

# Utjecaj mikroplastike na uklanjanje pesticida s membranskim separacijskim procesima

---

Juračić, Josipa

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:736061>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-20**



*Repository / Repozitorij:*

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



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

**Josipa Juračić**

**ZAVRŠNI RAD**

*Zagreb, rujan 2023.*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Josipa Juračić

UTJECAJ MIKROPLASTIKE NA UKLANJANJE PESTICIDA S  
MEMBRANSKIM SEPARACIJSKIM PROCESIMA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. izv. prof, dr. sc. Davor Dolar
2. prof. dr. sc. Danijela Ašperger
3. doc. dr. sc. Dragana Vuk

Zagreb, rujan 2023.

*Zahvaljujem se svom mentoru, izv. prof. dr. sc Davoru Dolaru na stručnom vođenju završnog rada. Hvala na pomoći, strpljenju, Vašem vremenu i prenesenom znanju.*

*Zahvaljujem se i asistentici Bruni Babić Visković mag. ing. oecoing. na pomoći prilikom rada na HPLC uređaju.*

*Neizmjereno hvala mojoj obitelji, posebno sestri i prijateljima koji su vjerovali u mene.*

Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta „Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike“ (IP-2019-04-9661) financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost.

## Sažetak

Utjecaj mikroplastike na uklanjanje pesticida s membranskim separacijskim procesima

Nova zagađivala (engl. *emerging contaminants*) predstavljaju jednu od najvećih opasnosti za okoliš. Pod nova zagađivala ubrajaju se prirodne ili sintetičke kemikalije ili mikroorganizmi koji se obično ne nadziru u okolišu. To su farmaceutici, pesticidi, industrijske kemikalije, površinski aktivne tvari, proizvodi za osobnu njegu. Membranski separacijski procesi pokazali su se učinkoviti pri uklanjanju pesticida iz otpadnih i drugih voda. Uklanjanje novih zagađivala iz vode i okoliša postalo je prioritetno istraživanje posljednjih desetljeća.

U ovom radu ispitan je utjecaj mikroplastike na uklanjanje pesticida membranskim separacijskim procesima. Ispitivani su metiokarb i imidaklopid, insekticidi koji dugo ostaju u metaboličkim procesima u biljci i koji su zakonom zabranjeni u Republici Hrvatskoj.

Ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza, su membranski separacijski procesi koji su bili korišteni u ispitivanju učinkovitosti uklanjanja pesticida pri radnom tlaku od 10 bar. Koristilo se 5 membrana, GH, GK, NF90, XLE i NF. Učinkovitost uklanjanja pesticida ovisi o veličini pora membrane pa se pesticidi različito zadržavaju na membranama.

Ultrafiltracijom nije moguće ukloniti pesticide iz otopina s ili bez mikroplastike, faktori zadržavanja nanofiltracijskih membrana bili su  $> 60\%$ , dok se reverzno osmotskim membranama najviše pesticida može ukloniti, do  $90\%$ . Došlo je do manjih interakcija između korištenih ultrafiltracijskih membrana, odnosno membrana s većim porama. Prisutnost mikroplastike nije značajno promijenilo učinkovitost zadržavanja pesticida s korištenim membranama.

**Ključne riječi:** nova zagađivala, metiokarb, imidaklopid, reverzna osmoza, nanofiltracija, ultrafiltracija

## Summary

### **Effect of microplastic on removal of pesticides with membrane separation processes**

Emerging contaminants pose one of the greatest threats to the environment. Emerging contaminants include natural or synthetic chemicals or microorganisms that are not usually monitored in the environment. These include pharmaceuticals, pesticides, industrial chemicals, surfactants, and personal care products. Membrane separation processes have proven effective in removing pesticides from wastewater and other water bodies. Removal of these emerging contaminants from water and the environment has become a priority research objective in recent years.

In this work, the influence of microplastics on the removal of pesticides with membrane separation processes was investigated. The tested pesticides methiocarb and imidacloprid are insecticides that remain in the metabolism of plants for a long time and are prohibited by law in the Republic of Croatia.

Ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis are membrane separation processes that were used in testing the effectiveness of pesticide removal at a working pressure of 10 bar. Five membranes were used: GH, GK, NF90, XLE, and NF. The efficiency of pesticide removal depends on the size of membrane pores, so pesticides are retained differently on membranes. Ultrafiltration cannot remove pesticides from solutions with, or without microplastics. The retention factors of nanofiltration membranes were  $> 60\%$ , while most pesticides can be removed with reverse osmotic membranes, up to 90%. There were interactions between the ultrafiltration membranes used, i.e., membranes with larger pores. The presence of microplastics did not significantly affect the pesticide retention efficiency with the membranes used.

**Keywords:** emerging contaminants, methiocarb, imidacloprid, reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration

# SADRŽAJ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. UVOD</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>2. OPĆI DIO</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>2.1. Pesticidi</b> .....   | <b>3</b>  |
| 2.1.1. Metiokarb .....  | 4         |
| 2.1.2. Imidaklopid .....  | 5         |
| <b>2.2. Nova zagađivala</b> .....   | <b>6</b>  |
| 2.2.1. Mikroplastika .....  | 6         |
| 2.2.2. Polietilen niske gustoće .....   | 7         |
| <b>2.3. Membrane i membranski separacijski procesi</b> .....  | <b>8</b>  |
| 2.3.1. Klasifikacija membrana .....   | 9         |
| 2.3.2. Membranski separacijski procesi .....  | 9         |
| <b>2.4. Tlačni membranski procesi</b> .....   | <b>10</b> |
| 2.4.1. Ultrafiltracija .....  | 11        |
| 2.4.2. Reverzna osmoza i nanofiltracija .....   | 12        |
| <b>2.5. Utjecaj mikroplastike na uklanjanje pesticida s membranskim separacijskim procesima</b> ..... | <b>13</b> |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....   | <b>15</b> |
| <b>3.1. Materijali</b> .....  | <b>15</b> |
| 3.1.1. Membrane .....   | 15        |
| 3.1.2. Pesticidi .....  | 15        |
| <b>3.2. Membranska obrada</b> .....   | <b>18</b> |
| 3.2.1. Laboratorijski uređaj za membransku obradu .....   | 18        |
| 3.2.2. Priprema membrana za membransku obradu .....   | 19        |
| <b>3.3. Postupak rada</b> .....   | <b>19</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3.3. Ostali uređaji korišteni tijekom provedbe eksperimenta .....</b> | <b>20</b> |
| <b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>                                     | <b>22</b> |
| <b>4.1. Karakterizacija membrana .....</b>                               | <b>22</b> |
| <b>4.2. Uklanjanje metiokarba .....</b>                                  | <b>23</b> |
| 4.2.1. Faktor zadržavanja .....  | 25        |
| 4.2.2. FTIR analiza .....  | 26        |
| <b>4.3. Uklanjanje imida kloprida .....</b>                              | <b>27</b> |
| 4.3.1 Faktor zadržavanja .....   | 28        |
| 4.3.2. FTIR analiza .....  | 29        |
| <b>5. ZAKLJUČAK.....</b>   | <b>30</b> |
| <b>6. LITERATURA .....</b>   | <b>31</b> |
| <b>7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA .....</b>                                   | <b>34</b> |
| <b>8. PRILOZI .....</b>  | <b>35</b> |



# 1. Uvod

Jedan od najvećih izazova 21. stoljeća je prevladavanje krize u vodoopskrbi i zdravstvu. Danas, svaka šesta osoba nema pristup čistoj pitkoj vodi. Više od 1,2 milijarde ljudi živi u područjima s nestašicom vode zbog globalnog zatopljenja, porasta temperature, presušivanja rijeka te smanjenja razine podzemnih. [1] Zbog rastućeg broja stanovništva, urbanizacije i industrijalizacije potrošnja vode po stanovniku se u nekoliko posljednjih desetljeća višestruko povećala, pa je danas voda postala vrijedno dobro. Načela održivog razvoja nalažu osiguranje što manjih gubitaka sirovina, pa tako i svježih vode. [2] Industrijske otpadne vode predstavljaju veliku opasnost za okoliš, budući da često sadrže štetne i toksične tvari organskog i anorganskog podrijetla koje imaju izrazito negativan utjecaj na okoliš.

Međutim, osim prioriternih zagađivala čije je unošenje u okoliš ograničeno propisima, postoji velik broj spojeva od kojih posebno mjesto zauzimaju farmaceutski spojevi za koje još nisu doneseni kriteriji za procjenu ekotoksikološkog rizika, te nije predviđeno niti njihovo stalno praćenje u okolišu. [2]

Istraživanjem okoliša posljednjih godina, pozornost je pomaknuta s konvencionalnih prioriternih zagađivala kao što su poliklorirani bifenili i policiklički aromatski ugljikovodici na tzv. nova zagađivala (engl. *Emerging contaminants*). [3] Pojam nova zagađivala podrazumijeva spojeve kojima se do sada nije pridavalo značenje kao zagađivalima i koji se sve više ispuštaju u okoliš u količinama koje bi mogle predstavljati potencijalnu opasnost za okoliš, te za koje ne postoje zakonske regulative o njihovom ispuštanju u okoliš. Jedna od najvažnijih skupina novih zagađivala su farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu. To je velik broj kemijskih spojeva kao što su farmaceutici ili aktivne tvari koje se upotrebljavaju u medicini, sredstva za osobnu higijenu kao i sredstva koja se upotrebljavaju u kućanstvu te poljoprivredi. [4]

Membranski separacijski postupci su postigli veliku popularnost u zadnjih 20 godina, te su postali jedna od obećavajućih tehnologija 21. stoljeća pri rješavanju problema u području obrade voda [5]. Membranske tehnologije prepoznate su i ugrađene u EU direktive koje se bave učinkovitošću i održivom obradom voda. Brojni znanstvenici sve više u membranskim separacijskim procesima vide rješenje u velikim izazovima s pitkom vodom koji slijede u narednim godinama.

Cilj ovog rada bio je odrediti utječe li mikroplastika na uklanjanje metiokarba i imidakloprida, iz vode i ocijeniti uspješnost separacije pesticida. Membranski separacijski procesi vodili su se s 5 komercijalno dostupnih membrana, dvije ultrafiltracijske (UF) membrane, GH i GK, dvije nanofiltracijske (NF) membrane, NF i NF90, te jednom reverzno osmotskom (RO) membranom, XLE. U prvom dijelu rada odredila su se nazivna svojstva membrana pomoću otopine natrij klorida. Zatim se provodila membranska obrada pesticida s i bez mikroplastike kako bi se odredio faktor zadržavanja,  $R$ , % te ocijenila uspješnost separacije određene membrane i koje su razlike u odnosu separacije pesticida s i bez mikroplastikom. Nakon membranske obrade, membrane su se podvrgle infracrvenom spektrofotometru s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) analizi kako bi se utvrdila interakcija pesticida s membranama.

## 2. Opći dio

### 2.1. Pesticidi

Pesticidi (engl. *Pesticide*, od lat. *Pestis*: kuga + -cid), tvari su namijenjene suzbijanju različitih štetnika u poljoprivredi (mikroorganizama, kukaca, korova, grinja, oblića, puževa, ptica, glodavaca i sl.). [1] U poljoprivredi u pesticide ubrajamo kemijske ili biološke agense namijenjene suzbijanju štetnih organizama. Prema području primjene podijeljeni su na sredstva za zaštitu bilja i biocide. Biocidi ne ubijaju samo nametnike, nego sve oblike života. [6]

#### Vrste pesticida

Od različitih vrsta pesticida, najviše se rabe sredstva za zaštitu bilja. Namjena im je zaštita bilja i biljnih proizvoda od štetnih organizama (štetnih životinja ili štetnika, biljnih patogena, korova) ili sprečavanje djelovanja takvih organizama, suzbijanje ili sprečavanje neželjenog rasta bilja i djelovanje na životne procese bilja na drugačiji način od hranjivih tvari (npr. regulatori rasta bilja – auksini, citokinini, giberelini, etilen, apscizinska kiselina).

