Čišćenje RO/NF membrana nakon adsorpcije albendazola na membrane

Radoš, Jelena

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:968396

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Radoš

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Jelena Radoš

ČIŠĆENJE RO/NF MEMBRANA NAKON ADSORPCIJE ALBENDAZOLA NA MEMBRANE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc.dr.sc. Davor Dolar,

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Davor Dolar

Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

doc. dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

Zagreb, srpanj 2016.

Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2015./2016.

Zahvaljujem se svom mentoru doc.dr.sc. Davoru Dolaru na uloženom vremenu, trudu i strpljenju pri izvedbi i izradi ovog rada. Također veliko hvala na razumijevanju te stručnim savjetima i pomoći koje su mi uvelike olakšale izradu ovog završnog rada.

Zahvaljujem izv. prof dr. sc.Danijeli Ašperger. pri radu s HPLC-om.

Veliko hvala mojoj obitelji na moralnoj podršci i razumijevanju kroz cijelo vrijeme studiranja.

Sažetak

Reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF) kao visokotlačni membranski procesi, imaju ključnu ulogu u obradi vode. Unatoč učinkovitom uklanjanju većine organskih tvari, posebice farmaceutika, glavni nedostatak ovih procesa je blokiranje membrana što zahtjeva proces kemijskog čišćenja. Cilj kemijskog čišćenja je povratak membranskih svojstava i produljenje životnog vijeka same membrane.

Ovaj rad ispitivao je učinkovitost kemijskog čišćenja RO/NF membrana nakon adsorpcije albendazola. Ispitivane su tri RO (UTC–70HA, BW30, XLE) i tri NF (NF, NF90, NF270) membrane. Komercijalno dostupna kemijska sredstva NALCO PermaClean99, te smjesa natrij hidroksida (NaOH) i etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA), korišteni su u postupku čišćenja.

Rezultati FTIR analize, faktora zadržavanja pokazali su da je došlo do interakcija odnosno adsorpcije albendazola na membrane tijekom procesa separacije. Prije samog čišćenja ispitao se utjecaj sredstva na membrane. FTIR analizom membrane nakon tlačne obrade i čišćenja pokazano da sredstva nisu imala primjetan utjecaj na strukturu membrana ispitanih u ovom radu. Pokazano je da je alkalno čišćenje dovelo do povećanja protoka NF270, NF i BW30 membrane. Rezultati FTIR analize nakon čišćenja pokazali su da odabrana sredstva nisu uklonila albendazol s površine membrane, odnosno membrane se nisu uspješno očistile.

Ključne riječi: reverzna osmoza, nanofiltracija, blokiranje membrana, kemijsko čišćenje

Abstract

High pressure membrane processes such as nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) play a pivotal role in the treatment of water. Although RO/NF membranes effectively remove most of organic compounds, especially pharmaceutically active compounds, their major drawback is membrane fouling and they require chemical cleaning process. The aim of chemical cleaning is to return membrane performance and achieve a long membrane life.

This paper examined efficiency of chemical cleaning of RO/NF membranes after adsorption of albendazole. For this purpose three RO (UTC–70HA, BW30, XLE) and three NF (NF, NF90, NF270) membranes were investigated. Commercially available formulated chemical cleaning reagents – namely Nalco PermaClean99 and solution of sodium hydroxid (NaOH), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) were used for the membrane cleaning experiments.

FTIR analysis and retention factor proved interactions i.e, adsorption of albendazole on membranes during the separation process. Before cleaning process, impact of chemical clenanig reagents on the membrane was examined. FTIR analyses of the virgin and cleaned membranes showed no discernible impact of chemical cleaning reagents on bonding structure of membranes investigated here. It is shown that caustic cleaning led to increase in the permeate flux of the NF270, NF i BW30 membranes. FTIR analyses after chemical cleaning showed that selected cleaning reagents didn't remove albendazole from the membrane surface i.e., membranes weren't cleaned successfully.

Keywords: reverse osmosis, nanofiltration, membrane fouling, chemical cleaning

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1 Membranski separacijski postupci 2
2.1.1 Tlačni membranski procesi 2
2.1.1.1 *Nanofiltracija i reverzna osmoza* 3
2.2 Blokiranje membrana 4
2.2.1 Karakterizacija blokiranja 5
2.2.2 Mehanizam blokiranja 6
2.3 Farmaceutici 6
2.3.1 Adsorpcija farmaceutika 7
2.4 Čišćenje membrana 7
2.4.1 Metode čišćenja 8
2.4.2 Sredstva za kemijsko čišćenje 9
2.4.3 Parametri koji utječu na efikasnost kemijskog čišćenja 9
3. EKSPERIMENTALNI DIO 12
3.1 Materijali 12
3.1.1. Membrane 12
3.1.2 Albendazol 13
3.2 Uređaji za mjerenje 14
3.2.1 Osnovni laboratorijski RO uređaj 14
3.2.2 Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transfomacijom signala 15
3.2.3 Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti 15
3.2.4 Konduktometar 16
3.3 Postupak i uvjeti rada 16
4. REZULTATI I RASPRAVA 18
4.1 Karakterizacija membrana 18
4.1.1 Karakterizacija protoka permeata 18
4.1.2 Karakterizacija membrana nakon ispitivanja s anorganskom soli 18
4.2 Adsorpcija albendazola 19
4.3 Čišćenje membrana s NALCO PC99 23
4.4 Čišćenje membrana s NaOH i EDTA 27

5. ZAKLJUČAK 32
6. LITERATURA 33
7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA 36
8. PRILOZI 37
9. ŽIVOTOPIS 39

1. UVOD

Posljednjih godina, membranska tehnologija se pokazala kao bazni i osnovni separacijski proces u pročišćavanju voda i industrijskoj obradi otpadnih voda. Recikliranje vode važan je pristup u ublažavanju nestašice vode koja je postala veliki problem u mnogim dijelovima svijeta. Posebice, visokotlačni membranski procesi kao što su reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF) korišteni su u gotovo svim neizravnim programima separacije i frakcioniranja organskih i anorganskih tvari iz vodenih otopina.

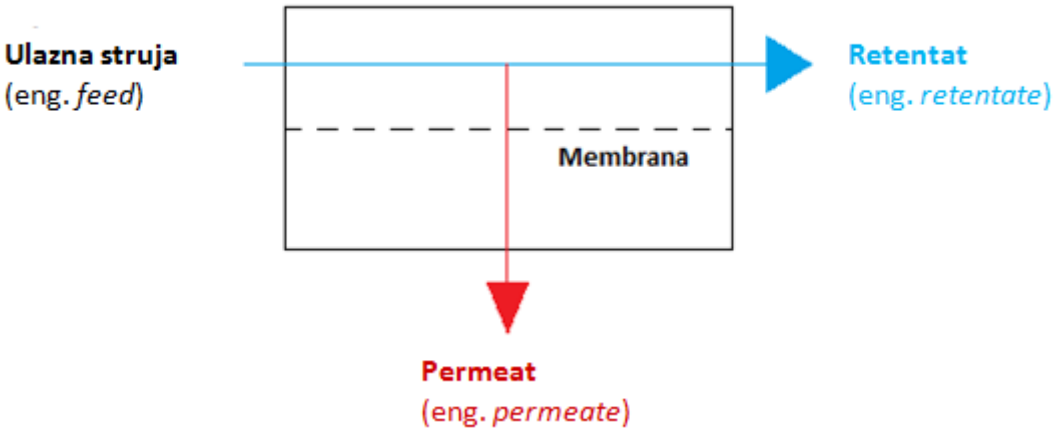
Iako RO i NF membrane učinkovito uklanjaju većinu organskih tvari, njihov glavni nedostatak je blokiranje membrana. Unatoč brojnim preventivnim strategijama kao što su dobra predobrada i pogodni uvjeti rada, blokiranje membrana u gotovo svim tlačnim membranskim procesima je neizbježno te kao takvo može dovesti do uništenja i začepljenja membrana. Dugoročnije rješenje je da se ukloni onečišćenje s površine membrane kemijskim čišćenjem, čime se produžuje životni vijek same membrane. Kemijsko čišćenje je najvažniji postupak za smanjenje onečišćenja s brojnim kemikalijama koje se koriste zasebno ili u kombinaciji. Primjenjuje se kada se primjeti značajan pad protoka permeata ili zadržavanja soli, ili kada je potrebno povećati transmembranski tlak da se zadrži traženi protok vode. Sredstva za čišćenje dijele se u pet kategorija: alkalne otopine, kiseline i metalna kelatna sredstva, površinski aktivne tvari, oksidirajuća sredstva i enzimi.

Svrha rada je bila istražiti učinkovitost kemijskog čišćenja šest različitih RO/NF membrana. Korištene su alkalne otopine za čišćenje organski onečišćenih membrana (NALCO PermaClean99 te smjesa natrij hidroksida (NaOH) i etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA)). Alkalna sredstva povećavaju pH otopine, a time i negativni naboj i topljivost onečišćenja. Prije samog čišćenja ispitan je utjecaj kemijskih sredstava na čistu membranu. Infracrvenom spektrofotometrijom s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) analizirao se kemijski sastav površine, prije i nakon čišćenja. Na temelju FTIR spektra zaključilo se da odabrana sredstva za čišćenje nisu uspjela očistiti adsorbirani albendazol na ispitivanim membranama.

2. OPĆI DIO

2.1 Membranski separacijski postupci

Membranski procesi se mogu definirati kao operacije gdje se pomoću membrane ulazna struja (pojna kapljevina) dijeli na dvije struje: permeat i retentat (koncentrat) kao što je prikazano na slici 2.1. Membrana je srce svake membranske operacije i definira se kao tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza [1, 2].



Slika 2.1 Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa

Permeat predstavlja struju oslobođenu od tvari prisutnih u otopini (skoro čista voda), dok retentat predstavlja dio ulazne struje u kojoj su te iste komponente zadržane i na taj način višestruko koncentrirane. Membranski procesi omogućuju fizikalno i fizikalno-kemijsku separaciju odabranih komponenata potaknutu odgovarajućom pokretačkom silom koja može biti: razlika koncentracija (Δc), tlakova (Δp), temperature (ΔT) ili električnog potencijala (ΔE) s obje strane membrane. Dakle, membranski postupci se mogu npr. koristiti za pročišćavanje otopina ili suspenzija ili za njihovo koncentriranje ovisno o tome koja nam je struja interesantnija [1].

2.1.1 Tlačni membranski procesi

U tlačnim membranskim procesima pokretačka sila je radni tlak i on uzrokuje da otapalo i različite molekule otopljenih tvari prolaze kroz membranu, dok druge molekule ili čestice ne prolaze, tj. budu odbijene do određenog stupnja, ovisno o strukturi membrane.

Ovisno o vrijednosti primijenjenog tlaka razlikujemo mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), NF i RO. Idući od MF do RO, veličina separiranih čestica ili molekula se smanjuje, a time i veličina pora mora biti manja. To znači da otpor prijenosu tvari, koje pružaju membrane, raste, a radni tlak koji treba primijeniti mora biti veći da se dobije isti fluks. Industrijski se najviše primjenjuju NF i RO [2, 3].

2.1.1.1 Nanofiltracija i reverzna osmoza

Nanofiltracija se definira kao proces između reverzne osmoze i utrafiltracije koji zadržava molekule veličine 1-2 nm. Tehnički se počinju primjenjivati u ranim 1980-im, uglavnom ciljano na kombinirano mekšanje vode i uklanjanje organskih tvari. Nanofiltracijske membrane dizajnirane su za uklanjanje viševalentnih iona (npr. kalcija i magnezija). Slične su reverzno osmotskim membranama samo je njihova struktura otvorenija i negativno su nabijene. Tlakovi koji se primjenjuju za NF kreću se 5 - 20 bara [1].

Reverzna osmoza je tlačni membranski postupak gdje otopina prolazi kroz gustu membranu koja zadržava soli i otopljene tvari niskih molekulskih masa. Radni tlakovi za RO veći su od NF i kreću se od 20 bara na više, ovisno radi li se s bočatom vodom (20-40 bara) ili morskom vodom (40-80 bara).

Dake, NF i RO se koriste kada treba od otapala separirati niskomolekulne tvari kao što su anorganske soli ili male organske molekule kao što su šećeri. Radi se praktički o istom procesu, budući da su temeljni principi isti, iako postoje razlike. Pri NF/RO potrebne su gušće membrane koje pružaju puno veći hidrodinamički otpor, ali i veći tlakovi kako bi iste količine otapala prošle kroz membranu. U oba procesa separacija se postiže primjenom radnog tlaka većeg od osmotskog na otopinu koja se tretira. Ukoliko osmotski tlak ($\Delta\pi$) nije prevladan, voda teče iz razrijeđene otopine (čista voda) u koncentriranu otopinu, što je njegova prirodna tendencija zbog izjednačavanja kemijskog potencijala s obje strane membrane. Primjenom radnog tlaka većeg od osmotskog ($\Delta P > \Delta\pi$), voda teče iz koncentrirane otopine u razrijeđeniju. Razlika između osmoze i reverzne osmoze prikazana je na slici 2.2 [1, 2].



