

# Uklanjanje pesticida s NF membranama iz demineralizirane vode

---

Karadakić, Klara

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*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:149:044163>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-20**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Klara Karadakić

ZAVRŠNI RAD

*Zagreb, rujan 2018.*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Klara Karadakić

UKLANJANJE PESTICIDA S NF MEMBRANAMA IZ  
DEMINERALIZIRANE VODE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc.dr.sc. Davor Dolar

izv.prof.dr.sc. Danijela Ašperger

dr.sc. Lidija Furač

*Zagreb, rujan 2018.*

*Zahvaljujem se svom mentoru, doc.dr.sc. Davoru Dolaru na stručnom vodstvu, prenesenom znanju i velikodušnoj pomoći prilikom izrade ovog rada. Također, veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na neumornoj podršci, ljubavi i strpljivosti.*

## **SAŽETAK**

U današnje vrijeme velik dio kemijske industrije usredotočen je na proizvodnju pesticida u svrhu omogućavanja poljoprivredi, i drugim sličnim djelatnostima, da zadovolji potrebe velike populacije ljudi na Zemlji. Uz taj proces proizvodnje veže se i problem zbrinjavanja produkata koji nastaju djelovanjem navedenih pesticida u okolišu kao i problem zagađenja koji uzrokuju. Zagađenje uzrokovano pesticidima podrazumijeva onečišćenje prirodnih voda i tla stoga se u svrhu zaštite i pročišćavanja sve više koriste metode kao što su nanofiltracija (NF). Svrha ovog istraživanja bila je ispitati uklanjanje i mehanizam uklanjanja odabranih pesticida (tiametoksam, imidakloprid, klotianidin, acetamiprid, oksadiazon, tiakloprid i tri-alat) sa 6 različitih NF membrana (DK, HL, KH, DL, NF90 i NF270). Navedeni pesticidi su odabrani jer se nalaze na Popisu praćenih tvari za koje je potrebno praćenje diljem Unije u području vodne politike u skladu s Direktivom 2008/105/EZ Europskog parlamenta i Vijeća.

Dobiveni rezultati pokazali su širok raspon uklanjanja navedenih pesticida (od 6% do preko 97%) koji je uvelike ovisio o njihovoj molarnoj masi, odnosno samoj veličini molekule, log  $K_{O/W}$ , polarnosti molekule pesticida, odnosno njihovom dipolnom momentu, mjerenom fluksu, veličini pora i hidrofobnosti membrane. Karakteristike membrana određivane su mjerenjem kontaktnog kuta (određivanje hidrofilitnosti/hidrofobnosti) i zeta potencijala (naboja membranske površine). Naime, što je pesticid bio hidrofobnijeg karaktera, vezanje na membrane bilo je značajnije, što je dokazano provedbom FTIR analize. Zaključno, najveći faktor separacije ostvaruje se kod pesticida većih molekularnih masa pogotovo ako se za proces separacije koriste NF membrane značajnog hidrofilnog karaktera.

***Ključne riječi:*** nanofiltracija, pesticidi, separacija, mehanizam uklanjanja

## ***ABSTRACT***

Nowadays, a big part of chemical industry is focused on manufacture of pesticides for purpose of enabling agriculture, and other similar industries, to satisfy needs of a big population on Earth. That manufacturing process is associated with a problem of taking care of products which are developed by pesticides activity as well as a problem with pollution which they produce. Pollution caused by pesticides implicates contamination of natural water and soil so in order to protect and purge them there is an increasing use of methods like nanofiltration (NF). Purpose of this research was to examine the removal and removal mechanisms between selected pesticides (thiamethoxam, imidacloprid, clothianidin, acetamiprid, oxadiazon, thiacloprid and tri-allate) and 6 different nanofiltration membranes (DK, HL, KH, DL, NF90 i NF270). Pesticides were selected because they are listed on Watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council.

Results obtained have shown wide range of removal of listed pesticides (from 6% to over than 97%) which has greatly depended of their molecule mass, i.e. size of molecule, log  $K_{ow}$ , the polarity of molecules, i.e. their dipole moment, flux that was measured, the size of membrane pores and hydrophobicity of membrane. Membrane characteristics were detected by determining contact angle (determining hydrophilicity/ hydrophobicity) and zeta potential (charge of membrane surface). In fact, the greater the hydrophobic character of pesticide was, the better the bonding was on a membrane surface, which was proved with analysis on FTIR. In conclusion, the greater separation factor is achieved with pesticides that have bigger molecule mass, especially if for process are used NF membranes with big hydrophilic character.

***Key words:*** nanofiltration, pesticides, interactions, separation

## **SADRŽAJ**

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	1
2.1. MEMBRANSKI PROCESI.....	2
2.1.1. TLAČNI MEMBRANSKI PROCESI .....	2
2.1.2. NANOFILTRACIJA I REVERZNA OSMOZA .....	3
2.2. MEMBRANE .....	4
2.2.1. KLASIFIKACIJA MEMBRANA .....	5
2.2.1.1. Separacijski mehanizam.....	5
2.2.1.2. Morfologija.....	6
2.2.1.3. Kemijska priroda.....	6
2.2.1.4. Geometrija.....	6
2.2.2. KARAKTERIZACIJA MEMBRANA .....	7
2.3. PESTICIDI .....	8
2.4. UKLANJANJE PESTICIDA S NF MEMBRANAMA .....	9
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	12
3.1. MATERIJALI.....	12
3.1.1. MEMBRANE .....	12
3.1.2. PESTICIDI.....	12
3.2. UREĐAJI ZA MJERENJE.....	15
3.2.1. LABORATORIJSKI RO/NF UREĐAJ.....	15
3.2.2. OSTALI UREĐAJI ZA MJERENJE.....	16
3.2.2.1. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala.....	16
3.2.2.2. pH metar i konduktometar.....	16
3.2.2.3. Analitička vaga.....	17
3.2.2.4. Goniometar.....	17
3.2.2.5. Elektrokinetički analizator .....	17
3.2.2.6. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) .....	17
3.3. POSTUPAK I UVJETI RADA NA RO/NF LABORATORIJSKOM UREĐAJU.....	18
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	20
4.1. KARAKTERIZACIJA MEMBRANA.....	20
4.1.1. MEMBRANSKA POROZNOST .....	20
4.1.2. KARAKTERIZACIJA HIDROFOBNOСТИ MEMBRANSKE POVRŠINE.....	22
4.1.3. NABOJ MEMBRANSKE POVRŠINE .....	23
4.2. UKLANJANJE TIAMETOKSAMA NF MEMBRANAMA .....	25

4.3. UKLANJANJE IMIDAKLOPRIDA NF MEMBRANAMA.....	27
4.4. UKLANJANJE KLOTIANIDINA NF MEMBRANAMA.....	29
4.5. UKLANJANJE ACETAMIPRIDA NF MEMBRANAMA.....	31
4.6. UKLANJANJE TIAKLOPRIDA NF MEMBRANAMA.....	33
4.7. UKLANJANJE TRI-ALATA NF MEMBRANAMA .....	35
4.8. UKLANJANJE OKSADIAZONA NF MEMBRANAMA.....	37
4.9. UKLANJANJE SMJESE PESTICIDA NF MEMBRANAMA .....	39
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>43</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>44</b>
<b>7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA .....</b>	<b>46</b>
<b>8. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>47</b>



# 1. UVOD

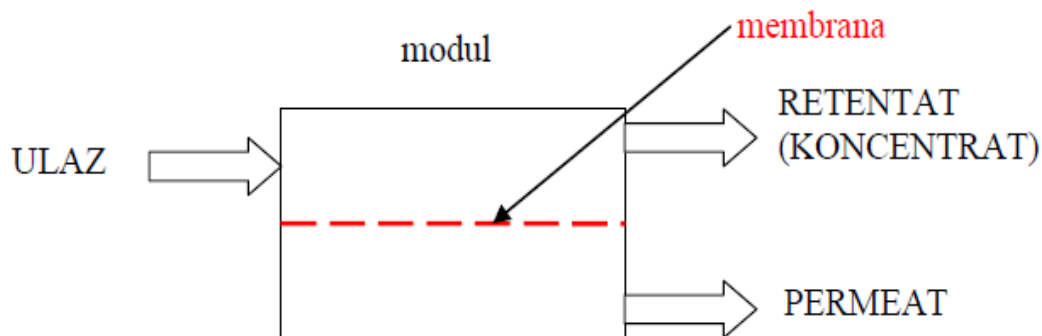
Jedan od glavnih problema današnjice predstavlja opskrbljivanje čovjeka i ostatka živoga svijeta pitkom vodom. Povećana upotreba pesticida, u svrhu zaštite biljaka i mogućnosti masovnije proizvodnje željenog poljoprivrednog proizvoda, rezultirala je problemom onečišćenja pitke vode. Učestala detekcija pesticida i produkata njihove razgradnje u prirodnim vodama predstavlja veliku opasnost za čovjeka zbog potencijalnih zdravstvenih problema koje mogu uzrokovati čak i u najmanjim mogućim koncentracijama. Kako bi se spriječilo daljnje onečišćenje i omogućilo pročišćavanje tako kontaminiranih voda, razvijene su brojne metode koje se temelje na principu membranskog zadržavanja tvari. Jedna od takvih metoda jest upravo nanofiltracija (NF) kao membranski proces kojim se ostvaruje uspješna separacija pesticida (kao i ostalih farmaceutika) iz onečišćene vode. Za detaljnu procjenu učinkovitosti separacije NF membrane potrebno je upoznati se s karakteristikama same membrane kao i ostalim faktorima i svojstvima koji utječu na zadržavanje molekule pesticida na površini membrane. Iako se većinom uspješnost uklanjanja farmaceutika temelji na mehanizmu isključenja po veličini, potrebno je uzeti u obzir i interakcije između komponenata pesticida i same membrane. Međudjelovanja nastaju najčešće zbog hidrofilnog/hidrofobnog karaktera membrane i komponente. Od ostalih bitnih faktora važno je naglasiti utjecaj polarnosti molekule pesticida, log  $K_{O/W}$  koji nam daje informaciju o hidrofilnosti/hidrofobnosti pesticida, topljivost kao i zeta potencijala membrana.

Cilj ovog rada bio je odrediti uspješnost separacije 7 različitih pesticida (tiametoksam, imidakloprid, klotianidin, acetamiprid, oksadiazon, tiakloprid i tri-alat) iz demineralizirane vode sa 6 komercijalno dostupnih NF membrana (DK, HL, KH, DL, NF90 i NF270). Prvi dio ovog rada bio je karakterizacija NF membrana što uključuje određivanje nazivnih svojstava membrana (pomoću otopine natrij klorida), kontaktnog kuta i određivanje zeta potencijala. Analiza membrana nakon procesa separacije uključivala je rad s infracrvenom spektrofotometrijom s Fourierovom transformacijom signala (FTIR).

## 2. OPĆI DIO

## 2.1. MEMBRANSKI PROCESI

Svaki membranski proces može se definirati kao podjela ulazne struje na dvije izlazne-permeat (npr. čista voda) i retentat (dio koji je membrana zadržala) kao što je prikazano na Slici 2.1. Ključni dio svakog procesa jest upravo membrana koja ima sposobnost prenijeti jednu komponentu puno lakše nego drugu zbog razlike u fizikalnim/kemijskim svojstvima između komponente i membrane. Do odvajanja dolazi zbog pokretačke sile koja može biti: razlika koncentracija ( $\Delta c$ ), temperature ( $\Delta T$ ), tlakova ( $\Delta p$ ), ili električnog potencijala ( $\Delta E$ ) s obje strane membrane. Permeat predstavlja struju oslobođenu od tvari prisutnih u otopini, dakle skoro čistu vodu, dok retentat predstavlja dio ulazne struje u kojoj su te iste komponente otopine zadržane i na taj način višestruko koncentrirane [1,2].



Slika 2.1. Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa

### 2.1.1. TLAČNI MEMBRANSKI PROCESI

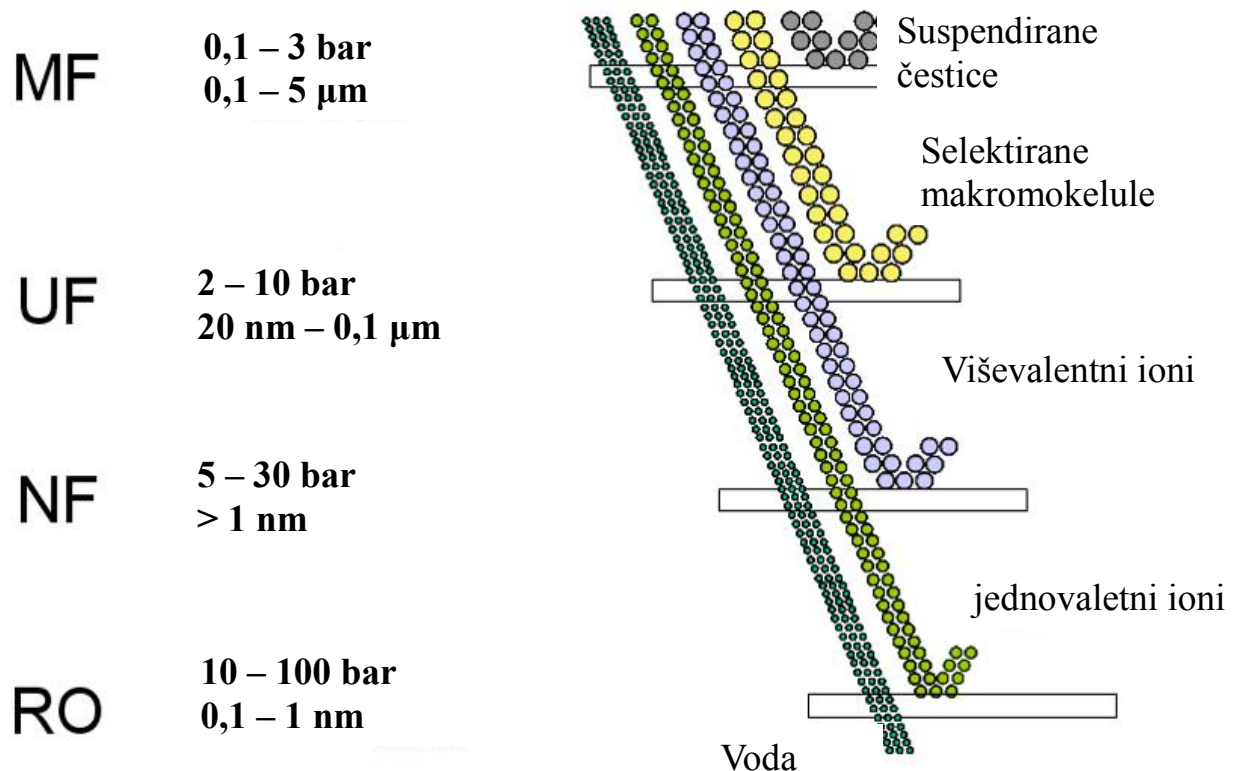
U današnjoj industriji najveću primjenu pronalaze tlačni membranski procesi u kojima je gradijent tlaka pokretačka sila procesa separacije. Uzimajući u obzir vrste membrana i veličine tlakova, tlačne membranske procese dijelimo na:

- mikrofiltraciju (MF),
- ultrafiltraciju (UF),
- nanofiltraciju i
- reverznu osmozu (RO).

Mikrofiltracija i ultrafiltracija imaju isti princip rada kao i standardna filtracija, dok su operacijske karakteristike donekle drugačije zbog vrlo malih veličina pora membrana koje

predstavljaju filter takvog procesa. Mikrofiltracija je specifična metoda separacije virusa, bakterija i pigmenata boja kao i svih ostalih čestica veličine od 0,5 do 5  $\mu\text{m}$  [3]. Ultrafiltracija je karakteristična po membranama s veličinom pora 1-100 nm čime pronalazi veliku primjenu u zadržavanju makromolekula i koloida u otopinama. Za osjetljivije uvjete separacije i uklanjanje niskomolekulnih tvari koriste se NF i RO koje karakterizira uporaba puno gušćih membrana u svrhu odvajanja finijih čestica nego kod ultrafiltracije [1].

Na Slici 2.2. prikazani su uvjeti tlaka i veličine uklonjenih čestica za određeni membranski proces [1,4].