Prema ciljanim skupinama štetnika, sredstva za zaštitu bilja rabe se za suzbijanje kukaca (*insekticidi*), grinja (*akaricidi*), nematoda (*nematocidi*), mekušaca (*moluskocidi*), puževa (*limacidi*), ptica (*avicidi*), glodavaca (*rodenticidi*), gljiva (*fungicidi*), bakterija (*baktericidi*), korova (*herbicidi*). Sredstva za odvrćanje ptica su *korvifugi*. Sredstva za suzbijanje užih skupina štetnih organizama su, npr. insekticidi za suzbijanje lisnih uši (*aficidi*), ličinki kukaca (*larvicidi*), odraslih jedinki (*adulticidi*) i jaja kukaca (*ovicidi*); rodenticidi za suzbijanje krtica (*talpicidi*) i zečeva (*leporicidi*); herbicidi za suzbijanje trava ili monokotiledonih (uskolisnih) korova (*graminocidi*), šuma (*silvacidi*), drveća i grmlja (*arboricidi*), sredstva koja izazivaju sušenje biljaka (*desikanti*) ili opadanje lišća (*defolijanti*); fungicidi za suzbijanje uzročnika sive plijesni (*botricidi*), pepelnice (*erisificidi*), plamenjače (*peronosporicidi*) i dr. [6, 7]

#### Sastav pesticida

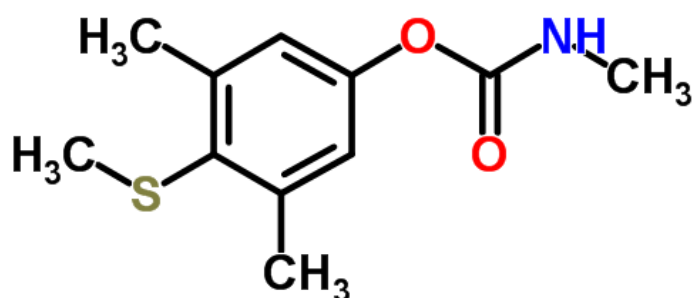
Aktivna tvar je osnovni sastojak sredstva za zaštitu bilja koja imaju opći ili posebni učinak na štetne organizme ili na bilje, biljne dijelove ili biljne proizvode. Najčešće su to kemijski spojevi, mikroorganizmi i virusi, biljni ekstrakti i slično. Sredstva za zaštitu bilja najčešće su smjese koje se sastoje od više aktivnih i inertnih tvari te se mogu sastojati i od

drugih dodanih tvari čija je namjena ili spriječiti ili smanjiti fitotoksične učinke ili pak poboljšati djelovanje aktivne tvari. [6, 8]

### 2.1.1. Metiokarb

Karbamatni pesticidi su dobiveni iz karbaminske kiseline i ubijaju insekte na sličan način kao organofosfatni insekticidi, djelovanjem na središnji živčani sustav. Široko su rasprostranjeni u uporabi i koriste se u kućama, vrtovima i poljoprivredi. Njihov način djelovanja je inhibicija kolinesteraznih enzima, što utječe na prijenos živčanog impulsa kod insekata. [9] Karbamatni pesticid koji se koristio u ovom eksperimentalnom radu je metiokarb.

Metiokarb (Slika 1.) je pesticid karbamata koji se koristi za zaštitu od ptica i insekticida od sredine prošlog stoljeća. Brzo je postao zamjena organokloridima koji su bili jako toksični za biljne vrste. Kao i ostali karbamati, metiokarb inhibira reverzibilnu aktivnost acetilkolinesteraze koja rezultira kolinergijskom stimulacijom što čini metiokarb potentnim neurotoksinom. Metiokarb je široko korišten kao insekticid na poljoprivrednim posjedima, proučavaju se rizici za okoliš kako bi se utvrdila opasnost za ljudsko zdravlje. Ponašanje metiokarba u vodi i tlu određena je iz metabolita nastalih aerobnom razgradnjom, fotolizom, adsorpcijom i ispiranjem. U tlu je poluživot metiokarba oko dva dana, ali se njegova potencijalna prisutnost može detektirati tek nakon 217 dana kada sav prijeđe u CO<sub>2</sub>. U vodi poluživot metiokarba ovisi o pH, ali pri pH 7 iznosi oko 28 dana. [9] Valja napomenuti da je aktivna tvar metiokarb zabranjena u Republici Hrvatskoj od 30.09.2017. [10]

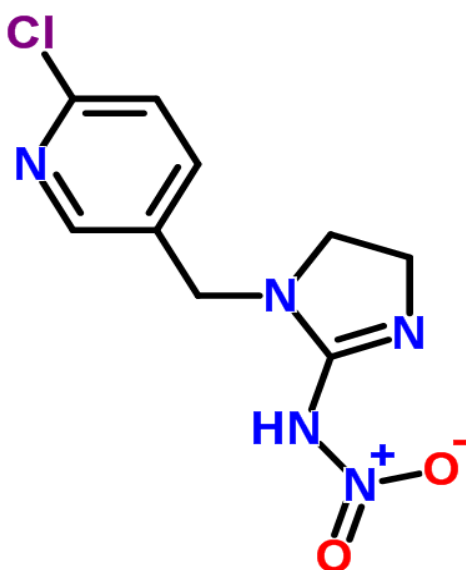


Slika 1. Struktura molekule metiokarba

### 2.1.2. Imidakloprid

Neonikotinoidi se mogu svrstati u najraširenije insekticide na svijetu, a naziv su dobili prema kemijskoj sličnosti nikotinu. Osim strukturne sličnosti, slično im je i djelovanje jer djeluju na središnji živčani sustav. Utječu na prijenos stimulansa u živčanom sustavu insekta. Pogotovo djeluju na blokadu nikotinergijskih živčanih puteva. Ova blokada vodi do nagomilavanja acetilkolina, važnog neuroprijenosnika, čiji je rezultat paraliza insekta te vrlo često i smrt. Taj način je efikasan kod direktnog kontakta i putem oralnog uzimanja. [11] Neonikotinoidi su dokazani uzrok masovnog pomora pčela, no mogu škoditi i malim pticama, leptirima i vodenim beskralježnjacima. [12] U ovom radu ispitivan je imidakloprid.

Imidakloprid (Slika 2.) je sistematski insekticid koji djeluje kao neonikotinoid za insekte. Puno jače se veže na neuroreceptore insekata nego na neuroreceptore sisavaca te je ovaj insekticid daleko otrovniji za insekte. Danas je jedan od najrasprostranjenijih i najviše korištenih insekticida na svijetu. Dopusćen je za suzbijanje mnogih kukaca koji sišu i nekih koji grizu, uključujući mnoge vektore raznih viroza. Djeluje kontaktno i želučano. U spektru svog djelovanja obuhvaća: lisne uši, duhanovog resičara, štitaste moljce, lisne minerale agruma, krumpirovu zlaticu te štetnike u tlu. Može se primijeniti putem injekcije u tlo, drvo, premazom po kori drveća, lišća, posipanjem po tlu u obliku granula ili kao tekućina, kao i za prskanje pesticida po sjemenu biljaka prije sadenja. [13] U Republici Hrvatskoj zabranjen je od 31.07.2019. [14]



Slika 2. Struktura molekule imidakloprida

## 2.2. Nova zagađivala

U najveća zagađivala okoliša koje novi suvremeni način života nosi sa sobom ubrajaju se farmaceutici, pesticidi, mikroplastika i različite površinski aktivne tvari.

Nova zagađivala su sintetičke ili prirodne kemikalije ili bilo koji mikroorganizmi koji se obično ne nadziru u okolišu, ali imaju potencijala ući u okoliš i uzrokovati poznate štetne ekološke učinke i/ili štetno djelovati na čovjekovo zdravlje. Sastoje se od farmaceutskih proizvoda, pesticida, industrijskih kemikalija, površinski aktivnih tvari, proizvoda za osobnu njegu koji se stalno nalaze u podzemnim vodama, površinskim vodama, komunalnim otpadnim vodama, pitkoj vodi i izvorima hrane. Oni također uključuju spojeve koji ometaju rad endokrinog sustava, kao i analgetike, antibiotike, hormone i cijeli niz drugih farmaceutskih spojeva uključujući protuupalne, antidijabetičke i antiepileptičke lijekove. [15]

Prijetnja leži u činjenici da ekološka i ljudska toksikologija većine ovih spojeva još nije proučena i u činjenici da mnogi od tih spojeva nisu ispitani ili se ne mogu ispitati u komunalnim vodovodnim sustavima. Osim toga, kada ta zagađivala prođu kroz sustave za obradu pitke vode nastaju nusproizvodi čija su kemijska svojstva još neutvrđena. Raspravlja se o nastajanju bioloških zagađivala, koji također izazivaju veliku zabrinutost. [15]

Prisutnost određenih kemikalija na nižoj razini  $\mu\text{g L}^{-1}$  u vodenom okolišu postala je evidentna s poboljšanjem analitičkih tehnika. [11] Šira dostupnost tekućinske kromatografije – masene spektrometrije (LC–MS) i LC–MS/MS omogućuje detekciju polarnih spojeva poput većine lijekova, metabolita i produkata transformacije koji prethodno nisu bili podložni analizi. No neki nikada neće biti otkriveni. [16]

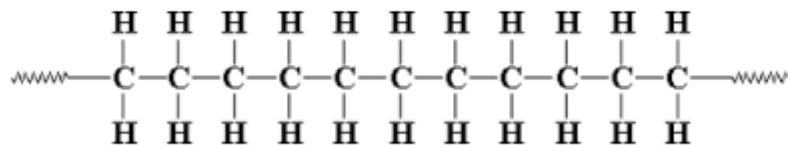
### 2.2.1. Mikroplastika

Plastične čestice koje nastaju fragmentacijom mogu se podijeliti ovisno o veličini na makroplastiku ( $> 2,5$  cm), mezoplastiku (5 mm – 2,5 cm), mikroplastiku (100 nm – 5 mm) te nanoplastiku. [17] Naziv mikroplastika uključuje sav plastični otpad čija se veličina čestica nalazi između 0,001 i 5 mm. [18] Ona se s obzirom na podrijetlo može podijeliti na primarnu i sekundarnu mikroplastiku [19], a s obzirom na kemijsku strukturu, na polietilen (PE), polistiren, polivinil-klorid, polietilen-tereftalat i poliamid, te brojne druge. Primarna mikroplastika je već proizvedena u mikroskopskoj veličini i kao takva se uglavnom koristi u proizvodima za čišćenje lica i kozmetici. [18] Ova vrsta mikroplastike može varirati u obliku, veličini i kompoziciji

ovisno o proizvodu. Sekundarna mikroplastika se dobiva fizičkim, kemijskim i biološkim procesima kojima dolazi do fragmentacije krhotina plastike [18].