Slika 2.2 Shematski prikaz procesa osmoze i reverzne osmoze

2.2 Blokiranje membrana

Blokiranje membrana je proces smanjenja membranskih karakteristika zbog taloženja suspendiranih ili otopljenih tvari na vanjsku površinu (stvaranje kolač/gel sloja na uzvodnoj strani membrane) ili unutar pora. Također se može definirati kao pad protoka koji je ireverzibilan i može se ukloniti jedino npr. kemijskim čišćenjem. Jako je važno jer ograničava konkurentnost zbog povećanja troškova kao posljedica povećane potrošnje energije, dodatnog rada na održavanju i troškova kemijskog čišćenja kao i kraći radni vijek membrana [4]. S obzirom na materijal blokiranja, tipovi blokiranja mogu se podijeliti u 4 grupe:

1. anorgansko – uslijed taloženja anorganskih tvari na površini membrane ($BaSO_4$, $CaSO_4$, $CaCO_3$),
2. koloidno / čestično – zbog nakupljanja biološki inertnih čestica i koloida na površini membrane,
3. organsko – zbog prirodnih organskih tvari (NOM) pronađenih u prirodnoj struji (huminske kiseline, proteini i karbohidrati) i
4. biološko – zbog mikrobiološkog vezanja na površinu membrane praćeno njihovim rastom i umnožavanjem u prisutnosti adekvatnih hranjivih tvari u neobrađenoj vodi ili hranjivih tvari na površini membrane [1, 5, 6].

Uglavnom blokiranje nikada ne dolazi pojedinačno, već sva četiri tipa zajedno.

Organsko onečišćenje je kompliciranije zbog specifičnih interakcija između kemijskih funkcionalnih skupina na membranskoj površini i organskih tvari, te može uzrokovati

ireverzibilan i reverzibilan pad protoka [1]. Do organskog blokiranja može doći zbog adsorpcije, taloženja i interakcije s kationima [7]. U brojnim radovima objavljeno je da dvovalentni kationi povećavaju organsko onečišćenje. Primjerice, Ca^{2+} i Mg^{2+} povećavaju brzinu organskog onečišćenja stvaranjem kompleksa s NOM-om, glavnim zagađivalom u prirodnim vodama [1]. Pokazano je da je adsorpcija (stoga i blokiranje) uglavnom određena hidrofobnošću membrane i otopljenih tvari. Nilson i DiGiano [8] našli su da je glavni čimbenik koji uzrokuje pad protoka hidrofobni dio, dok je hidrofilni dio imao veoma mali učinak. Hidrofobni dio se adsorbira na površinu membrane više nego hidrofilni, a hidrofobnost prirodnih organskih spojeva raste s porastom molekulske mase. Također pH igra važnu ulogu u organskom blokiranju. Pri niskim pH (<4) makromolekule huminskih kiselina imaju manju makromolekulsku konfiguraciju zbog povećane hidrofobnosti i smanjenog međulančanog elektrostatičkog odbijanja, te stoga te makromolekule prođu lakše kroz pore membrane [6]. Organsko blokiranje je u većini slučajeva ireverzibilno i potrebno je kemijsko čišćenje [7].

2.2.1 Karakterizacija blokiranja

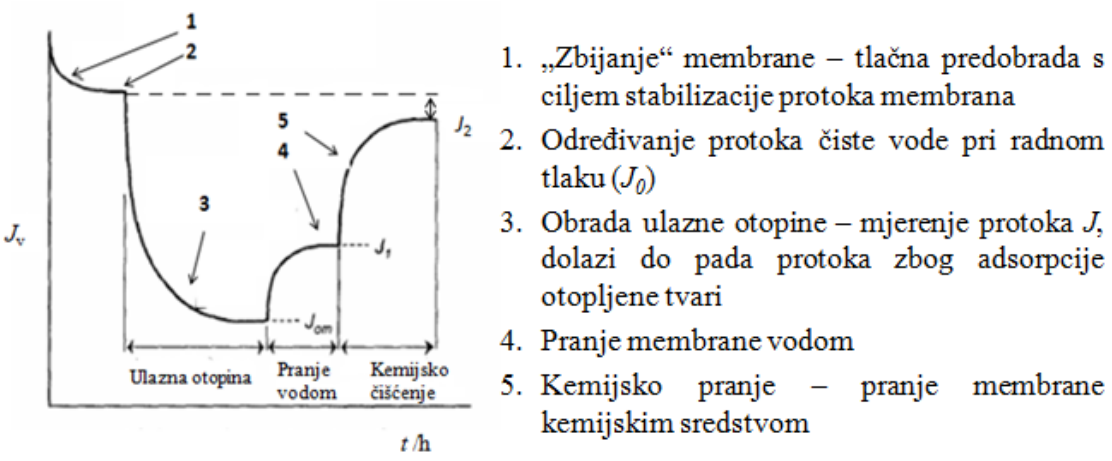
Važan parametar pri procjeni blokiranja je određivanje protoka čiste vode (J_0) i smanjenje protoka (FR, eng. *Flux Reduction*) definirano jednadžbom:

$$\mathrm{FR} = \frac{J_{0b} - J_{0a}}{J_{0b}} \cdot 100(\%) \qquad (1)$$

gdje je:

a- prije obrade ulazne otopine i
b- nakon obrade ulazne otopine.

Na slici 2.3 prikazan je protokol proučavanja blokiranja [4].



Slika 2.3 Protokol proučavanja blokiranja

2.2.2 Mehanizam blokiranja

Materijal, karakteristike i naboj membrane imaju veliku ulogu u blokiranju. Poželjno bi bilo da su otopljena tvar i površina membrane identičnog naboja, kako bi se poboljšala odbojnost a time i smanjilo taloženje. Ipak, hidrofobne interakcije između otopljene tvari i membrane mogu prevladati elektrostatsko odbijanje [4]. Postoje četiri mehanizma blokiranja, a to su:

1. *koncentracijska polarizacija* (eng. *Concentration polarization*, CP),
2. *adsorpcija*,
3. *stvaranje gela* i
4. *stvaranje kolača (*eng. *cake formation) i začepljenje pora (*eng. *pore blocking)*

2.3 Farmaceutici

Farmaceutici ili lijekovi su tvari ili smjese različitih tvari koje u određenim količinama i pod određenim uvjetima služe za sprječavanje, ublažavanje, liječenje i dijagnosticiranje bolesti u čovječjem ili životinjskom tijelu. Mogu se podijeliti na različite načine kao što su kemijska svojstva, način ili put primjene, biološki sustav na koji utječe ili prema terapijskom učinku.

Veterinarski farmaceutici su fiziološke visoko aktivne tvari koje se koriste za zaštitu životinja od parazita, sprječavanje bakterijskih infekcija i poboljšanje razvoja [9]. Vrsta

farmaceutika koji je ispitivan u ovom radu je antihelmintik koji se definira kao skupina lijekova koja se koristi u borbi protiv postojećih i razvoja novih parazita, isključivo iz probavnog trakta, te nalazi veliku primjenu u humanoj i veterinarskoj medicini [1,10].

2.3.1 Adsorpcija farmaceutika

Općenito se može reći da je adsorpcija nagomilavanje neke tvari na graničnoj površini dvije faze. Uzrok adsorpciji su privlačne sile između čvrste površine i molekula fluida koje dolaze u kontakt s čvrstom površinom. Adsorpcija u membranskim procesima se može definirati kao specifične interakcije između membrane i otopljene tvari. Adsorpcija igra važnu ulogu u onečišćenju membrana organskim spojevima, te se često smatra prvim korakom u onečišćenju. Može se pojaviti na površini membrane, ali i u porama te na svakom mjestu gdje može doći do kontakta između membrane i otopljene tvari. To ovisi o veličini pora membrane, te molekulskoj veličini i obliku kemijskog spoja. Adsorpcija može uzrokovati suženje pora što može biti prethodnik začepljenja. Chang i Benjamin [11] su procijenili da je debljina adsorbiranog monosloja prirodnih organskih tvari 1.6 nm, što je veće od tipičnih dimenzija NF pora, te zboga toga adsorpcija dovodi do blokiranja pora. Većina organskih molekula, pod koje spadaju i farmaceutici se adsorbira u matricu membrane te na taj način mijenja slobodni volumen u membrani. Karakteristike membrana i spojeva koje su bitne za adsorpciju su: topljivost otopine, dipolni moment, koeficijent raspodjele oktanol/voda ($\log K_{ow}$) površinski naboj, hidrofobnost, molekulska veličina spoja, te veličine pora. Adsorpcija farmaceutika može mijenjati karakteristike površine membrane (npr. povećanje hidrofobnosti i naboja membrane), a time dovesti i do promjene protoka. Drugim riječima, hidrofobne interakcije između membrane i farmaceutika uzrokuju pad protoka [4]. Koeficijent raspodjele se pokazao kao najprikladniji parametar za opisivanje adsorpcije, odnosno hidrofobnih interakcija između membrane i otopljene tvari. Komponente s većim koeficijentom pokazuju više hidrofobne interakcije i uzrokuju veći pad protoka [12]. Adsorpcija može negativno utjecati na zadržavanje od kako je pokazano da adsorbirani spojevi difundiraju kroz polimer i potom se desorbiraju u permeat [13].

2.4 Čišćenje membrana

Općenito, promjene membranskih svojstava, mogu se vratiti upravo čišćenjem membrane [6], odnosno ono se koristi kada se primijeti značajan pad protoka permeata ili

zadržavanja soli, ili kada je potrebno povećati transmembranski tlak da se zadrži traženi protok vode [14]. Čišćenje se može definirati kao „proces u kojem je materijal oslobođen tvari koja nije sastavni dio materijala“. Fizikalno čišćenje uključuje obrnuto ispiranje permeatom, čišćenje zrakom i automatsko čišćenje mekanom spužvom. Ono ovisi o mehaničkom postupku uklanjanja adsorbiranih tvari s površine membrane. Fizikalno kemijske metode koriste mehaničko čišćenje s dodatkom kemijskih sredstava zbog poboljšavanja učinkovitosti čišćenja. Sanacija membrana se obično provodi kemijskim čišćenjem za gotovo sve membranske procese i primjene [6].

Odgovarajuća predobrada i prikladan izbor membrana mogu usporiti blokiranje membrana, ali čišćenje je bitan korak u održavanju svojstava membranskog procesa. Idealan proces čišćenja treba biti djelotvoran pri uklanjanju tvari s membrane, ali ne smije utjecati na membranu i njezina svojstva [6]. Optimalni odabir (najmanje oštećenje membrane i maksimalna učinkovitost čišćenja) sredstava za čišćenje funkcija je membranskog materijala kao i zagađivala. Rezultate čišćenja ponekad je teško procijeniti na temelju obnovljenog protoka. Važno je znati na koji način sredstvo za čišćenje međudjeluje s membranom i mijenja li stvarno strukturu površine membrane [1].

2.4.1 Metode čišćenja

Izbor metode za čišćenje uglavnom ovisi o konfiguraciji modula, tipu membrane, kemijskoj otpornosti membrane te tipu zagađivala. Postoje četiri metode čišćenja:

1. hidrauličko čišćenje – uključuje ispiranje, te naizmjenično povećanje i smanjenje tlaka promjenom smjera toka određenom frekvencijom,
2. mehaničko čišćenje – primjenjuje se samo u cijevnim sustavima koristeći velike spužve,
3. kemijsko čišćenje – najvažniji postupak za smanjenje onečišćenja, s brojnim kemikalijama koje se koriste zasebno ili u kombinacijama i
4. električno čišćenje – posebna metoda čišćenja gdje primjenom električnog polja na membranu, nabijene čestice ili molekule migriraju u smjeru električnog polja [1].

2.4.2 Sredstva za kemijsko čišćenje

Od svih metoda čišćenja, najvažnija metoda za smanjenje blokiranja membrana je kemijsko čišćenje, te se ona najviše upotrebljava. Velik broj sredstava za čišćenje komercijalno je dostupno i dijele se u pet kategorija:

1. alkalne otopine – koriste se kod organskog i mikrobiološkog onečišćenja pri čemu povećavaju pH otopine, a time i negativni naboj i topljivost onečišćenja (npr. NaOH, Na_2CO_3),
2. kiseline i metalna kelatna sredstva – prvenstveno se primjenjuju za uklanjanje nataloženih soli i metalnih oksida (najčešće limunska i nitratna kiselina, EDTA),
3. površinski aktivne tvari – spojevi koji imaju hidrofilni i hidrofobni dio, te zbog toga imaju sposobnost stvaranja micela s mastima, uljima i bjelančevinama te na taj način mogu otopiti makromolekule pri čemu pomažu uklanjanju onečišćenja s površine membrane (detergenti),
4. oksidirajuća sredstva – najčešće upotrebljavana sredstva su natrijev hipoklorit (NaOCl) i vodikov peroksid (H_2O_2) čija je glavna funkcija oksidacija organskih polimera pri čemu nastaju funkcionalne skupine koje sadrže više kisika kao što su aldehidi, ketoni i karboksilne kiseline i
5. enzimi – koriste se u velikim postrojenjima pri više neutralnom pH području za čišćenje koje podrazumijeva biološko blokiranje ili kada su polisaharidi tipični onečišćivači [15].

Komercijalna sredstva za čišćenje su često smjese tih komponenti, ali u većini slučajeva pravi sastav sredstava za čišćenje je nepoznat. Odabir odgovarajućeg sredstva ovisi o ulaznoj otopini i otpornosti membrane na to sredstvo [1, 6].