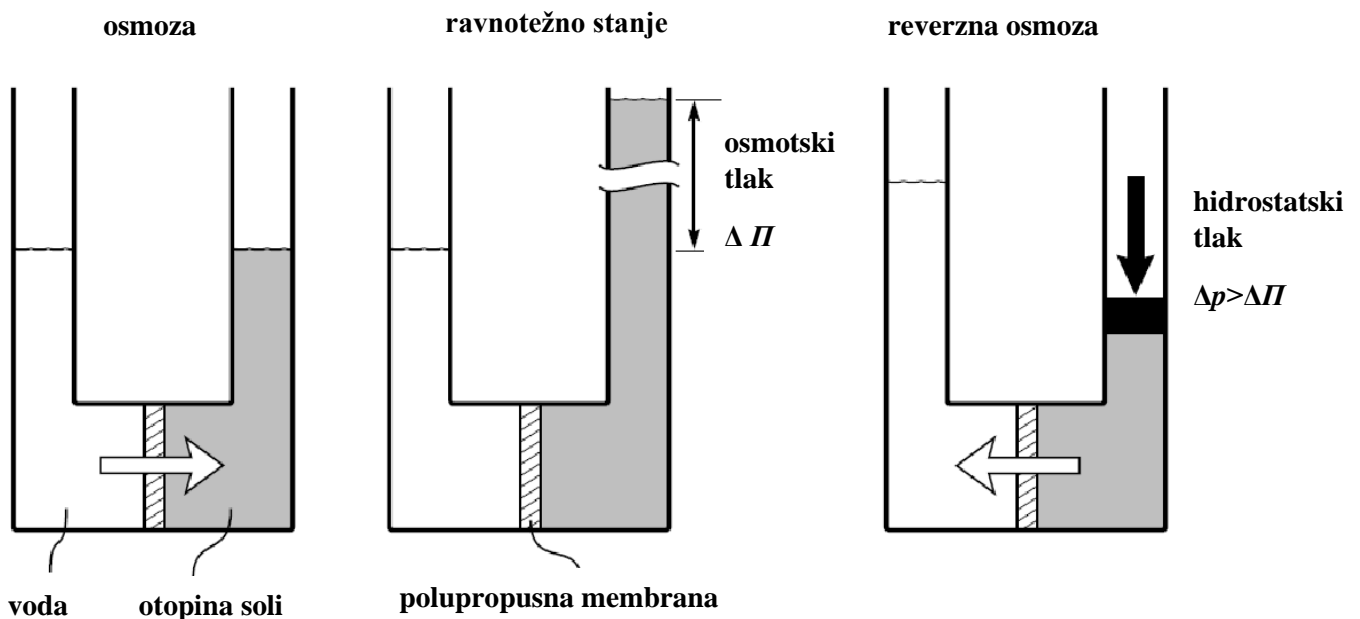
Slika 2.2. Tlačni membranski procesi i uvjeti pri kojima se primjenjuju

### 2.1.2. NANOFILTRACIJA I REVERZNA OSMOZA

Kada polupropusna membrana separira dvije otopine različitih koncentracija, spontano će doći do prijenosa vode iz područja niže u područje više koncentracije prilikom čega ioni zaostaju. Takva prirodna pojava naziva se osmoza. U slučaju reverzne osmoze primjenjuje se tlak na koncentriraniju otopinu kako bi se normalni tok osmoze promijenio odnosno kako bi

voda prelazila u područje manje koncentracije. Time ta razlika tlakova postaje pokretačka sila za taj tlačno-membranski proces [5] koji je shematski prikazan na Slici 2.3.

Nanofiltracija je membranski separacijski proces koji zadržava molekule veličine 1-2 nm pri radnom tlaku od 5 do 20 bar. Po karakteristikama smatra se procesom između reverzne osmoze i ultrafiltracije. U NF se koriste kompozitne membrane mikroporozne strukture. Pokazuju veliku sličnost kao i RO membrane osim razlike u mrežastoj strukturi koja je u njihovom slučaju više otvorena i radnom tlaku koji je u slučaju RO veći (20-80 bar). To rezultira njihovoj velikoj selektivnosti prema viševalentnim ionima gdje faktor separacije prelazi 99%. Zbog tih karakteristika, NF je svoju primjenu upravo pronašla u uklanjanju otopljenih tvari malih molekulskih masa kao što su anorganske soli i male organske molekule poput pesticida, insekticida, herbicida, boja, šećera itd. [1,2].



Slika 2.3. Prikaz razlike između osmoze i reverzne osmoze zbog korištenog tlaka

## 2.2. MEMBRANE

*Membrana* se smatra temeljnim elementom svakog membranskog procesa, a definira se kao tanki film (međufaza) koja dijeli dvije faze prilikom čega djeluje i kao tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari tih dviju faza. Bitno je naglasiti kako ova definicija povlači za sobom

bitno postojanje razlike kemijskog potencijala između dviju faza što ju čini isključivo primjenjivom na permselektivne membrane [1].

Glavna svojstva membrana koja definiraju učinkovitost su:

- protok (fluks/brzina permeacije; ako se radi o volumnom protoku jedinica za fluks je  $L m^{-2} s^{-1}$  ;  $cm^3 cm^{-2} hr^{-1}$  i dr.) i
- selektivnost.

Selektivnost membrane najčešće se izražava faktorom zadržavanja (retencije),  $R$  ili faktorom separacije,  $\alpha$  [1].

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (1)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (2)$$

gdje je:  $c_f$  – koncentracija ulazne otopine,

$c_p$  – koncentracija permeata,

$y_A$  i  $y_B$  – koncentracije A i B komponente u permeatu i

$x_A$  i  $x_B$  – koncentracije komponenata A i B u ulaznoj struji.

### 2.2.1. KLASIFIKACIJA MEMBRANA

Klasifikacija membrana provodi se prema mnogim kriterijima od kojih su najčešći *mehanizam separacije, morfologija, kemijska priroda* [2] i *geometrija* [1].

#### 2.2.1.1. Separacijski mehanizam

Separacijski mehanizam dijeli membrane na porozne membrane s makroporama (veličina pora  $>50$  nm) i nanoporama (veličina pora 2-50 nm), guste membrane i električki nabijene membrane. Ta podjela je nastala s obzirom na specifična svojstva komponenata koje treba ukloniti ili zadržati. Stoga se membrane s makroporama i nanoporama koriste u procesima gdje se separacija temelji na veličini čestica i veličini pora membrane (mehanizam isključenja

po veličini), guste membrane u slučajevima separacija koje se temelje na razlici u topljivosti i električki nabijene membrane kada je separacija temeljena na razlici u naboju čestica [1].

#### 2.2.1.2. Morfologija

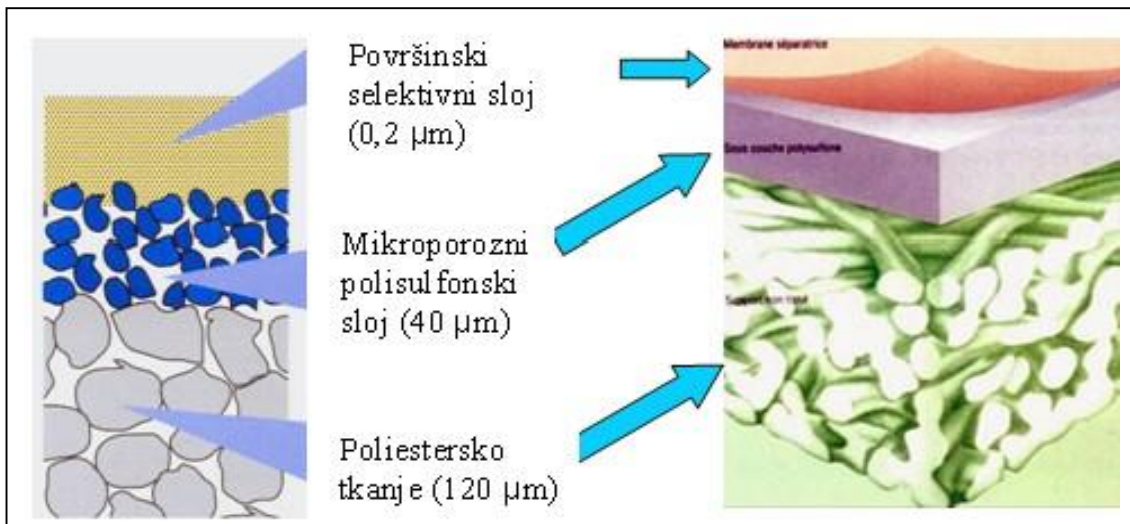
Prema morfologiji membrane su podijeljene na anizotropne membrane i izotropne membrane. Glavna razlika leži u poroznosti. Naime, anizotropne membrane imaju nejednoliku poroznost po poprečnom presjeku membrane i mogu biti asimetrične i kompozitne, dok izotropne karakterizira jednodolnost u poroznosti. Kompozitne membrane su upravo one koje se najčešće upotrebljavaju u tlačnim membranskim procesima kao što je nanofiltracija. Različita poroznost kompozitne membrane prikazana je na Slici 2.4. [1].

#### 2.2.1.3. Kemijska priroda

Razlika organskih i anorganskih membrana leži u kemijskoj prirodi same membrane. Za pripremu organskih polimernih membrana koriste se mnoge sirovine od kojih su najznačajnije celuloza i njeni derivati, aromatski poliamidi (PA), poliakrilnitril (PAN) i dr. Anorganske su u velikoj mjeri keramičke membrane napravljene od oksida, nitrida, aluminijske, karbida [1].

#### 2.2.1.4. Geometrija

Kada se govori o geometriji membrana naglašava se postojanost cilindričnih (cijevnih) i ravnih membrana. RO/NF, prema načinu pripreme, dijele se na četiri tipa: asimetrične, dinamički formirane, sastavljene i membrane u obliku šupljih vlakana [1].



Slika 2.4. Shematski prikaz tankoslojne sastavljene (kompozitne) membrane

### 2.2.2. KARAKTERIZACIJA MEMBRANA

Kao što je gore navedeno membrana je srce svakog membranskog procesa upravo zato što, u većoj mjeri, o njenim karakteristikama ovisi uspješnost zadržavanja neke faze odnosno propuštanja druge. Karakterizacija aktivnog površinskog sloja membrane ključan je i neizostavan dio prije provedbe svakog membranskog procesa. Brojni autori se slažu i dijele metode karakterizacije membrana prema [2]:

- radnim parametrima,
- morfološkim parametrima i
- naboju.

*Radni parametri* – podrazumijevaju mjerenja zadržavanja i protoka nabijenih i nenabijenih molekula kao i protoka vode. U slučaju postojanja nabijene membrane i iona iz otopine istog naboja kao i membrana dominirat će Donnanov efekt kao temeljni proces separacije. Izostanak njegove djelotvornosti primjećuje se u slučaju odsustva naboja molekula iz otopine zbog nedostatka interakcije između nabijene membrane i nenabijenih molekula. Protok i zadržavanje nenabijenih molekula karakterizira se pomoću parametra veličinske raspodjele pora (VRP krivulja) i granične molekulske mase komponente (MWCO). Mjerenje protoka vode najjednostavnija je metoda određivanja protoka i provodi se pod utjecajem tlaka [2].



*Morfološki parametri* – odnose se na informacije vezane uz hidrofobnost/hidrofilnost membrane, hrapavost površine i kemijsku strukturu. Određivanje kontaktnog kuta metodom kapi efikasna je metoda dobivanja informacije o hidrofobnosti membrane koja nam je bitna zbog spoznaje da hidrofilniji karakter membrane doprinosi zadržavanju mnogih hidrofobnih molekula iz otopine zbog elektrostatskog privlačenja između dvije različito nabijene faze. Mikroskopske metode najučinkovitije su prilikom određivanja hrapavosti površine. Metode kao takve su elektronski pretražni mikroskop visoke i niske energije zračenja, SEM, FESEM, TEM i atomski mikroskop, AFM i dr. te daju adekvatnu informaciju o morfologiji same membrane, ali se ne može odrediti duljina i savijenost pora. Da bi se dobile detaljnije informacije o postojanju određenih funkcionalnih skupina u strukturi membrane koristi se FTIR [2].

*Naboj* – važna karakteristika za razumijevanje međudjelovanja membrane kao krute površine i tekućeg medija. Parametar koji daje izravnu informaciju o naboju membrane jest zeta potencijal koji se definira kao elektrostatski potencijal na granici faza čvrsto-tekuće, a metoda kojom se najčešće određuje jest metoda potencijala strujanja. Spoznaja o naboju membrane bitna je radi razumijevanja međudjelovanja između membrane, iona i organskih tvari te doprinosi razumijevanju separacije i tendencije začepeljivanju membrane [6]. Naime, u slučaju prisutnosti ionske membrane s ionskom vrstom (elektrolitom) u otopini uspostaviti će se raspodjela iona na površini membrane kao i unutar samih pora membrana, a u slučaju postojanja protuiona s obzirom na naboj membrane, može doći i do određenih elektrostatskih privlačenja i odbijanja između membrane i prisutnih iona u otopini koji će direktno utjecati na zadržavanje određenog mikroonečišćivala [1,7].

### 2.3. PESTICIDI

Pesticidi su toksične organske tvari isključivo sintetizirane u svrhu zaštite biljaka od korova, nametnika, bolesti, štetnih insekata i dr. Njihova upotreba značajnije započinje sredinom 20 st. kada se uočava i značajniji demografski porast i potreba za povećanjem prinosa u poljoprivredi, voćarstvu i drugim sličnim djelatnostima bitnim za čovjekov život [8]. Iako svojom zaštitom ekonomski značajnijih poljoprivrednih proizvoda osiguravaju potrebe populacije, također za sobom nose i negativne posljedice. Osim potencijalne prijetnje čovjekovu zdravlju, najveći problem veže se uz njihovu prisutnost u pitkoj vodi gdje su veoma postojani. Detektiraju se u niskim koncentracijama koje se kreću od nekoliko ng L<sup>-1</sup> do nekoliko

$\mu\text{g L}^{-1}$ , ali i u toj količini predstavljaju opasnost za čovjekovo zdravlje te mogu uzrokovati određene zdravstvene posljedice [2,9]. Prema podrijetlu, pesticidi se dijele na kemijske i biološke, dok prema vrsti štetnog organizma koji se suzbija mogu biti:

- zoocidi - sredstva za suzbijanje ili odbijanje životinja,
- herbicidi - sredstva za suzbijanje gljiva i pseudogljiva i nekih bakterija uzročnika bolesti i
- fungicidi - sredstva za suzbijanje korova [10].

## 2.4. UKLANJANJE PESTICIDA S NF MEMBRANAMA

Nanofiltracija, uz reverznu osmozu pokazuje veoma zadovoljavajuće rezultate u procesu uklanjanja pesticida i farmaceutika, hormona, antibiotika i ostalih novih zagađivala iz kontaminiranih voda. Naglasak u mnogim radovima leži na prihvaćanju činjenice da fizikalno-kemijska svojstva membrana i pesticida igraju veliku ulogu u samom procesu separacije iako je glavna mehanizma separacije temeljena upravo na veličini samih molekula. Ta tvrdnja potvrđena je sa strane mnogih znanstvenika i potkrijepljena obećavajućim rezultatima.

Tako je u radu Boussahel i sur. [11] ispitivano uklanjanje atrazina, cijanazina, dietilatraxina (DEA), simazina, izoproturona i diurona iz modelne vode koristeći dvije NF membrane - DK i NF200. Također, promatran je utjecaj prisutnosti huminske kiseline, sulfatnih i kloridnih iona na uklanjanje navedenih pesticida. Uzimajući u obzir karakteristike membrana, DK se pokazala puno boljom u smislu separacije navedenih pesticida ( $R \geq 90\%$ ) osim za diuron ( $R \leq 70\%$ ) što se može objasniti s MCWO koji za nju iznosi 150-300 Da za razliku od NF200 čiji MCWO ima vrijednost od 300 Da. Zbog toga kod NF200 membrane na separaciju su utjecali, osim mehanizma isključenja veličinom, i naboj same molekule u pojedinom uzorku. Nadalje, prisutnost anorganskih komponenti imalo je manji utjecaj na separaciju pesticida nego prisutnost huminske kiseline iako su obje komponente pogodovale separaciji stvaranjem većih makromolekula s prisutnim pesticidima.

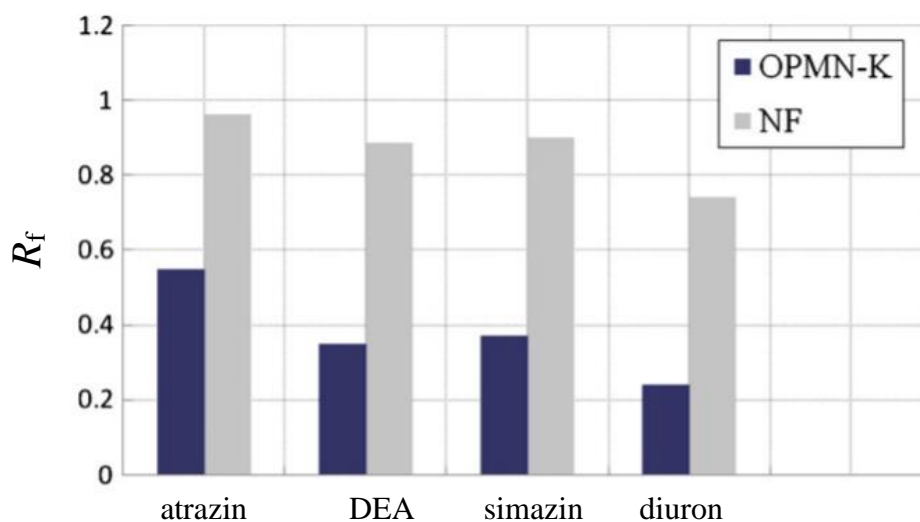
U radu Košutić i sur. [12] pokazan je rezultat uklanjanja arsena i pesticida (triadimefon, diazinon, diklorvos i atrazin) iz uzorka vode iz Slavonije pomoću dviju nanofiltracijskih membrana (NF270 i NF). Koncentracija pesticida u uzorku iznosila je 2 - 4  $\text{mg L}^{-1}$ . Dobiveni rezultati pokazuju veliku učinkovitost uklanjanja pesticida gdje vrijednosti separacijskog faktora, uz iznimku triadimefona, uvelike ovise o veličini molekula. Stoga veoma visoka

separacija ( $R \geq 86\%$  za sve korištene membrane) dobivena je za diazinon kao najveća molekula, a najmanju diklorvos razmjerno tome što je najmanja ispitivana molekula. Ovisnost veličine molekule pesticida o uspješnosti separacije prikazana je u Tablici 2.1. koja prikazuje rezultate dobivene provedbom navedenog eksperimenta. U radu je, također, bitno naglašen efekt naboja u smislu utjecaja na mehanizam separacije. Tako se neočekivano niski faktor separacije triadimefona s NF membranom može objasniti njegovom najvećom vrijednošću dipolnog momenta uzimajući u obzir sve ispitivane pesticide. Naime, što je veći dipolni moment molekule elektrostatska privlačenja s nabijenom membranom su jača, a zadržavanje slabije.