### 2.2.2. Polietilen niske gustoće

Polietilen je jedan od prvih sintetiziranih polimera, dobiven je 30-ih godina prošlog stoljeća. Polietilen je polimer koji se najviše upotrebljava u svakodnevnom životu. Iz polietilena se izrađuju filmovi i folije (vrećice), različita ambalaža (boce za šampone), kanalizacijske cijevi, dječje igračke i mnogi drugi proizvodi. Iako je tako važan materijal, polietilen ima vrlo jednostavnu strukturu, najjednostavniju od svih polimera. Molekula polietilena je dugački lanac ugljikovih atoma koji imaju na sebe vezana po 2 vodikova atoma. Strukturna formula PE može se prikazati na slijedeći način (Slika 3.). [20]



Slika 3. Strukturna formula polietilena [16]

Nekad je ta strukturna formula kompliciranija, ugljikov atom umjesto vodikovog može na sebe imati vezan lanac polietilena. Tada se naziva razgranati ili polietilen niske gustoće (LDPE, engl. *Low density polyethylene*). Kada osnovni polimerni lanac PE ne sadrži grane naziva se linearni polietilen odnosno polietilen visoke gustoće (HDPE, engl. *High density polyethylene*). Linearni PE je puno jači nego razgranati, ali razgranati PE je znatno jeftiniji i puno ga je lakše sintetizirati. [20]



Slika 4. Polietilen niske gustoće

LDPE dobiva se slobodnom radikalnom polimerizacijom vinila i Ziegler-Natta-ovom polimerizacijom. Kod radikalne polimerizacije najčešće korišteni inicijatori su 2-2'-azo-bis-izobutirilnitril (AIBN) i dibenzoil peroksid (DBO). Razlaganjem inicijatora nastaju po dvije molekule s nesparenim elektronskim parom koje se nazivaju slobodni radikali. [21]

Molekulske mase LDPE mogu biti od 30 000 do 300 000 g mol<sup>-1</sup>, karakteriziraju se indeksom tečenja (MFI), a prema veličini molekulskih masa ovisi njihov način dobivanja i njihova prerada. Dobiva se: niskotlačnim procesom, slurry-faznim poliolefinским procesom (proces u emulziji), procesom u otopinskoj fazi, modificiranim visokotlačnim poliolefinским procesom, niskotlačnim procesom u plinskoj fazi. Dobiveni polietilen dalje se prerađuje; injektivnim prešanjem ili ekstrudiranjem (u obliku cijevi, filmova). [20]

### 2.3. Membrane i membranski separacijski procesi

Membrana je glavni element svake membranske operacije, a definira se kao tanki sloj (međufaza), propusnog ili polupropusnog materijala koja dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dvije faze. Do separacije dolazi jer membrana ima sposobnost prenijeti jednu komponentu kapljevine, brže nego ostale komponente. [22] Najčešće je u separaciji potrebna pomoć neke pokretačke sile, a to može biti razlika tlakova ( $\Delta p$ ), koncentracije ( $\Delta c$ ), temperature ( $\Delta T$ ) ili električnog potencijala ( $\Delta E$ ).

Učinkovitost membrane određuje se pomoću dva bitna parametra od kojih je jedan selektivnost membrane, a drugi njezin protok (ili fluks ili brzina permeacije u L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>).

Selektivnost membrane se najčešće definira faktorom separacije,  $\alpha$  ili faktorom zadržavanja,  $R$ :

$$\alpha_{\frac{A}{B}} = \frac{y_a/y_b}{x_a/x_b} \quad (1)$$

$$R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (2)$$

gdje je  $c_f$  – koncentracija ulazne otopine (engl. *Feed*),

$c_p$  – 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.



### 2.3.1. Klasifikacija membrana

Membrane se klasificiraju prema mehanizmu separacije, morfologiji i kemijskoj prirodi. [22]

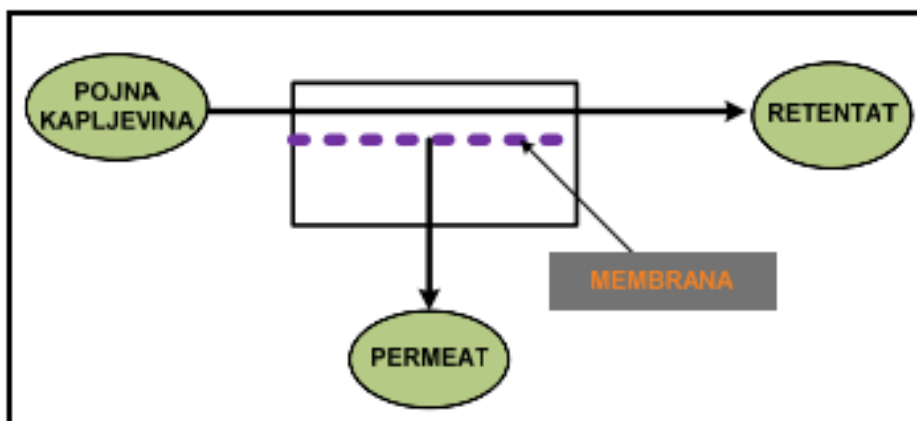
Mehanizam separacije može se podijeliti na efekt prosijavanja, mehanizam otapanja/difuzije i na mehanizam elektrokemijskog učinka. Efekt prosijavanja predstavlja razliku u veličini čestica i pora. Tu spadaju makro i nano pore, pa su prema tome operacije u kojima dominira ovaj separacijski mehanizam: mikrofiltracija (MF), UF, NF i dijaliza (DIA). Mehanizam otapanja/difuzije temelji se na razlici u topljivosti i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom. Tu govorimo o gustim, tzv. “dense” membranama, a pripadajuće operacije su: permeacija plina (GP), pervaporacija (PV) i RO. Mehanizam elektrokemijskog učinka, separacija je koja se temelji na razlici u naboju čestica i membrane. Membrane su nabijene i tu dominiraju elektrodijaliza (ED), Donnan-ova dijaliza, ali i NF.

Prema morfologiji membrane se dijele na anizotropne membrane, koje karakterizira različita poroznost po poprečnom presjeku membrane, i izotropne, koje imaju istu poroznost po cijelom presjeku.

Prema kemijskoj prirodi, razlikuju se organske i anorganske membrane. One se klasificiraju po svojem sastavu. Za pripremu organskih polimernih membrana koriste se najčešće različiti polimerni materijali od polistirena, poliamida, polivinil-klorida, celuloze i slično, a anorganske su najčešće keramičke membrane napravljene od oksida, nitrida, aluminijskih, karbida. [22]

### 2.3.2. Membranski separacijski procesi

Membranski separacijski procesi su operacije kojima se pomoću membrane ulazna struja (odnosno pojava kapljevine, „feed“), dijeli na dvije struje. To su permeat, dio koji je prošao kroz membranu i retentat, dio struje koji je membrana zadržala (koncentrirana otopina). [22] Proces i to koji su zadnjih godina znatno zamijenili tradicionalne postupke kao destilaciju, adsorpciju i slične. [25]. Na Slici 5. prikazan je shematski prikaz membranskog razdvajanja ulazne struje na permeat i retentat. Prolazak ulazne struje kroz membranu moguć je zbog različitih pokretačkih sila. Membranski separacijski procesi jednostavni su i praktični, a najvažnije, oni su energetski povoljni jer se mogu provoditi na sobnoj temperaturi. Pokretačka sila može biti gradijent tlaka, koncentracije, temperature ili električnog potencijala, pa se prema tome mogu ti separacijski procesi i razvrstati. [23, 24] U ovom radu proučavali su se tlačni membranski procesi.



Slika 5. Membransko razdvajanje ulazne struje (pojne kapljevine) na retentat i permeat [22]

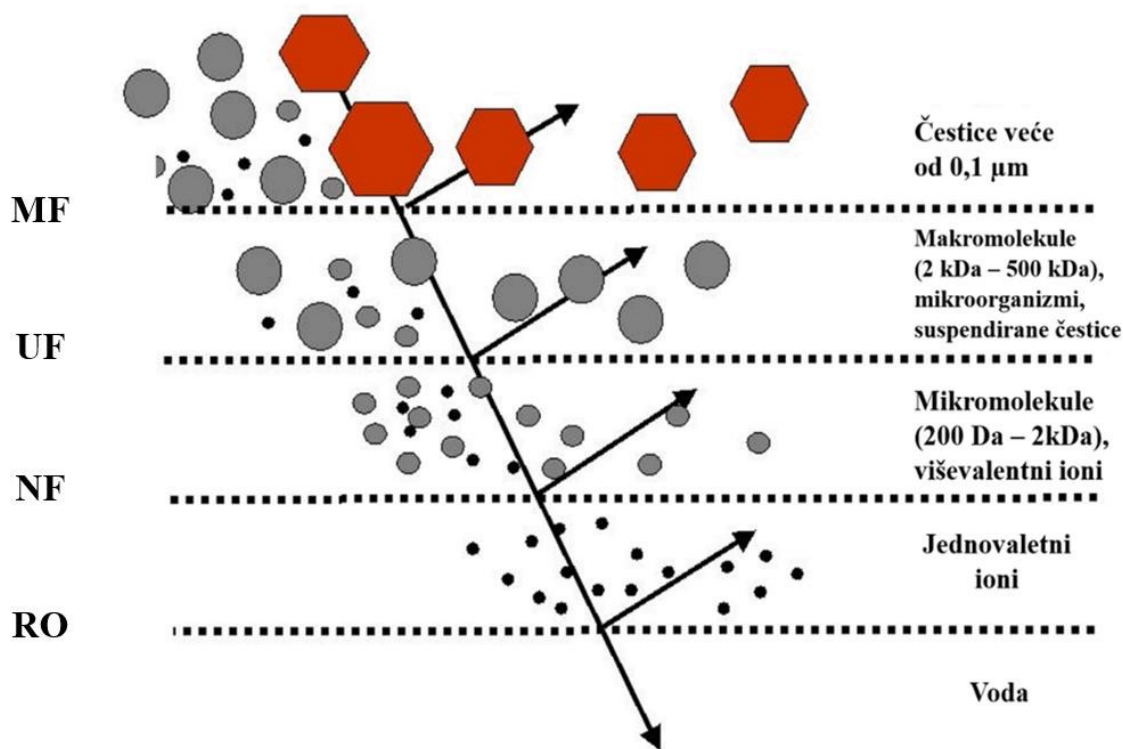
## 2.4. Tlačni membranski procesi

Najveću praktičnu i komercijalnu uporabu imaju tlačni membranski procesi u koje spada MF, UF, NF i RO. Pokretačka sila tlačnih membranskih procesa je radni tlak. Glavna razlika između ovih procesa je, osim različitog tlaka koji je potrebno primijeniti, veličina pora kako bi se komponente razdvojile. Pregled odnosa veličina pora membrana po tlačnim membranskim procesima prikazan je u Tablici 1. [25]

Tablica 1. Tlačni membranski procesi [22]

|                                | područje<br>tlakova / bar | mehanizam separacije  | veličina<br>pora / nm |
|--------------------------------|---------------------------|---|-----------------------|
| <b>Mikrofiltracija,<br/>MF</b> | 0,1 – 0,2                 | isključenje prema veličini  | > 50                  |
| <b>Ultrafiltracija,<br/>UF</b> | 1,0 – 5,0                 | isključenje prema veličini  | 2,0 – 50,0            |
| <b>Nanofiltracija,<br/>NF</b>  | 5,0 – 20                  | isključenje prema veličini, isključenje nabojem, interakcija membrana-otopina | <2                    |
| <b>Reverzna osmoza,<br/>RO</b> | 10 – 100                  | isključenje prema veličini, interakcija membrana otopina                      | <2                    |

Iz tablice se može zaključiti kako se veličina pora smanjuje od UF prema RO. Posljedica toga je bolje uklanjanje, odnosno bolje zadržavanje manjih molekula i čestica što je prikazano na Slici 6. Isto tako, otpor prijenosu tvari raste, zbog čega se upotrebljavaju sve veći radni tlakovi, kako bi vrijednost protoka ostala optimalna. [26]