2.4.3 Parametri koji utječu na efikasnost kemijskog čišćenja

Budući da se čišćenje membrana uglavnom provodi putem kemijske reakcije između kemijskog sredstva i onečišćenog materijala, čimbenici koji utječu na prijenos mase i kemijsku reakciju, kao što su koncentracija, temperatura, pH, duljina perioda čišćenja i hidrodinamički uvjeti, također utječu i na učinak pranja.

1. Koncentracija kemijskog agensa može utjecati i na ravnotežu, ali i na brzinu kemijske reakcije. U praksi koncentracije kemikalija su dovoljno visoke da mogu održavati

potrebnu brzinu reakcije, odnosno prijenos tvari postavlja donju granicu za koncentraciju kemikalija za čišćenje.

2. Temperatura može utjecati na čišćenje membrane mijenjanjem ravnoteže kemijske reakcije, reakcijske kinetike i topljivosti zagađivala i/ili produkata tijekom čišćenja. Obično je čišćenje membrana efikasnije pri višim temperaturama.
3. Hidrodinamički uvjeti koji potiču odnos između sredstva za čišćenje i onečišćenog materijala tijekom čišćenja su vrlo bitni. S gledišta prijenosa tvari, dinamičko čišćenje koje uključuje cirkulaciju otopine za čišćenje kroz sustav, može biti puno efikasnije nego jednostavno statičko čišćenje kao što je natapanje [5, 15].

Kemijsko čišćenje može vratiti svojstva membrana, ali također može mijenjati poliamidnu strukturu membrane, što rezultira povećanjem propusnosti membrane ili smanjenjem uklanjanja soli, što je i potvrđeno brojnim ispitivanjima [16-19]. Najčešće korištena kemijska sredstva u takvim istraživanjima su: NaOH, limunska kiselina, natrijev dodecil sulfat (SDS) i EDTA.

Sohrabi i sur. (2011), tražili su optimalno sredstvo za čišćenje RO/NF membrana, onečišćenih slatkom vodenom otopinom, pri čemu su koristili H_2SO_4, NaOH, HNO_3, EDTA i SDS. Kao što je bilo predviđeno, kiseline i EDTA su bile najslabije kemikalije za čišćenje, zbog prirode ulazne otopine. Rezultati su pokazali da SDS i NaOH imaju umjeren učinak, ali u kombinaciji s EDTA daju vrhunsku učinkovitost, zbog različitih svojstava svakih od navedenih sredstava [16].

Natrij dodecil sulfat kao molekula sadrži i hidrofilne i hidrofobne grupe te je polutopljiv u organskim i vodenim otopinama, kojima mijenja površinsku napetost. Stvaranjem micela, on otapa makromolekule te na taj način uklanja onečišćenja s površine membrane. Etilendiamintetraoctena kiselina kao kelirajući agens ima dobru sposobnost kombiniranja s metalima. Ona uklanja dvovalentne katione iz kompleksne organske molekule tako što stvara komplekse s Ca^{2+} ionima, čime poboljšava moć pranja. Natrijev hidroksid povećava pH otopine što uzrokuje povećanje hidrofilnosti površine membrane i smanjenje naboja (membrane postaju negativno nabijene). Pri višem pH hidroksilne i karboksilne grupe ulazne otopine disociraju na H^+ ione i njima odgovarajuće anione. Zbog toga isti naboj na površini membrane i organske molekule uzrokuje odbijanje. Prema tome, mehanizam elektrostatskog odbijanja je odgovoran za veću učinkovitost čišćenja pri povišenom pH [16].

Također, Sohrabi i sur. (2011) proučavali su i utjecaje radnih uvjeta (vrijeme čišćenja, temperatura i pH) na čišćenje koristeći otopinu NaOH. Vrijeme čišćenja kretalo se 5 – 20 min, raspon temperature 20 – 35 °C, a pH raspon iznosio je 3 – 10. Pokazalo se da duže vrijeme, viša temperatura i pH pokazuju veću učinkovitost čišćenja [16].

Simon i sur. (2012) istraživali su efekte kemijskog čišćenja na nanofiltracijske NF270 membrane, pri čemu su koristili nekoliko kemijskih sredstava za čišćenje (NaOH, limuska kiselina, SDS i EDTA), te su pokazali da svi osim limunske kiseline povećavaju permeabilnost membrane. Kada je NF270 oprana otopinom NaOH (pH=12), njena je propusnost narasla za 30 %, a zadržavanje karbamazepina je smanjeno s 80 na 50 % [17].

Simon i sur. (2013) ispitivali su utjecaj lužnatog kemijskog sredstva na samu membranu. Korišteno lužnato sredstvo je MC11, koje je u obliku pudera te je pripremljena otopina koncentracije 25 g/L, čiji je pH bio 11.2, a temperatura 20 ± 1°C. MC11 je smjesa detergenata, pH pufera, natrijevog tripolifosfata (SDP), trinatrijevog fosfata (TSP) i EDTA. Rezultati su pokazali da su se pore nakon alkalnog čišćenja proširile, što se vidi po protoku koji je bio znatno veći. Također je pokazano da čišćenjem nisu uklonjena sva onečišćenja, koja mogu biti odgovorna za opažene promjene u hidrofobnosti membranske površine i naboju membrana [18].

U ovom radu ispitivano je uklanjanje albendazola kemijskim čišćenjem. Promatrana je učinkovitost kemijskog čišćenja RO/NF membrana lužnatim kemijskim sredstvima. Također je ispitan utjecaj sredstava na čistu membranu, budući da se u gore navedenim radovima pokazalo da može doći do adsorpcije aditiva za čišćenje ili pak konformacijske promjene membranskog polimera što dodatno može utjecati na uklanjanje farmaceutika.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

3.1.1. Membrane

U ovom radu ispitano je šest RO/NF membrana dobavljenih od proizvođača Dow-Filmtec (SAD) i Toray (Japan). Reverzno osmotske membrane korištene u ovom radu bile su BW30, XLE i UTC-70HA, a nanofitracijske NF, NF90, NF270. Sve membrane su na bazi poliamida, osim NF koja je na bazi polipiperazinskog amida. U tablicama 3.1 i 3.2 prikazane su karakteristike membrana definirane od strane proizvođača, dok se protok vode odnosi na rezultate dobivene u ovom radu.

Tablica 3.1 Nazivna svojstva ispitivanih komercijalnih RO membrana prema proizvođaču

SVOJSTVO	**BW30**	**XLE**	**UTC-70HA[a]**
Tip membrane	poliamidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj
Maksimalna radna temperatura, *T* (°C)	45	45	45
Maksimalni radni tlak, *p* (bar)	41	41	n.d.
Dozvoljena pH vrijednost	2-11	2-11	2-11
Dozvoljena pH vrijednost tijekom čišćenja	1-13	1-13	n.d.
Faktor zadržavanja, R_f	99[b]	99[c]	99[c]
Protok vode, J_v^d (L/m^2 h) (S.D.)	49.34 (3.58)	94.72 (3.25)	65.77 (4.03)

a - Toray je ukinuo proizvodnju UTC-70 HA RO membrane te je ista zamijenjena novom 73 U RO membranom te se navedena svojstva odnose na nju

b - *c*(NaCl) = 2000 mg/L, p = 10.3 bar; T = 25 °C

c - *c*(NaCl) = 2000 mg/L, p = 8.6 bar; T = 25 °C

d - protok vode mjeren 3 h pri *p* = 10.0 bar

n.d. - nije dostupno

S.D. – standardna devijacija (N=20)

Tablica 3.2 Nazivna svojstva ispitivanih komercijalnih NF membrana prema proizvođaču

SVOJSTVO	NF	NF90	NF270
Tip membrane	polipiperazinski amidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj
Maksimalna radna temperatura, τ (°C)	45	45	45
Maksimalni radni tlak, p (bar)	41	41	41
Dozvoljena PH vrijednost	3-10	2-11	2-11
Dozvoljena PH vrijednost tijekom čišćenja	1-12	1-12	1-12
Faktor zadržavanja, R_f	>0.98[a]	>0.97[a]	>0.97[a]
Protok vode, J_v[b] (L/m^2 h) (S.D.)	100.62 (3.25)	105.87 (4.74)	163.48 (9.24)

a - c($MgSO_4$) = 2000 mg/L, p = 4.8 bar, T = 25 °C

b - protok vode mjeren 3 h pri p = 10.0bar

S.D. – standardna devijacija (N=20)

3.1.2 Albendazol

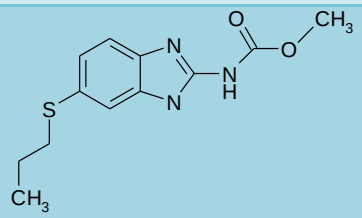
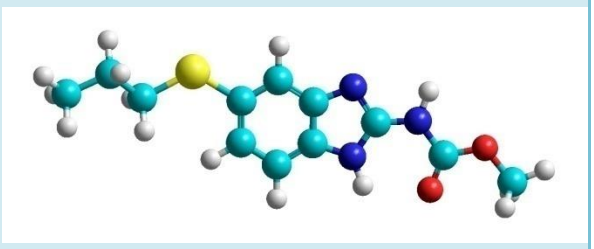
Tablice 3.3 i 3.4 prikazuju općenita i fizikalno-kemijska svojstva farmaceutika ispitanog u ovom radu, albendazola. Farmaceutik je dobiven od Veterine (Kalinovica, Hrvatska).

Tablica 3.3 Opća svojstva albendazola

	IUPAC* ime	Grupa farmaceutika	CAS No.
Albendazol (eng.Albendazole)	metil-N-[6-(propilsulfanil)-1H-1,3-benzodiazol-2-il] karbamat	antihelmintik	54965-21-8

*- eng. *International Union of Pure and Applied Chemistry*

Tablica 3.4 Fizikalno-kemijska svojstva albendazola

	Albendazol
Bruto formula	$C_{12}H_{15}N_3O_2S$
M (g/mol)	265.33
Strukturna formula	
3D strukturna formula	
Veličina molekule (nm)	X = 0.482 nm Y = 0.279 nm Z = 1.632 nm
Log *K*O/W	3.07
Dipolni moment, μ (D)	4.33

Gdje je: sumpor dušik

kisik ugljik

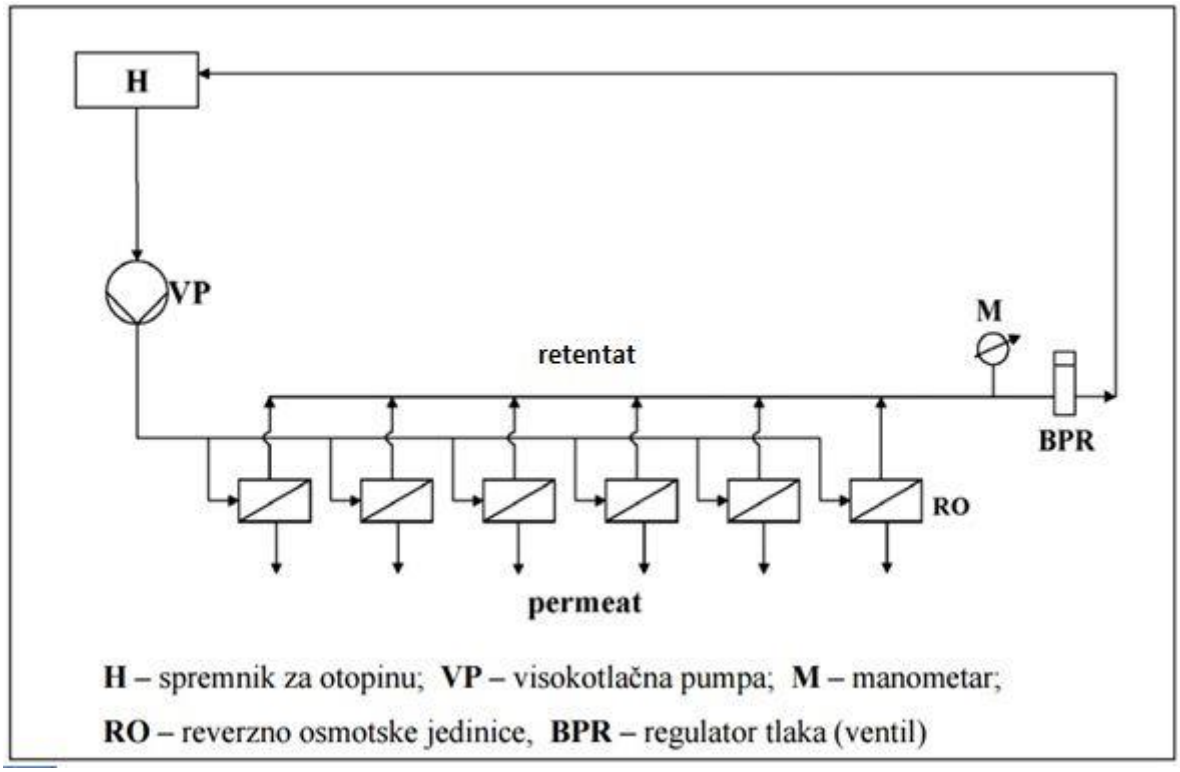
vodik

3.2 Uređaji za mjerenje

3.2.1 Osnovni laboratorijski RO uređaj

Uređaj korišten u ovom radu zasniva se na principu filter preše u kojem je paralelno spojeno šest reverzno osmotskih jedinica. Ravne membrane smještene su i pričvršćene unutar okvira od nehrđajućeg čelika u kojem se kontinuirano uvodi pojna smjesa koja se iz spremnika potiskuje visokotlačnom pumpom aksijalno preko površine membrane uz stalni

prolaz permeata (gotovo čiste vode) kroz membrane. Reverzno osmotski uređaj sa svojim sastavnim dijelovima prikazan je na slici 4.