Tablica 2.1. Rezultati uklanjanja navedenih pesticida odabranim membranama dobiveni u radu [12].

	Molekulska veličina (nm)	$\log P$	$\mu$	NF270-1	NF270-2	NF-1	NF-2
Diklorvos (DDVP)	0.504	1.43	1.544	0.407	0.393	0.564	0.620
Atrazin	0.674	2.61	1.598	0.814	0.848	0.852	0.799
Triadimefon	0.743	2.77	2.843	0.998	0.992	0.634	0.667
Diazinon	0.834	3.81	0.546	0.931	0.905	0.939	0.861

Utjecaj dipolnog momenta, uz mehanizam isključenja po veličini, na separaciju pesticida promatran je i u radu Musbah i sur. [13]. Promatran je postupak izdvajanja simarina, atrazina i diurona i kloriranog metabolita atrazina - DEA pomoću nanofiltracijskih membrana NF i OPMN-K pri radnom tlaku od 10-25 bar. NF membrana pokazala se boljom od OPMN-K u smislu separacije prilikom svih provedenih ispitivanja. Najbolje izdvajanje pokazalo se kod atrazina, a najslabije separiran pesticid bio je diuron uslijed velikog dipolnog momenta kojim raspolaže. Na Slici 2.5. grafički je prikazano zadržavanje ispitivanih pesticida navedenim membranama pri tlaku od 25 bar.



Slika 2.5. Faktor separacije za navedene pesticide dobiven uporabom NF i OPMN-K membrana pri tlaku od 25 bar

Veliku važnost utjecaja same matrice na uklanjanje pesticida, odnosno sačinjava li matricu destilirana, vodovodna ili riječna voda dali su Zhang i sur. [14]. Njihov rad temeljio se na uklanjanju atrazina i simazina s četiri različite nanofiltracijske membrane (DESAL 51 HL, DESAL 5 DL, UTC-20, UTC-60). Atrazin i simazin dodani su u koncentracijama od 5 i 100 mg L<sup>-1</sup> u različite vodene matrice. Pritom je mjereno protok vode i zadržavanje molekula pesticida. Rezultati su pokazali kako je zadržavanje pesticida bilo veće u riječnoj vodi i vodovodnoj vodi nego u destiliranoj. Konkretno za DESAL 51 HL i DESAL 5 DL faktor zadržavanja za simazin u destiliranoj vodi nije prelazio 75%, a u slučaju riječne i vodovodne vode iznosio je više od 75%. Što se tiče UTC-20 i UTC-60, faktor separacije simazina u destiliranoj vodi iznosio je preko 90%, za riječnu vodu nešto manje, a vodovodnu više od 90%. Razlog leži u prisutnosti ostalih ionskih vrsta kojih nema u destiliranoj vodi i njihovoj adsorpciji unutar pora membrana. Upravo ta prisutnost prirodne organske tvari (NOM, eng. *natural organic matter*) i efekt adsorpcije koji stvara, povećala je zadržavanje pesticida na površini membrana.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. MATERIJALI

### 3.1.1. MEMBRANE

Nanofiltracijske membrane korištene prilikom ovog ispitivanja su DK, HL, KH, DL, NF90 i NF270. Prije uporabe čuvane su na tamnom i hladnom mjestu (hladnjak). Dobavljene su od strane dvaju proizvođača: Dow-Filmtec (SAD) i GE Water & Process Technologies (Nizozemska). Navedene komercijalno dostupne membrane na bazi su poliamida i različitih su karakteristika. Glavna nazivna svojstva, definirana od strane proizvođača, prikazana su u Tablici 3.1.

Tablica 3.1. Svojstva ispitivanih NF membrana

	<b>DK</b>	<b>HL</b>	<b>KH</b>	<b>DL</b>	<b>NF90</b>	<b>NF270</b>
<b>Tip membrane</b>	poliamidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj
<b>Maksimalna radna temperatura, <math>T</math> (°C)</b>	80	50	70	80	45	45
<b>Maksimalni radni tlak, <math>p</math> (bar)</b>	40	40	40	40	41	41
<b>Dozvoljena pH vrijednost</b>	2-10	3-9	0-10	2-10	2-11	2-11
<b>MCWO<sup>a</sup> (Da)</b>	150-300	150-300	-	~200	100-200	150-300
<b>Protok permeata<sup>b</sup> (L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	47,84	138,91	20,15	96,63	112,08	197,83

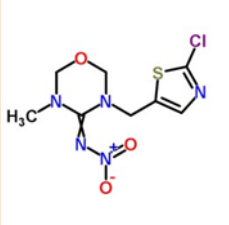
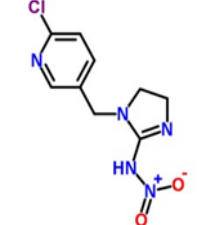
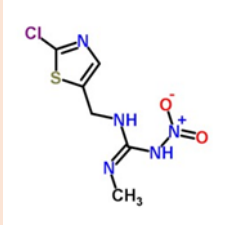
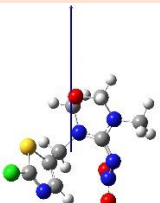
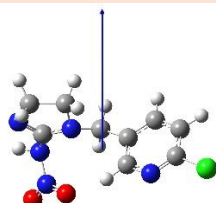
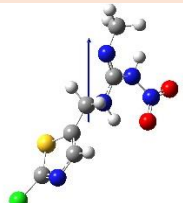
<sup>a</sup> -iz literature [15]

<sup>b</sup> -dobiven u ovom radu pri  $p=12$  bar

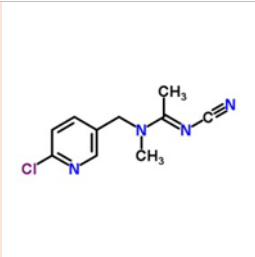
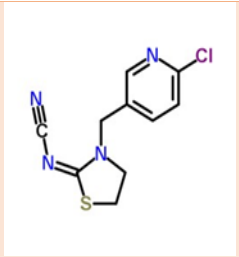
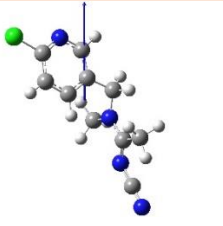
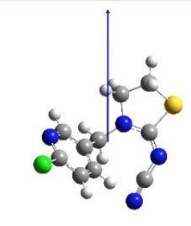
### 3.1.2. PESTICIDI

Ispitivanje je provedeno na 7 različitih pesticida čija su fizikalno-kemijska svojstva navedena u Tablici 3.2. Redoslijed ispitivanih pesticida pratio je porast njihovog hidrofobnog karaktera, odnosno temeljio se na njihovoj pripadajućoj vrijednosti  $K_{O/W}$ . Stoga su prvo ispitivani hidrofilniji pesticidi prema pravilu  $\log K_{O/W} < 2,5$  (tiametoksam, imidaklopid, klotianidin, acetamiprid, tiaklopid) i zatim oni hidrofobnijeg karaktera s vrijednošću  $\log K_{O/W} > 2,5$  (tri-alat i oksadiazon) [16]. Otopine su pripravljene otapanjem potrebne količine pesticida u demineraliziranoj vodi kako bi svaka otopina iznosila  $\sim 1$  mg L<sup>-1</sup>.

Tablica 3.2. Fizikalno-kemijska svojstva tiametoksama, imidakloprida i klotianidina.

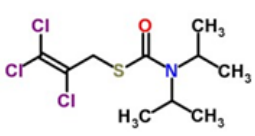
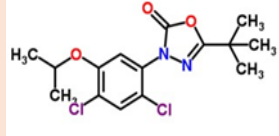
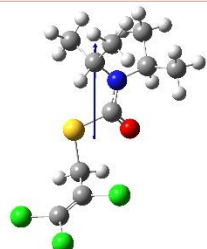
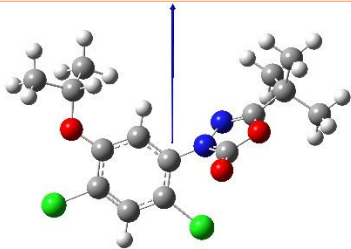
	tiametoksam	imidakloprid	klotianidin
<b>Molekulska formula</b>	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	$C_6H_8ClN_5O_2S$
<b>CAS broj</b>	153719-23-4	105827-78-9	210880-92-5
<b>Molekulska masa (g mol<sup>-1</sup>)</b>	291,71	255,66	249,67
<b>log <i>K</i><sub>O/W</sub></b>	-0,13	0,57	0,70
<b>p<i>K</i><sub>a</sub></b>	0,41	5,28; 9,39	2,24
<b>Topljivost u vodi (mg L<sup>-1</sup>)</b>	4100 pri 25°C	610 pri 20°C	327 pri 20°C
<b>Strukturna formula</b>			
<b>3D strukturna formula s oznakom vektora dipolnog momenta</b>			
<b>Dipolni moment, <math>\mu</math> (D)</b>	7,7	6,0	3,9
<b>Veličina molekule (nm)</b>	X=0,530 Y=0,561 Z=0,879	X=0,497 Y=0,431 Z=1,108	X=0,625 Y=0,464 Z=0,810

Tablica 3.3. Fizikalno-kemijska svojstva acetamiprida i tiakloprida

	acetamiprid	tiakloprid
<b>Molekulska formula</b>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S
<b>CAS broj</b>	135410-20-7	111988-49-9
<b>Molekulska masa (g mol<sup>-1</sup>)</b>	222,67	252,72
<b>log K<sub>O/w</sub></b>	0,80	1,26
<b>pK<sub>a</sub></b>	4,16	1,62
<b>Topljivost u vodi (mg L<sup>-1</sup>)</b>	2950 pri 25°C	185 pri 20°C
<b>Strukturna formula</b>		
<b>3D strukturna formula s oznakom vektora dipolnog momenta</b>		
<b>Dipolni moment, μ (D)</b>	4,8	6,4
<b>Veličina molekule (nm)</b>	X=0,627 Y=0,370 Z=0,942	X=0,630 Y=0,469 Z=0,751



Tablica 3.4. Fizikalno-kemijska svojstva tri-alata i oksadiazona

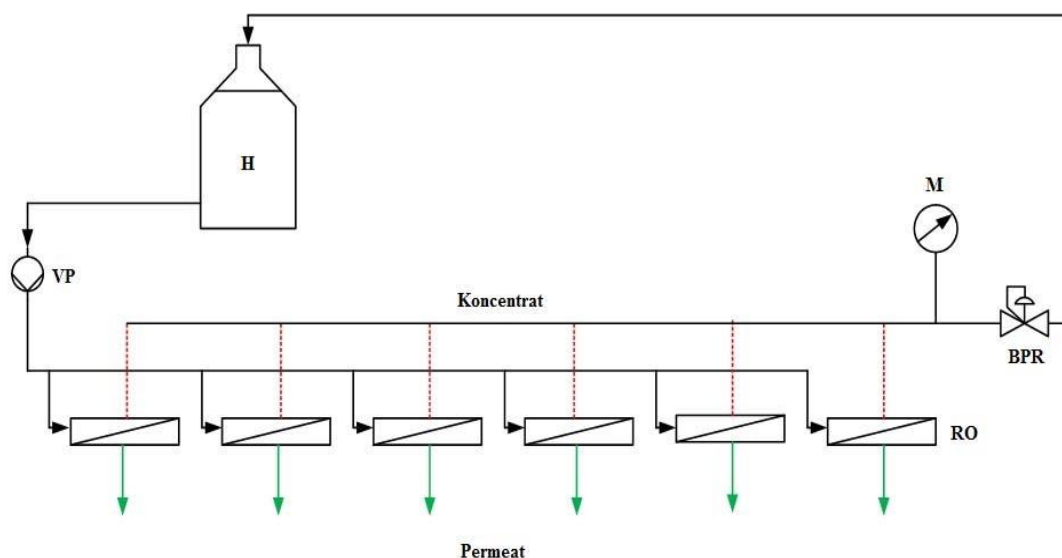
	<b>tri-alat</b>	<b>oksadiazon</b>
<b>Molekulska formula</b>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> NOS	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>CAS broj</b>	2303-17-5	19666-30-9
<b>Molekulska masa (g mol<sup>-1</sup>)</b>	304,654	345,22
<b>log K<sub>O/W</sub></b>	4,6	4,8
<b>pK<sub>a</sub></b>	-	-4,9
<b>Topljivost u vodi (mg L<sup>-1</sup>)</b>	2 pri 25°C	0,7 pri 24°C
<b>Strukturna formula</b>		
<b>3D strukturna formula s oznakom vektora dipolnog momenta</b>		
<b>Dipolni moment, μ (D)</b>	3,9	5,4
<b>Veličina molekule (nm)</b>	X=0,597 Y=0,586 Z=0,976	X=0,724 Y=0,448 Z=1,246

## 3.2. UREĐAJI ZA MJERENJE

### 3.2.1. LABORATORIJSKI RO/NF UREĐAJ

Rad na RO/NF uređaju korištenom u ovom radu bazira se na principu filter preše u kojoj je paralelno spojeno 6 RO/NF jedinica. Okvir od nehrđajućeg čelika karakterističan je za svaku jedinicu i unutar njega smještena je i pričvršćena ravna membrana. Potisnuta visokotlačnom pumpom, pojna smjesa otopine pesticida uvodi se kontinuirano u svaku membransku jedinicu aksijalno preko površine membrane uz stalni prolaz permeata (gotovo čiste vode) kroz membrane. Na Slici 3.1. prikazan je laboratorijski RO/NF uređaj sa svojim sastavnim

dijelovima: H-spremnik za pojnu smjesu, VP-visokotlačna pumpa, M-manometar, RO-reverzno osmotska jedinica i BPR-regulator tlaka (ventil).



Slika 3.1. Shema laboratorijskog RO/NF uređaja

### 3.2.2. OSTALI UREĐAJI ZA MJERENJE

#### 3.2.2.1. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

Da bi se uočile moguće nastale interakcije između membrana i pesticida prilikom separacije, koristio se FTIR. U ovom radu korišten je uređaj Vertex 70 (Bruker Corporation, globalna kompanija) koji je opremljen s MIR (eng. *Middle-InfraRed*) izvorom svjetla. MIR emitira zraku svjetlosti u srednjem infracrvenom području od 370 do 7500  $\text{cm}^{-1}$ . Valna duljina koja se koristila prilikom snimanja spektra iznosila je  $\lambda = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Prije snimanja spektra svake nove membrane (površine  $\sim 0,5 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ ) sniman je pozadinski spektar kako bi se izbjegle moguće pogreške tijekom daljnjeg snimanja.

#### 3.2.2.2. pH metar i konduktometar

Radi određivanja pH vrijednosti ispitivanih otopina, bio je potreban pH metar, a za mjerenje električne provodnosti ulazne otopine NaCl soli i permeata konduktometar. U izradi rada koristio se multimetar HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).

### 3.2.2.3. Analitička vaga

Mjerenje količine dobivenog permeata tijekom ispitivanja podrazumijevalo je rad na analitičkoj vagi KERN ALS 220-4 (Njemačka).

### 3.2.2.4. Goniometar

Za određivanje kontaktnog kuta ispitivanih membrana metodom kapi korišten je uređaj DataPhysics OCA 20 (Njemačka). Kontaktni kut računat je prema Young-Dupréovoj jednadžbi. Određivan je u razmaku od 3 min ( $t=0$  i  $t=180$  s) uz ponavljanje mjerenja za svaku membranu 5 puta, dok je volumen kapljice demineralizirane vode iznosio 2  $\mu\text{L}$ .

### 3.2.2.5. Elektrokinetički analizator

Zeta potencijal, odnosno naboj membranske površine, određivan je mjerenjem potencijala strujanja pomoću uređaja elektrokinetičkog analizatora Anton Paar EKA, eng. Electro Kinetic Analyzer (Austrija) u rasponu od 0 mV do 2 000 mV. Uzorci membrana stavljeni su u ćeliju jedan nasuprot drugom s razmakom od 5  $\mu\text{m}$ . Poliamidni dio membrane bio je izložen strujanju elektrolita za koji se koristio kalcijev klorid, KCl ( $c=0,01$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) dok je pH elektrolita automatski podešavan korištenjem HCl-a ( $c=0,1$  mol  $\text{L}^{-1}$ ).