Slika 6. Tlačni membranski procesi [22]

### 2.4.1. Ultrafiltracija

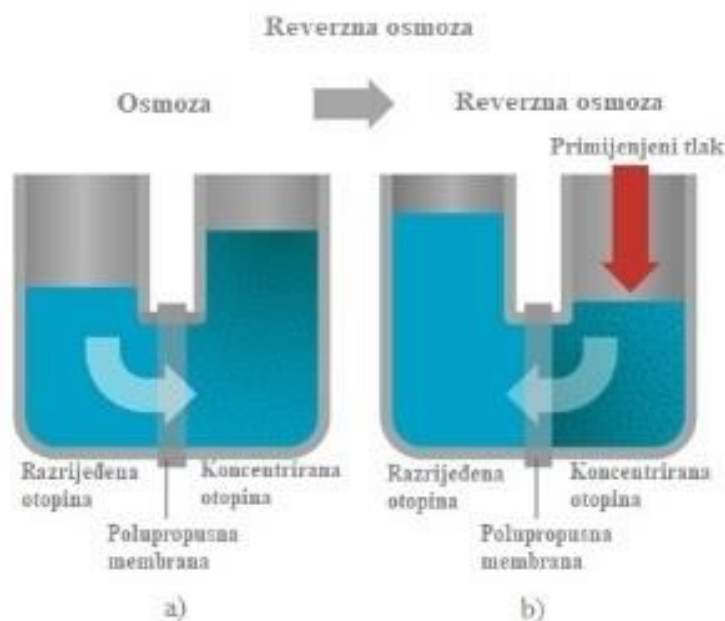
Ultrafiltracija spada pod membranski separacijski proces koji je između mikrofiltracije i nanofiltracije. Nanofiltracijske membrane imaju asimetričnu strukturu s puno gušćim gornjim slojem, što znači da su manje dimenzije pora i niža poroznost površine i hidrodinamički otpor im je puno veći u odnosu na mikrofiltracijske. [22] Glavni mehanizam separacije je isključenje po veličini, odnosno efekt prosijavanja. UF membrane, kao i sve druge, karakterizira granična molekulska masa, MWCO (*eng. Molecular Weight Cut-Off*). Ona predstavlja najmanju veličinu molekula neke otopine iskazanu u Daltonima (Da) za koju je karakteristično minimalno 90 %-tno membransko zadržavanje. [26] Stoga, sukladno njihovoj namjeni, MWCO vrijednosti UF membrana uglavnom se kreću između 1000 i 1 000 000 Da. Veličina pora je od 2,0 do 50,0 nm, a najtipičnija primjena je u uklanjanju koloidnih čestica, makromolekula i patogenih mikroorganizama. Koriste se u industriji mlijeka, hrane, u metalurgiji za koncentriranje emulzija, u tekstilnoj industriji i obradi otpadnih voda.

## 2.4.2. Reverzna osmoza i nanofiltracija

Reverzna osmoza i nanofiltracija, također se kao i UF ubrajaju u tlačne membranske procese, gdje je pokretačka sila tlak. One se primjenjuju u separaciji niskomolekulskih tvari ili malih organskih molekula. Radi se praktički o istom procesu, jer su temeljni principi isti, no ipak postoje i razlike.

### Reverzna osmoza

Reverzna osmoza tehnološka je metoda za tretiranje zagađenih voda i zagađivača općenito, posebno za obradu slanih voda. Reverzna osmoza obično se objašnjava kao proces suprotan od osmoze. Osmoza je spontani prolaz čestica otapala u otopini kroz polupropusnu membranu, u svrhu izjednačavanja koncentracije ili kao izjednačavanje koncentracije dviju otopina tako da one difundiraju jedna u drugu kroz polupropusnu membranu. Najvažnija karakteristika procesa je zapravo da uvijek dolazi do difundiranja čestica iz područja niže koncentracije u mjesto više. No, djeluje li tlak na polupropusnu membranu u suprotnom smjeru od smjera osmotskog tlaka, dolazi do strujanja otapala u obrnutom smjeru, iz mjesta više u mjesto niže koncentracije. [27, 28]. Shematski prikaz je na Slici 7. [29]



Slika 7. Shematski prikaz reverzne osmoze

Ovaj postupak koristi se za uklanjanje iona, metala i makromolekula iz ulazne otopine, a najpoznatija primjena je za desalinizaciju. Također, primjenjuje se kod obrade industrijskih

otpadnih voda, rudničkih voda, u mliječnoj industriji (za koncentriranje mlijeka), galvanskoj industriji (koncentriranje otpadne vode) i prehrambenoj industriji (koncentriranje sokova).

### Nanofiltracija

Nanofiltracijski sustavi rade pri nešto nižim tlakovima od reverzno osmotskih (5 do 20 bar) i imaju veći protok, zadržavaju molekule veličine 1 – 2 nm, ali kvaliteta permeata je nešto lošija. Ovim postupkom se mogu ukloniti jednovalentni i viševalentni ioni i otopljeni spojevi koji sadrže sulfat, fosfat, magnezij i kalcij. Nanofiltracijske membrane su iste kao i RO membrane, ali im je mrežasta struktura više otvorena. To implicira slabije zadržavanje monovalentnih iona, ali je retencija bivalentnih iona npr.  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{CO}_3^{2-}$  vrlo visoka. Također je veliko zadržavanje mikrozagađivača i mikrotopljenih tvari (npr. insekticidi, pesticidi) te ostale niskomolekulne tvari (npr. boje i šećeri). Uz navedena područja primjene NF se koristi kod mekšanja vode, obrade otpadnih voda, u tekstilnoj industriji i za zadržavanje boja. [22]

## **2.5. Utjecaj mikroplastike na uklanjanje pesticida s membranskim separacijskim procesima**

Proučavajući literaturu oko ove tematike, teško je pronaći znanstvene radove koji obuhvaćaju baš ovu određenu tematiku. Puno ljudi bavi se uklanjanjem pesticida i puno ljudi bavi se načinima uklanjanja mikroplastike iz voda.

*S. Ziajahromi i sur.* (2017) [30] proučavali su utjecaj i uklanjanje mikroplastike iz otpadnih voda, prvenstveno se fokusirajući na otpad kozmetičke industrije. Cilj je bio osmisliti i potvrditi validnu metodu kojom mogu ukloniti mikroplastiku. Jedan od načina uklanjanja bili su membranski procesi, UF i RO. Došli su do rezultata u kojima su smanjili količinu mikroplastike iz primarnog efluenta za 20 %.

U radu *Molina i sur* (2023) [31], proučavana je učinkovitost separacije MF i UF membrana u uklanjanju nanoplastike. Cilj rada bio je procijeniti karakteristike i učinkovitost MF i UF membrana pri uklanjanju nanosfera polistirena. Proučavali su protok, faktor zadržavanja i ponašanje membrana. Nanosfere polistirena su bile uklonjene sa svim membranama koje su koristili, osim s MF membranom koja je imala faktor zadržavanja samo 26 %. Nanoplastične čestice su se nakupile u UF membranama, zatvorivši tako pore i napravivši „kolač“ sloj (koncentracijska polarizacija, gdje je velika količina čestica akumulirana na

površini membrana), koji je porozan i ipak dozvoljava protok, dok kod MF membrana one zatvaraju pore.

*Khoo i sur.* (2022) [32] proučavali su uklanjanje novih organskih zagađivala pomoću modificiranih RO/NF membrana. Autori su naveli kako su nova zagađivala, kao aktivne supstance, pesticidi i proizvodi za njegu i ljepotu, postali veliki problem u održivom razvoju. Posljednjih godina, koncentracija tih novih zagađivala u vodama porasla je s  $\text{ng L}^{-1}$  do  $\mu\text{g L}^{-1}$ , izazvavši tako velik utjecaj na okoliš, kao npr. hormonske probleme, rak, neplodnost i slično. Zadnjih godina, puno su se koristile biodegradacija, adsorpcija te oksidacijski procesi u svrhu njihovog uklanjanja. Od svih tih metoda, najbolji rezultati dobiveni su membranskim separacijskim procesima. Njihovi su nalazi otkrili da je isključivanje veličine glavni mehanizam za uklanjanje mikro zagađivala. U usporedbi s NF90 membranom s veličinom pora od 0,82 nm, XLE RO membrana s manjom veličinom pora (0,62 nm) pokazala je 75 %, 27,2 %, 34 % odnosno 43,5 % veće odbacivanje za metilparaben, etilparaben, propilparaben i benzilparaben. Također su naveli kako su isključenje veličinom, adsorpcija i električni naboj važni mehanizmi u uklanjanju ostalih vrsta novih zagađivala.

*Fujioka i sur.* (2020) [33] istraživali su mehanizme uklanjanja 158 različitih pesticida pomoću poliamidnih RO membrana. Uklanjali su ih tako da su analizirali molekulske interakcije (isključenje veličinom te elektrostatskih, hidrofobnih, dipolnih interakcija vodikovih veza). Rezultati su pokazali da je uklanjanje malih i nenabijenih pesticida uglavnom uvjetovano isključivanjem veličine, dipolnim interakcijama i vodikovim vezama.

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Membrane

U ovom radu ispitan je utjecaj mikroplastike na uklanjanje pesticida membranskim separacijskim procesima. Koristila su se dva farmaceutika, metiokarb i imidaklopid. Korišteno je 5 različitih komercijalnih membrana, od kojih su dvije ultrafiltracijske korištene u ovom radu bile GH i GK, dvije nanofiltracijske NF90 i NF, i jedna reverzno osmotska XLE membrana. Sve korištene membrane bile su u obliku ravnih plahti. GH i GK dobavljene su od proizvođača Suez (Francuska), a NF90, XLE i NF od proizvođača Dupont Filmtech (SAD) koje su čuvane na tamnom i hladnom mjestu, u frižideru, do njihove neposredne upotrebe.

Tablica 2. Karakteristike komercijalnih membrana definirane od strane proizvođača

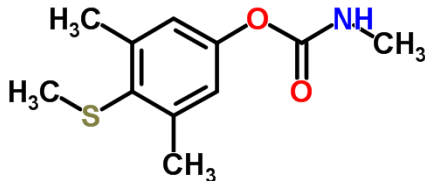
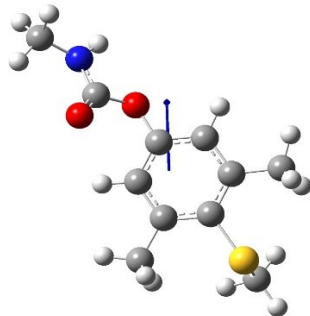
| MEMBRANE                           | GH              | GK              | NF90            | XLE             | NF              |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>polimerni sloj</b>              | poliamidni sloj | poliamidni sloj | poliamidni sloj | poliamidni sloj | poliamidni sloj |
| <b>MWCO (Da)</b>                   | 2000            | 3000            | 150 – 200       | 100             | 200 – 300       |
| <b>najveći radni tlak (bar)</b>    | 27              | 27              | 41              | 41              | 41              |
| <b>najveća temperatura (°C)</b>    | 70              | 70              | 45              | 45              | 45              |
| <b>dozvoljen pH raspon (25 °C)</b> | 1 – 11          | 1 – 11          | 2 – 11          | 2 – 11          | 3 – 10          |

##### 3.1.2. Pesticidi

Ispitivanje je provedeno na dva pesticida različitih fizikalno-kemijskih svojstava, a to su metiokarb i imidaklopid.

U Tablici 3. i Tablici 4 prikazana su osnovna fizikalno-kemijska svojstva metiokarba i imidakloprida.