Slika 4. Shema laboratorijskog reverzno osmotskog uređaja

3.2.2 Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transfomacijom signala

FTIR uređaj korišten u ovom radu Vertex 70 (Bruker Corporation, globalna kompanija) opremljen je s MIR (eng. *Middle-InfraRed*) izvorom svjetla koji emitira zraku svjetlosti u srednjem infracrvenom području od 370 do 7500 cm^{-1}. Prije snimanja FTIR spektra uzoraka površine membrane (≈ 0,5 x 0,5 cm) snimao se pozadinski spektar, tj. snimao se zrak kako bi se izbjegle pogreške u mjerenju. FTIR spektri snimani su u području 400 – 4000 cm^{-1}.

3.2.3 Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

Za analizu uzoraka farmaceutika u permeatu i ulaznoj smjesi korišten je uređaj *VarianProStar 500* (*Walnut Creek*, Kalifornija, SAD). Sastoji se od ProStar 330 UV-Vis detektora snizom dioda (DAD, eng. *Diode Array Detector*), ProStar 230 tercijarne pumpe, ProStar 410 uređaj za automatsko doziranje uzorka, ProStar 500 termostatiranog držača

kolone i odabrane kolone InterSustainTM 250 x 4,6 mm, 5 μm (*GLSciences*, Tokio, Japan). Odabrana kolona predstavlja stacionarnu fazu, a mobilna faza bila je binarna smjesa otapala A (0.01 % mravlje kiseline u MilliQ vodi) i otapala B (0.01 % mravlje kiseline u acetonitrilu) uz gradijentno eluiranje. Odabrani protok pokretne faze bio je 0.5 mL/min. Svaki uzorak injektiran je 2 puta po 30 μL (c=10 mg/L), a nakon analize kolona se prala s otopinom acetonitrila (w=65 %) pri protoku pokretne faze. Valna duljina pri kojima su snimani kromatogrami odabranih farmaceutika je 210 nm.

3.2.4 Konduktometar

Konduktometar Schott Lab960 (Njemačka) koristio se za određivanje vodljivosti ulazne otopine NaCl, te permeata.

3.3 Postupak i uvjeti rada

Prije provedbe separacijskih metoda membrane su izrezane na odgovarajuće dimenzije, čija je površina iznosila 11.0 cm^2 , te su potom smještene u membranske jedinice. Ispitivanje membrana u laboratorijskom reverzno osmotskom uređaju provedeno je na sljedeći način:

1. PRIPREMA MEMBRANA I TLAČNA PREDOBRADA

   Nakon postavljanja u reverzno osmotske jedinice membrane su močene i ispirane s 10-ak litara demineralizirane vode (bez tlaka). Zatim je uslijedila tlačna predobrada membrana pri 15 bar u trajanju od 2 sata s ciljem stabilizacije protoka membrana. Svakih 30 minuta uzimani su protoci vode. Nakon tlačne predobrade, protok se pratio 3 h na radnom tlaku od 10 bar. Protoci su određivani svakih pola sata tijekom prva 2 sata mjerenja, te je uzet još jedan protok u 3. satu mjerenja. Provedena je karakterizacija membrana s natrijevim kloridom (NaCl) u trajanju od pola sata. Pripremljena otopina NaCl (500 mg/L) kontinuirano se uvodi putem spremnika za ulaznu smjesu. Za navedenu sol izmjereni su protoci i koncentracije permeata i ulaznih otopina te izračunat koeficijent zadržavanja (R_f) prikazan u tablici 4.2. Sposobnost zadržavanja membrane izražena koeficijentom zadržavanja otopljene tvari R_f računa se prema navedenoj jednadžbi:

$$R_f = \frac{c_{ul} - c_p}{c_{ul}} \tag{2}$$

gdje je c_{ul} koncentracija tvari u pojnoj smjesi, a c_p koncentracija tvari u permeatu. S obzirom da je R_f bezdimenzijski parametar, njegova vrijednost će biti ≤ 1, tj. ≤ 100 % i ne ovisi o jedinici kojom je koncentracija tvari u otopini izražena. Nakon karakterizacije membrane s NaCl-om ponovno je puštena voda kroz sustav (25 L) kako bi se membrane isprale, gdje je također uziman protok.

2. PROPUŠTANJE OTOPINE ALBENDAZOLA

Nakon postupka pripreme membrana, ispitano je zadržavanje pripremljene otopine farmaceutika pri radnom tlaku u trajanju od 4 sata. Koncentracija otopine albendazola iznosila je 10 mg/L. Protok i zadržavanje pratili su se svakih sat vremena kada su uzimani i uzorci ulazne otopine, dok su uzorci svih permeata uzimani samo u nultom i četvrtom satu mjerenja. Ulazna koncentracija i koncentracija permeata određivane su pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti.

3. ČIŠĆENJE MEMBRANA

Poslije propuštanja otopine farmaceutika uslijedilo je najprije pranje svih 6 membrana vodom, 1 sat pri radnom tlaku (p = 10 bar), uz praćenje protoka svakih 30 minuta. Nakon pranja vodom 3 membrane su izvađene iz aparature, osušene u sušioniku na 35 C u trajanju od 15-ak sati. Preostale tri membrane oprane su kemijskim sredstvima NALCO PermaClean 99 te smjesom NaOH i EDTA. Smjesa NaOH i EDTA napravljena je otapanjem 5 g svake pojedine komponente u 5 L vode, odnosno koncentracija svake komponente iznosila je 0.1 % w/w. Čišćenje kemijskim sredstvima provodilo se također 1 sat i pri p = 10 bar. Princip čišćenja bio je da otopina najprije recirkulira 30 minuta, a zatim membrane stoje 30 minuta u istoj otopini (pH = 12.08 ± 0.22, T = 31.55 ± 2.19 °C). Membrane su ponovno isprane s 40 L demineralizirane vode, nakon čega su izvađene iz reverzno osmotskih jedinica i stavljene s ostalim membranama na sušenje. Osušeni uzorci membrana korišteni su za strukturalnu analizu membranske površine pomoću FTIR-a.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada je bio ispitati efikasnost čišćenja membrana lužnatim sredstvom, nakon adsorpcije albendazola na membranu. Izabrane su tri RO membrane (BW30, UTC-70HA, XLE) i tri NF membrane (NF, NF90, NF270). Prije izvedbe samog eksperimenta, membrane su okarakterizirane tako što su tlačno obrađene te ispitane s anorganskom soli (NaCl).

4.1 Karakterizacija membrana

4.1.1 Karakterizacija protoka permeata

U tablici 4.1 prikazani su rezultati dobivenih protoka ispitivanih RO/NF membrana pri radnom tlaku. Najveći protok ima rahla nanofiltracijska NF270 membrana (168.20 ± 8.40 L/(m^2 h)) , a najmanji reverzno osmotska BW30 (69.48 ± 1.68 L/(m^2 h)).

Tablica 4.1 Prikaz protoka vode RO/NF membrana

MEMBRANE						
	BW30	**UTC-70HA**	**XLE**	**NF**	**NF90**	**NF270**
J_v /(L/(m^2 h))	49.34	65.77	94.72	100.62	105.87	163.48
S.D.	(3.58)	(4.03)	(3.25)	(7.78)	(4.74)	(9.24)

S.D. – standardna devijacija (**N = 20**)

Membrana BW30 koja se koristi za bočate vode, ima najmanji protok jer ima najmanje pore dok rahla nanofiltracijska NF270 membrana ima najveće pore pa stoga i najveći protok [20].

4.1.2 Karakterizacija membrana nakon ispitivanja s anorganskom soli

Membrane su ispitane s NaCl kako bi se ispitala njihova nazivna svojstva. Rezultati zadržavanja soli i pripadajući protoci prikazani su u tablici 4.2.

Tablica 4.2 Faktori zadržavanja i protoci NaCl za RO/NF membrane

MEMBRANE						
	BW30	**UTC-70HA**	**XLE**	**NF**	**NF90**	**NF270**
NaCl						
***J* (L/(m^{2}h))**	40.96	57.14	76.12	84.27	84.22	154.29
S.D.	(5.87)	(3.94)	(14.30)	(3.65)	(9.31)	(9.01)
***R$_f$* (%)**	90.17	97.37	82.79	57.19	84.39	21.76
S.D.	(5.67)	(1.10)	(9.60)	(11.16)	(3.65)	(5.92)

S.D. – standardna devijacija **(N = 4)**

Kod reverzno osmotskih membrana uočeni su znatno viši faktori zadržavanja nego kod nanofiltracijskih membrana, što se slaže sa vrijednostima proizvođača membrana. Razlog tome je manja veličina pora kod RO (oko 0.7 nm), nego kod NF membrana (> 0.8 nm). Najveći protok ima nanofiltracijska NF270 membrana (154.29 L/(m^2 h)), a samim tim i najniže zadržavanje (21.76 %), što je vjerojatno zato što ta membrana ima najveće pore, pa najslabije zadržava jednovalentne ione. Od nanofiltracijskih membrana, NF90 ima najsličnije rezultate kao reverzno osmotska XLE membrana, jer je ona po svojoj strukturi na samoj granici između NF i RO membrana i spada u guste NF membrane.

4.2 Adsorpcija albendazola

Adsorpcija albendazola dokazana je FTIR analizom, mjerenjem protoka (*J*) i faktora zadržavanja (R_f), te praćenjem koncentracije ulazne otopine na početku i na kraju mjerenja. U tablici 4.3 prikazane su koncentracije dobivene tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti.

Iz tablice se vidi da je koncentracija ulazne otopine, tijekom 4 h rada, pala sa 7.41 na 4.94 mg/L, što je vjerojatno posljedica adsorpcije albendazola na membranama. Albendazol ima veliku vrijednost log $K_{O/W}$ (3.07) zbog čega spada u hidrofobne molekule. Dipolni moment molekule albendazola orijentiran je prema karbonilnoj skupini koja se nalazi na „repu“ molekule (tablica 3.4), tj. većina naboja unutar molekule koncentrirana je u tom smjeru, zbog čega se albendazol može lagano orijentirati tom stranom prema površini membrane i ući u pore membrane.

Tablica4.3 Koncentracija ulazne otopine u ovisnosti o vremenu

***t* / h**	***c* (S.D.) / (mg/L)**
0	7.41 (0.08)
1	6.57 (0.49)
2	6.05 (0.34)
3	5.89 (0.19)
4	4.94 (0.14)

S.D. – standardna devijacija **(N = 4)**

U tablici 4.4 prikazani su faktori zadržavanja albendazola za sve ispitivane membrane nakon nultog i četvrtog sata rada, a u tablici 4.5 koncentracije permeata.

Tablica 4.4 Faktori zadržavanja albendazola u ovisnosti o vremenu za svaku od membrana

	***R*f (S.D.) / (%)**					
***t*/h**	**BW30**	**UTC-70HA**	**XLE**	**NF**	**NF90**	**NF270**
0	78.52 (2.29)	77.73 (0.07)	78.26 (1.07)	73.94 (0.47)	79.08 (2.38)	64.85 (0.34)
4	62.78 (4.65)	62.41 (0.17)	64.84 (1.99)	44.88 (3.66)	62.41 (1.97)	45.62 (0.37)