### 3.2.2.6. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)

Ulazna smjesa svake ispitivane otopine pesticida kao i permeati dobiveni separacijom analizirani su HPLC-om Agilent Technologies 1200 Series s binarnom pumpom, degazerom i automatskim uzorkivačem koji je vezan na spektrometar masa Agilent Technologies 6420 Triple Quad LC/MS opremljen elektrosprej ionizacijskim izvorom. Korištena kolona je Phenomenex Synergi<sup>TM</sup> Fusion-RP, 4  $\mu\text{m}$ , 150 x 2 mm. Kao mobilna faza korištena je smjesa ultračiste vode s 0,1%-vol HCOOH (A) i metanola HPLC čistoće (B). Injektirani volumen iznosio je 5  $\mu\text{L}$ , a odabrani protok 0,3 mL  $\text{min}^{-1}$ . Uvjeti za rad na MS-u redom su bili: polaritet +ESI, temperatura plina za sušenje (dušik) 350 °C, protok 6 L  $\text{min}^{-1}$ , tlak nebulizatora 1,03 bar, napon na kapilari 4 kV, kolizijski plin dušik čistoće 99,999%. U Tablici 3.5. prikazane su vrijednosti granice detekcije i granice kvantifikacije za odabrane pesticide.

Tablica 3.5. Granica detekcije (LOD) i granica kvantifikacije (LOQ) za odabrane pesticide

PESTICID	LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )
tiametoksam	$3,26 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$
imidakloprid	$3,53 \cdot 10^{-3}$	0,012
klotianidin	$2,77 \cdot 10^{-4}$	$9,24 \cdot 10^{-4}$
acetamiprid	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$8,14 \cdot 10^{-4}$
tiakloprid	0,026	0,088
tri-alat	0,026	0,086
oksadiazon	0,05	0,167

### 3.3. POSTUPAK I UVJETI RADA NA RO/NF LABORATORIJSKOM UREĐAJU

Svako eksperimentalno ispitivanje pojedine otopine pesticida započinjalo je izrezivanjem membrana određene površine i njihovim postavljanjem u jedinice laboratorijskog NF/RO uređaja. Zatim je uslijedila priprema otopine pesticida u demineraliziranoj vodi koncentracije 1 mg L<sup>-1</sup>. Prije početka rada, svakoj otopini izmjerena je pH vrijednost. Daljnji postupak podrazumijevao je sljedeće korake:

1. Ispiranje membrana sa 7 L demineralizirane vode bez tlaka.
2. Provođenje tlačne obrade demineraliziranom vodom pri tlaku od 15 bar u trajanju od 1 h.
3. Zatim se nastavila recirkulacija demineralizirane vode slijedećih sat vremena pri radnom tlaku od 12 bar. Pri završetku određen je fluks membrana.
4. Za ispitivanje električne provodnosti membrane, kao jedno od njenih nazivnih svojstava, korištena je otopina NaCl-a koncentracije 500 mg L<sup>-1</sup>. Membrane su tretirane otopinom 30 min nakon čega je uzet uzorak permeata za svaku membranu i ulazne otopine te određena električna provodnost konduktometrom.
5. Uslijedilo je ispiranje membrana s do 10 L demineralizirane vode u trajanju od 30 min.
6. Potom se ispitivalo zadržavanje pesticida puštanjem pripravljene otopine pesticida da cirkulira kroz sustav 3 h pri tlaku od 12 bar. Svakih pola sata mjeren je fluks otopine. Nakon 3 h cirkuliranja uzet je uzorak koji se snima na HPLC-MS/MS-u radi određivanja koncentracije pesticida u uzorcima.

7. Po završetku rada membrane su ispirane s 20 L demineralizirane vode nakon čega su sušene u sušioniku (35 °C, 15 h) i potom podvrgnute analizi na FTIR-u.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Svrha ovog ispitivanja bila je odrediti faktore zadržavanja i mehanizme separacije pesticida iz binarne otopine u demineraliziranoj vodi sa 6 različitih NF membrana (DK, HL, KH, DL, NF90 i NF270). Najveće razlike pesticida temeljile su se na vrijednosti  $\log K_{O/W}$  i topljivosti u vodi. Također, u svrhu boljeg razumijevanja mehanizma separacije provedena je karakterizacija membrana koja je uključivala određivanje kontaktnog kuta i zeta potencijala, te određivanja nazivnih svojstava anorganskim solima (NaCl i CaCl<sub>2</sub>). FTIR analiza koristila se radi određivanja novih interakcija između pojedinih pesticida i membrana, odnosno da li je došlo do adsorpcije.

## 4.1. KARAKTERIZACIJA MEMBRANA

### 4.1.1. MEMBRANSKA POROZNOST

U svrhu određivanja nazivnih svojstava, membrane su ispitane s otopinama anorganskih soli NaCl i CaCl<sub>2</sub>. U Tablici 4.1. prikazani su dobiveni protoci i faktori zadržavanja za 6 ispitanih membrana.

Tablica 4.1. Fluks vode ( $J_v$ ); fluks i faktor zadržavanja NaCl-a i CaCl<sub>2</sub> za NF membrane

	<b>DK</b>	<b>HL</b>	<b>KH</b>	<b>DL</b>	<b>NF90</b>	<b>NF270</b>
<b><math>J_v</math> (L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)<sup>a</sup></b>	47,84	138,9	20,15	96,63	112,1	197,8
<b>S.D.</b>	6,32	9,18	1,71	4,30	16,36	10,73
<b>NaCl</b>						
<b><math>J</math> (L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)<sup>b</sup></b>	48,10	150,9	18,19	102,2	77,94	170,1
<b>S.D.</b>	7,05	9,72	0,87	6,21	12,92	24,33
<b><math>R_t</math> (%)</b>	52,11	45,37	84,69	13,98	65,99	43,26
<b>CaCl<sub>2</sub></b>						
<b><math>J</math> (L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)<sup>c</sup></b>	59,92	140,1	19,72	106,3	53,81	161,3
<b><math>R_t</math> (%)</b>	88,89	91,78	94,04	7,45	92,64	45,10

<sup>a, b</sup> - srednje vrijednosti fluksa eksperimentalno određene u ovom radu

<sup>c</sup> - vrijednosti fluksa eksperimentalno određene u ovom radu

S.D. – standardna devijacija (N = 9)

Srednje vrijednosti fluksa za vodu i NaCl te vrijednosti fluksa za CaCl<sub>2</sub> razlikuju se za odabrane tipove membrana i ukazuju na bitnu razliku u morfološkom svojstvu aktivne površine

navedenih membrana - poroznosti [17]. Promatrajući fluks vode, najveću vrijednost, u iznosu od  $197,83 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , pokazala je rahla NF270 membrana, dok gusta NF90 membrana nešto manju ( $112,08 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). To je u skladu s manjom veličinom pora i manjim efektivnim brojem pora NF90 membrane u odnosu na NF270 [18]. Nakon NF270, slijedi rahla HL membrana koja, s vrijednošću fluksa od  $138,91 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , također pokazuje znatan protok vode. DK je još jedna u nizu rahlih membrana koja odstupa od uobičajenosti i daje nešto niže vrijednosti fluksa ( $47,84 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ). Razlog tome je manji efektivni broj pora. Naime Košutić i sur. [18] dobili su efektivni broj pora za DK membranu  $0,217 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$  dok je za NF90 membranu iznosio  $1,102 \cdot 10^{-16} \text{ m}^{-2}$ . S vrijednošću  $20,15 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  KH membrana predstavlja membranu s najmanjim protokom čime se potvrđuje činjenica da se najvjerojatnije radi o gustoj NF membrani.

U Tablici 4.1. prikazani su faktori zadržavanja otopina NaCl i CaCl<sub>2</sub>. Najveći faktor zadržavanja za NaCl dobiven je za KH membranu (84,69%) što potvrđuje da je riječ o gustoj NF membrani. Za NF90 membranu dobiven je  $R_f$  u iznosu od 65,99% što je najvjerojatnije uzrok pogreške u mjerenju ili u ćeliji s obzirom da je to gusta NF membrana i faktor zadržavanja kreće se oko 84% [15,18]. Za sve ostale ispitivane membrane dobiveni su faktori zadržavanja između 13,98% za DL membranu i 52,11% za DK membranu. To su tipične vrijednosti za uklanjanje monovalentnih iona s rahlim NF membranama. S obzirom na vrijednosti zadržavanja NaCl-a i veličinu pora koje su prikazane u radu Košutić i sur. [18] glavni mehanizam uklanjanja NaCl- a je mehanizam prosijavanja.

Faktori zadržavanja CaCl<sub>2</sub> pokazuju veće vrijednosti s obzirom na NaCl, za sve membrane osim za DL i NF270. Kod DL membrane došlo je do pada na 7,45% što se u ovom trenutku, ukoliko nije riječ o eksperimentalnoj pogrešci, ne može objasniti jer to nije cilj rada. Također, za NF270 membranu uklanjanje je skoro identično za NaCl i CaCl<sub>2</sub>. Do povećanja faktora zadržavanja došlo je zbog dodatnog mehanizma uklanjanja. S obzirom da je riječ o dvovalentnim ionima došlo je do povećanja faktora zadržavanja zbog mehanizma elektrostatskog odbijanja [18]. Naime, membrane su uglavnom negativno nabijene (rezultati prikazani kasnije) i dolazi do elektrostatskog odbijanja kloridnih iona.



#### 4.1.2. KARAKTERIZACIJA HIDROFOBNOСТИ MEMBRANSKE POVRŠINE

Nakon tlačne obrade i sušenja membrane su okarakterizirane i u smislu hidrofobnosti njene aktivne površine. Za određivanje hidrofobnosti membranske površine mjeri se kontaktni kut čija vrijednost daje informaciju o navedenom svojstvu membrane. Naime, kada su izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta manje od  $90^\circ$  podrazumijeva se da membrana ima hidrofilni karakter. Međutim, prema Simon i sur. [19] i Akin i Termelli [20] membrane koje pokazuju kontaktni kut veći od  $60^\circ$  mogu se smatrati relativno hidrofobne. U Tablici 4.2. dane su dobivene vrijednosti kontaktnih kutova za sve ispitane membrane u trenutku kada je kap vode stupila u kontakt s površinom membrane ( $t=0$  min) i nakon 3 min.

Tablica 4.2. Vrijednosti kontaktnih kutova ispitivanih NF membrana

	<b>VRIJEME</b> <b>(min)</b>	<b>KONTAKTNI</b> <b>KUT</b>	<b>S.V.</b>	<b>S.D.</b>
<b>DK</b>	0	42,3	43,3	1,62
	3	23,5	29,4	5,32
<b>KH</b>	0	59,9	58,9	3,43
	3	36,1	43,0	5,32
<b>HL</b>	0	51,5	49,8	2,04
	3	36,6	36,3	3,21
<b>DL</b>	0	47,6	47,5	3,90
	3	34,6	34,7	0,99
<b>NF90</b>	0	74,4	70,4	4,58
	3	59,9	55,5	3,91
<b>NF270</b>	0	49,5	51,4	5,06
	3	33	31,1	5,50

S.V. – srednja vrijednost,

S.D. – standardna devijacija (N=5)

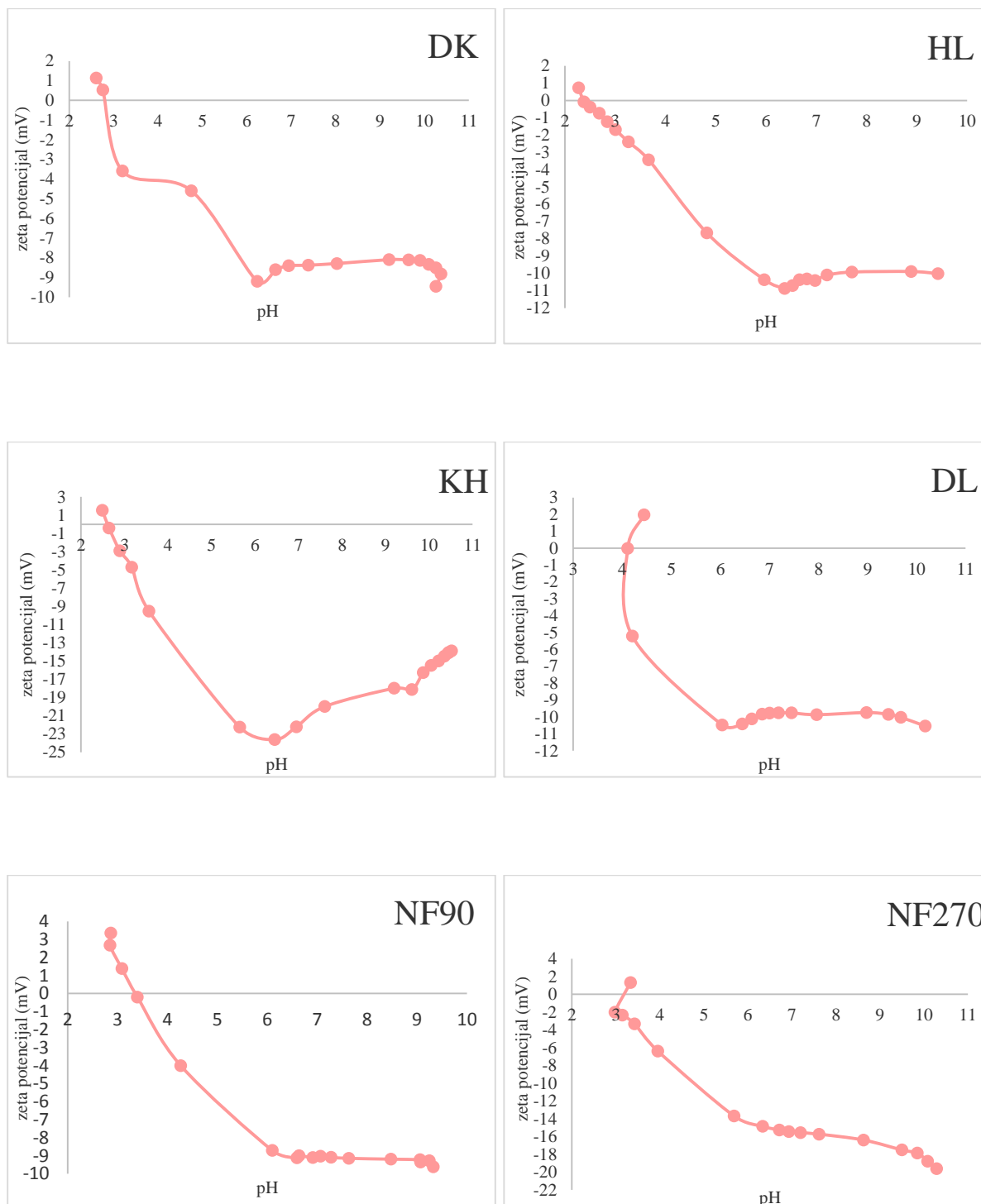
Prema srednjoj vrijednosti kontaktnog kuta vidljivo je kako su uglavnom sve ispitivane membrane hidrofilnog karaktera. Također, uočljivo je kako se vrijednost kontaktnog kuta smanjuje s vremenom. Objašnjenje su dali Beak i sur. [21] pokazavši kako, primjenom metode kapi, tijekom vremena dolazi do adsorpcije tekuće faze u membransku površinu rezultirajući

smanjenjem kontaktnog kuta. Drugi razlog mogao bi biti ne termostatirana aparatura jer tako može doći do isparavanja kapljice vode. Hidrofilni karakter membrana može se objasniti na temelju njihove građe. Naime sve membrane su poliamidne, a što je veći broj prisutnih hidrofilnih amino (-NH<sub>2</sub>-) ili hidroksilnih (-OH) skupina to je i karakter membranske površine hidrofilniji [2,22]. Najveću vrijednost kontaktnog kuta pokazuje NF90 membrana (na samom početku mjerenja iznosi 70,4°, a nakon 3 min 55,5°) što ju čini i najmanje hidrofilnom, odnosno relativno hidrofobnom. Hidrofobnost membranske površine važna je karakteristika koja utječe na sveukupnu separaciju pesticida i ostalih mikroonečišćivala iz otopina zbog hidrofobnih interakcija (adsorpcije) koje mogu nastati između pesticida i membrane [21].

#### 4.1.3. NABOJ MEMBRANSKE POVRŠINE

Naboj membranske površine definira se preko zeta potencijala,  $\zeta$  (mV). Membrana može biti pozitivno i negativno nabijena ovisno o uvjetima u kojima se nalazi. Odnos koji se ostvaruje između ionskih vrsti, ako su prisutni u otopini, i nabijene membrane može uzrokovati određena elektrostatska privlačenja/odbijanja koja će izravno utjecati na faktor separacije. Na temelju rezultata mjerenja (Slika 4.2.) može se primijetiti kako zeta potencijal svih membrana raste sa smanjenjem pH vrijednosti, tj. uočava se trend porasta pozitivnosti membranske površine s porastom kiselosti.

Rezultati zeta potencijala pokazali su da su sve membrane negativno nabijene osim u jako kiselim uvjetima gdje su blago pozitivno nabijene. Shodno tome izoelektrična točka se pojavljuje pri pH vrijednostima između 2,4-2,8 za HL, KH i DK membrane, 3,2-3,4 za NF270 i NF90 dok je za DL membranu na 4,2. Za četiri membrane (NF90, HL, DL i DK) dobiveni su najveći zeta potencijali u rasponu od -9,0 do -11,5 mV, dok je za NF270 i KH membrane dobiven u iznosu od -20 mV odnosno -24 mV.



