faktor zadržavanja / %</b>					
<b>Tiaklopid / binarna otopina</b>					
	<b>GH</b>	<b>GK</b>	<b>NF90</b>	<b>NF</b>	<b>XLE</b>
<b>1 h</b>	0,6	0	87,6	30,6	93,6
<b>2 h</b>	0	0	87,9	32,2	94,2
<b>3 h</b>	0	0	87,7	17,9	94,2
<b>Tiaklopid / vodovodna voda</b>					
<b>1 h</b>	3,0	0,2	85,5	43,2	99,0
<b>2 h</b>	0	0	87,1	40,3	94,4
<b>3 h</b>	0	0	88,6	40,6	95,6
<b>Tiaklopid / modelna otopina</b>					
<b>1 h</b>	1,5	0,8	90,2	30,9	94,1
<b>2 h</b>	0	1,1	90,9	28,9	94,7
<b>3 h</b>	2,1	0	91,7	29,0	95,1

#### **4.4.3. Ostali parametri**

Pod ostale parametre svrstava se određivanje ukupnog ugljika (tablica 13) te određivanje električne provodnosti (tablica 14) matice vodovodne vode i modelne otopine. Za demineraliziranu vodu parametri nisu ispitivani.

Koncentracija ukupnog ugljika na ulazu veća je za maticu modelne otopine. U permeatima modelne otopine veća je koncentracija ukupnog ugljika od one u matici vodovodne vode. Razlog tome bi mogle biti već od prije spomenute NOM čestice prisutne u vodovodnoj vodi koje se zadržavaju na membranama dok je modelna otopina poznatog sastava i ne dolazi do zadržavanja molekula koje sadrže ugljik.

Iz tablice 14 vidljivo je da je električna provodnost ulazne struje modelne otopine veća od ulazne struje vodovodne vode kao i u strujama permeata. Faktori zadržavanja rastu od UF do RO membrana te su slični za obje matice vode i ne dolazi do velikih odstupanja. U modelnoj otopini prisutni su disocirani ioni koji doprinose boljoj provodnosti.



**Tablica 13.** Ukupni ugljik, TC / mg L<sup>-1</sup> ulazne otopine i permeata

	<b>Ulaz</b>	<b>GH</b>	<b>GK</b>	<b>NF90</b>	<b>NF</b>	<b>XLE</b>
<b>Modelna otopina</b>	226	189,5	193,2	24,76	21,12	144,9
<b>Vodovodna voda</b>	78,6	54,99	74,43	7,486	4,97	36,14

**Tablica 14.** Električna provodnost,  $\kappa$  /  $\mu\text{S cm}^{-1}$  ulazne otopine i permeata te faktor zadržavanja

		<b>Ulaz</b>	<b>GH</b>	<b>GK</b>	<b>NF90</b>	<b>NF</b>	<b>XLE</b>
<b>Modelna otopina</b>	$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	1071	909	877	135,4	649	105,2
	<i>R</i> , %	-	15,1	18,1	87,3	39,4	90,2
<b>Vodovodna voda</b>	$\kappa$ , $\mu\text{S cm}^{-1}$	647	564	549	25,3	307	14,2
	<i>R</i> , %	-	12,8	15,1	96,1	52,6	97,8

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitan je utjecaj matice demineralizirane i vodovodne vode te modelne otopine na uklanjanje klotianidina, acetamiprida i tiakloprida s pet različitih UF, NF i RO membrana. Iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti može se zaključiti sljedeće:

- ispitivane UF membrane (GH i GK) nisu pogodne za uklanjanje navedenih pesticida,
- rahla NF membrana također nije pogodna za uklanjanje, faktor zadržavanja < 50 % za maticu demineralizirane vode i modelne otopine, a < 60 % za maticu vodovodne vode,
- gusta NF90 membrana relativno je uspješna u uklanjanju, faktor zadržavanja u rasponu je od 78 - 91 %,
- reverzna osmoza pokazala se najuspješnijim membranskim separacijskim procesom u uklanjanju pesticida s obzirom na najmanju veličinu pora XLE membrane u usporedbi s ostalim ispitivanim membranama (faktor zadržavanja > 90 %),
- matica vode ne utječe na uklanjanje pesticida za ispitivane membrane osim u slučaju rahle NF membrane gdje je uočen porast faktora zadržavanja za maticu vodovodne vode i
- dominantan mehanizam uklanjanja pesticida je mehanizam isključenja veličinom (efekt prosijavanja).

## POPIS KRATICA I SIMBOLA

DAD - detektor s nizom dioda, eng. *diode array detection*

EFSA - Europska agencija za sigurnost hrane, eng. *The European food safety authority*

FTIR - infracrvena spektroskopija s Furier-ovom transformacijom

EU - Europska unija

GAC - granulirani aktivni ugljen

HPLC - visoko učinkovita tekućinska kromatografija

MF - mikrofiltracija

MIR - srednji infracrveni spektar, eng. *middle infrared*

MWCO - granična molekulska masa komponente, eng. *molecular weight cut - off*

NEO - neonikotinoidi

NF - nanofiltracija

NOM - prirodne organske tvari, eng. *natural organic matter*

PAC - aktivni ugljen u prahu, eng. *powdered activated carbon*

RO - reverzna osmoza

SD - standardna devijacija

TC - ukupni ugljik, eng. *total carbon*

UF - ultrafiltracija

US EPA - Američka agencija za zaštitu okoliša, eng. *United States Environmental protection agency*

VRP - veličinska raspodjela pora

$A$  - površina membrane ( $\text{cm}^2$ )

$A_0$  - površina ispod pika u HPLC analizi (mAU)

$c$  - množinska koncentracija ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$E$  - električni potencijal (V)

$\kappa$  električna provodnost ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )

$\log K_{O/W}$  - logaritamska vrijednost koeficijenta raspodjele između oktanola i vode

$M_w$  - molekulska masa ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$pK_a$  - logaritamska vrijednost konstante disocijacije kiseline