S.D. – standardna devijacija **(N = 4)**

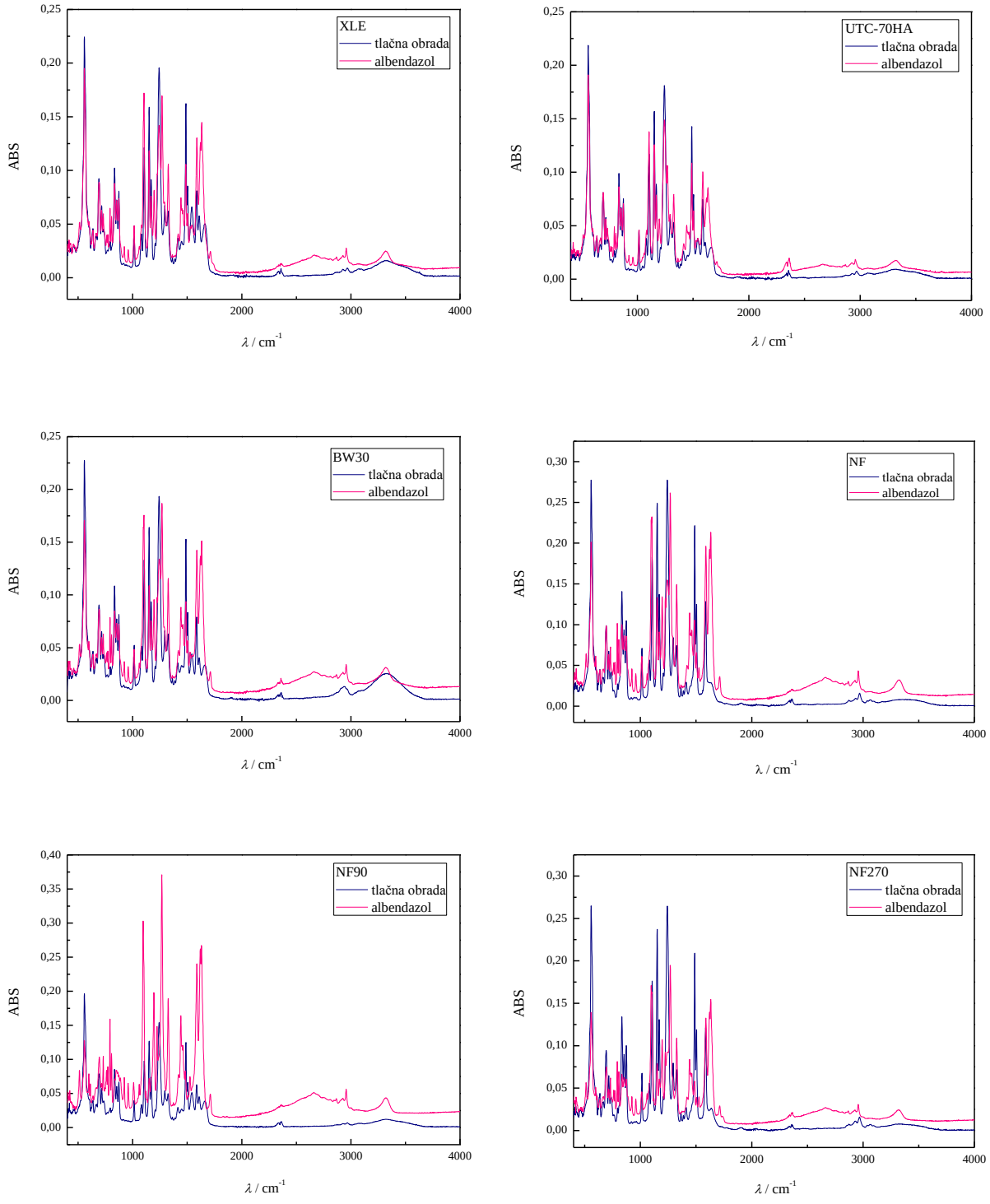
Tablica 4.5 Koncentracija permeata u ovisnosti o vremenu za svaku od membrana

	***c* (S.D.) / (mg/L)**					
***t*/h**	**BW30**	**UTC-70HA**	**XLE**	**NF**	**NF90**	**NF270**
0	3.33 (0.35)	3.39 (0.01)	3.32 (0.16)	4.06 (0.10)	3.24 (0.37)	5.36 (0.05)
4	3.75 (0.47)	3.91 (0.01)	3.66 (0.21)	5.56 (0.37)	3.79 (0.20)	5.66 (0.04)

S.D. – standardna devijacija **(N = 4)**

Iz tablice 4.4 vidi se da je najbolje zadržavanje albendazola NF90 membranom, a vrlo slične rezultate pokazale su i reverzno osmotske membrane BW30 i XLE. Osim toga, vidi se da se kod svih membrana nakon četiri sata rada zadržavanje albendazola smanjuje za veći postotak (kod NF 29 %, BW30 16 %, NF90 17 %, UTC-70HA 15 %, XLE 13 %, a kod NF270 19 %). Razlog tome je adsorpcija albendazola na membrane i penetracija albendazola kroz membrane, što se vidi i po povećanju koncentracije permeata nakon 4. sata ispitivanja (tablica 4.5) [21, 22].

Da bi se utvrdilo da je došlo do adsorpcije između farmaceutika i membrane, primjenjena je FTIR analiza. FTIR spektri za svih 6 membrana prije i nakon obrade s otopinom albendazola prikazani su slici 4.2 i vidljive su značajne promjene u kemijskoj strukturi membrane.

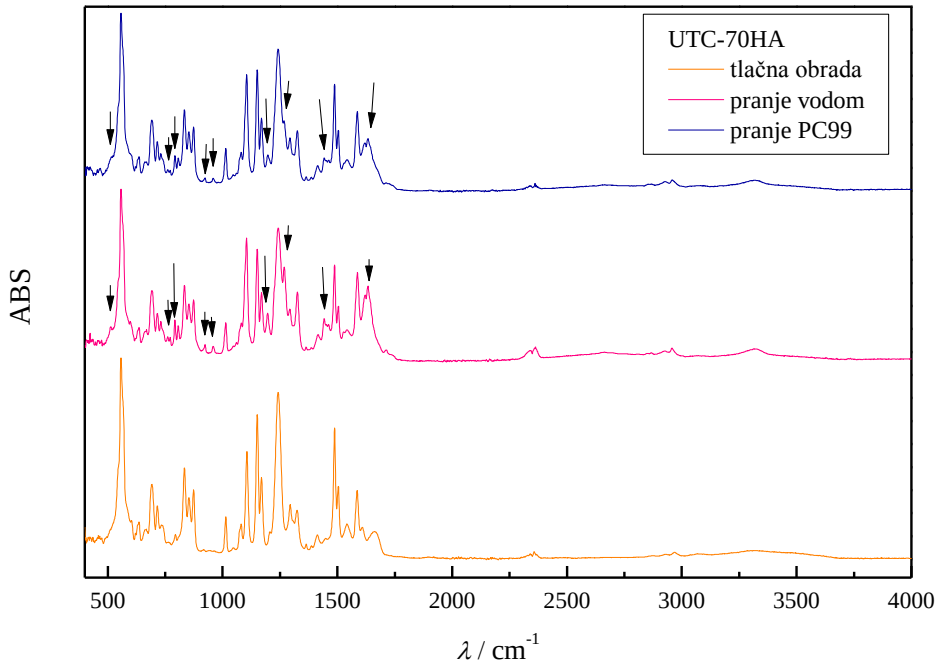


Slika 4.1 FTIR spektri za RO/NF membrane nakon tlačne obrade i tretmana s otopinom albendazola

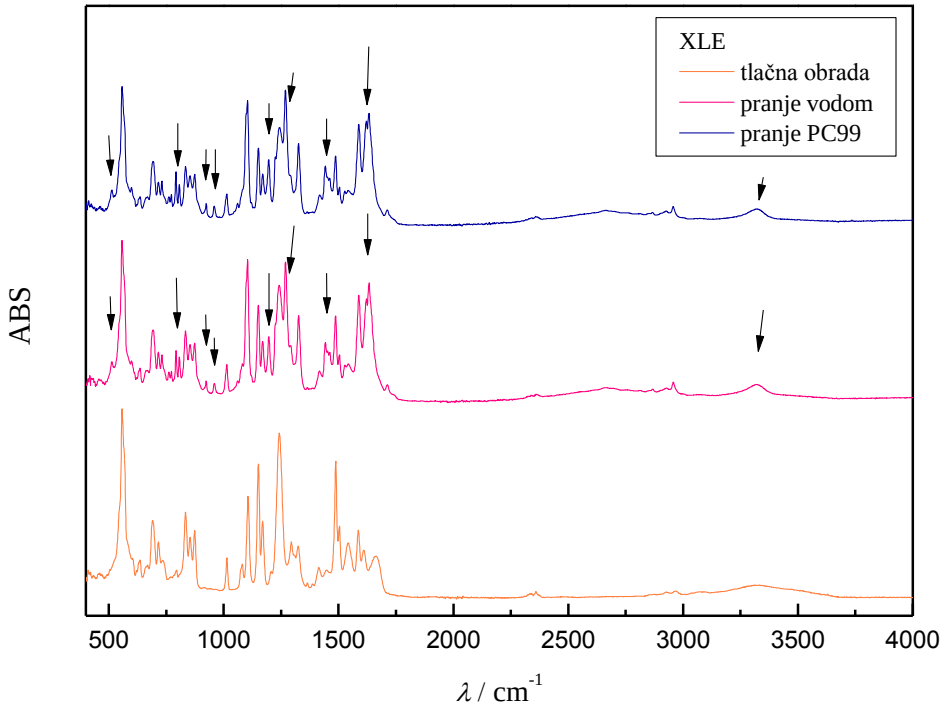
4.3 Čišćenje membrana s NALCO PC99

Prije samog čišćenja membrana, ispitao se utjecaj kemijskog sredstva na čistu membranu. Rezultati FTIR analize pokazali su da nema većih promjena u kemijskoj strukturi membrane nakon čišćenja kemijskim sredstvom, odnosno može se reći da Nalco PermaClean99 (PC99) nema utjecaja na strukturu membrane. Jedino su kod nanofiltracijskih membrana NF270 i NF, uočeni pikovi od 2800 do 3000 cm^{-1}, koji su kod NF270 puno većeg intenziteta. S obzirom da drugi radovi govore da nije došlo do promjene u strukturi membrane [19], za te pikove trenutno nema objašnjenja. U prilogu na slici 8.1 prikazani su FTIR spektri tlačno obrađene membrane i očišćene sa PC99.

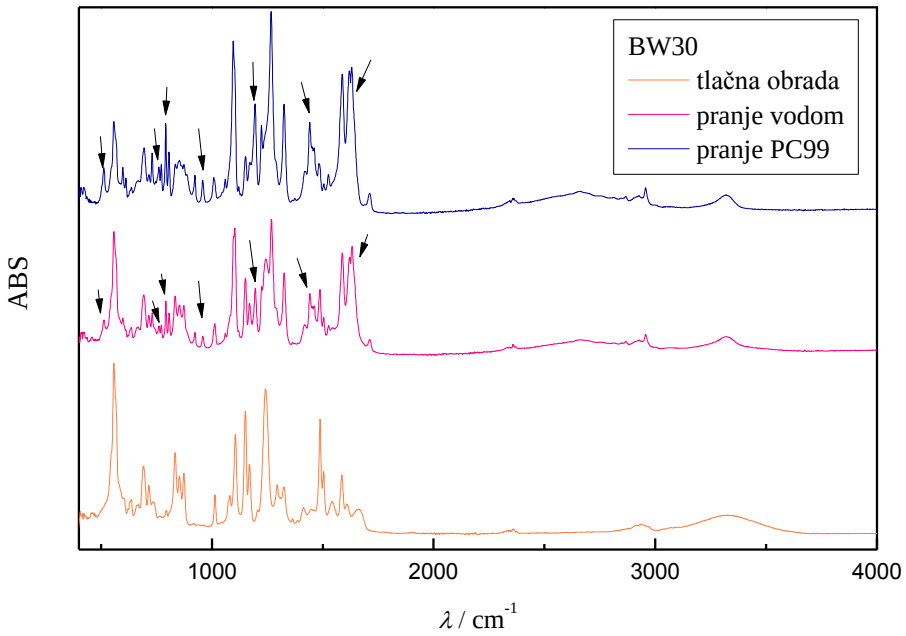
Na slikama 4.2 – 4.7 prikazani su FTIR spektri tlačno obrađene membrane, oprane vodom i oprane s NALCO PC99, nakon tretmana otopinom albendazola. Bilo je za očekivati da voda neće ukloniti adsorbirani farmaceutik s površine membrane, te su strelicama prikazani pikovi koji su zaostali. Nakon čišćenja membrana odabranim sredstvom, sa slika je vidljivo da su skoro svi pikovi ostali, odnosno čišćenje s PC99 nije desorbiralo albendazol.