Slika 4.2. Grafički prikaz zeta potencijala ispitivanih membrana za ispitivano pH područje

pH vrijednost ispitivanih otopina tokom eksperimentalnog mjerenja kretala se od 5,80 - 6,88. Zeta potencijal NF90 membrane za to pH područje približno iznosi -9,0 mV. Sličnu vrijednost pokazale su DK (~ -8,6 mV), DL (~ -10,2 mV) i HL (~ -10,5 mV) membrane. Nešto negativnije vrijednosti (~ -15 mV) daje NF270 membrana, dok je najnižu vrijednost zeta potencijala

pokazala KH membrana s iznosom od približno -23,5 mV. Prikazani rezultati pokazuju da će kod NF270 i KH, s obzirom na karakteristike pesticida, elektrostatsko odbijanje/privlačenje biti najizraženije. Također, negativniji zeta potencijal pogoduje hidrofilnom karakteru membrane. Pošto su sve ispitivane membrane negativno nabijene da se naslutiti kako će efekt naboja imati ulogu u mehanizmu separacije ionskih vrsti iz otopina. Prema radu Simona i sur. (2013) [19] pri višim pH vrijednostima dolazi do deprotonacije karbonilnih i amino skupina rezultirajući smanjenjem vrijednosti zeta potencijala. Suprotno tome, kiselija sredina uzrokovat će protonaciju navedenih skupina i pri tome povećati vrijednost zeta potencijala membrane što je i potvrđeno provedenim ispitivanjem i dobivenim rezultatima. Relativno visoka vrijednost zeta potencijala (zbog prisutne veće količine protoniranih karbonilnih i amino skupina) za NF90 membranu dodatno potvrđuje njenu smanjenu hidrofilnost s obzirom na ostale membrane pošto negativni naboj površine membrane pogoduje hidrofilnosti membrane.

## 4.2. UKLANJANJE TIAMETOKSAMA NF MEMBRANAMA

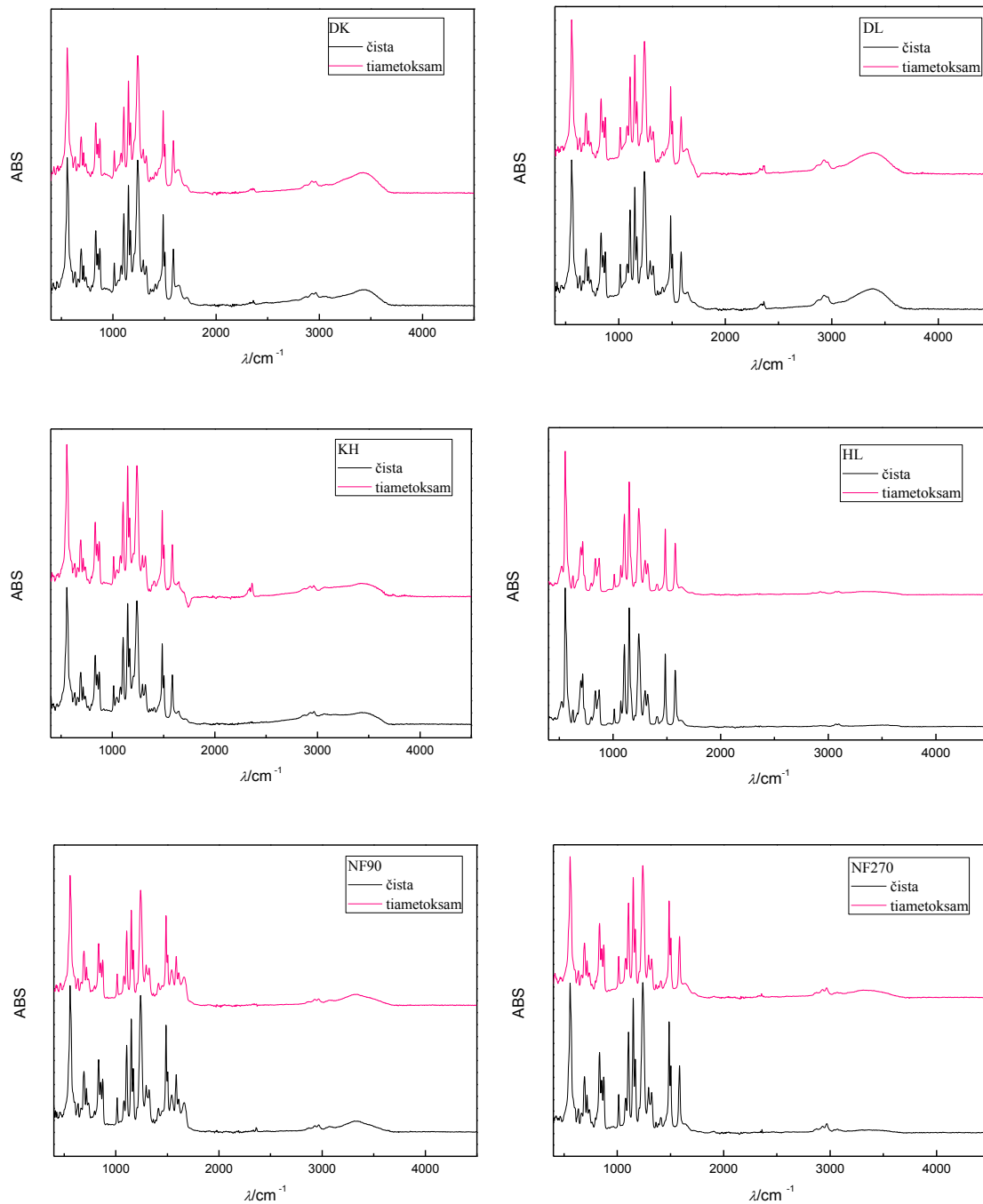
Tiametoksam je prvi u nizu ispitivanih pesticida iz razloga što je, prema log  $K_{O/W}$ , najhidrofilnijeg karaktera. Vrijednost molekulske mase za tiametoksam iznosi 291,71 g mol<sup>-1</sup> što ga čini trećom najvećom ispitivanom molekulom. U Tablici 4.3. prikazani su dobiveni rezultati obrade otopine tiametoksama nanofiltracijskim membranama.

Tablica 4.3. Faktor separacije tiametoksama za ispitivane NF membrane

<b>MEMBRANA</b>						
<b>TIAMETOKSAM</b>	<b>DK</b>	<b>HL</b>	<b>KH</b>	<b>DL</b>	<b>NF90</b>	<b>NF270</b>
<b>R (%)</b>	86,68	52,35	95,04	-	84,66	61,02

Priloženi rezultati pokazuju veliku učinkovitost separacije KH membrane u iznosu od 95,04% što je u skladu s činjenicom da je KH gusta nanofiltracijska membrana relativno malog protoka. Uz KH membranu NF90 i DK membrana pokazuju najbolje uklanjanje (84,66% i 86,68%). Za HL i NF270 membranu dobiveni su faktori zadržavanja u iznosu od 52,35% i 61,02%. Molekulska masa tiametoksama nalazi se na samom rubu MWCO vrijednosti za membrane DK, HL i NF270 membrane. S obzirom na tu činjenicu i mehanizam uklanjanja efektom prosijavanja razumljiv je faktor zadržavanja u rasponu od 52% do 61%. Dobro zadržavanje pokazala je i rahla DK membrana (86,68%) i to veće uklanjanje može se vjerojatno

objasniti s manjom veličinom pora. Cilj ovog rada nije bio određivanje VRP krivulja no s obzirom na uklanjanje NaCl-a (Tablica 4.1.), gdje je pokazano za 10% veće uklanjanje za DK membranu, može se zaključiti da je mehanizam prosijavanja bio izraženiji kod DK membrane.



Slika 4.3. FTIR spektri čistih membrana i membrana nakon obrade tiametoksama

Na Slici 4.3. prikazani su FTIR spektri za čiste membrane i membrane nakon obrade otopine tiametoksama. Usporedbom tih spektara vidljivo je da nije došlo do međusobnih interakcija

između membrana i tiametoksama što potvrđuje činjenicu da se uglavnom hidrofilne tvari ne adsorbiraju na polimernu matricu membrane [23,24,25]. Dakle, uz prethodno naveden mehanizam prosijavanja u uvjetima rada otopine tiametoksama treba uzeti u obzir i elektrostatsko odbijanje. S obzirom da je vrijednost pH otopine bio 5,80, a  $pK_a$  tiametoksama je 0,41, otopina tiametoksama je negativno nabijena [26,27,28]. Uz negativni naboj svih membrana, pri radnom pH, potrebno je uzeti u obzir i elektrostatsko odbijanje kao jedan od mehanizama uklanjanja tiametoksama.

### 4.3. UKLANJANJE IMIDAKLOPRIDA NF MEMBRANAMA

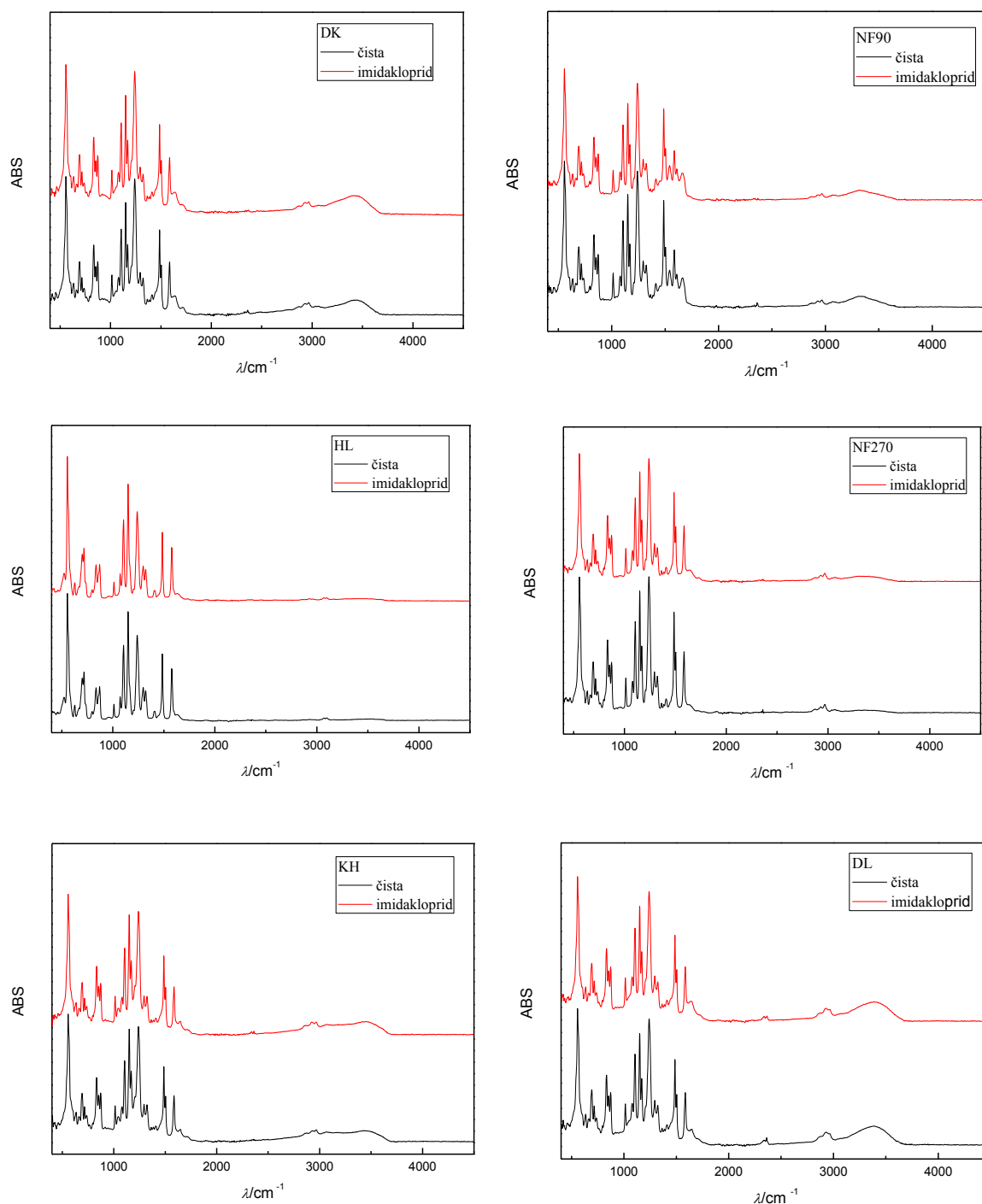
Prema  $\log K_{ow}$  s vrijednošću 0,57 imidaklopid je drugi najhidrofilniji ispitivani pesticid. Molekulska masa imidakloprida iznosi  $255,66 \text{ g mol}^{-1}$ , a topljivost u vodi  $610 \text{ mg L}^{-1}$ . Tablica 4.4. daje rezultate dobivene uklanjanjem imidakloprida iz binarne otopine koristeći nanofiltracijske membrane.

Tablica 4.4. Faktor separacije imidakloprida za ispitivane NF membrane

<b>MEMBRANA</b>						
<b>IMIDAKLOPID</b>	<b>DK</b>	<b>HL</b>	<b>KH</b>	<b>DL</b>	<b>NF90</b>	<b>NF270</b>
<b>R (%)</b>	65,74	36,01	91,98	-8,67	68,70	20,77

Iz priloženih faktora separacije vidljivo je kako je najveću uspješnost postigla KH membrana s 91,98%-tnim uklanjanjem imidakloprida. Gusta NF90 membrana separirala je navedeni pesticid u vrijednosti od 68,70%. Za rahlu DK membranu dobiven faktor separacije iznosi 65,74%, dok su HL i NF270 membrane najslabije uklonile navedeni pesticid u iznosima od 36,01% i 20,77%. Negativna vrijednost faktora separacije za DL membranu vrlo vjerojatno upućuje na eksperimentalnu pogrešku obzirom da su fluks vode i zadržavanje NaCl-a bili normalni čime se oštećenje membrane kao razlog može odbaciti. Manji efektivni broj pora objašnjava izvedbu HL membrane, ali ne i NF270. Prema radu Košutića i sur. [18], efektivni broj pora za rahlu NF270 iznosi  $1,457 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$  čime je separacija trebala biti veća barem u usporedbi s HL membranom. Također, uspoređujući s uklanjanjem tiametoksama iz binarne otopine, faktor separacije za izdvajanje imidakloprida NF270 membranom pokazuje vrijednost manju čak za ~ 40%. Razlog leži u činjenici da je molekula imidakloprida manja od molekule

tiametoksama ( $291,71 \text{ g mol}^{-1}$ ). S obzirom na molekulsku masu imidakloprida, koja se nalazi unutar intervala MWCO vrijednosti za DK, HL i NF270 membranu, niži faktori separacije realni su za očekivati. Uz efekt prosijavanja potrebno je razmotriti utjecaj adsorpcije i naboja na separaciju imidakloprida.



Slika 4.4. FTIR spektri čistih membrana i membrana nakon obrade imidakloprida

Promatrajući pH vrijednost otopine koja je iznosila 6,10 i  $pK_a$  vrijednosti u iznosu od 5,28 i 9,39 lako se može zaključiti kako je otopina pozitivnije nabijena nego prethodno opisana otopina tiametoksama. Time je elektrostatsko odbijanje puno manje izraženo čime je i njegov pozitivan utjecaj na separaciju umanjen. Iako su sve membrane negativno nabijene, prema vrijednostima zeta potencijala za ispitivano pH područje, najizraženije elektrostatsko privlačenje očekivalo se za NF270 i KH membrane. Privlačne sile bi objasnile lošiju izvedbu NF270 membrane, ali s obzirom da je i otopina imidakloprida negativna o njima se ovdje ne može govoriti. Priloženi FTIR spektri (Slika 4.4.) potvrđuju nepostojanje novih interakcija između imidakloprida i membrana što u konačnici isključuje efekt adsorpcije na mehanizam uklanjanja.

#### 4.4. UKLANJANJE KLOTIANIDINA NF MEMBRANAMA

Još jedan u nizu hidrofilnih pesticida jest klotianidin ( $\log K_{O/W} = 0,7$ ). Dobro je topljiv u vodi, a prema molekularnoj masi ( $M = 249,67 \text{ g mol}^{-1}$ ) pokazuje veliku sličnost s imidaklopidom ( $M = 255,66 \text{ g mol}^{-1}$ ). Faktori zadržavanja binarne otopine klotianidina prikazani su u Tablici 4.5.