$p$  - tlak (bar)

$R$  - faktor zadržavanja (%)

$T$  - temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\gamma$  - masena koncentracija ( $\text{g L}^{-1}$ )

$\pi$  - osmotski tlak (bar)

$\lambda$  - valna doljina ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\Delta$  - delta, razlika

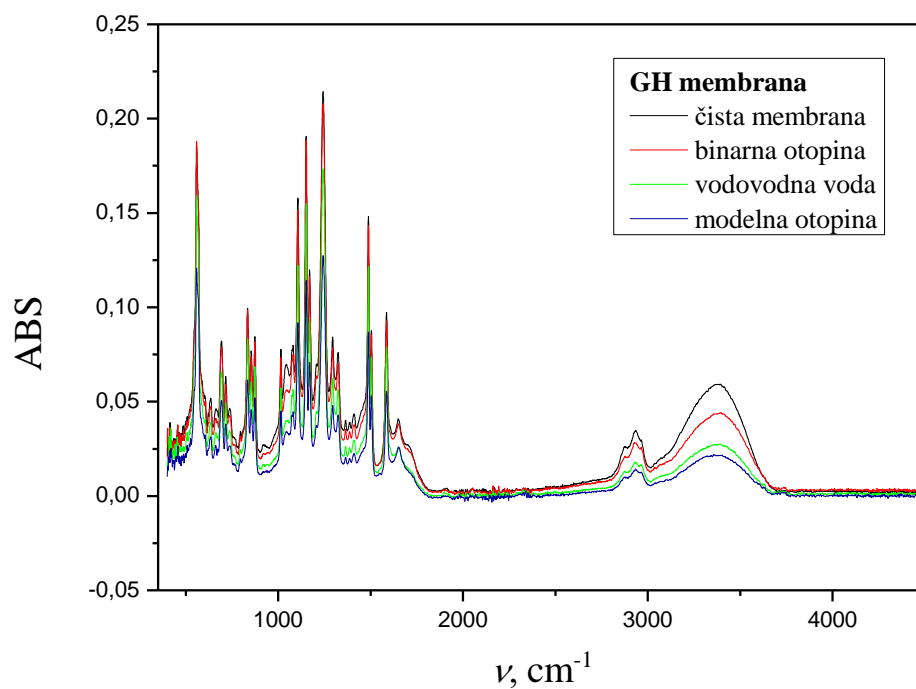
## LITERATURA

1. Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2009)
2. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2014)
3. Spivakov, B., Shkinev, V., Membrane Techniques - Ultrafiltration, *Encycl. Anal. Sci.* 2<sup>nd</sup> ed., (2004) 524–530
4. Pal, P., Water Treatment by Membrane-Separation Technology. Industrial Water Treatment Process Technology, Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. (2017) 173–242
5. Singh, R., Hankins, N. P., Introduction to Membrane Processes for Water Treatment. Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment, Elsevier B.V., Amsterdam, (2016) 15-32
6. Wijmans, J.G., Baker R.W., The solution–diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.*, **107** (1995) 1–21
7. Bowen, W. R., Mukhtar, H., Characterisation and prediction of separation performance of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, **112** (1996) 263–274
8. Mohammad, A. W. *et al.*, Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, **356** (2015) 226–254
9. Ladewig, B., Al-Shaeli, M. N. Z., Membrane Characterization Techniques u: Hoek, M.V.E., Tarabara, V.V., Encyclopedia of membrane science and technology, Hoboken, (2017) 131–150
10. Dražević, E., Prijenos neioniziranih organskih tvari kroz reverzno osmotske i nanofiltracijske membrane, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2014)
11. Seifert, J., Neonicotinoids, *Encycl. Toxicol.* 3<sup>rd</sup> ed., **3** (2014) 477–482

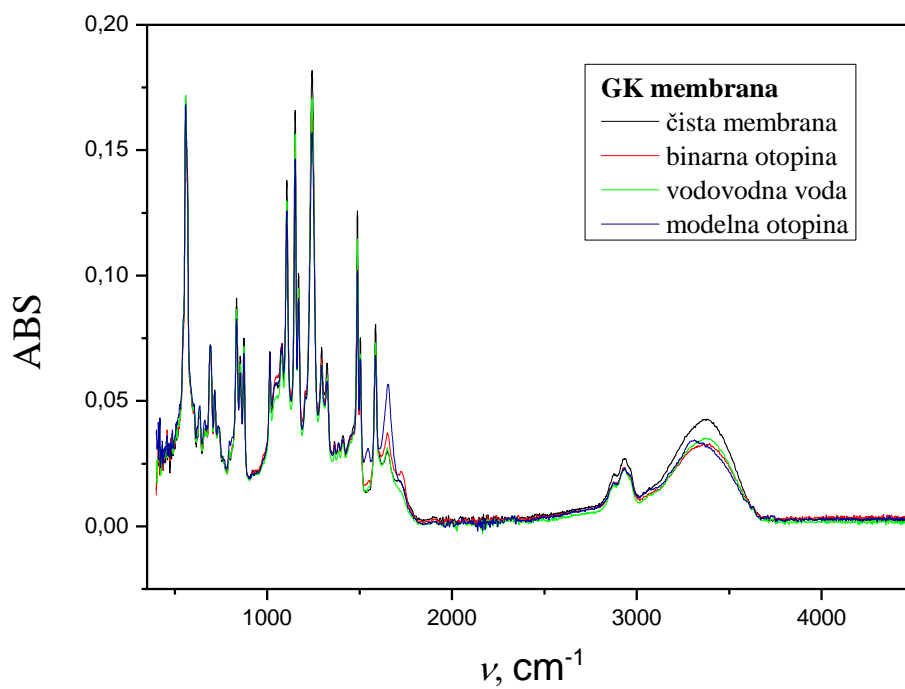
12. Zhang, D., Lu, S., Human exposure to neonicotinoids and the associated health risks: A review, *Environ. Int.*, **163** (2022) 107201
13. Decourtye, A., Devillers, J., Ecotoxicity of neonicotinoid insecticides to bees BT - Insect Nicotinic Acetylcholine Receptors, *Insect Nicotinic Acetylcholine Recept.*, **683** (2010) 85–95
14. Blacquièrè, T., Smagghe, G., Van Gestel, C. A. M., Mommaerts, V., Neonicotinoids in bees: A review on concentrations, side-effects and risk assessment, *Ecotoxicology*, **21** (2012) 973–992
15. Australia, C., Evaluation of the new active clothianidin in the products Sumitomo Shield Systemic Insecticide, Sumitomo Samurai Systemic Insecticide, Sumitomo Stealth Systemic Insecticide, Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, (2007)
16. Food, E., Authority, S., Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance clothianidin, *EFSA J.*, **11** (2013) 1–58
17. Wallace, D. R., Acetamiprid, *Encycl. Toxicol. 3<sup>rd</sup> ed.*, **1** (2014) 30–32
18. Environmental Protection Agency, Thiacloprid Fact Sheet, *Reason*, **13** (2003)
19. Ivancev-tumbas, I., Hobby, R., Removal of organic xenobiotics by combined out / in ultrafiltration and powdered activated carbon adsorption, *DES*, **255** (2010) 124–128
20. Zahoor, M., Removal of Pesticides from Water Using Granular Activated Carbon and Ultrafiltration Membrane-A Pilot Plant Study, *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.*, **03** (2013) 71–76
21. Saleh, I. A., Zouari, N., Al-Ghouti, M. A., Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches, *Environ. Technol. Innov.*, **19** (2020) 101026
22. Plakas, K. V., Karabelas, A. J. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - A review, *Desalination*, **287** (2012) 255–265
23. Ahmad, S., Tan, L., Shukor, S., Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes, *J. Hazard. Mater.*, **151** (1) (2008) 71 - 77
24. Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K. M., Montiel, A., Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process, *Desalination*, **132** (2000) 205–209