Slika 4.2 FTIR spektri UTC–70HA membrane, nakon tlačne obrade i čišćenja



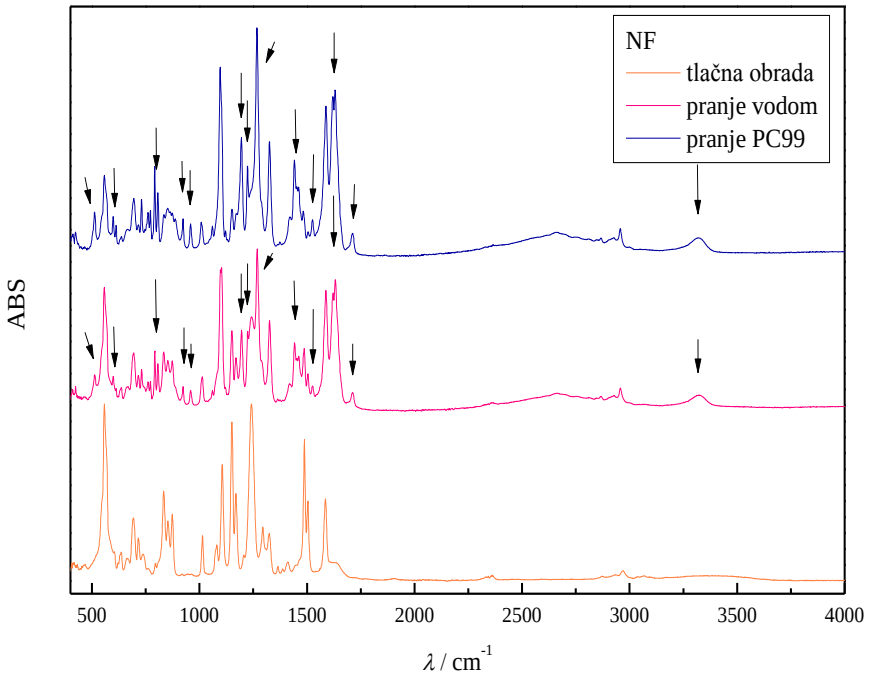
Slika 4.3 FTIR spektri XLE membrane, nakon tlačne obrade i čišćenja



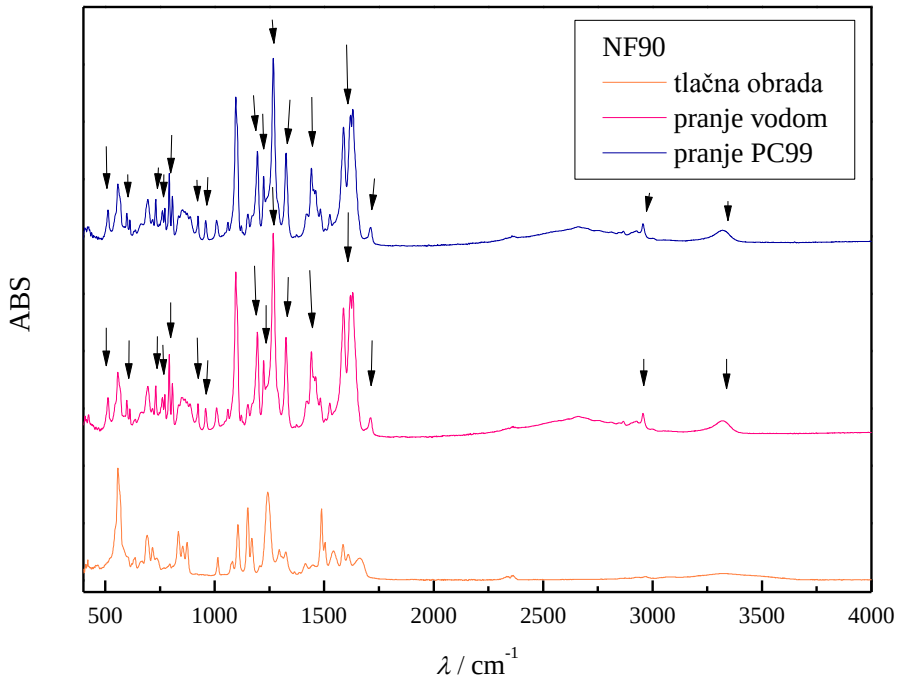
Slika 4.4 FTIR spektri BW30 membrane, nakon tlačne obrade i čišćenja

S obzirom na karakteristike adsorpcije, došlo je do interakcija između albendazola i membrana. Kod RO membrana najveće promjene vidljive su kod BW30 i XLE membrane

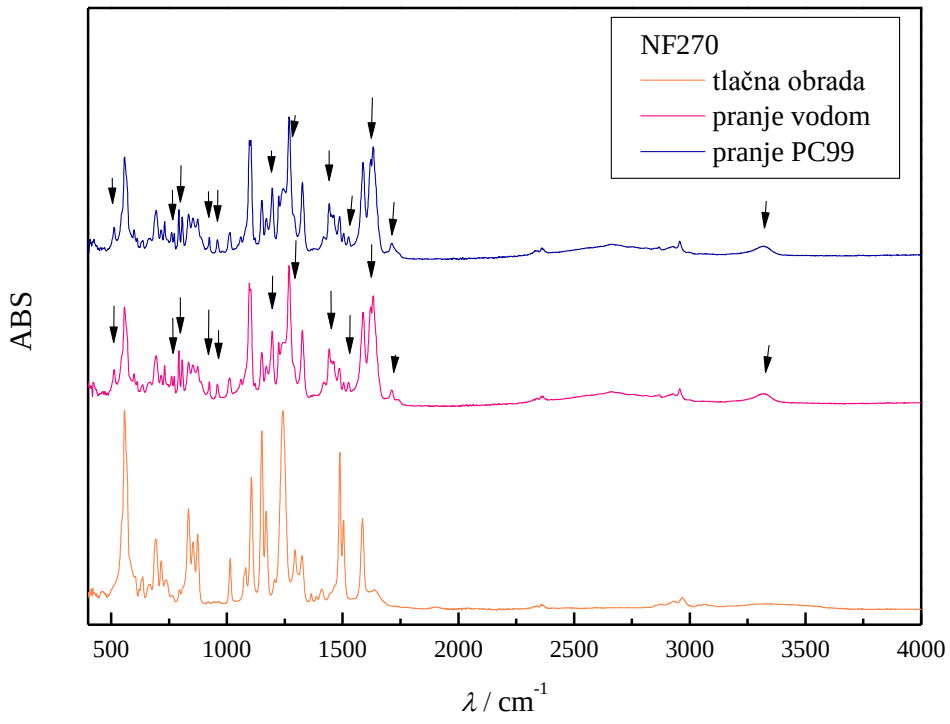
koje su imale i nešto veće zadržavanje u odnosu na UTC–70HA membranu. Kod svih membrana području između 2150 - 2820 cm^{-1} vidljivo je pomicanje cijele bazne linije spektara i nova široka vrpca posljedica je vezanja albendazola na površinu membrane zbog njegovih fizikalno-kemijskih svojstava. Zbog orijentacije dipolnog momenta albendazola i njegove planarne strukture on može lagano ući u pore membrane dok etilna skupina na drugom kraju molekule zaostaje zbog kočenja uzrokovanog heterocikličkim prstenom u strukturi albendazola. Na 761 i 772 cm^{-1} nalazi se vrpca svijanja $–CH_2$ skupine atoma u alifatskom dijelu molekule albendazola (već navedeni dio koji je zaostao van membrane), a na 806, 924 i 959 cm^{-1} je vrpca savijanja metilenskih skupina albendazola. Od 1400 - 1504 cm^{-1} nalazi se vrpca istezanja konjugiranih =C=C= veza između C-atoma aromatskog prstena koje se najvjerojatnije nalaze u PA sloju. Vrpca vibracija karbonilne skupine (>C=O) membrana uočena je na 1580 - 1650 cm^{-1}. Frekvencija vrpce se neznatno pomakla, što bi moglo biti posljedično stvaranju H-veza između albendazola i poliamidne površine, ali se ne može sa sigurnošću to ustvrditi. Kod svih membrana uočena je i direktna H-veza između H i N atoma na 3321 cm^{-1}.



Slika 4.5 FTIR spektri NF membrane, nakon tlačne obrade i čišćenja



Slika 4.6 FTIR spektri NF90 membrane, nakon tlačne obrade i čišćenja



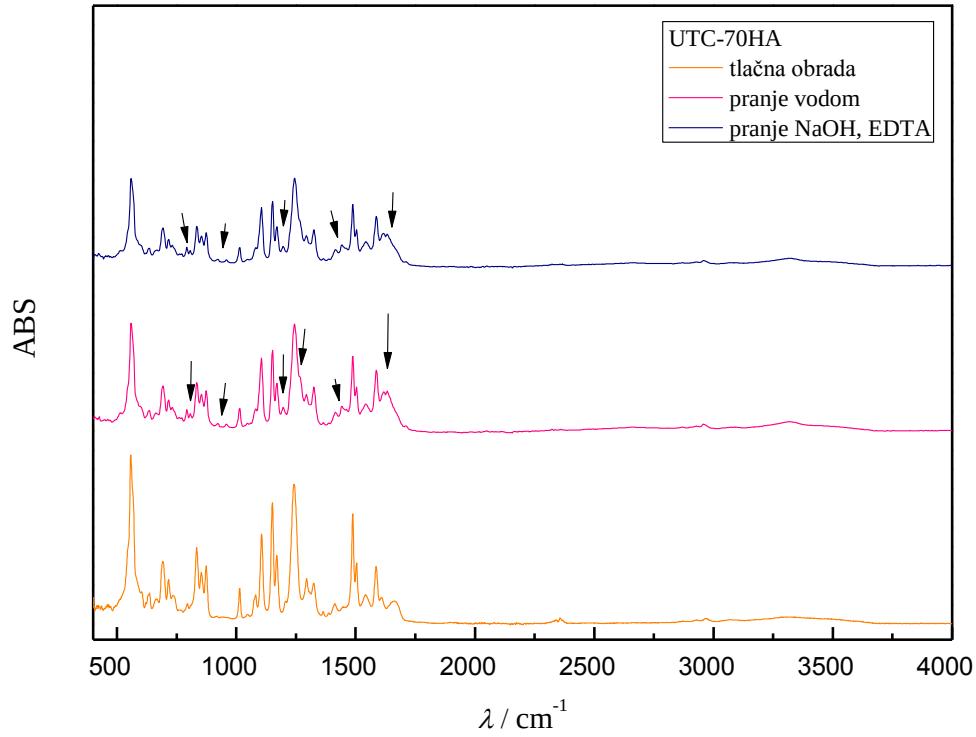
Slika 4.7 FTIR spektri NF270 membrane, nakon tlačne obrade i čišćenja

Nanofiltracijske membrane dale su vrlo slične rezultate kao i sve RO membrane. Pomicanje cijele bazne linije spektra NF membrana, vidljivo je u području 2200 – 2800 cm^{-1}. Na 760 i 772 cm^{-1} nalazi se vrpca svijanja $–CH_2$ skupine atoma u alifatskom dijelu molekule albendazola, a na 806, 923 i 958 cm^{-1} vrpca savijanja metilenskih skupina albendazola. Od 1405 - 1477 cm^{-1} nalazi se vrpca istezanja konjugiranih =C=C= veza između C-atoma aromatskog prstena. Za razliku od RO membrana, vrpca vibracija karbonilne skupine (>C=O) kod NF membrana nešto je pomaknuta te je uočena na 1603 - 1656 cm^{-1}. Kao i kod RO membrana, direktna H-veza između H i N atoma vidljiva je na 3321 cm^{-1}.

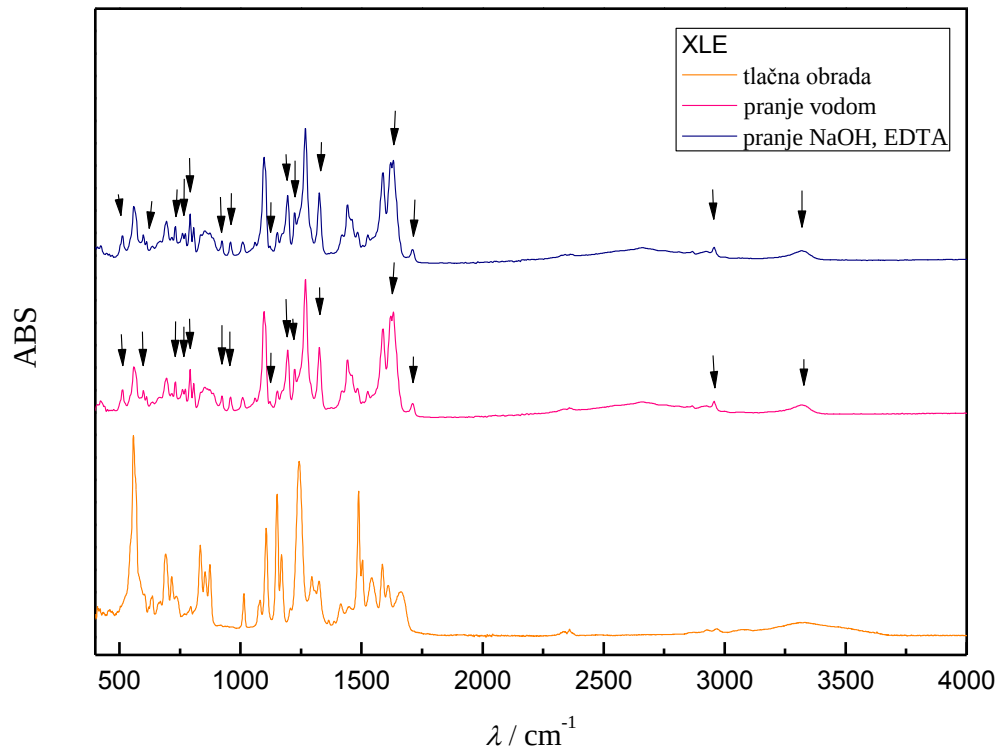
Da se membrane neće vratiti u početno stanje moglo se naslutiti i za vrijeme eksperimenta i praćenja protoka tijekom samog čišćenja. Odnosno, čišćenjem bi se protok membrana trebao povećati te doseći vrijednost protoka vode pri radnom tlaku, što se nije dogodilo, te se ovo onečišćenje može smatrati ireverzibilnim. Jedino je primijećeno povećanje protoka NF270 membrane. Prema tome, može se zaključiti da lužnato sredstvo NALCO PC99 nije prikladno za uklanjanje albendazola s površine odabranih membrana.