Tablica 3. Fizikalno-kemijska svojstva metiokarba

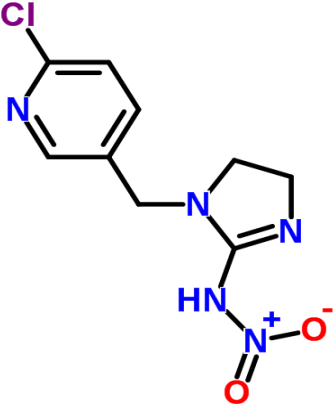
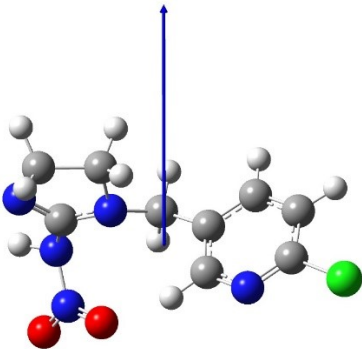
| metiokarb   |   |
|---|---|
| <b>IUPAC ime</b>  | 3,5-Dimethyl-4-(methylsulfanyl)phenyl methylcarbamate                               |
| <b>grupa farmaceutika</b>                                       | insekticid karbamata  |
| <b>CAS broj</b>   | 2023-65-7   |
| <b>bruto formula</b>  | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S                                   |
| <b>M<sub>w</sub> (g/mol)</b>                                    | 225,306   |
| <b>strukturna formula</b>                                       |   |
| <b>3D strukturna formula s oznakom vektora dipolnog momenta</b> |  |
| <b>dipolni moment, <math>\mu</math> (D)<sup>a</sup></b>         | 3,6   |
| <b>log <math>K_{O/W}</math></b>                                 | 2,92  |
| <b>veličina molekule (nm)<sup>b</sup></b>                       | $x = 0,660 \text{ nm}$<br>$y = 0,239 \text{ nm}$<br>$z = 1,244 \text{ nm}$          |

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

<sup>b</sup> – izračunato pomoću HyperChem professional programa



Tablica 4. Fizikalno-kemijska svojstva imidakloprida

| imidakloprid  |  |
|---|--|
| <b>IUPAC ime</b>  | <i>N</i> -{1-[(6-Chloro-3-pyridyl)methyl]-4,5-dihydroimidazol-2-yl} nitramide        |
| <b>grupa farmaceutika</b>                                       | neonikotinoid  |
| <b>CAS broj</b>   | 105827-78-9  |
| <b>bruto formula</b>  | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>                       |
| <b>M (g/mol)</b>  | 255,662  |
| <b>strukturna formula</b>                                       |   |
| <b>3D strukturna formula s oznakom vektora dipolnog momenta</b> |  |
| <b>dipolni moment, <math>\mu</math> (D)<sup>a</sup></b>         | 6,0  |
| <b>log <math>K_{O/W}</math></b>                                 | 0,57   |
| <b>pKa</b>  | 5,28; 9,39   |
| <b>topljivost u vodi (mg L<sup>-1</sup>)</b>                    | 610 pri 20 °C  |
| <b>veličina molekule (nm)<sup>b</sup></b>                       | $x = 0,497$ nm<br>$y = 0,431$ nm<br>$z = 1,108$ nm                                   |

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

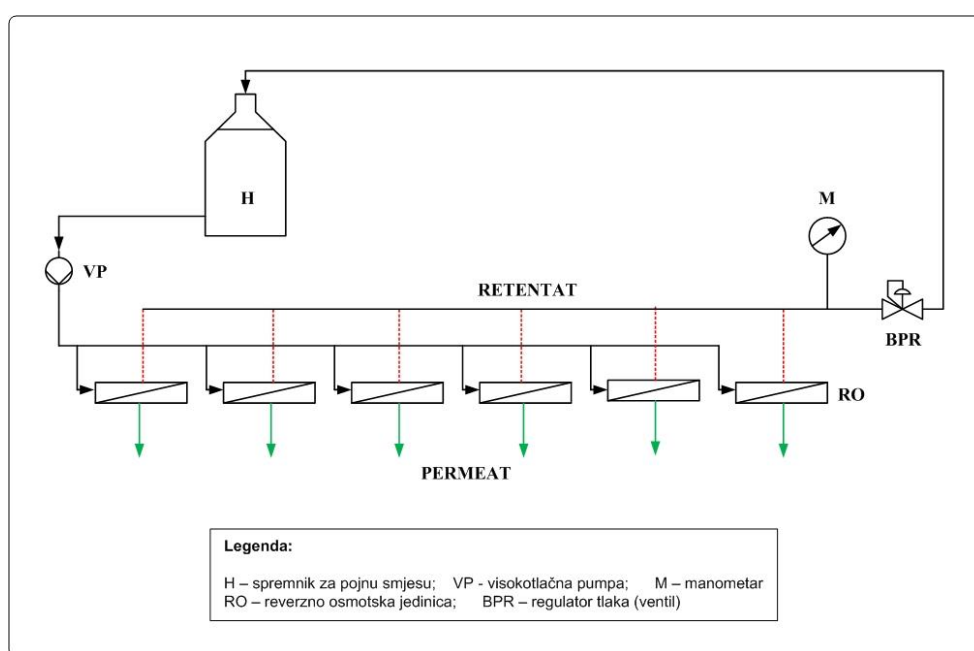
<sup>b</sup> – izračunato pomoću HyperChem professional programa

Korištena mikroplastika za provedbu eksperimenta je LDPE plastika, promjera 90 – 300  $\mu\text{m}$ .

## 3.2. Membranska obrada

### 3.2.1. Laboratorijski uređaj za membransku obradu

Za obradu otopina pesticida korišten je laboratorijski membranski uređaj čiji shematski prikaz je na Slici 8.



Slika 8. Shema laboratorijskog RO/NF uređaja

Uređaj je temeljen na principu filter preše u kojem je paralelno spojeno šest RO/NF ćelija u kojem su membrane. Svaka ćelija sastoji se od okvira nehrđajućeg čelika između kojeg su smještene i pričvršćene membrane od interesa, jednakih dimenzija i površine 11  $\text{cm}^2$  (GH, GK, NF90, XLE i NF). Visokotlačna pumpa kontinuirano potiskuje ulaznu otopinu kroz membrane pri stalnom protoku od  $750 \text{ mL min}^{-1}$ . Na membranama se zadržava retentat, dok se permeat propušta kroz ostale paralelno spojene membrane. Kao što je već definirano, proces se odvija šaržno u trajanju od 3 h, što znači da se i permeat i retentat vraćao u ulaznu otopinu. Jedino se uzimala mala količina permeata svakih sat vremena za analizu pesticida.

Tlak je u uređaju mjeren manometrom (Wika, Klingenberg, Njemačka) i reguliran regulatorom protutlaka (Tescom 26-1700, Selmsdorf, Njemačka). Ćelija se sastoji od 2 odvojiva dijela,

gornji dio je visokotlačna komora s ulaznim i izlaznim otvorima za protok ulazne otopine pod tlakom. Donji dio sadržava izlazni otvor za membranski permeat. Membrane su postavljene na poroznu ploču od nehrđajućeg čelika ugrađene u donji dio ćelije i porozna membrana je okrenuta prema ulaznoj otopini s visokotlačne strane membrane. [34]

### **3.2.2. Priprema membrana za membransku obradu**

Komercijalne membrane u obliku ravnih plahti su prije korištenja čuvane u tamnom i hladnom mjestu, odnosno u zamrzivaču. Prije neposredne obrade su se izvadile, izrezale na određenu dimenziju, tako da je radna površina membrane bila 11 cm<sup>2</sup>. Zatim su se smjestile na odgovarajuća mjesta u ćelije, na svaku ćeliju se prije membrane dodatno stavljao filter papir kako ne bi došlo do oštećenja membrane.

### **3.3. Postupak rada**

Prije početka, pripremljene su membrane kao što je opisano u poglavlju 3.2.2., i nakon toga se krenulo s daljnjim postupcima koji su opisani niže.

#### **1. Tlačna predobrada**

Postavljanje membrana na odgovarajuća mjesta i ispiranje s 5 L demineralizirane vode kako bi se uklonio konzervans. Potom je napravljena tlačna predobrada, s ciljem da se stabilizira protok permeata, propuštanjem demineralizirane vode pod tlakom od 12 bar tijekom 3 h. Proces se vodio šaržno, tj. retentat i permeat su se vraćali u ulaznu otopinu.

#### **2. Postavljanje sustava na radni tlak**

Recirkuliranje demineralizirane vode pri radnom tlaku od 10 bar uz praćenje i mjerenje protoka. Protok se pratio uzimanjem uzoraka permeata nakon otprilike pola sata recirkulacije vode. Recirkulacija se provodila 30 min do 1 h kako bi se postigao stabilan protok.

#### **3. NaCl**

Nakon toga se kroz sustav propuštala otopina NaCl-a koncentracije 500 mg L<sup>-1</sup>, pri radnom tlaku od 10 bar, 30 min, kako bi se ispitala nazivna svojstva membrana. Isto tako se mjerio protok nakon propuštanja otopine soli.

#### 4. Propuštanje otopine pesticida

Membranska obrada otopine metiokarba, a kasnije i imidakloprida provodila se šaržno pri radnom tlaku od 10 bar, 3 h, s navedenim membranama. Mjerio se protok permeata u 0. satu, 1 h nakon propuštanja kroz membrane, nakon 2 h i nakon 3 h. Mjerio se u jednakim intervalima, tako da se uzorak permeata skupljao 5 min te se mjerila masa. Za svako mjerenje protoka mjerila se temperatura ulazne otopine. Nakon svakog sata prikupljani su ulazna struja i permeati za mjerenje električne provodnosti i za tekućinsku kromatografiju visoke razlučivosti (HPLC) analizu kako bi se odredila koncentracija pesticida u permeatu u odnosu na ulaznu otopinu te izračunao faktor zadržavanja,  $R$ . Izmjerena je i pH vrijednost za sve otopine.

Nakon ispitivanja otopina pesticida bez mikroplastike, isti postupak ponavljao se i s ispitivanjem otopina u kojima je bila prisutna mikroplastika. Jedina razlika prisutna je u ovom koraku.

#### 5. Pranje vodom

Nakon prolaska otopine pesticida, membrane su ispirane s oko 20 L demineralizirane vode.

#### 6. Sušenje membrana

Membrane su nakon pranja vodom, sušene u sušioniku na 35 °C oko 15 h i analizirane na FTIR uređaju.

### 3.3. Ostali uređaji korišteni tijekom provedbe eksperimenta

#### 1. Analitička vaga

Masa permeata, kao i mase mikroplastike korištene u eksperimentima mjerila se na analitičkoj vagi KERN ALS 220-4 (Njemačka).

#### 2. Konduktometar i pH metar

Za mjerenje i izračunavanje faktora separacije,  $R$ , mjerila se električna provodnost ulazne otopine i permeata. Za mjerenje električne provodnosti i pH vrijednosti koristio se multimetar HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).

### 3. Tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti

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

Svaki uzorak injektirao se dva puta po 30  $\mu\text{L}$ . Tlak se u sustavu kretao od 20 do 25 atm, a temperatura od 20 do 25  $^{\circ}\text{C}$ . Prije i nakon analize uzoraka kolona se prala 65 %-tnim acetonitrilom 1 h, uz protok od 0,5  $\text{mL min}^{-1}$ . Volumen injektiranja acetonitrila bila je 10 mL. Snimanje kromatograma provodilo se pri valnim duljinama od 202 do 270 nm. Na temelju snimljenih kromatograma očitane su površine ispod kromatografskih krivulja (A) u mAU s pri valnoj duljini maksimuma apsorbancije i vrijeme. Iz jednadžbe kalibracijskog pravca izračunate su koncentracije pesticida u uzorcima.