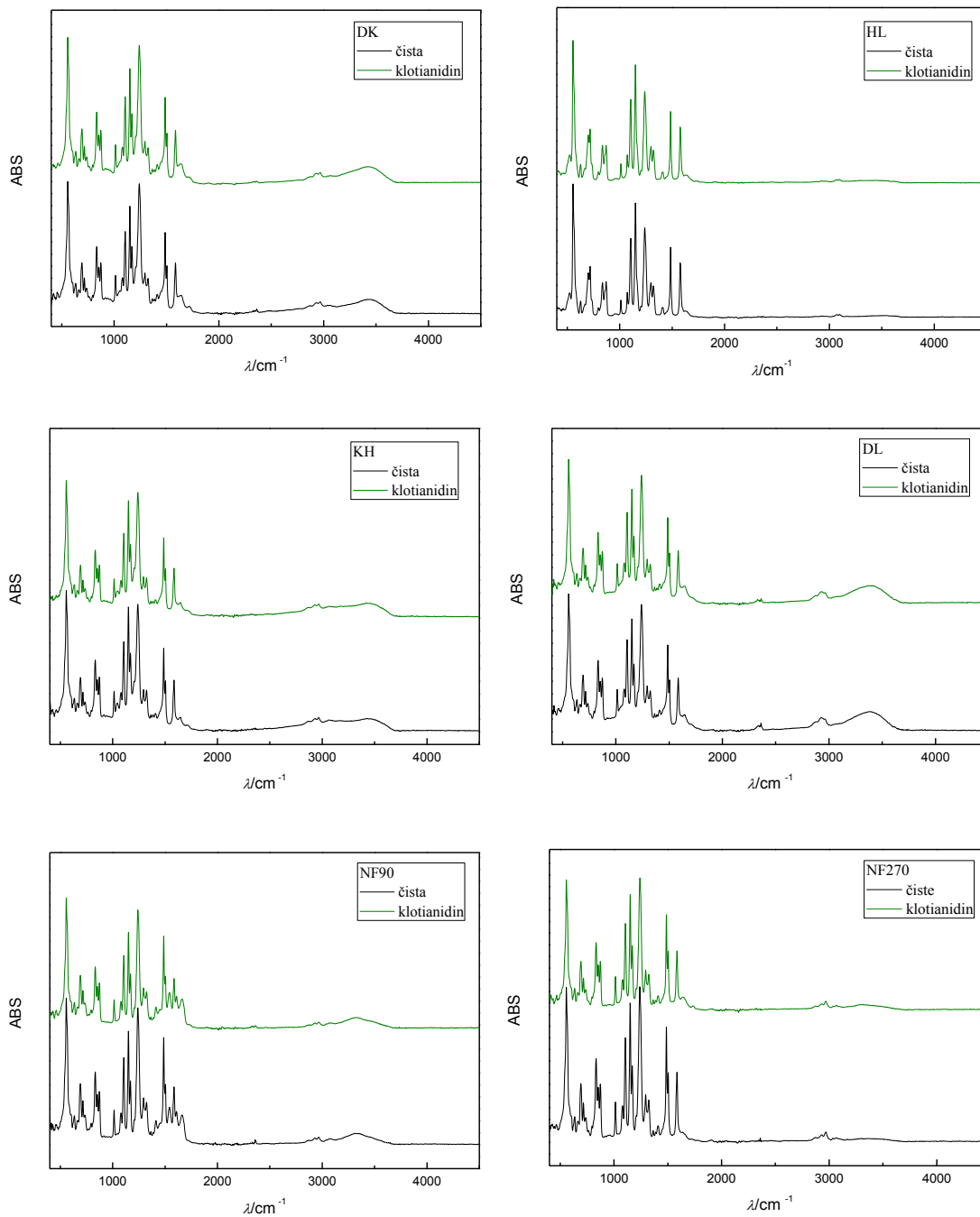
Tablica 4.5. Faktor separacije klotianidin za ispitivane NF membrane

MEMBRANA						
KLOTIANIDIN	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
<b>R (%)</b>	49,48	24,70	90,64	-12,18	59,71	20,97

Očekivano, KH membrana ima najveću vrijednost faktora separacije u iznosu od 90,64 % što je vrlo slično dobivenim vrijednostima za tiametoksam (95,04%) i imidaklopid (91,98%). Negativna vrijednost faktora separacije za DL membranu ukazuje na eksperimentalnu pogrešku. Najmanje zadržavanje ima rahla NF270 membrana u iznosu od 20,97%. Ta vrijednost faktora separacije vrlo je slična onoj za imidaklopid (20,77%), a manja od tiametoksama za ~ 40%. Takva razlika najbolji je pokazatelj utjecaja molekulske mase na mehanizam separacije. Naime, prema molekularnoj masi, tiametoksam se nalazi vrlo blizu granice MWCO vrijednosti za NF270 membranu, dok su klotianidin i imidaklopid manje molekulske mase. Time je i manji faktor zadržavanja za njih opravdan. Gusta NF90 i rahle DK i HL pokazale su slabiju separaciju u usporedbi s imidaklopidom u vrijednostima od 59,71%,



49,48% i 24,70%. Gledajući sveukupno faktore zadržavanja, separacija klotianidina pokazuje veću sličnost separaciji imidakloprida nego tiametoksama pri čemu su faktori separacije za sve membrane, osim NF90, manji nego kod separacije imidakloprida. Ta razlika u separaciji u odnosu na imidakloprid objašnjava se utjecajem naboja. Prema  $pK_a$  vrijednosti za klotianidin, koja iznosi 2,24, može se zaključiti kako je pesticid bio slabo disociran u otopini, ali opet bolje nego imidakloprid s puno većom vrijednosti  $pK_a$ .



Slika 4.5. FTIR spektri čistih membrana i membrana nakon obrade klotianidina

Kako je pH otopine (6,01) vrlo sličan onom za imidaklopid, dolazi se do zaključka da je molekula klotianidina bila više negativno nabijena nego imidaklopid. Stoga je realno za očekivat da će i elektrostatsko odbijanje s negativno nabijenim hidrofилnim membranama biti jače nego kod imidakloprida, odnosno puno slabije nego kod tiametoksama. Da je to doista slučaj dobiveni faktori separacije bili bi veći za klotianidin nego imidaklopid jer elektrostatsko odbijanje pogoduje zadržavanju pesticida. Manji faktori separacije mogli bi se objasniti mogućom adsorpcijom. Log  $K_{O/W}$  za klotianidin iznosi 0,7, a za imidaklopid 0,57. Razlika u toj vrijednosti upućuje na manje hidrofилan karakter u slučaju klotianidina naspram imidakloprida, ali rezultati FTIR analize, koji su prikazani na Slici 4.5. ne pokazuju nikakve nove interakcije ostvarene između membrana i pesticida čime se, i u ovom slučaju, isključuje efekt adsorpcije. To je u skladu s očekivanjima s obzirom da je pesticid hidrofилnog karaktera s većim brojem polarnih –OH i -O grupa kojima lako stvara vodikove veze s molekulama vode [15].

#### 4.5. UKLANJANJE ACETAMIPRIDA NF MEMBRANAMA

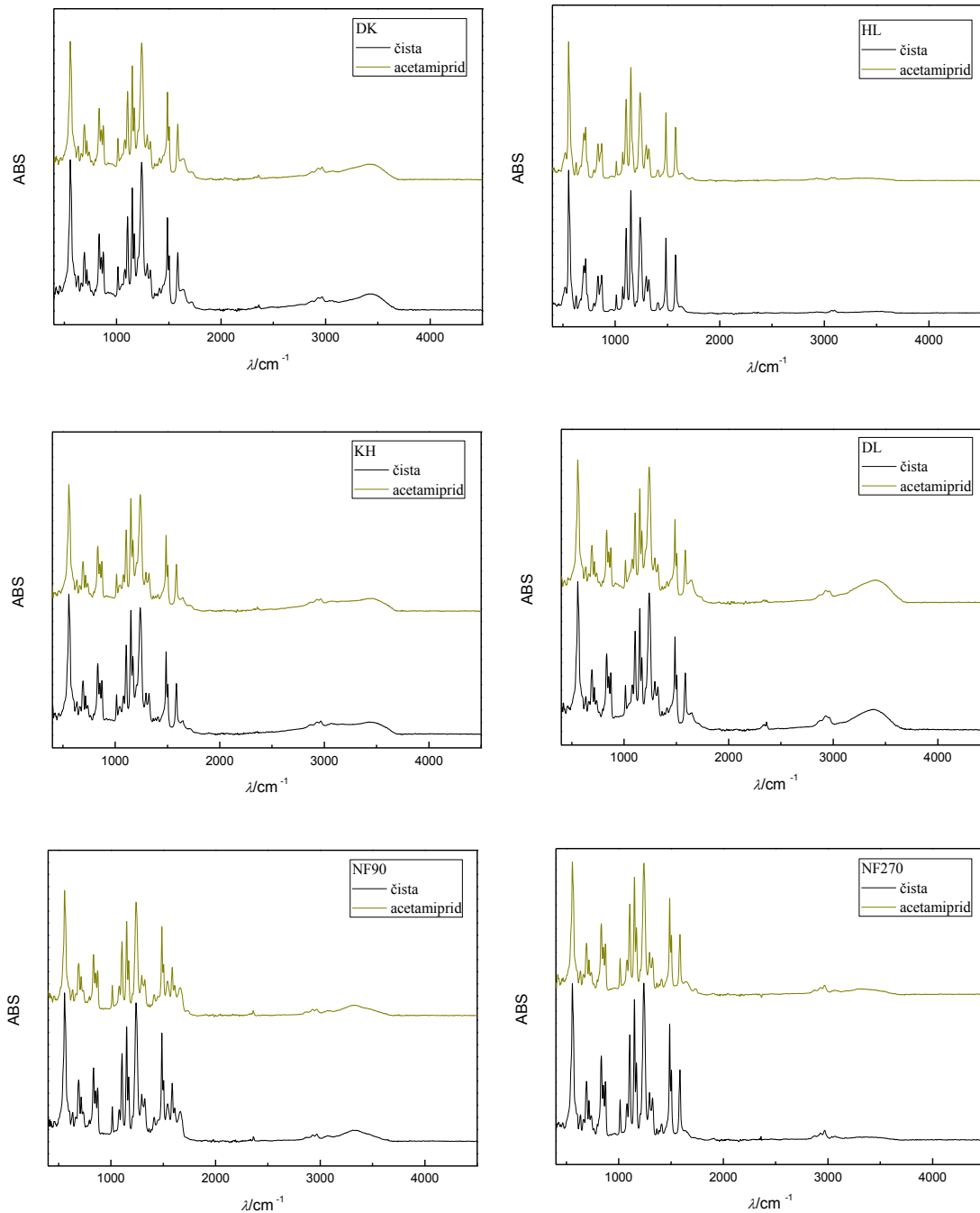
Acetamiprid je četvrti po redu ispitivani pesticid s log  $K_{O/W}$  vrijednošću 0,80. Time se vrlo malo razlikuje u hidrofилnom karakteru od klotianidina. Molekulska masa acetamiprida iznosi 222,68 g mol<sup>-1</sup> što ga čini dosad najmanjom ispitivanom molekulom. Dobro je topljiv u vodi s vrijednošću od 2950 mg L<sup>-1</sup>. Tablica 4.6. prikazuje dobivene vrijednosti faktora zadržavanja.

Tablica 4.6. Faktor separacije acetamiprida za ispitivane NF membrane

<b>MEMBRANA</b>						
<b>ACETAMIPRID</b>	<b>DK</b>	<b>HL</b>	<b>KH</b>	<b>DL</b>	<b>NF90</b>	<b>NF270</b>
<b>R (%)</b>	71,45	46,04	93,16	6,12	54,01	30,86

Sukladno tome što je gusta membrana malog protoka, KH je pokazala najveću separaciju u vrijednosti od 93,16% te ne odudara od ostalih vrijednosti faktora zadržavanja za dosad opisane pesticide. Najmanja separacija ostvarena je rahlom DL membranom (6,12%). Gledajući MWCO vrijednost za DL membranu koja iznosi ~200 Da svi dosad ispitivani pesticidi veće su molekulske mase te bi se očekivala i veća vrijednost separacije navedenih pesticida, ali

ispitujući nazivna svojstva DL membrane u ovom radu, vrijednosti faktora separacije NaCl-a i CaCl<sub>2</sub> su također bili niski (13,98%; 7,45%) s neočekivanim smanjenjem *R* vrijednosti za separaciju dvovalentnog iona. Zbog toga, s obzirom na određena nazivna svojstva DL membrane, niska vrijednost separacije je uobičajena. DK membrana uspješno je uklonila acetamidrid u iznosu od 71,45%, dok NF90 u iznosu od 54,01%.



Slika 4.6. FTIR spektri čistih membrana i membrana nakon obrade acetamidrida

Očekivano bi bilo da će gusta NF90 membrana imati veći faktor separacije od rahle DK membrane s obzirom na manji broj pora i manju veličinu pora. Faktor separacije za rahle HL i NF270 membrane iznosio je 46,04%, odnosno 30,86% što je veća vrijednost nego za veće ispitivane molekule imidakloprida (36,01%; 20,77%) i klotianidina (24,47%; 20,97%). Da je mehanizam uklanjanja po veličini dominantni mehanizam koji uzrokuje separaciju acetamiprida iz otopine, faktori separacije za HL, NF270 i NF90 membranu bili bi manji od onih za izdvajanje imidakloprida i klotianidina sukladno manjoj veličini molekule. Obzirom da to nije slučaj, pozornost se usmjerava na elektrostatske interakcije. S pH otopinom koja je iznosila 5,82 i  $pK_a$  u vrijednosti od 4,16 dolazi se do zaključka da je otopina negativno nabijena i da će s negativno nabijenim membranama doći do elektrostatskog odbijanja. Ta odbijanja su vrlo vjerojatno jača nego odbijanja prisutna kod separacije imidakloprida i klotianidina pošto su faktori separacija veći unatoč manjoj veličini molekule. Elektrostatska privlačenja koja bi uzrokovala adsorpciju nisu očekivana pošto se radilo o hidrofilnoj molekuli i hidrofilnim membranama što je dokazano provedbom FTIR analize čiji se rezultati nalaze na Slici 4.6.

#### 4.6. UKLANJANJE TIAKLOPRIDA NF MEMBRANAMA

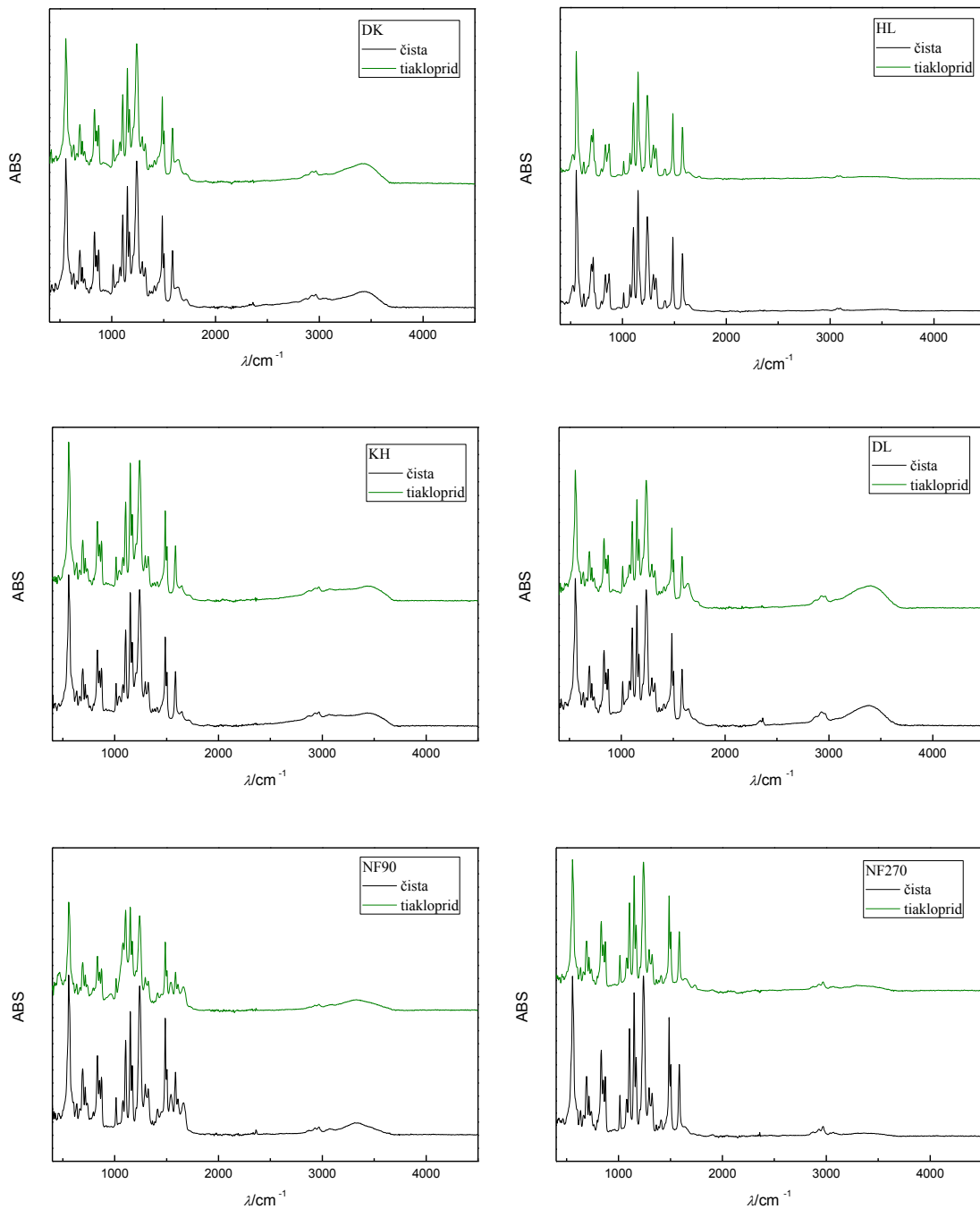
Tiakloprid je zadnji u nizu ispitivani hidrofilni pesticid s  $\log K_{O/W}$  u iznosu od 1,26. Prema molekulskoj masi ( $M = 252,72 \text{ g mol}^{-1}$ ) sličan je imidaklopridu i klotianidinu zbog čega se očekuje i određena sličnost u mehanizmu separacije. Dobro je topljiv u vodi. Faktori zadržavanja tiakloprida iz binarne otopine prikazani su u Tablici 4.7.