4.4 Čišćenje membrana s NaOH i EDTA

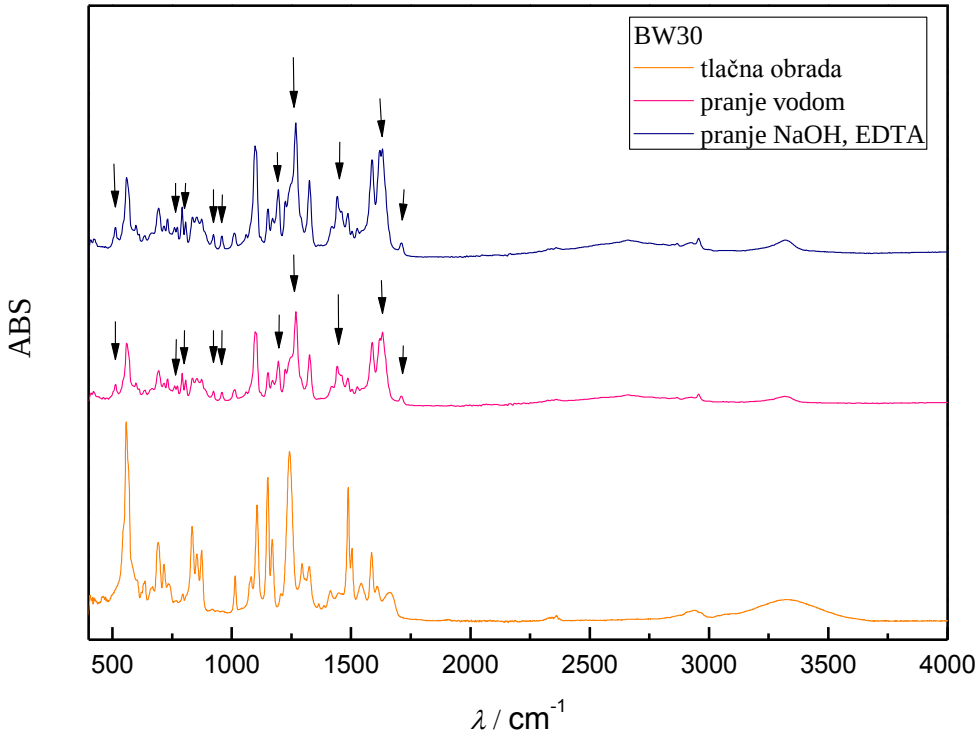
Čišćenje membrana smjesom NaOH i EDTA, provodilo se na isti način i pod jednakim uvjetim kao i s prethodnim sredstvom. Koncentracije obiju komponenata iznosile su 0.1 % w/w. Prije početka čišćenja također je ispitan utjecaj smjese na čistu membranu. FTIR spektri tlačno obrađenih membrana i očišćenih smjesom NaOH i EDTA nalaze se prilogu na slici 8.2. Vrlo jasno se može vidjeti da smjesa nije imala nikakav utjecaj na strukturu membrane. Na slikama 4.8 – 4.13 prikazani su FTIR spektri tlačno obrađene membrane, oprane vodom i oprane smjesom NaOH i EDTA.



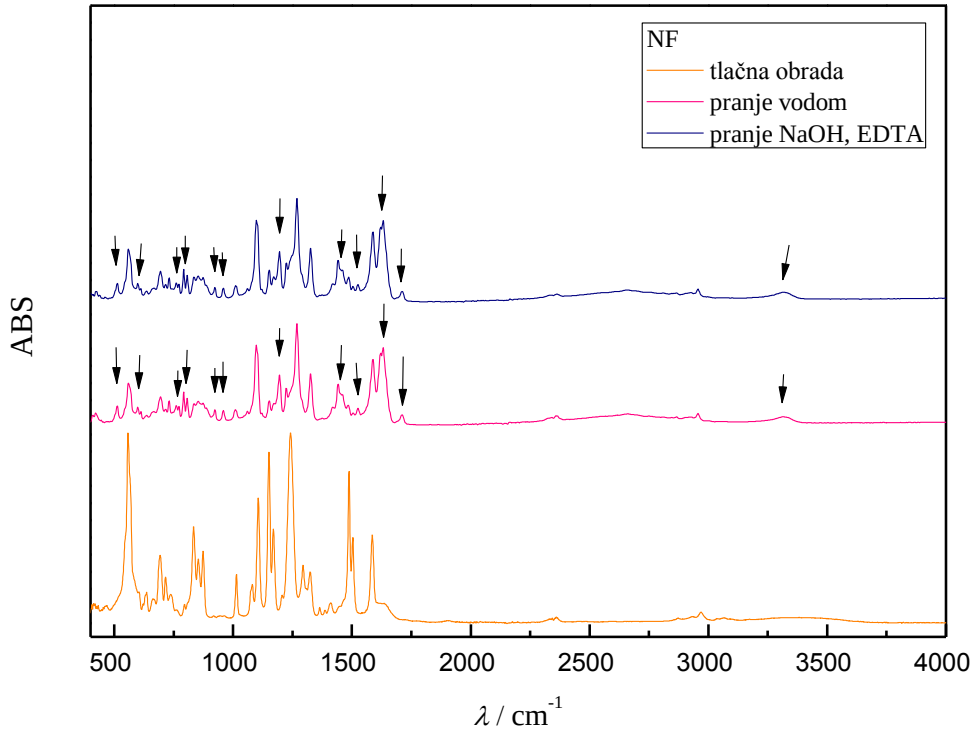
Slika 4.8 FTIR spektri UTC–70HA membrane nakon tlačne obrade i čišćenja



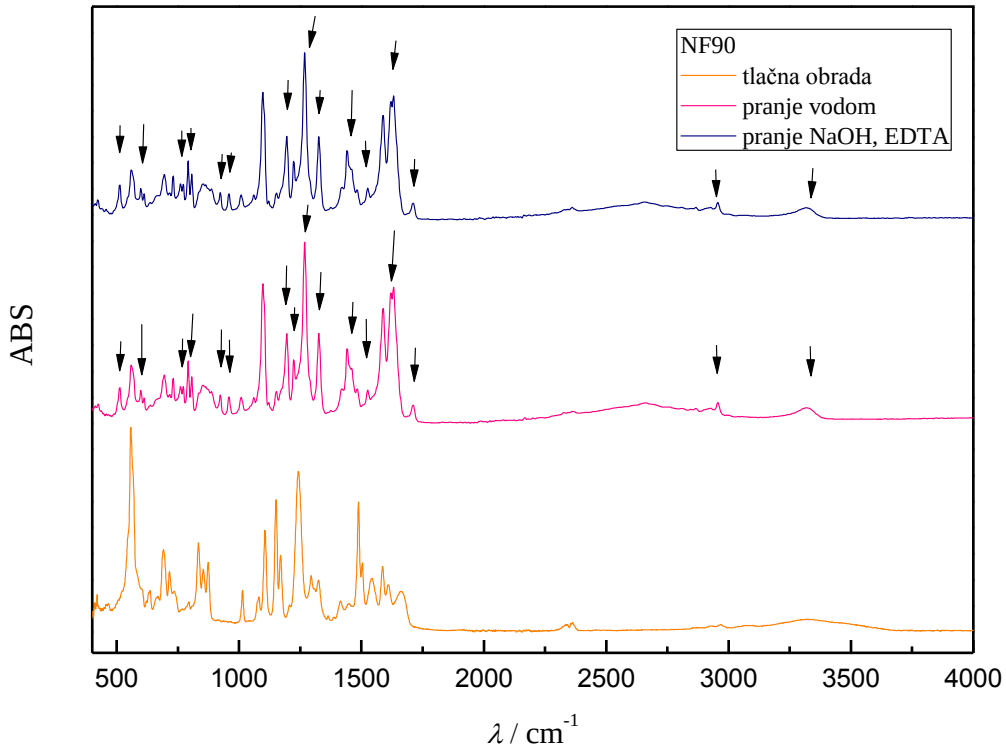
Slika 4.9 FTIR spektri XLE membrane nakon tlačne obrade i čišćenja



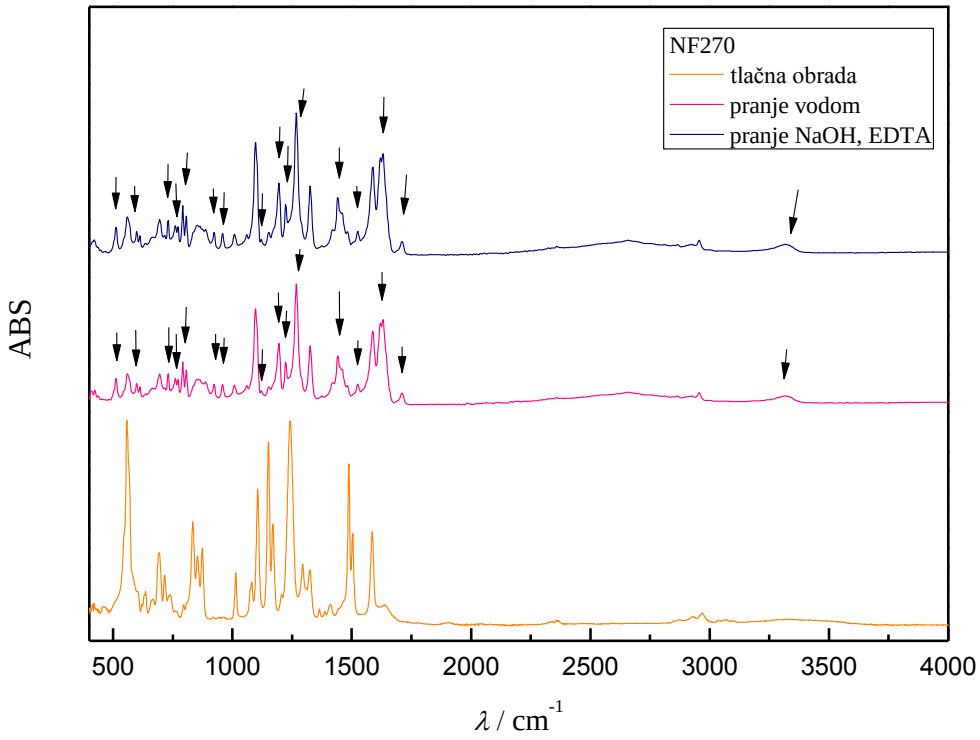
Slika 4.10 FTIR spektri BW30 membrane nakon tlačne obrade i čišćenja



Slika 4.11 FTIR spektri NF membrane nakon tlačne obrade i čišćenja



Slika 4.12 FTIR spektri NF90 membrane, nakon tlačne obrade i čišćenja



Slika 4.13 FTIR spektri NF270 membrane, nakon tlačne obrade i čišćenja

Prema rezultatima FTIR analize može se vidjeti da su ponovno nastali jednaki pikovi nakon propuštanja otopine albendazola, što je posljedica vezanja samog farmaceutika na površinu membrane. Kao i u prethodnom slučaju, vidi se da voda nije počistila adsorbirani albendazol. Također nakon čišćenja kemijskim sredstvom mogu se vidjeti svi pikovi kao i nakon čišćenja vodom. Prema tome, da se zaključiti da smjesa NaOH i EDTA nije uspjela počistiti membrane, te da je albendazol zaostao na membranama i nakon kemijskog čišćenja. Povećanje protoka permeata primjećeno je kod NF270, BW30 i NF membrane. Kada je membrana izložena otopini visokog pH, elektrostatske interakcije između deprotoniranih karboksilnih funkcionalnih grupa poliamidnog površinskog sloja mogu rezultirati bubrenjem polimerne matrice. Bubrenje uzrokovano otopinom visokog pH dovodi do značajnog proširenja pora, što je uzrok povećanja permabilnosti navedenih membrana. Simon i sur. (2013) također su dobili povećanje permeabilnosti NF270 membrane nakon lužnatog čišćenja [23].

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost kemijskog čišćenja odabranih RO/NF membrana (UTC-70HA, BW30, XLE, NF, NF90, NF270) komercijalno dostupnim sredstvima (NALCO Permaclean 99, smjesa NaOH i EDTA) nakon tretmana otopinom albendazola. Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

1. Na svim ispitivanim membranama došlo je do adsorpcije albendazola na njihovu površinu, što je dokazano FTIR analizom, te padom koncentracije ulazne otopine nakon 4 sata mjerenja.
2. Najveće zadržavanje albendazola dobiveno je za NF90 membranum, a vrlo slične rezultate dale su RO membrane XLE i BW30. Zadržavanje albendazola palo je s vremenom za veći postotak, a koncentracija permeata nakon 4. sata mjerenja porasla, što je posljedica penetracije albendazola kroz membrane.
3. Čišćenje membrana vodom nije desorbiralo albendazol, te se protok permeata nije promijenio.
4. Čišćenje kemijskim sredstvom PC99 rezultiralo je povećanjem protoka permeata NF270 membrane, a padom protoka svih ostalih membrana. Međutim, FTIR analizom pokazano je da su pikovi ostali nepromijenjeni, odnosno ovo sredstvo nije uspjelo ukloniti farmaceutik s površine membrane.
5. Čišćenje smjesom lužine i kelirajućeg agensa, NaOH i EDTA, pokazalo se također neuspješnim u uklanjanju albendazola s površine membrana. Smjesa je uzrokovala porast protoka permeata, odnosno povećanje propusnosti NF270, NF i BW30 membrana, dok su ostale membrane pokazale smanjenje protoka.