25. Fujioka, T. *et al.*, Assessing the passage of small pesticides through reverse osmosis membranes, *J. Memb. Sci.*, **595** (2020) 117577
26. Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., Košutić, K., Efficiency of RO/NF membranes at the removal of veterinary antibiotics, *Water Sci. Technol.*, **65** (2012) 317-323
27. Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., Košutić, K., Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *J. Environ. Sci.*, **23** (2011) 1299–1307
28. <https://www.canada.ca/en/health-canada/programs/consultation-organic-matter-drinking-water/document.html> (pristup 15. lipnja 2023.)

## PRILOZI

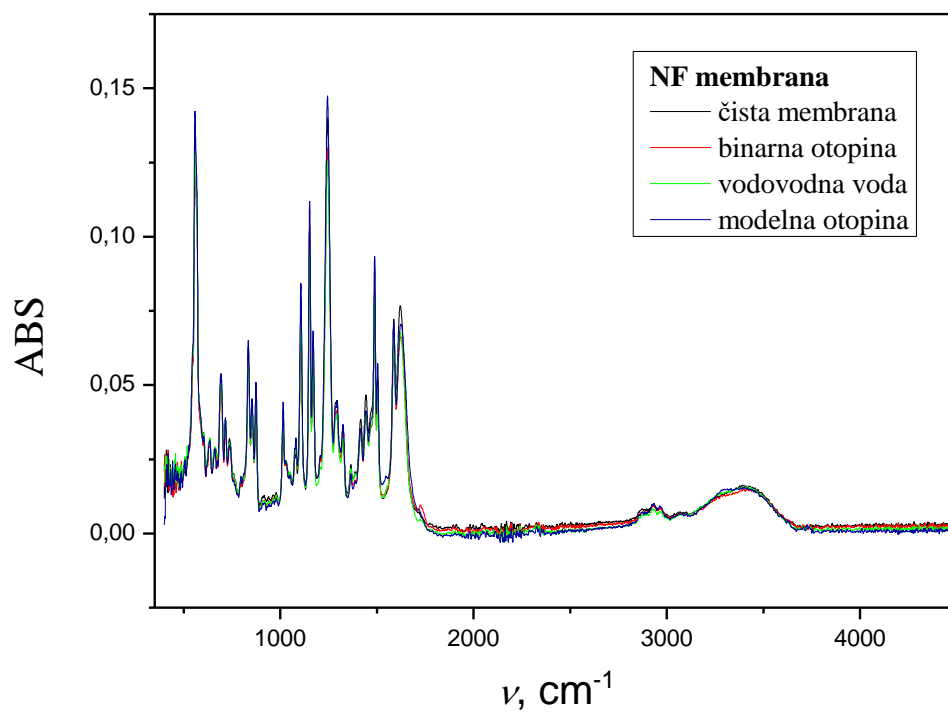


**Prilog 1.** FTIR spektar ispitivane GH membrane za klotianidin

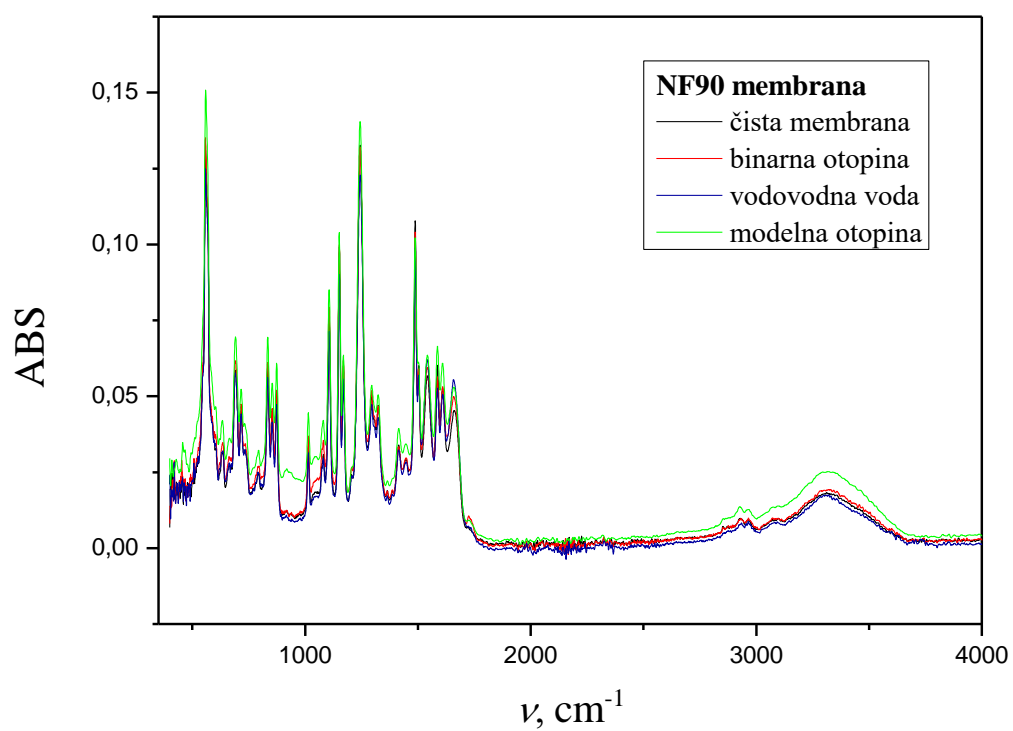


**Prilog 2.** FTIR spektar ispitivane GK membrane za klotianidin

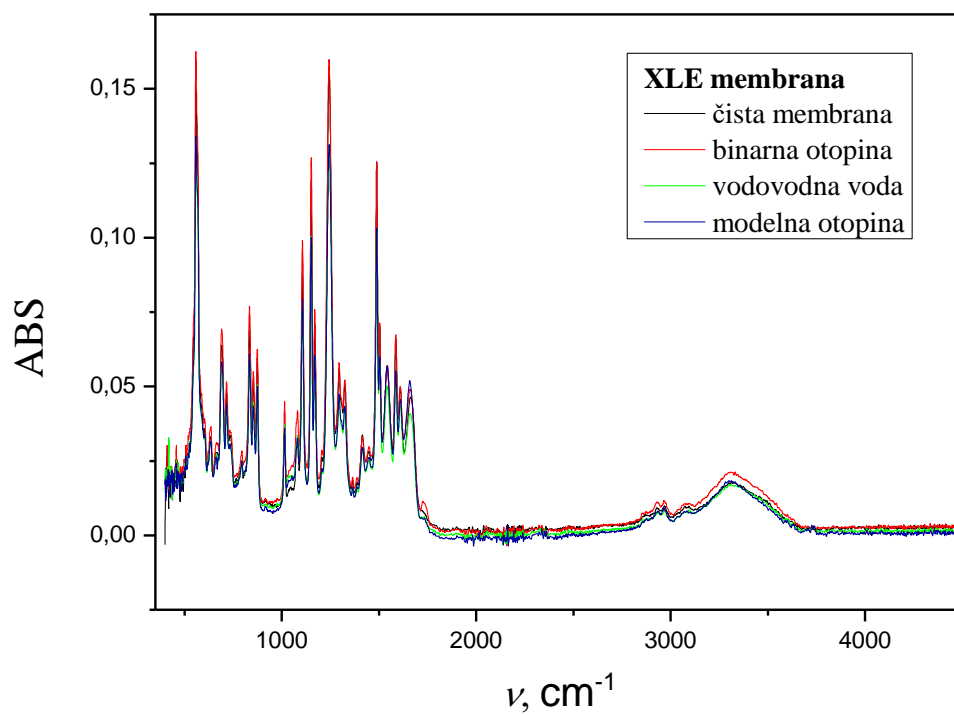




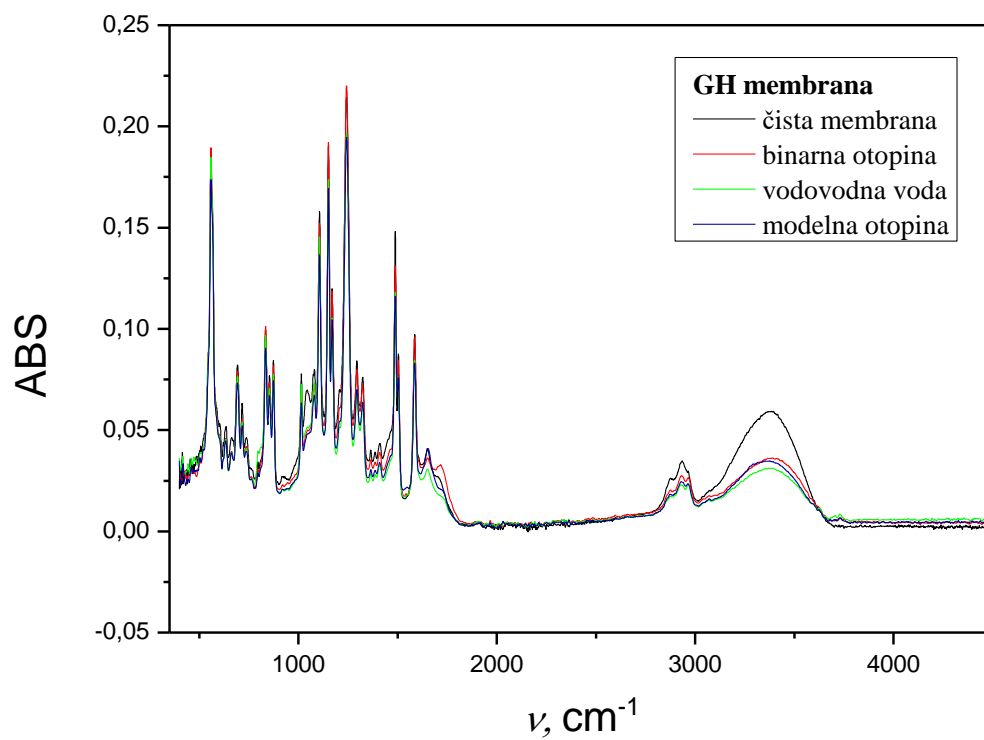
**Prilog 3.** FTIR spektar ispitivane NF membrane za klotianidin