### 4. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

Da bi se dobile potrebne informacije o mogućim interakcijama između membrana i farmaceutika snimao se FTIR. FTIR uređaj korišten u ovom radu je 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  $\text{cm}^{-1}$ . Prije snimanja FTIR spektra uzoraka, snimao se pozadinski spektar (zrak) kako bi se uklonila mogućnost pogreške u mjerenju. FTIR spektri snimani su u području 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4. Rezultati i rasprava

U ovom radu ispitivao se utjecaj mikroplastike na uklanjanje dva pesticida, metiokarba i imidakloprida pomoću membranskih separacijskih procesa. Za ispitivanje su korištene dvije ultrafiltracijske membrane, GH i GK, dvije nanofiltracijske membrane, NF i NF90, te jedna reverzno osmotska membrana, XLE. Membrane se međusobno razlikuju po veličini pora, što na kraju rezultira različitim zadržavanjem pesticida na membranama. Ispitivanja su provedena u istim tlačnim uvjetima, pri tlaku od 10 bar.

### 4.1. Karakterizacija membrana

Prije ispitivanja pesticida, odredio se protok vode kroz membrane pri radnom tlaku. U tablici 1. navedene su srednje vrijednosti protoka vode kroz membrane. Nakon toga se provelo ispitivanje otopinom NaCl-a koncentracije  $c = 500 \text{ mg L}^{-1}$ , kako bi se uvjerili u učinkovitost membrane. Pomoću protoka i faktora zadržavanja, određena su nazivna svojstva membrana. Njihove srednje vrijednosti i standardne devijacije su prikazane u tablici 2.

Tablica 5. Protok vode kroz membrane

| voda                                   | GH    | GK    | NF90  | XLE   | NF    |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| $J_v / \text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ | 50,12 | 59,34 | 92,54 | 96,53 | 86,34 |
| S.D.                                   | 4,83  | 2,35  | 11,71 | 8,01  | 13,31 |

S.D. – standardna devijacija,  $N=5$

Svaka membrana koja se koristila u ispitivanjima ima drugačija svojstva, na što ukazuju i izmjerene vrijednosti protoka vode. Membrane su različite poroznosti, pa najveću srednju vrijednost protoka ima XLE, koji iznosi  $96,53 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , slijedi je NF90 membrana, koja ima vrijednost protoka  $92,54 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Obje membrane su guste, XLE je reverzno osmotska, a NF90 membrana je gusta nanofiltracijska membrana te ima malu veličinu pora i često se uspoređuje s RO membranama. Prema tome, vrijednosti protoka vode ne odgovaraju teorijskim očekivanjima, jer je pravilo da je protok veći ako je membrana rahlija i ako su pore veće. Najmanji protok ima GH membrana u iznosu od  $50,12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Ona spada u ultrafiltracijske membrane.

Tablica 6. Protok otopine NaCl-a i faktori zadržavanja

|   | <b>GH</b> | <b>GK</b> | <b>NF90</b> | <b>XLE</b> | <b>NF</b> |
|---|-----------|-----------|-------------|------------|-----------|
| <b><math>J / L m^{-2} h^{-1}</math></b>       | 51,3      | 59,6      | 75,9        | 77,1       | 86,0      |
| <b>S.D.</b>                                   | 2,6       | 2,2       | 3,8         | 1,4        | 8,9       |
| <b>faktor separacije, <math>R / \%</math></b> | 45,6      | 28,4      | 64,2        | 81,0       | 63,0      |
| <b>S.D.</b>                                   | 4,2       | 13,1      | 5,5         | 4,9        | 2,6       |

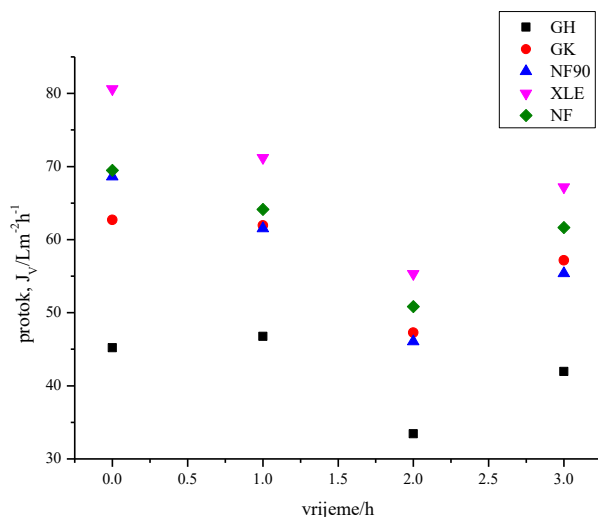
S.D.-standardna devijacija, N=5

Prema tablici 5., moguće je zaključiti da faktor separacije raste od UF pa do RO membrana. UF membrane su GH i GK i one pokazuju najniži postotak, GK, 28,4 %, a GH, 45,6 %. Dokazuju da se pomoću njih ne mogu separirati jednovalentni ioni. Nanofiltracijske membrane koje su se koristile, NF90 i NF, otvorenije su strukture i uglavnom negativno nabijene. NF90 je gusta NF membrana i ima veći faktor separacije od rahle NF membrane jer ima manju veličinu pora, i često se uspoređuje s RO membranama. XLE je reverzno osmotska membrana te je za očekivati da je faktor separacije NaCl-a veći od 98 % no međutim ovdje je dobiven manji. Razlog tome su vrlo vjerojatno hidrodinamički uvjeti u korištenim ćelijama.

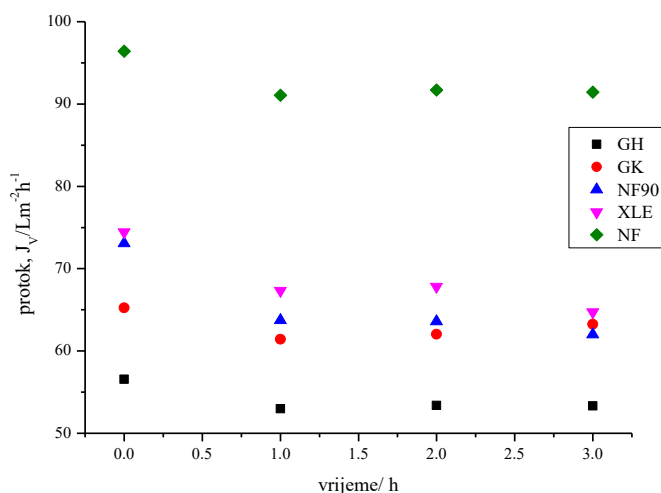
## 4.2. Uklanjanje metiokarba

Nakon tlačne predobrade, slijedila je membranska obrada otopine pesticida bez i s mikroplastikom. Tijekom obrade otopine pesticida, pratio se protok otopine kroz sve membrane svakih sat vremena. Na Slici 9. prikazana je ovisnost protoka otopine metiokarba a) bez i b) s mikroplastikom.

a)



b)



Slika 9. Ovisnost protoka otopine metiokarba a) bez mikroplastike, b) s mikroplastikom

Vrijednost pH otopine metiokarba bez plastike iznosila je  $\text{pH}=5,81$ , a pH otopine s mikroplastikom  $\text{pH}=5,94$ .

Svaka membrana je druge morfologije i veličine pora prema tome se i protoci razlikuju za svaku membranu. Prva točka (0. sat) predstavlja vrijednost protoka na početku obrade otopine pesticida te je vidljiva razlika u protocima kao i kod protoka demineralizirane vode. Uspoređujući membranu po satima, vidljivo je da je protok s vremenom pada. Kod obje otopine dolazi do pada protoka otopine s time da se može primijetiti da je pad malo izraženiji kod otopine s mikroplastikom. U ovom trenutku teško je doći do nekog zaključka s obzirom da protoci kod otopine metiokarba bez mikroplastike variraju. Vjerojatni razlog je nepreciznost



mjerenja protoka. Vjerojatni razlog pada protoka kod otopine metiokarba bez mikroplastike (Slika 9.a) je vrlo vjerojatno koncentracijska polarizacija i moguća adsorpcija metiokarba na površinu membrane i u njene pore s obzirom da je hidrofoban ( $\log K_{O/W}=2,92$ ). Veliko odstupanje primijećeno je pri 2 h obrade otopine što je vrlo vjerojatno razlog eksperimentalne pogreške. Kod UF membrana ne primjećuje se značaj pad protoka s obzirom na veličinu pora koje one imaju i slabo zadržavanje metiokarba (poglavlje 4.2.1.).

Kod otopine metiokarba s mikroplastikom također je vidljiv pad protoka u prvih sat vremena obrade otopine, a vjerojatni uzrok je moguća adsorpcija metiokarba i taloženje mikroplastike na površinu i u pore membrane. Nakon prvih sat vremena protok otopine se stabilizirao te je uspostavljeno stacionarno stanje.

#### 4.2.1. Faktor zadržavanja

Faktor zadržavanja računao se prema jednadžbi (2) nakon što se provela HPLC analiza. Faktorom zadržavanja izražava se selektivnost membrane prema smjesi. Što faktor zadržavanja poprima veće vrijednosti, membrana je pogodnija za zadržavanje neke komponente. Uzorci permeata su uzimani u razmaku od 1 h te analizirani. Obradom podataka, dobivene su vrijednosti površine  $A_0$  /mAUs ispod karakterističnog pika. Vrijednosti su se očitavale pri  $\lambda = 202$  nm. U tablici 3. prikazani su faktori zadržavanja otopine metiokarba za ispitivane membrane bez mikroplastike, te u tablici 4. faktori zadržavanja s mikroplastikom.

Tablica 7. Faktor zadržavanja otopine metiokarba tijekom 3 h

| Faktor zadržavanja, $R$ / % |     |     |      |      |      |
|-----------------------------|-----|-----|------|------|------|
| Metiokarb                   |     |     |      |      |      |
| sat                         | GH  | GK  | NF90 | XLE  | NF   |
| 1                           | 0,0 | 0,0 | 77,2 | 89,1 | 29,8 |
| 2                           | 0,0 | 0,0 | 75,8 | 88,8 | 26,8 |
| 3                           | 0,0 | 0,0 | 82,8 | 92,2 | 36,0 |

Prema rezultatima, najveći faktor zadržavanja ima XLE membrana, 92,2 %, a slijedi ju NF90 s 82,8 %. XLE je gusta RO membrana i ima najmanje pore od svih ispitivanih membrana, a NF90 gusta NF membrana koja se uspoređuje po svojstvima s RO membranama te iz tog razloga ima slično uklanjanje kao XLE membrana. Razlog zadovoljavajućeg zadržavanja je

veća molekulska masa metiokarba ( $255,306 \text{ g mol}^{-1}$ ) od MWCO vrijednosti XLE (100 Da) i NF90 (150-200 Da) membrane. Iz dobivenih vrijednosti, može se reći da je došlo do značajnog uklanjanja metiokarba na NF90 i XLE membrani i da se njima metiokarb može uspješno ukloniti. Te dvije membrane slijedi NF membrana koja je pokazala manje zadržavanje između 26 % i 36 % što je i za očekivati s obzirom da je to membrana koja ima veći MWCO (200-300 Da). Ultrafiltracijske membrane korištene u ovom radu imaju MWCO u iznosu od 2000 Da (GH) i 3000 Da (GK) te je puno veći od molekulske mase metiokarba. Zbog navedenog UF membrane nisu zadržale ispitivani pesticid.