6. LITERATURA

[1] **Dolar, D.**

Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, (2009)

[2] **Mulder, M.**

Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1996) str. 576

[3] **Dolar D., Košutić K.**

Removal of Pharmaceuticals by Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF), and Reverse Osmosis (RO), u: Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals in the Water Cycle, Petrović, M., Perez., S., Barcelo., D., Oxford, Elsevier, **62** (2013) 319-344

[4] **Schäfer, A.I. ; Andritsos, N. ; Karabelas, A.J. ; Hoek, E.M.V. ; Schneider, R., Nyström, M.**

Fouling in Nanofiltration, u: Nanofiltration – Principles and Applications Schäfer A.I., Waite T.D., Fane A.G. Oxford, Elsevier, **72** (2004) 169 - 241

[5] **C. Liu, S. Caothien, J. Hayes, T. Caothuy,**

Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science, Pall Corporation, **25** (2015)

[6] **Al-Amoudi, A., Lovitt, R. W.**

Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, J. Membr. Sci **303** (2007) 4-28

[7] **Shon, H.K., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Cho, J.**

Membrane technology for organic removal in wastewater, u: Waste Water Treatment Technologies, Vigneswaran S., Eolss Publishers CO., Oxford, **16** (2009) 128-173

[8] **Nilson, J.A. , DiGiano, F.A.**

Influence of NOM composition on nanofiltration, J. Am. Water Works Assoc. **88** (1996) 53–66

[9] **Tolls, J.**

Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils, Environ. Sci Technol., **35** (17) (2001), 3397–3406

[10] **Dolar, D. , Pelko, S., Košutić, K. , Horvat, A. J. M.**
Removal of anthelmintic drugs and their photodegradation products from water with RO/NF membranes, Process Saf. Environ. , **90** (2) (2012) 147-152

[11] **Chang, Y.J. , Benjamin, M. M.**
Modeling formation of natural organic matter fouling layers on ultrafiltration membranes, J. Environ. Eng. **129** (2003), 25-32.

[12] **B. Van der Bruggen, L. Braeken and C. Vandecasteele**
Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, Desalination **147** (2002) 281-288

[13] **Dolar, D., Košutić, K., Ašperger, D.**
Influence of adsorption of pharmaceuticals onto RO/NF membranes on their removal from waste water, Water Air Soil Poll., **224** (2013) 224-1377

[14] **Ang, W. S., Lee, S., Elimelech, M.**
Chemical and physical aspects of cleaning of organic – fouled osmosis membranes, J. Membr. Sci., **272** (2006) 198-210

[15] **N.N. Li, A.G. Fane, W.S.W.Ho,T.Matsuura**
Advanced membrane technology and applications, Whiley, New Jersey, 2008., str. 955

[16] **Sohrabi, M.R., Madaeni, S.S., Khosravi, M., Ghaedi, A. M.**
Chemical cleaning of reverse osmosis and nanofiltration membranes fouled by licorice aqueous solutions, Desalination, **267** (2011) (93-100)

[17] **Simon, A., Price, W.E., Nghiem, L.D.**
Effects of chemical cleaning on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs), Sep. Purif. Technol., **88** (2012) 208-215

[18] **Simon, A., Price, W.E., Nghiem, L.D.**
Changes in surface properties and separation efficiency of a nanofiltration membrane after repeated fouling and chemical cleaning cycle, Sep. Purif. Technol, **113** (2013) 42-50

[19] **Fujioka, T., Khan, S. J., McDonald, J. A. , Roux, A., Poussade, Y., Drewes, J. E., Nghiem, L.D.**
N-nitrosamine rejection by reverse osmosis: Effects of membrane exposure to chemical cleaning reagents, Desalination, **343** (2014) 60-66

[20] **Nghiem, L.D., Hawkes, S.**
Effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants, Desalination, **236** (2009) 273–281

[21] **Van den Berg, G. B., Smolders, C. A.**
Diffusional phenomena in membrane separation processes, J. Membr. Sci, **73** (2-3) (1992) 277-292

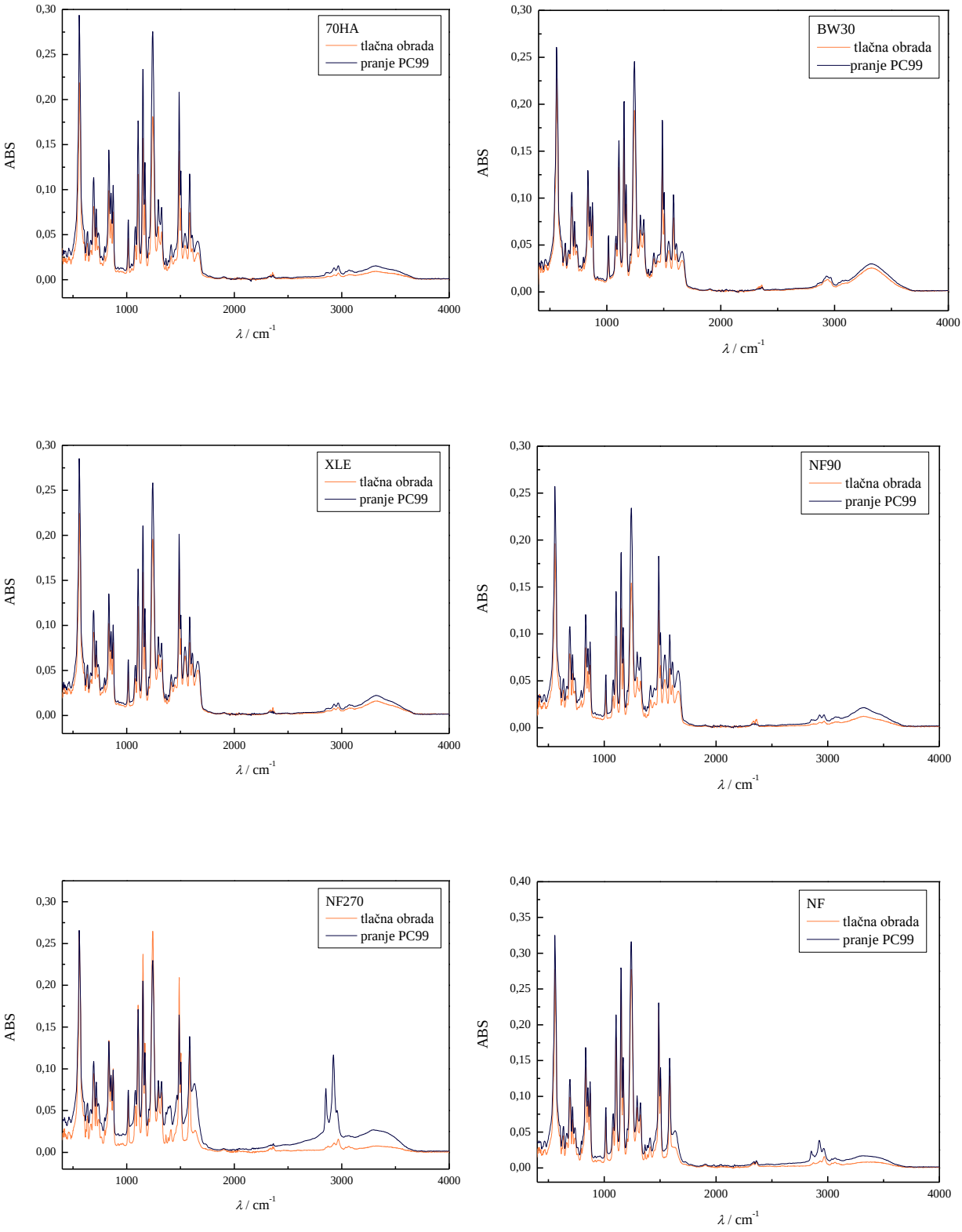
[22] **Nghiem, L. D., Schäfer, A. I., Elimelech, M.**
Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modeling and mechanisms, Environ. Sci. Technol., **38** (6) (2004), 1888–1896.

[23] **Simon, A., Price, W.E., Nghiem, L.D.**
Influence of formulated chemical cleaning reagents on the surface preoperties and separation efficieny of nanofiltration membranes, J. Membr. Sci **432** (2013) 73-82

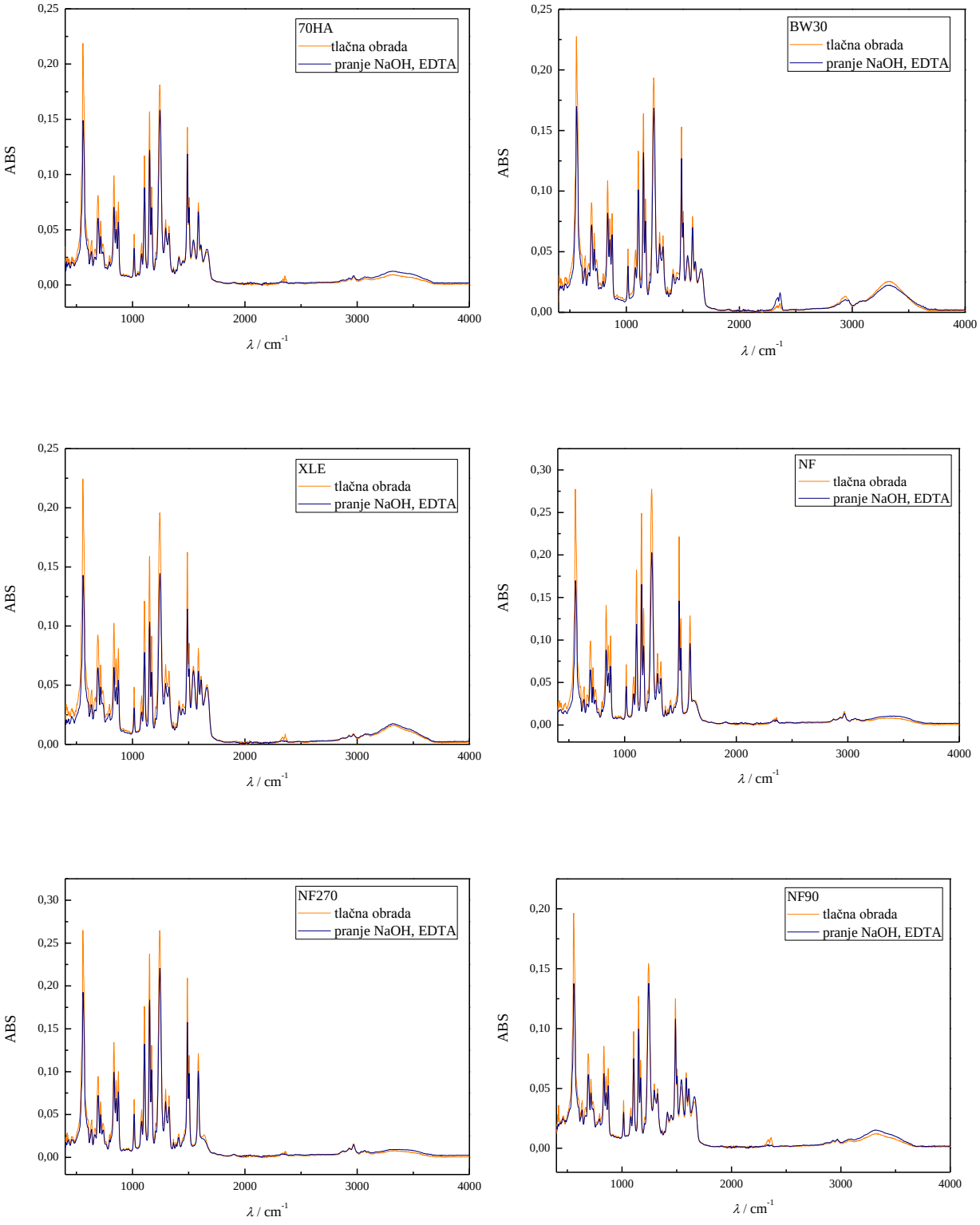
7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA

ABS	Apsorbancija (mAUs)
A	Površina (cm^2)
c	Molarna koncentracija (g/mol)
c_{ul}	Koncentracija ulazne otopine (mg / L)
c_p	Koncentracija permeata (mg / L)
FR	Smanjenje protoka
J_{0a}	Protok prije obrade ulazne otopine (L / (m^2 h))
J_{0b}	Protok nakon obrade ulazne otopine (L / (m^2 h))
J, J_w	Protok vode (L / (m^2 h))
K_{OW}	Koeficijent razdjeljenja oktanol/voda ili lipofilnost
M	Molekulska masa (g / mol)
m	Masa permeata (g)
K_a	Konstanta ionizacije kiseline
p	Tlak (bar)
pH	Negativni logaritam koncentracije vodikovih iona
pK_a	Logaritamska vrijednost konstanta disocijacije kiseline (log K_a)
R_f	Faktor zadržavanja (%)
T	Temperatura (°C)
t	Vrijeme pokusa (h)
t_R	Vrijeme zadržavanja (min)
μ	Dipolni moment
Δ	Delta (razlika)
λ	Valna duljina (cm^{-1})
π	Osmotski tlak (bar)
$\Delta\pi$	Razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i izlaznog permeata

8. PRILOZI



Slika 8.1 FTIR spektri tlačno obrađenih membrana i opranih sa PC99



Slika 8.2 FTIR spektri tlačno obrađenih membrana i opranih s NaOH i EDTA

9. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 05. studenog, 1993. u Beču, Republika Austrija. Svoje osnovnoškolsko obrazovanje započela sam u OŠ dr. Franje Tuđmana u Korenici, Ličko – senjska županija. Srednjoškolsko obrazovanje završila sam 2012. godine u Ženskoj općoj gimnaziji u Zagrebu. Od 2012. godine pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu sam odradila u NP Plitvička jezera u Odsjeku za ekologiju voda.