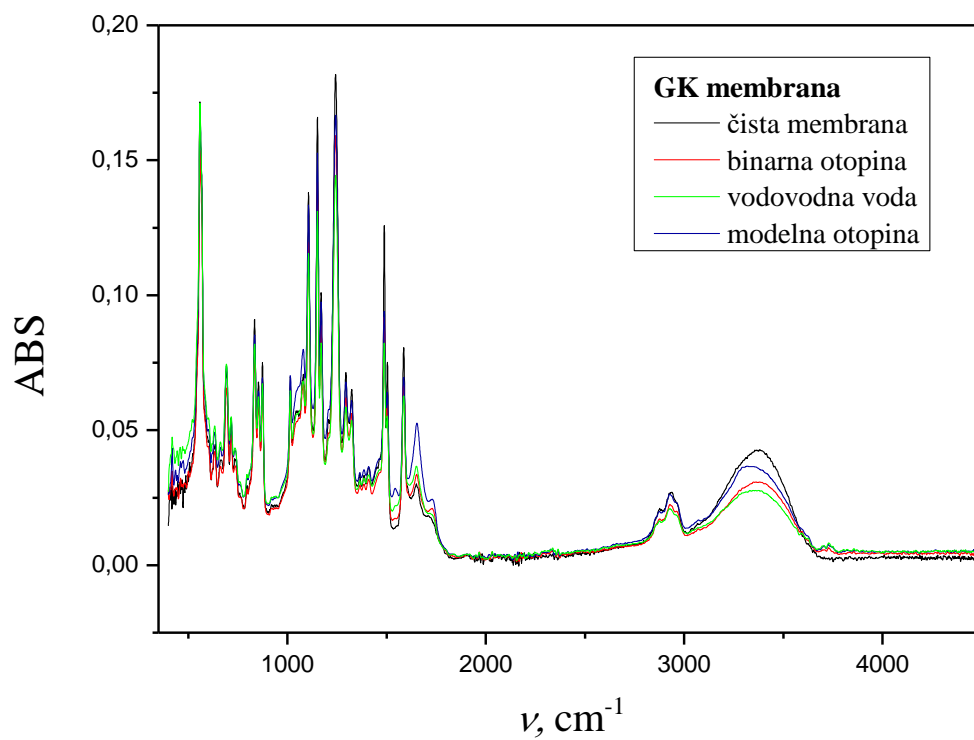
**Prilog 4.** FTIR spektar ispitivane NF90 membrane za klotianidin



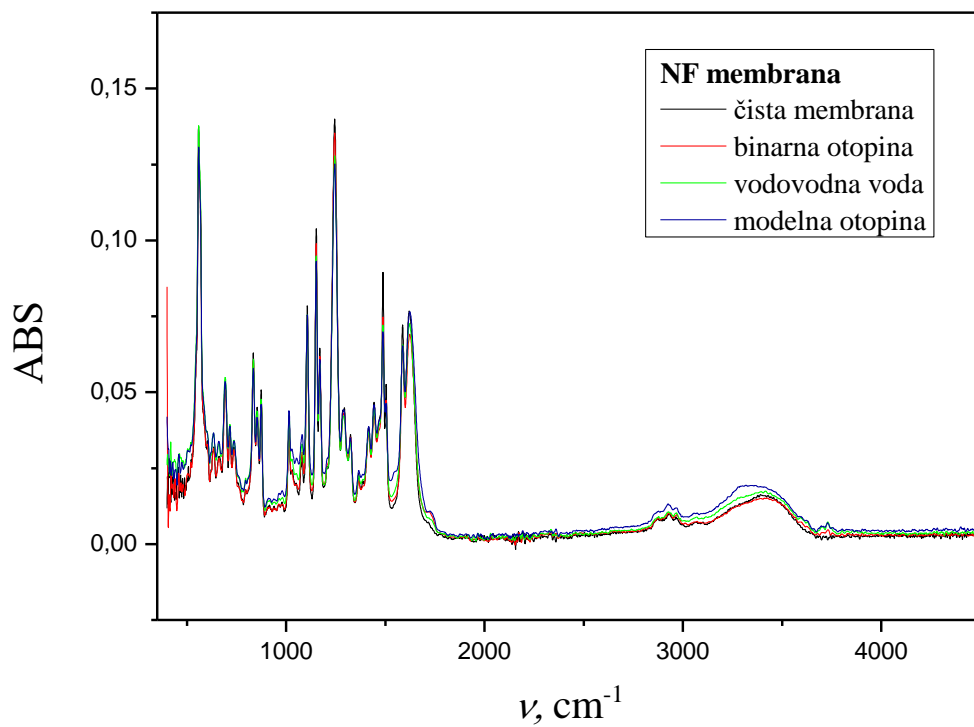
**Prilog 5.** FTIR spektar ispitivane XLE membrane za klotianidin