Tablica 8. Faktor zadržavanja otopine metiokarba s mikroplastikom tijekom 3 h

| <b>Faktor zadržavanja, <math>R</math> / %</b> |     |     |      |      |      |
|---|-----|-----|------|------|------|
| <b>Metiokarb s mikroplastikom</b>             |     |     |      |      |      |
| <b>sat</b>                                    | GH  | GK  | NF90 | XLE  | NF   |
| <b>1</b>                                      | 6,6 | 2,7 | 76,7 | 87,6 | 38,1 |
| <b>2</b>                                      | 0,0 | 0,0 | 78,0 | 87,6 | 34,9 |
| <b>3</b>                                      | 0,0 | 0,0 | 80,0 | 88,2 | 35,1 |

Uspoređujući rezultate metiokarba bez i s mikroplastikom, uočavaju se razlike u faktorima zadržavanja kod svih membrana. Primjerice, kod GK i GH membrana u prvom satu došlo je do malog porasta uklanjanja metiokarba dok je u daljnjoj obradi opet zadržavanje 0 %. Razlog početnog malog povećanja je vjerojatnost začepjenja pora UF membrana s mikroplastikom (također evidentirano i padom protoka u 1 h obrade - Slika 9.b). Faktori zadržavanja za NF90 i XLE membrane su malo različiti što spada u preciznost mjerenja te potvrđuje da mikroplastika nije utjecala na faktor zadržavanja metiokarba. Kod NF membrane došlo je do povećanja faktora zadržavanja između 5 % i 10 % u prva dva sata obrade. Također kao i kod UF membrana vrlo vjerojatno je došlo do početnog začepjenja pora s mikroplastikom.

#### **4.2.2. FTIR analiza**

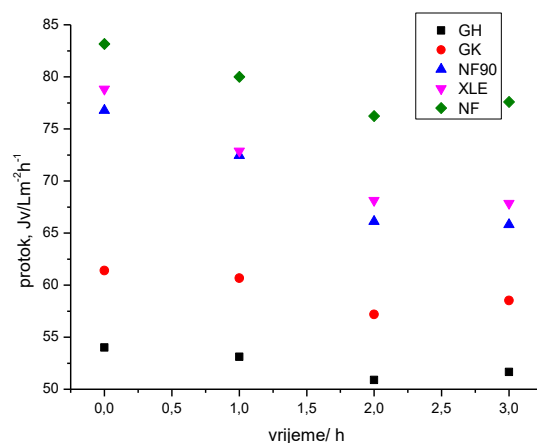
Kako bi se proučila moguća adsorpcija metiokarba na membrane i proučilo kako mikroplastika utječe na tu adsorpciju, bilo je potrebno provesti FTIR analizu. Rezultati FTIR

analize pokazali su da nema većih promjena u strukturi membrana. Snimljeni spektri nalaze se u prilogima 1-5. Vidljivi su novi pikovi samo kod GH i GK membrana na istoj valnoj duljini od  $\lambda=1000\text{ cm}^{-1}$ . Ti pikovi odgovaraju C-O skupini. Pojava tih pikova može se objasniti činjenicom da su to UF membrane s većim porama, pa je mogućnost ulaska metiokarba i mikroplastike veća.

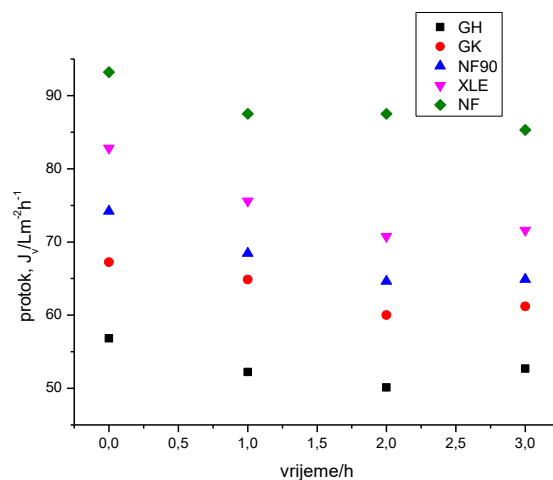
### 4.3. Uklanjanje imidakloprida

Nakon tlačne predobrade, slijedila je membranska obrada otopine pesticida bez i s mikroplastikom. Tijekom 3 h cirkulacije otopine pesticida, pratio se protok otopine kroz sve membrane tijekom svakog sata, uzimanjem male količine permeata. Na Slici 10. prikazana je ovisnost protoka otopine imidakloprida a) bez i b) s mikroplastikom.

a)



b)



Slika 10. Ovisnost protoka otopine imidakloprida a) bez mikroplastike, b) s mikroplastikom

Vrijednost pH otopine imidakloprida bez plastike iznosila je pH=5,77, a pH otopine s mikroplastikom pH=5,40

Iz grafova moguće je zaključiti kako se protoci smanjuju s vremenom protjecanja kapljevine kroz membrane. Nema nekih velikih odstupanja u odnosu protoka bez i s imidaklopridom. Najveće protoke pokazuje NF membrana, koju slijedi XLE. NF je rahla nanofiltracijska membrana, što ide u prilog visokom protoku, a XLE je gusta RO membrana, u kojoj se zbog pojavljivanja koncentracijske polarizacije pojavljuje veći protok nego recimo kod GH i GK, koje imaju najveće pore, ali u ovom slučaju i najmanje protoke. Jedina razlika u odnosu pesticida s i bez mikroplastike je što su početni protoci nešto niži kod procesa s mikroplastikom, što je razumljivo zbog nakupljanja mikroplastike u porama membrana.

#### 4.3.1 Faktor zadržavanja

Faktor zadržavanja računao se prema jednadžbi (2) nakon što se provela HPLC analiza. Što faktor zadržavanja poprima veće vrijednosti, membrana je pogodnija za zadržavanje neke komponente. Uzorci permeata su uzimani u razmaku od 1 h te analizirani. Obradom podataka, dobivene su vrijednosti površine  $A_0$  /mAU s ispod karakterističnog pika. Vrijednosti su se očitavale pri  $\lambda = 270$  nm. U Tablici 5. prikazani su faktori zadržavanja otopine metiokarba za ispitivane membrane bez mikroplastike, te u Tablici 6. faktori zadržavanja s mikroplastikom.

Tablica 9. Faktor zadržavanja otopine imidakloprida tijekom 3 h

| Faktor zadržavanja, $R$ / % |     |     |      |      |      |
|-----------------------------|-----|-----|------|------|------|
| Imidakloprid                |     |     |      |      |      |
| sat                         | GH  | GK  | NF90 | XLE  | NF   |
| 1                           | 4,5 | 2,9 | 63,8 | 83,5 | 54,8 |
| 2                           | 0,0 | 0,0 | 64,9 | 83,8 | 54,4 |
| 3                           | 0,0 | 0,0 | 69,3 | 85,6 | 57,4 |

Tablica 10. Faktor zadržavanja otopine imidakloprida s mikroplastikom tijekom 3 h

| Faktor zadržavanja, $R$ / %   |     |     |      |      |      |
|-------------------------------|-----|-----|------|------|------|
| Imidakloprid s mikroplastikom |     |     |      |      |      |
| sat                           | GH  | GK  | NF90 | XLE  | NF   |
| 1                             | 0,0 | 0,0 | 65,4 | 72,4 | 45,6 |
| 2                             | 0,0 | 0,0 | 70,9 | 75,7 | 51,2 |
| 3                             | 0,0 | 0,0 | 69,9 | 75,7 | 50,0 |

Iz tablica vidljivo je kako su GK i GH, dvije UF membrane korištene u radu, neuspješne za uklanjanje pesticida s i bez mikroplastike. Faktori zadržavanja su mali i uklanjanje pesticida se ne događa. To je zbog prevelikih pora membrana u odnosu na veličinu pesticida i pesticid prolazi kroz membranu, tj. ne zadržava se. Tipična NF membrana koja se tu koristila pokazuje svoje karakteristike između RO i UF membrana, a to je vidljivo i iz faktora zadržavanja. NF je rahla membrana i ona slabije zadržava pesticid, faktori zadržavanja su oko 50 %, pa ju ne možemo okarakterizirati kao dobru membranu za uklanjanje, ali je opet uspješnija od UF membrana. S druge strane NF90 je gusta NF membrana, koja pokazuje više vrijednosti faktora zadržavanja u odnosu na NF jer je gušća, pa se više pesticida i mikroplastike zadržava na membrani i u porama membrane. Najbolje uklanjanje ipak pokazuje XLE, RO membrana s najmanjim porama. Tu je uspješnost separacije veća od 83,0 % kod imidakloprida bez plastike i viša od 75,0 % kod imidakloprida s mikroplastikom. Niže vrijednosti protoka kod mikroplastike idu u prilog činjenici da se ta mikroplastika zapravo ne zadržava previše u porama membrana. No, unatoč tome možemo zaključiti da su NF90 i XLE dobre, guste membrane i da zadovoljavaju kriterij o uklanjanju pesticida s i bez mikroplastike.

#### **4.3.2. FTIR analiza**

U prilogima 6-10 dani su FTIR spektri imidaklorpida s i bez mikroplastike za ispitivane membrane, iz kojih je vidljivo da ne dolazi do stvaranja interakcija između pesticida i membrane jer nisu vidljivi novi pikovi.

Potvrđuje činjenicu da se uglavnom hidrofilne tvari ne adsorbiraju na polimernu matricu membrane [31]. Dakle, uz efekt prosijavanja u uvjetima rada otopine imidakloprida treba uzeti u obzir i elektrostatsko odbijanje. S obzirom da je vrijednost pH otopine bio 5,77 i 5,40, a  $pK_a$  imidakloprida je 0,57, otopina je negativno nabijena [32]. Potrebno je uzeti u obzir i elektrostatsko odbijanje kao jedan od mehanizama uklanjanja imidakloprida.

## 5. Zaključak

U radu je ispitivan utjecaj LDPE mikroplastike na uklanjanje metiokarba i imidakloprida membranskim separacijskim procesima s 5 različitih komercijalnih membrana (GH, GK, NF90, XLE i NF). Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti:

- UF membrane koje su se ispitivale nisu pogodne za uklanjanje metiokarba ni imidakloprida,
- razlika u uklanjanju pesticida s i bez mikroplastike za UF membrane je neznatna,
- rahla NF membrana također spada u membrane koje nisu pogodne za uklanjanje pesticida s faktorom zadržavanja <60 %,
- gusta NF90 membrana spada pod pogodne membrane za uklanjanje pesticida, s faktorima zadržavanja od 70 % do 80%,
- reverzno osmotska XLE membrana najpogodnija je membrana za membransko separacijsko uklanjanje pesticida u odnosu na ostale ispitivane membrane, s faktorima zadržavanja od 83 % do 92 %,
- mikroplastika ne utječe znatno na uklanjanje pesticida i
- uočena je mala interakcija s UF membrana s metiokarbom, pri  $1000\text{ cm}^{-1}$ , što se pripisuje nastanku nove kovalentne veze.