Tablica 4.7. Faktor separacije tiakloprida za ispitivane NF membrane

<b>MEMBRANA</b>						
<b>TIAKLOPRID</b>	<b>DK</b>	<b>HL</b>	<b>KH</b>	<b>DL</b>	<b>NF90</b>	<b>NF270</b>
<b>R (%)</b>	62,61	37,18	90,86	10,15	66,57	25,56

Rahla DK membrana zadržala je navedeni pesticid u vrijednosti od 62,61% što je vrlo slično dobivenom rezultatu za imidakloprid i veće za ~ 12% u odnosu na separaciju klotianidina. Faktor zadržavanja za NF90 veći je od faktora zadržavanja DK membrane i iznosi 66,57%. To je u skladu s činjenicom da se, za razliku od DK membrane, radi o gustom membrani. KH membrana očekivano i dalje pokazuje najbolje rezultate. Faktor separacije za nju iznosi 90,86% što se slaže s dobivenim rezultatima za dosad sve ispitivane pesticide. Zadržavanje od 10,15%

pokazuje DL membrana. NF270 membrana uklonila je navedeni pesticid u iznosu od 25,56% čime je pokazala bolju učinkovitost za 5% naspram separacije imidakloprida i acetamiprida. Rahla HL membrana daje vrlo sličan rezultat kao i kod separacije imidakloprida (37,18%). S obzirom na MWC0 vrijednosti DK, HL i NF270 očekivan je manji faktor separacije kao što je to dosad bio slučaju u svim ispitanim otopinama.



Slika 4.7. FTIR spektri čistih membrana i membrana nakon obrade tiakloprida

Unatoč primarnom mehanizmu zadržavanja efektom veličine, pogotovo za NF90 i DL (MWCO do 200 Da), elektrostatska odbijanja nisu zanemariva. I ovdje se radi o negativno nabijenoj molekuli (pH = 6,1) za koju  $pK_a$  vrijednost iznosi 1,62 što daje informaciju o dobroj disociranosti molekula tiakloprida. S negativno nabijenim membranama ostvarena su elektrostatska odbijanja što rezultira povećanim zadržavanjem molekula tiakloprida. Dobivenim FTIR spektrima (Slika 4.7.) uspoređeni su površinski sastavi membrana prije i nakon tretiranja otopinom tiametoksama. Obzirom da se ponovno radilo o hidrofilnoj molekuli, unatoč relativno visokom dipolnom momentu, nisu ostvarene nove interakcije između površinski aktivnog sloja i pesticida, čime se dolazi do zaključka kako efekt adsorpcije nije utjecao na mehanizam separacije niti kod tiakloprida.

#### 4.7. UKLANJANJE TRI-ALATA NF MEMBRANAMA

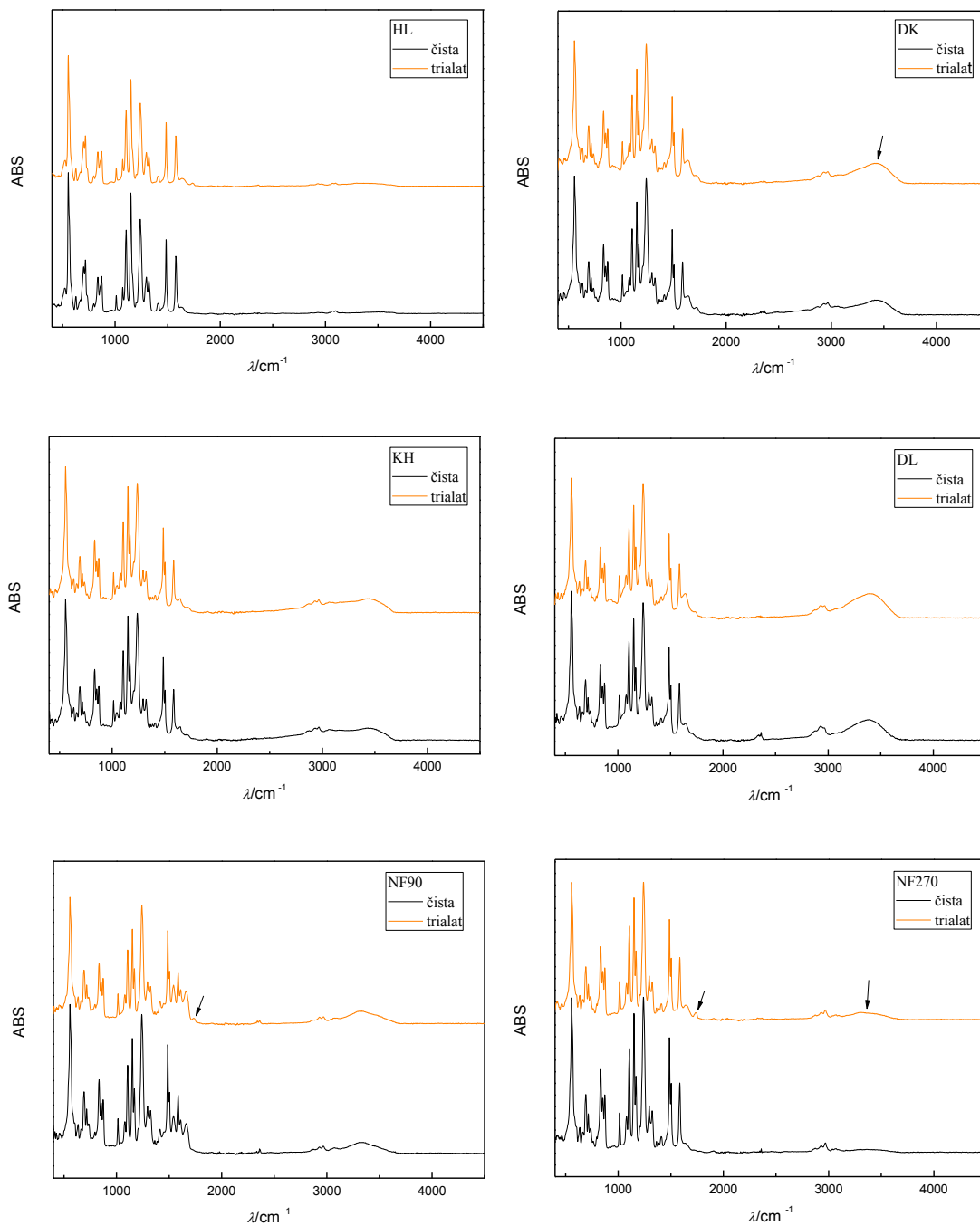
Tri-alat je prvi ispitivani pesticid hidrofobnog karaktera s log  $K_{O/W}$  vrijednošću 4,6. Slabo je topljiv u vodi (2 mg L<sup>-1</sup>), a prema molekulskoj masi koja iznosi 304,65 g mol<sup>-1</sup>, jest druga najveća ispitivana molekula. U Tablici 4.8. prikazane su dobivene vrijednosti faktora separacije tri-alata iz otopine.

Tablica 4.8. Faktor separacije tri-alata za ispitivane NF membrane

MEMBRANA						
TRI-ALAT	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
<b>R (%)</b>	>99,99	56,66	>99,99	38,71	97,68	86,11

Uspoređujući dobivene rezultate s faktorima separacija dobivenim za ispitivane hidrofilne pesticide, uočljiv je značajan porast  $R$  vrijednosti za sve membrane. DK i KH membrane pokazale su se najboljima u zadržavanju tri-alata iz otopine (>99,99%). Veliku uspješnost u separaciji postigle su i gusta NF90 i rahla NF270 membrana. Faktor separacije za NF90 iznosi 97,68%, a za NF270 86,11%. Rahle HL i DL najslabije su uklonile navedeni pesticid u vrijednostima od 56,66% i 38,71%. Molekulska masa tri-alata veća je od svih graničnih molekulskih masa za korištene membrane što mehanizam isključenja veličinom čini dominantnim u ovom slučaju. Utjecaj veličine molekule na mehanizam separacije, odnosno povećanje faktora separacije posebno je vidljiv u slučaju NF90 i DL membrane kod kojih MWCO iznosi do ~200 Da. NF90 dosad je postigla najveći faktor separacije za tiametoksam

(84,66%), prvenstveno zbog toga što je po veličini blizak tri-alatu, ali i zbog najhidrofilnijeg karaktera koji odbacuje mogućnost fizikalno-kemijskih interakcija, dok za ostale pesticide nije prelazila 69%. Uzimajući u obzir fizikalno-kemijske karakteristike tri-alata te hidrofobnost i naboj membranske površine, elektrostatske interakcije su nezanemarive. Obzirom na pH otopine koji je blizu neutralne vrijednosti (6,88) i nepostojanja podatka o disociranosti molekula tri-alata ne može se pretpostaviti naboj otopine, odnosno govoriti o mogućem odbijanju/privlačenju između molekula i površine membrane.



Slika 4.8. FTIR spektri čistih membrana i membrana nakon obrade tri-alata

Hidrofobni karakter tri-alata, dipolni moment veći od 3 D [29] i slaba topljivost u vodi impliciraju na moguću adsorpciju uslijed elektrostatskih privlačenja s hidrofilnom površinom membrane [16]. Unatoč tome, rezultati FTIR analize (Slika 4.8.) ne pokazuju velike promjene u strukturi membrana nakon provedene analize. Neznatne promjene uočene su kod NF270 i DK membrane između 3250 i 3500  $\text{cm}^{-1}$  koje upućuju na moguće stvaranje vodikovih veza između njih i tri-alata, te je kod NF270 i NF90 uočena i vibracija amidne skupine ( $\lambda \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ ). Razlog tome je vrlo vjerojatno u dipolnom momentu molekule. Prvo, vrijednost dipolnog momenta nije puno veća od 3 D čime vjerojatnost ulaska u pore membrana i ostvarenja interakcija je puno manja. Drugo, ako se uzme u obzir orijentacija vektora dipolnog momenta, koja je u slučaju tri-alata usmjerena prema razgranatoj izopropilnoj skupini amida koji se nalazi na "rubu" molekule, mogućnost ulaska u pore je vjerojatno umanjena što efekt adsorpcije na mehanizam uklanjanja stavlja u drugi plan. Kod takve orijentacije najvjerojatnije do izražaja dolazi duljina ( $Z$  u Tablici 3.4.), kod veličine molekule, koja iznosi 0,976 nm, te je na samoj granici veličina pora. Poznato je da guste NF membrane imaju pore veličine oko 0,80 nm, dok rahle membrane imaju prisutne pore i veličine oko 1,5 nm [18]. Shodno tome razumljivo je gotovo potpuno uklanjanje tri-alata s KH i NF90 membranama, dok HL, DL i NF270, kao predstavnici rahlih NF membrana imaju slabije zadržavanje. Jedino je DK membrana, koja pripada u rahle NF membrane [18] pokazala jako dobro uklanjanje.

#### 4.8. UKLANJANJE OKSADIAZONA NF MEMBRANAMA

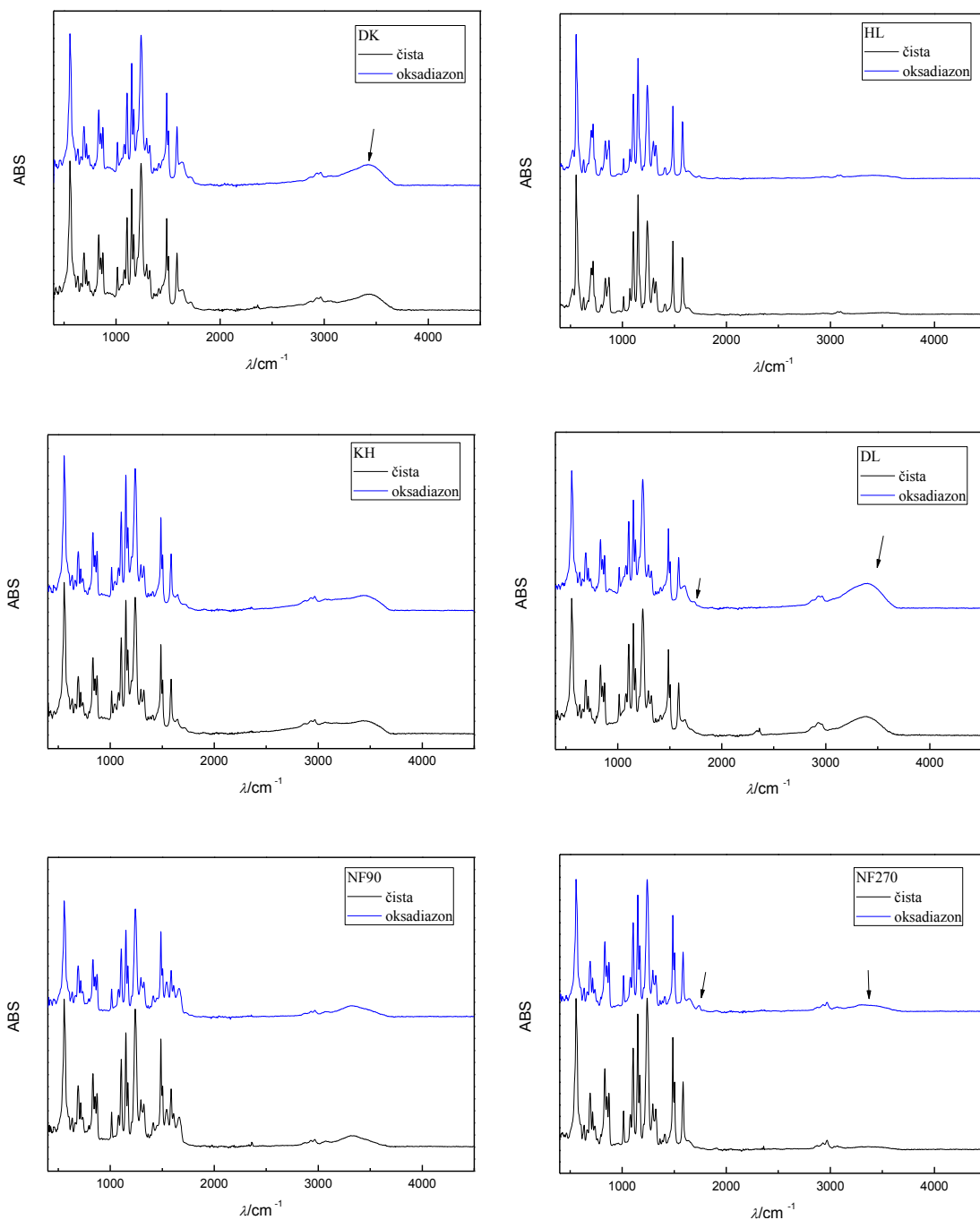
Oksadiazon je najhidrofobniji ispitivani pesticid ( $\log K_{O/W} = 4,8$ ) zbog čega su očekivane značajne interakcije s nanofiltracijskim membranama. Molekulska masa oksadiazona iznosi 345,22  $\text{g mol}^{-1}$  što ga čini i najvećom ispitivanom molekulom. Jako je slabo topljiv u vodi (0,7  $\text{mg L}^{-1}$ ). U Tablici 4.9. prikazane su vrijednosti faktora zadržavanja za otopinu oksadiazona.

Tablica 4.9. Faktor separacije oksadiazona za ispitivane NF membrane

<b>MEMBRANA</b>						
<b>OKSADIAZON</b>	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
<b>R (%)</b>	>99,99	89,06	>99,99	84,13	97,40	86,59



Kao i kod uklanjanja tri-alata, DK i KH membrane pokazale su najbolje uklanjanje nakon čega je koncentracija oksadiazona u permeatu bila niža od granice detekcije uređaja ( $R > 99,99\%$ ). Slijedi ih gusta NF90 membrana s postignutim visokim zadržavanjem u iznosu od 97,40% te rahle HL i NF270 s faktorom separacije 89,06%, odnosno 86,59%. Kao što je bilo i u prethodnim slučajevima, najslabije uklanjanje pokazala je DL membrana u iznosu od 84,13%.



Slika 4.9. FTIR spektri čistih membrana i membrana nakon obrade oksadiazona

Sveukupno gledajući, za separaciju oksadiazona postignute su najbolje vrijednosti faktora zadržavanja obzirom na ostale pesticide. Na mehanizam separacije najviše je utjecala veličina molekule oksadiazona. Molekula je, kao i u slučaju tri-alata, veća od MWCO vrijednosti za svih 6 membrana što jamči visoke vrijednosti uklanjanja i u skladu je s dobivenim rezultatima. Unatoč tome, osim efekta prosijavanja na zadržavanje utječu i efekt elektrostatskog odbijanja/privlačenja te fizikalno-kemijske interakcije između otopine oksadiazona i membranske površine. Izrazito negativno nabijena molekula oksadiazona ( $pK_a = -4,8$ ;  $pH = 5,86$ ) odbijena je sa strane negativno nabijenih membrana što rezultira povećanim zadržavanjem. Vrlo slična vrijednost faktora separacije oksadiazona i tri-alata NF270 membranom rezultat je elektrostatskog privlačenja između hidrofobne molekule i hidrofilne površine membrane. Relativno visok dipolni moment molekule (5,6 D) povlači za sobom mogućnost slabijeg zadržavanja [29]. To se može objasniti izrazitom polarnošću molekule koja, kao dipol, svojim parcijalno pozitivnim dijelom privlači negativno nabijenu membranu. Naime, na snimljenim FTIR spektrima (Slika 4.9.) vidljive su promjene kod DK, NF270 i DL membrana. Kod sve tri vidljivo je da postoje vodikove veze između molekule oksadiazona i membrana, a kod NF270 još i vibracije amidne  $-C=O$  veze. Obzirom na veću vrijednost dipolnog momenta i hidrofobnog karaktera oksadiazona prema tri-alatu, očekivani bi bili manji faktori zadržavanja uslijed utjecaja adsorpcije na mehanizam zadržavanja. Kako to nije slučaj može se sa sigurnošću reći kako su prevladali mehanizam prosijavanja i efekt elektrostatskog privlačenja/odbijanja s obzirom da je otopina oksadiazona pokazala izrazitu negativnost.