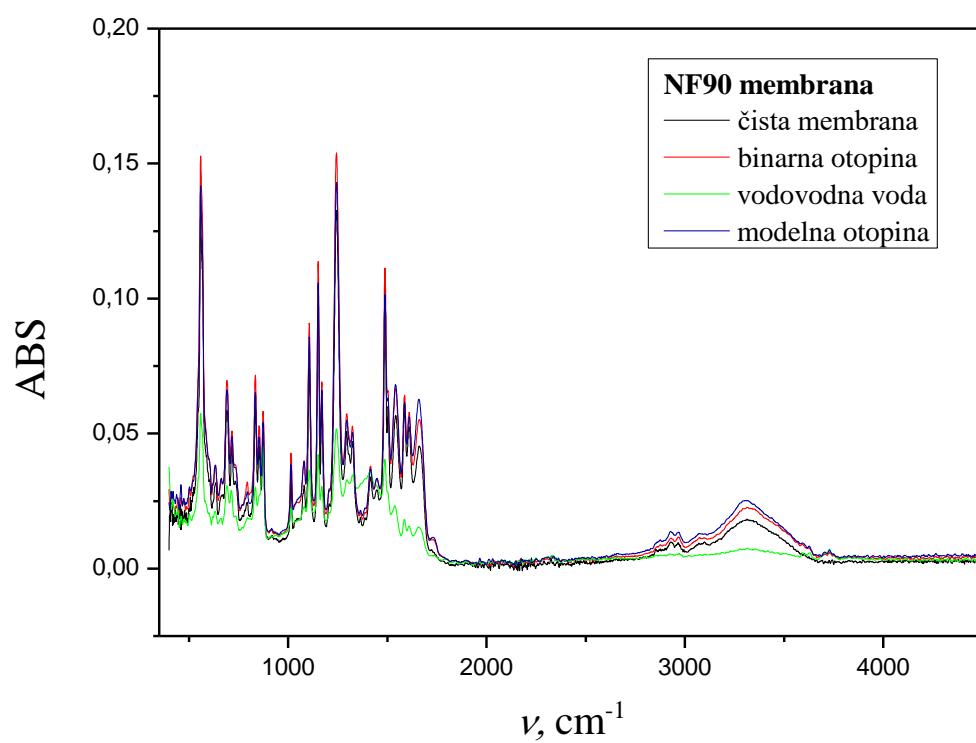
**Prilog 6.** FTIR spektar ispitivane GH membrane za acetamiprid



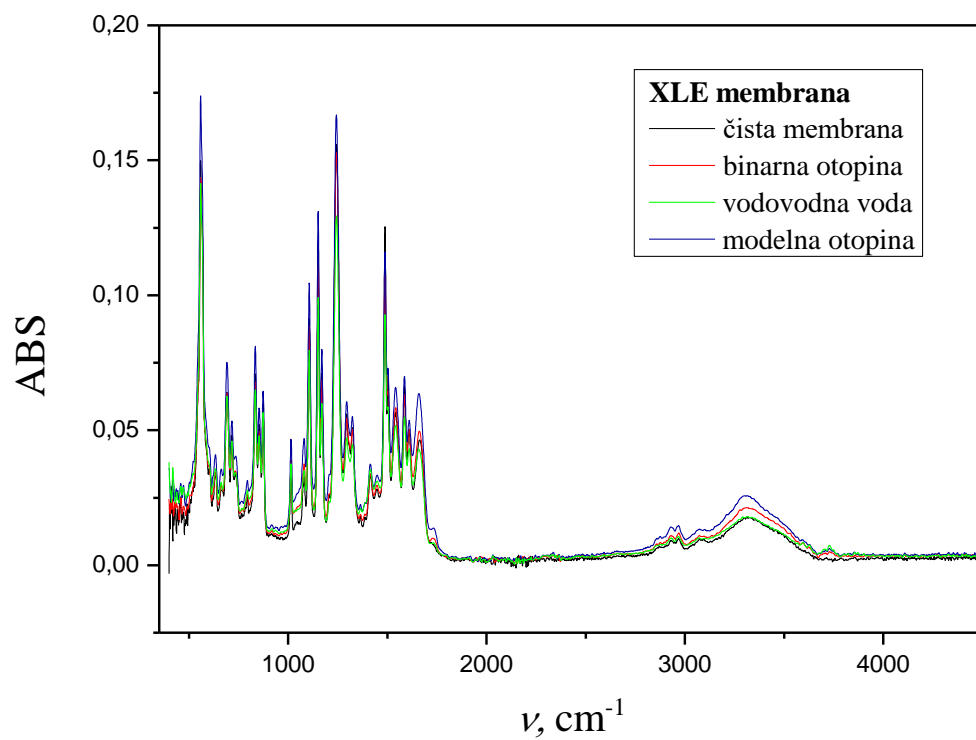
**Prilog 7.** FTIR spektar ispitivane GK membrane za acetamiprid



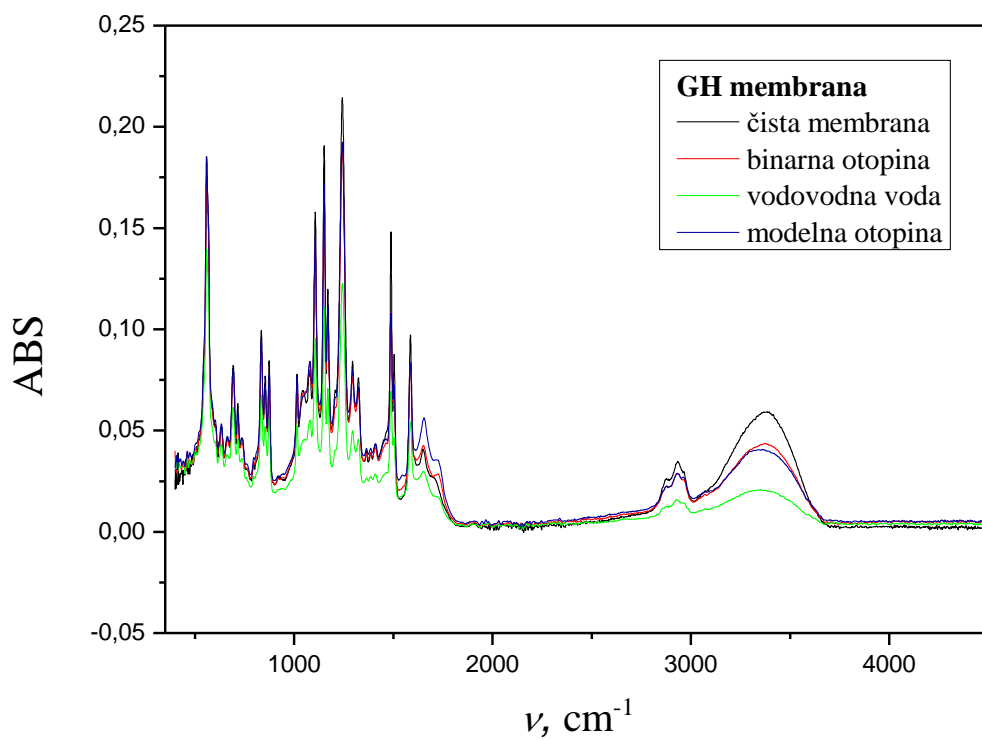
**Prilog 8.** FTIR spektar ispitivane NF membrane za acetamiprid