#### 4.9. UKLANJANJE SMJESE PESTICIDA NF MEMBRANAMA

Da bi se proučio utjecaj postojanja više organskih tvari u matrici na njihovo uklanjanje, napravljena je smjesa ispitivanih pesticida koja je potom analizirana. U Tablici 4.10. prikazane su dobivene vrijednosti faktora separacije za pojedini pesticid iz smjese.

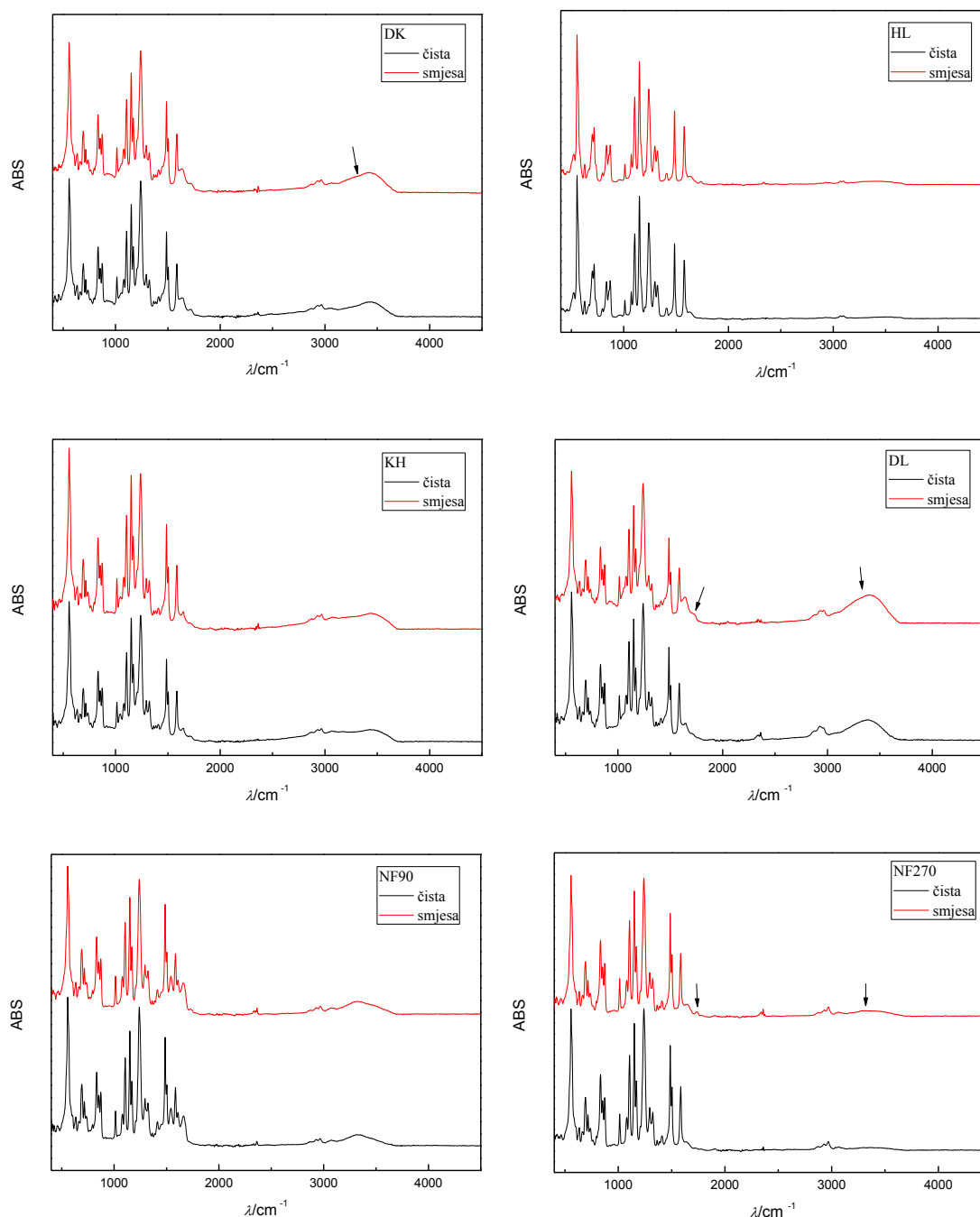
Iz tablice je vidljivo da najveće zadržavanje postiže KH membrana koja je u slučaju tri-alata, oksadiazona i imidakloprida postigla uklanjanje od 99,99%, a za ostale pesticide veće od 89%. NF270 membrana pokazala je najslabije zadržavanje hidrofилnih pesticida gdje faktor separacije nije prelazio 16%. U slučaju hidrofobnog tri-alata i oksadiazona zadržavanje je bilo veće od 60%, odnosno 80% iako su vrijednosti i dalje bile manje nego dobiveni faktori separacije za pojedine binarne otopine tih pesticida.

Tablica 4.10. Faktori zadržavanja za smjesu pesticida.

		<b>MEMBRANA</b>					
	PESTICID	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
<b>R (%)</b>	tiametoksam	87,28	65,23	91,96	32,28	65,62	8,12
	imidakloprid	61,29	38,94	>99,99	5,97	55,52	7,07
	klotianidin	56,39	27,45	89,79	13,51	59,50	7,88
	acetamiprid	75,76	49,73	92,34	18,71	61,60	15,17
	tiakloprid	69,85	34,19	92,26	12,74	57,17	9,10
	tri-alat	>99,99	81,06	>99,99	61,75	>99,99	61,12
	oksadiazon	>99,99	91,59	>99,99	84,23	>99,99	84,57

DL membrana je također, očekivano, pokazala niske vrijednosti separacije koje u slučaju hidrofilnih pesticida nisu prelazile 33%, dok su za tri-alat i oksadiazon bile vrlo slične onima dobivenim za NF270 membranu. Velika razlika od otprilike 20% zamijećena je kod separacije tri-alata DL membranom. Razlog tolike razlike u faktorima separacija za hidrofilne i hidrofobne molekule vrlo vjerojatno leži u veličini ispitivanih molekula. Tri-alat i oksadiazon najveće su ispitivane molekule čime se da zaključiti kako je mehanizam prosijavanja dominirao nad efektom elektrostatskog privlačenja/odbijanja i efektom adsorpcije. Rahla DK membrana separirala je navedene pesticide, osim imidakloprida, bolje nego kada su se zasebno nalazili u binarnoj otopini. Razlika u faktorima separacija za bolje zadržane pesticide nije prelazila 7%. Za tri-alat i oksadiazon analiza je pokazala koncentraciju navedenih pesticida manjom nego što je granica detekcije uređaja ( $R > 99,99\%$ ) što je u skladu s dobivenim vrijednostima zasebno ispitivanih pesticida. Acetamiprid, oksadiazon i tri-alat su bolje uklonjeni iz smjese od strane NF90 membrane, dok su vrijednosti faktora separacije za ostale pesticide bili niži nego oni dobiveni iz zasebnih otopina. Osim tiakloprida, za koji je faktor separacije bio niži za ~ 3%, HL membrana pokazala je bolje rezultate prilikom uklanjanja pesticida iz smjese nego iz binarnih otopina.

Dobivenim FTIR spektrima (Slika 4.10.) može se objasniti slabije zadržavanje svih ispitivanih pesticida sa strane NF270 membrane. Naime, zbog vrlo niske vrijednosti zeta potencijala NF270 membrane očekivane su izražajnije elektrostatske interakcije između pesticida i površine membrane.



Slika 4.10. FTIR spektri čistih membrana i membrana nakon obrade smjese pesticida

U ovom slučaju smanjeni efekt zadržavanja rezultat je privlačnih sila koje nastaju. Nastale vodikove veze jasno se vide u području između  $3200$  i  $3600\text{ cm}^{-1}$ , a također zamijećene su i nove vibracije amidne  $\text{-C=O}$  veze kao što je bilo i u slučaju uklanjanja oksadiazona i tri-alata iz binarnih otopina. Adsorpcija do koje je došlo smanjila je vrijednost separiranih pesticida. Ostvarene vodikove veze uočene su i u slučaju DK i DL membrane. Iako je DK membrana pokazala bolju separaciju pesticida iz smjese, da nije došlo do adsorpcije, faktori separacije bi

vjerojatno bili i veći. Za DL membranu je teško reći koliko je točno adsorpcija utjecala na uklanjanje tiametoksama, imidakloprida i klotianidina zbog eksperimentalnih greški napravljenih prilikom analize. Što se tiče ostala 4 ispitivana pesticida, efekt adsorpcije nije bio dominantan u slučaju separacije DL membranom obzirom da su vrijednosti faktora separacija bili veći.

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je odrediti faktore zadržavanja i mehanizme separacije 7 ispitivanih pesticida (tiametoksam, imidakloprid, klotianidin, acetamiprid, tiakloprid, tri-alat i oksadiazon) i smjese koristeći 6 komercijalno dostupnih nanofiltracijskih membrana (DK, HL, KH, DL, NF90 i NF270). Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

1. Sve ispitivane membrane uglavnom su hidrofilnog karaktera. Najhidrofilnija membrana je DK, dok NF90 pokazuje najveću vrijednost kontaktnog kuta što upućuje na relativno hidrofoban karakter..
2. Zeta potencijali svih membrana pokazuju negativne vrijednosti što upućuje na to da se radi o negativno nabijenim membranama. Najniža vrijednost zeta potencijala uočena je kod KH i NF90 membrane ( $< -15$  mV).
3. Gusta KH membrana jest membrana s najmanjim protokom koja je postigla najbolje vrijednosti zadržavanja svih pesticida.
4. Veličina molekula gotovo svih pesticida imala je najveći utjecaj na mehanizam uklanjanja istih. Tako su najveće vrijednosti separacije postignute za oksadiazon, tri-alat i tiametoksam.
5. Utjecaj efekta naboja od značaja je kod separacije hidrofilnih, negativno nabijenih pesticida uslijed odbijanja s negativno nabijenim membranama. Posebni doprinos elektrostatskog odbijanja zapažen je kod acetamiprida koji je pokazao veće zadržavanje unatoč manjoj molekulskoj masi od imidakloprida i klotianidina.
6. Očekivane interakcije između hidrofobnijih pesticida uslijed adsorpcije na aktivnu površinu membrane ostvarene su u manjoj mjeri uglavnom s DK, DL, NF90 i NF270 membranom. Zato gusta NF90 ne pokazuje dobro zadržavanje kao gusta KH ( $>99,99\%$ ), već za tri-alat  $97,68\%$ , a za oksadiazon  $97,40\%$ .
7. Na ostvarenje adsorpcije utjecaj su imali dipolni moment molekula pesticida kao i vektor dipalnog momenta koji uvjetuje ulazak u pore membrane.
8. Faktori separacije pesticida iz smjese bili su uglavnom veći od pojedinačnih separacija pesticida zbog ostvarenih interakcija između molekula u matrici.

## 6. LITERATURA



- [1] Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova (2014).
- [2] Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Disertacija (2009).
- [3] Harcum, S., Biologically Inspired Textiles, Woodhead Publishing Series in Textiles, (2008) 26-43.
- [4] Van der Bruggen, B., Chapter 2 - Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, and forward osmosis, Fundamental Modelling of Membrane Systems (2018) 25-70.
- [5] Spohn, U., Membrane separations; Reverse Osmosis, Encyclopedia of Separation Science (2000), 1787-1797.
- [6] Petrinić, I., Luxbacher, T., Pušić, T., Karakterizacija ravnih polimernih membrana elektrokinetičkim metodama, Tehnologije obrade voda, zbornik radova (2007) 57-63.
- [7] Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C., Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecule by nanofiltration, Journal of Membrane Science 156 (1999) 29-41.
- [8] Stajkovic, J., Amidžić, B., Biočanin, J., Pesticidi i izvori zagađenja u životnoj sredini i značaj remedijacije u sanaciji kontaminacije, 1<sup>st</sup> International Conference "Ecological safety in post-modern environment" (2009).
- [9] Li, Z., Jennings, A., Worldwide Regulations of Standard Values of Pesticides for Human Health Risk Control: A Review, International Journal of Environmental Research and Public Health (2017).
- [10] Novaković, V., Budinščak, A., Čelig, D., Deždek, B., Hamel, D., Ivić, D., Novak, M., Mrnjavčić, A., Nikl, N., Pavunić – Miljanović, Z., Peček, G., Poje, I., Prpić, I., Rehak, I., Ševar, M., Šimala, M., Turk, R.: Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja, Ministarstvo poljoprivrede (2015).
- [11] Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K.M., Montiel, A., Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process, Desalination 132 (2000) 205-209.
- [12] Košutić, K., Furač, L., Sipos, L., Kunst, B., Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes, Separation and Purification Technology 42 (2005) 137-144.
- [13] Musbah, I., Ciceron, D., Saboni, A., Alexandrova, S., Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment, Desalination 313 (2013) 51-56.
- [14] Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Chen, G.X., Braeken, L., Vandecasteele, C., Removal of pesticides by nanofiltration: effect of the water matrix, Separation and Purification Technology 38 (2004) 163-172.
- [15] Dolar, D., Košutić, K., Periša, M., Babić, S., Removal of enrofloxacin and removal of its photo degradation products from water by reverse osmosis and nanofiltration membranes, Separation and Purification Technology 115 (2013) 1-8.
- [16] Dolar, D., Košutić, K., Ašperger, D., Influence of Adsorption of Pharmaceuticals onto RO/NF Membranes on Their Removal from Water, Water Air Soil Pollut, 224 (2013) 1377-1389.

- [17] Košutić, K., Novak, I., Sipos, L., Kunst, B., Removal of sulfates and other inorganics from potable water by nanofiltration membranes of characterized porosity, *Separation and purification Technology* 37 (2004) 177-185.
- [18] Košutić, K., Dolar, D., Kunst, B., On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer, *Journal of Membrane Science* 282 (2006) 109-114.
- [19] Simon, A., McDonald, J.A., Khan, S.J., Price, W.E. & Nghiem, L. D., Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals. *Journal of Membrane Science*, 447 (2013) 153-162.
- [20] Akin, O., Temelli, F., Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM, *Desalination* 278 (2011) 387-396.
- [21] Baek, Y., Kang, J., Theato, P., Yoon, J., Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angle via sessile drop and captive bubble method: A comparative study, *Desalination* 303 (2012) 23-28.
- [22] Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaikeh, R., Hilal, N., A review on membrane fabrication: Structure properties and performance relationship, *Desalination* 326 (2013) 77-95.
- [23] Alturki, A.A., Tadkaew, N., McDonald, J.A., Khan, S.J., Price, W.E., Nghiem, L.D., Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications, *Journal of Membrane Science* 365 (2010) 206-215.
- [24] Braeken, L., Ramaekers, R., Zhang, Y., Maes, G., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, *Journal of Membrane Science* 252 (2005) 195-203.
- [25] Altalyan, H.N., Jones, B., Bradd, J., Nghiem, L.D., Alyazichi, Y.M., Removal of volatile organic compounds (VOCs) from groundwater by reverse osmosis and nanofiltration, *Journal of Water Process Engineering* 9 (2016) 9-21.
- [26] Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., Elimelech, M., Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science* 286 (2006) 52-59.
- [27] Xu, P., Drewes, J.E., Kim, T., Bellona, C., Amy, G., Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications, *Journal of Membrane Science* 279 (2006) 165-175.
- [28] Semiao, A.J.C., Schäfer, A.I., Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes. Part A—Experimental evidence, *Journal of Membrane Science* 431 (2013) 244-256.
- [29] Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C., Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecule by nanofiltration, *Journal of Membrane Science* 156 (1999) 29-41.

## 7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA

NF – nanofiltracija

FTIR - spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom signala

$R$  – faktor zadržavanja (retencije)

$\alpha$  – faktor separacije

$c_u$  - koncentracija ulazne otopine ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$c_p$  - koncentracija permeata ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$y_A$  i  $y_B$  – koncentracije A i B komponente u permeatu ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$x_A$  i  $x_B$  – koncentracije komponenata A i B u ulaznoj struji ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$J$  - protok permeata ( $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )

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

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

MWCO - granične molekulske mase komponente eng. *Molecular Weight Cut-Off*

NOM – prirodna organska tvar eng. *Natural Organic Matter*

$pK_a$  - logaritamska vrijednost konstanta disocijacije kiseline ( $\log K_a$ )

$p$  - tlak (bar)

pH - negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

$R_f$  - koeficijent zadržavanja (%)

$\zeta$  - zeta potencijal (mV)

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

$\pi$  - osmotski tlak (bar)

$\mu$  - dipolni moment (D)

## 8. ŽIVOTOPIS