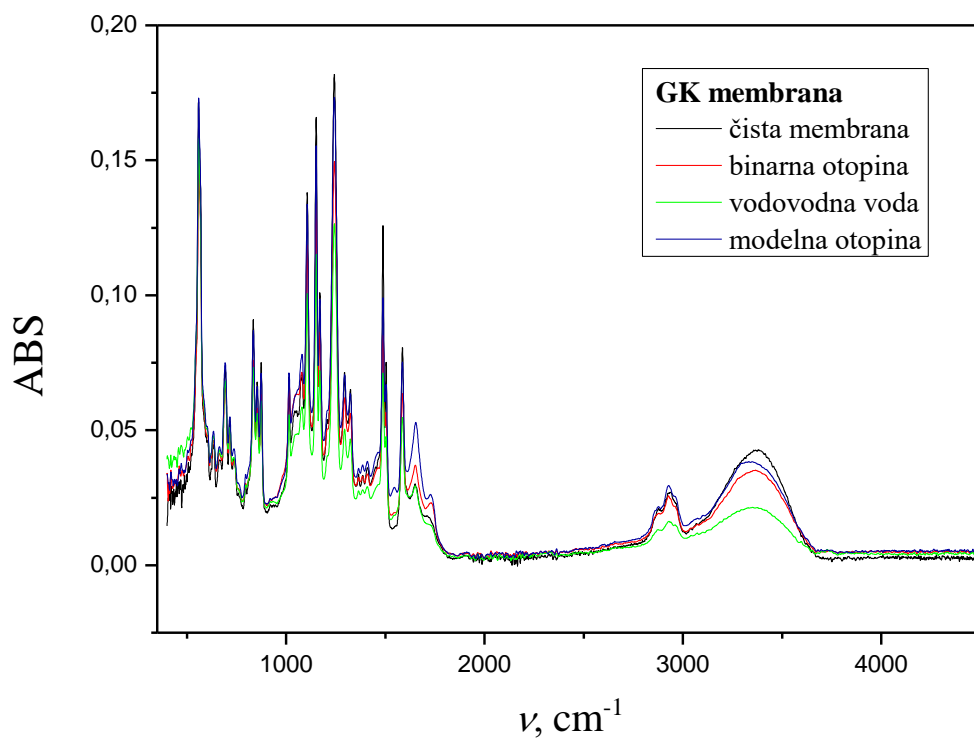
**Prilog 9.** FTIR spektar ispitivane NF90 membrane za acetamiprid



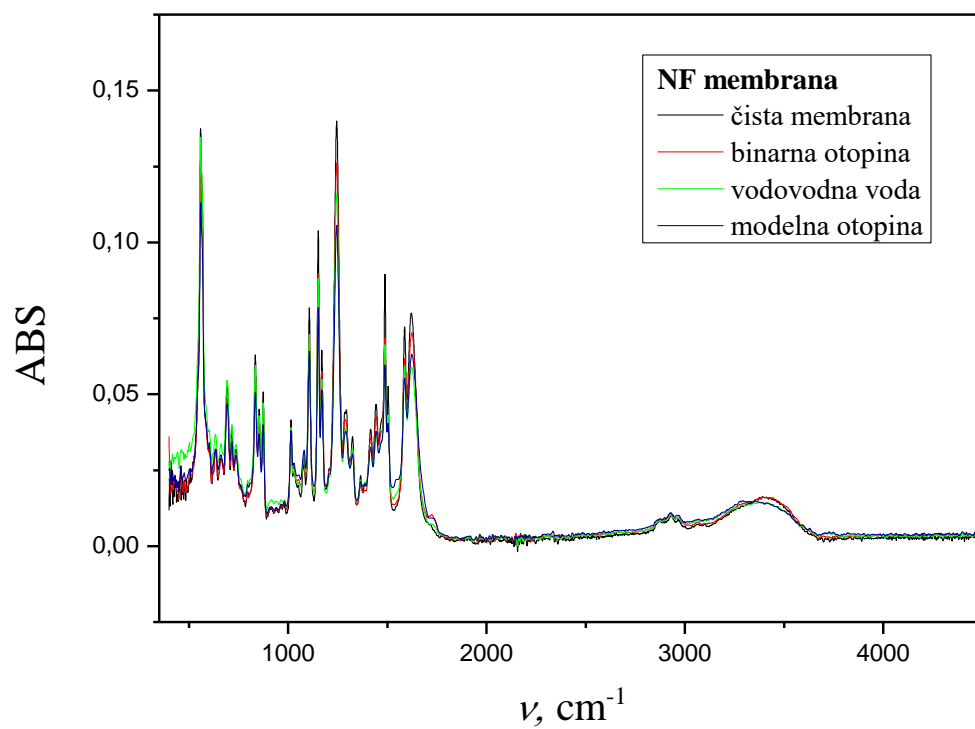
**Prilog 10.** FTIR spektar ispitivane XLE membrane za acetamiprid



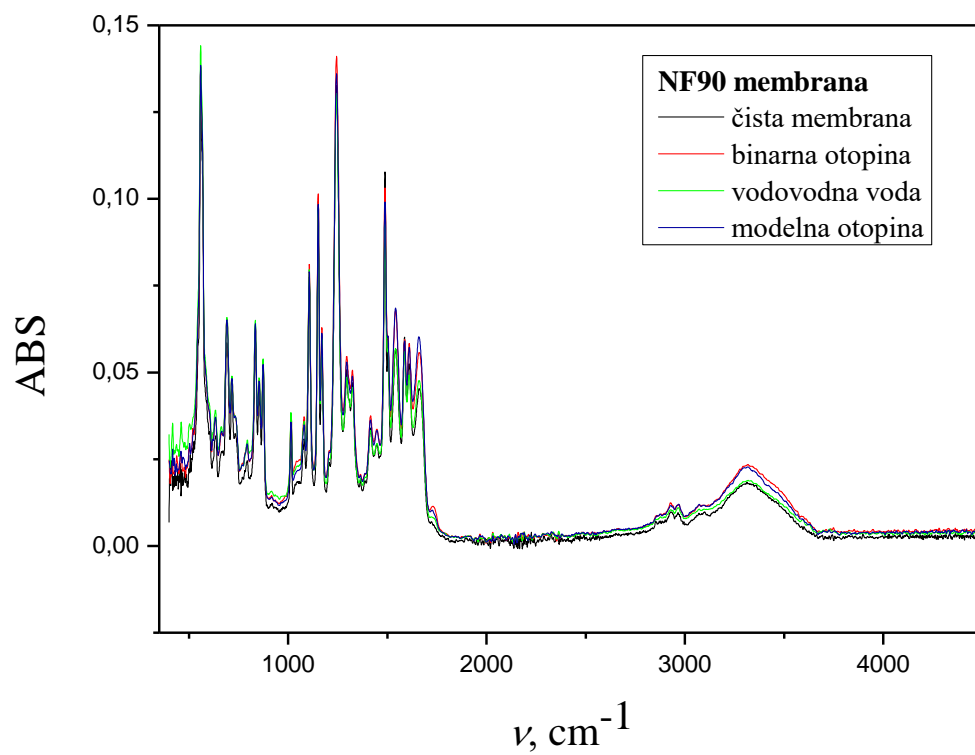
**Prilog 11.** FTIR spektar ispitivane GH membrane za tiakloprid



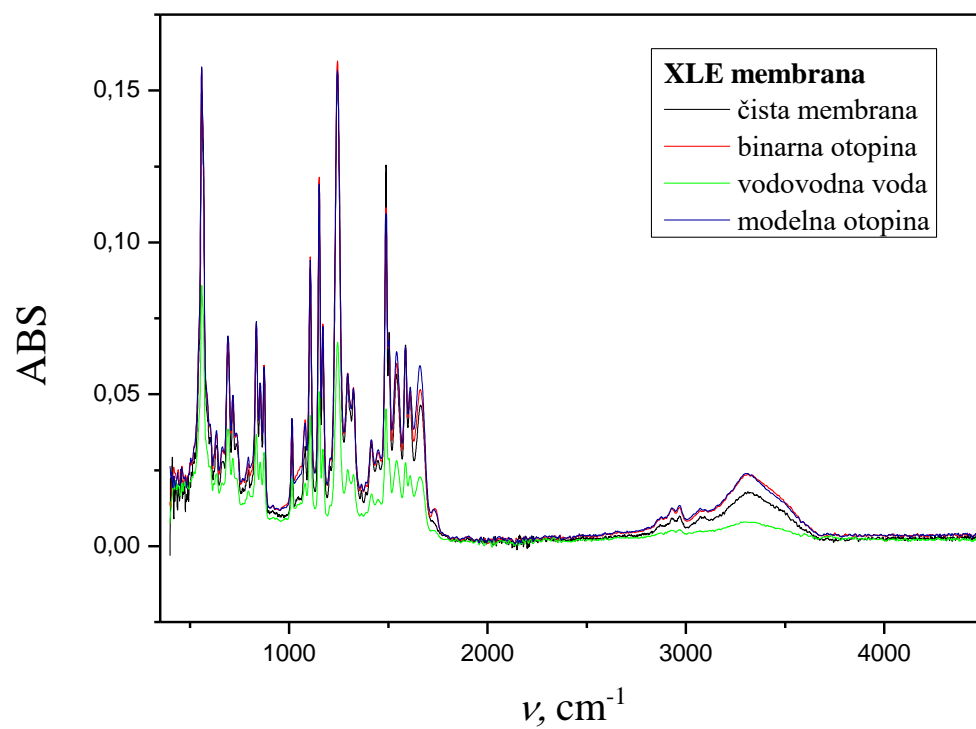
**Prilog 12.** FTIR spektar ispitivane GK membrane za tiakloprid



**Prilog 13.** FTIR spektar ispitivane NF membrane za tiaklopid



**Prilog 14.** FTIR spektar ispitivane NF90 membrane za tiaklopid



**Prilog 15.** FTIR spektar ispitivane XLE membrane za tiaklopid

## ŽIVOTOPIS

Ivana Grbin [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu Petra Kanavelića u gradu Korčuli. Tijekom osnovnoškolskog obrazovanja završila je četiri razreda Osnovne glazbene škole Luka Sorkočević - područno odijeljenje Korčula za klavir. 2012. godine upisala je prirodoslovno matematički smjer u X. gimnaziji Ivan Supek u Zagrebu. Nakon završene srednje škole, 2016. godine upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstva na Sveučilištu u Zagrebu Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije te isti završava 2021. godine i upisuje diplomski studij Ekoinženjerstvo. Sudjelovala je na tri EU projekta za mlade iz različitih područja u Italiji, Turskoj i Estoniji. Također, sudjelovala je u travnju na Festivalu znanosti 2023. na radionici "Otpadna voda za potrebe bijeljenja pletiva" te u svibnju na MUZZA 2. tjedan znanosti na radionici "Kako do nove odjeće uz korištenje otpadne vode" u Zagrebu.

Stručnu praksu odradila je 2019. godine na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada u Jedinici za higijenu okoline.