## 6. Literatura

1. G. Conway, *One Billion People Hungry. Can we feed the world?*, Cornell University Press, Ithaca, NY 2012.
2. EPA (1997.): Profile of the pharmaceutical manufacturing industry, Office of Compliance Sector Notebook Project. Fayyad M.; Ahmad, J. (2008.): Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewater using aerobic oxidation. *Dirasat, Engineering Sciences*, 35, 17-24.
3. Q. Bu, B. Wang, J. Huang, S. Deng, G. Yu, Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 189–211, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.040>
4. M. Periša i S. Babić: Farmaceutici u okolišu, *Kem. Ind.* 65 (9-10) (2016) 471–482
5. Singh, R., *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2015, str. 3-8.
6. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=47818> (pristupljeno kolovoz 2023.)
7. <https://zastita-prirode.hr/clanci/sto-su-pesticidi> (pristupljeno kolovoz 2023.)
8. Ž. Mlojčić: Pesticidi, *Tehnička enciklopedija*, sv. 10, 1986., str 237-249
9. <https://en.wikipedia.org/wiki/Methiocarb#> (pristupljeno kolovoz 2023.)
10. <https://www.agroklub.com/zastitna-sredstva/aktivne-tvari/metiokarb-172/> (pristupljeno kolovoz 2023.)
11. <https://en.wikipedia.org/wiki/Neonicotinoide> (pristupljeno kolovoz 2023.)
12. Yamamoto I (1999). "Nicotine to Nicotinoids: 1962 to 1997". In Yamamoto I, Casida J (eds.). *Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor*. Tokyo: Springer-Verlag. pp. 3–27. ISBN 978-4-431-70213-9
13. <https://en.wikipedia.org/wiki/Imidacloprid> (pristupljeno kolovoz 2023.)
14. <https://poljoprivreda.gov.hr/vijesti/povlacenje-s-trzista-republike-hrvatske-sredstava-za-zastitu-bilja-na-osnovi-aktivnih-tvari-imidacloprid-kalcijev-fosfid-i-pencikuron/4268> (pristupljeno kolovoz 2023.)
15. Paul E. Rosenfeld, Lydia G.H. Feng, *Risks of Hazardous Wastes*, 2011
16. Kümmerer, *Treatise on Water Science*, 2011
17. Š. Ukić, D. Kučić Grgić, M. Cvetnić, *Plastika-ekološki aspekti, Osvježimo znanje, Kemija u industriji* 70(7-8) (2021) 450-451

18. Joo, H. S., Tansel, B. (2014). Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 2014. (325, 332)
19. Gregory, M. R., Plastic 'scrubbers' in hand cleaners: a further (and minor) source for marine pollution identified, *Marine Pollution Bulletin*, 32 (1996), 867-871
20. Hrnjak-Murđić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004
21. Govorčin Bajsić, E., Prerada polimera, interna skripta, FKIT, 2017.
22. Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2014)
23. R. Singh, *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation Vol. 2*, Butterworth-Heinemann, Kidlington, 2015, str. 1-12.
24. J. W. Park, S.J. Lee, D. Y. Hwang, S. Seo, Recent Purification Technologies and Human Health Risk Assessment of Microplastics. *Materials* 13 (2020) 5196
25. Sadr, S. M. K., Saroj, D. P. (2015). Membrane technologies for municipal wastewater treatment. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, Woodhead Publishing Series in Energy, Elsevier, pp.443–463
26. Pal, P. (2017). *Water Treatment by Membrane-Separation Technology*. Industrial Water Treatment Process Technology, Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 173–242
27. Dugandžić V. Reverzna osmoza, Zbornik radova (1984). 8
28. Al-Obaidi, M., Kara-Zaitri, C., Mujtaba, I., 2020. *Wastewater Treatment By Reverse Osmosis Process*. CRC Press, Boca Raton
29. 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)
30. S. Ziajahromi, P.A. Neale, L. Rintoul, F.D.L. Leusch, Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: Development of a new approach to sample wastewater-based microplastics, *Water Res.* 112 (2017) 93–99
31. Molina, S.; Ocaña-Biedma, H.; Rodríguez-Sáez, L.; Landaburu-Aguirre, J. Experimental Evaluation of the Process Performance of MF and UF Membranes for the Removal of Nanoplastics. *Membranes* **2023**, *13*, 683  
<https://doi.org/10.3390/membranes13070683>
32. Y. S Khoo, P. S Goh, W. J. Lau, A. F. Ismail, M. S. Abdullah, N. H. Mohd Ghazali, N. K. E M Yahaya, N Hashim, A. Rozian Othman, A. Mohammed, Nirmala Devi A/P Kerisnan, M. A. M. Yusoff, N. H. Fazlin Hashim, J. Karim, N. S. Abdullah; Removal of



emerging organic micropollutants via modified-reverse osmosis/nanofiltration membranes: A review (2022.)

33. Fujioka, T. *et al.*, Assessing the passage of small pesticides through reverse osmosis membranes, *J. Memb. Sci.*, **595** (2020) 117577
34. Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., Košutić, K., Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *J. Environ. Sci.*, **23** (2011) 1299–1307

## 7. Popis simbola i oznaka

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

ABS – apsorbancija

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

$c_f$  – koncentracija tvari u ulaznoj otopini ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$c_p$  – koncentracija tvari u permeatu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

HPLC – tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

$J$  - fluks permeata ( $\text{Lm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )

$K_a$ - konstanta disocijacije kiseline

$\text{p}K_a$  – logaritamska vrijednost konstante disocijacije kiseline ( $\log K_a$ )

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

MF – mikrofiltracija

$M$  - molekulska masa ( $\text{g mol}^{-1}$ ), eng. *molecular weight*

MWCO - granična molekulska masa (Da), engl. *Molecular weight cut-off*

NF – nanofiltracija

$p$  – tlak (bar)

pH-vrijednost – negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

$R$  – koeficijent zadržavanja (%)

RO – reverzna osmoza

SD - standardna devijacija

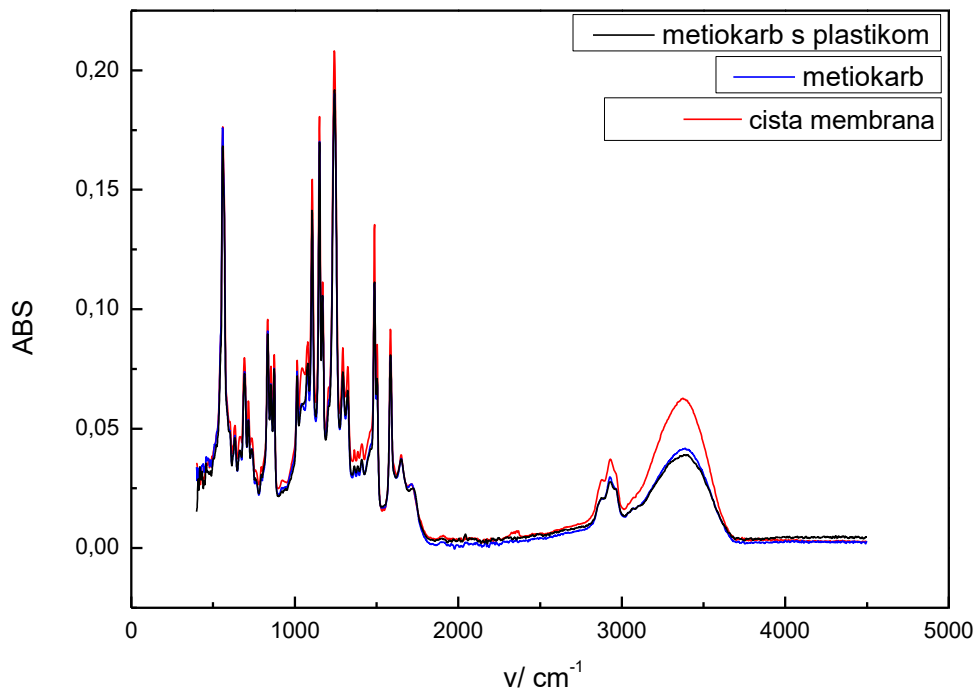
$T$  – temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

$t$  – vrijeme

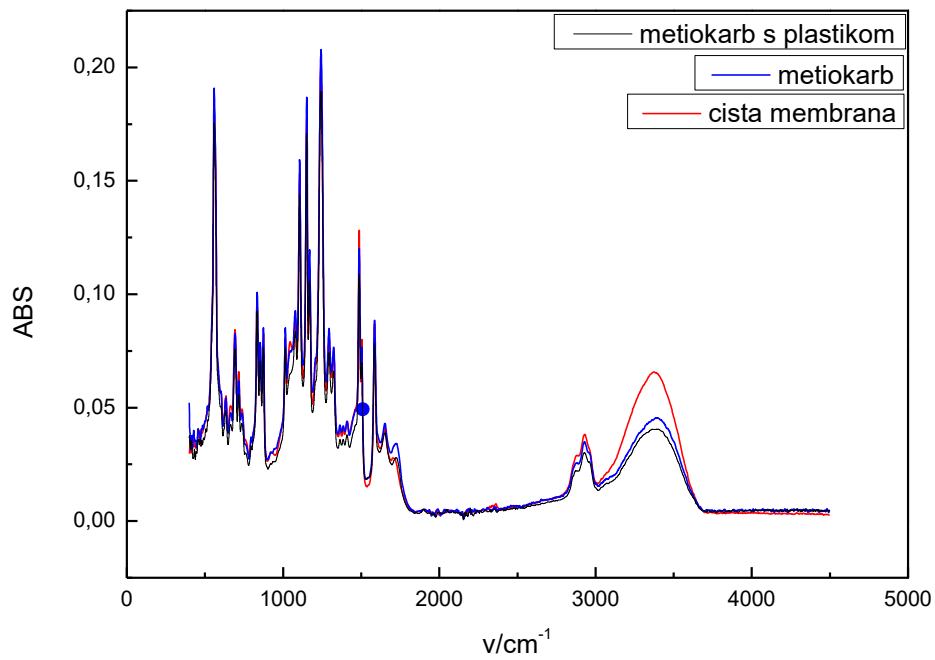
UF – ultrafiltracija

$\alpha$ - faktor separacije

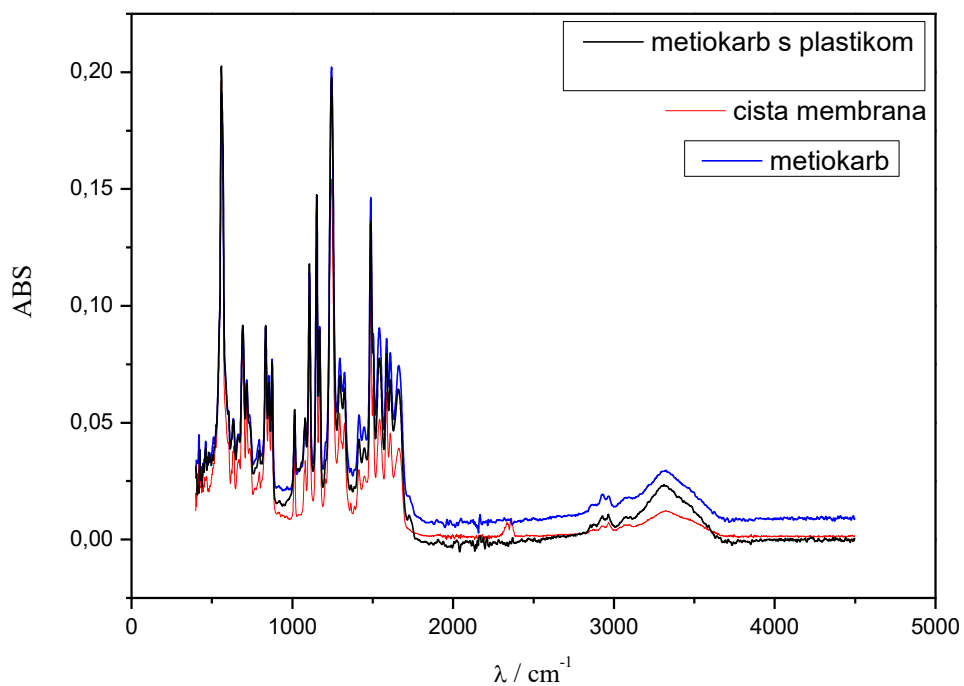
## 8. Prilozi



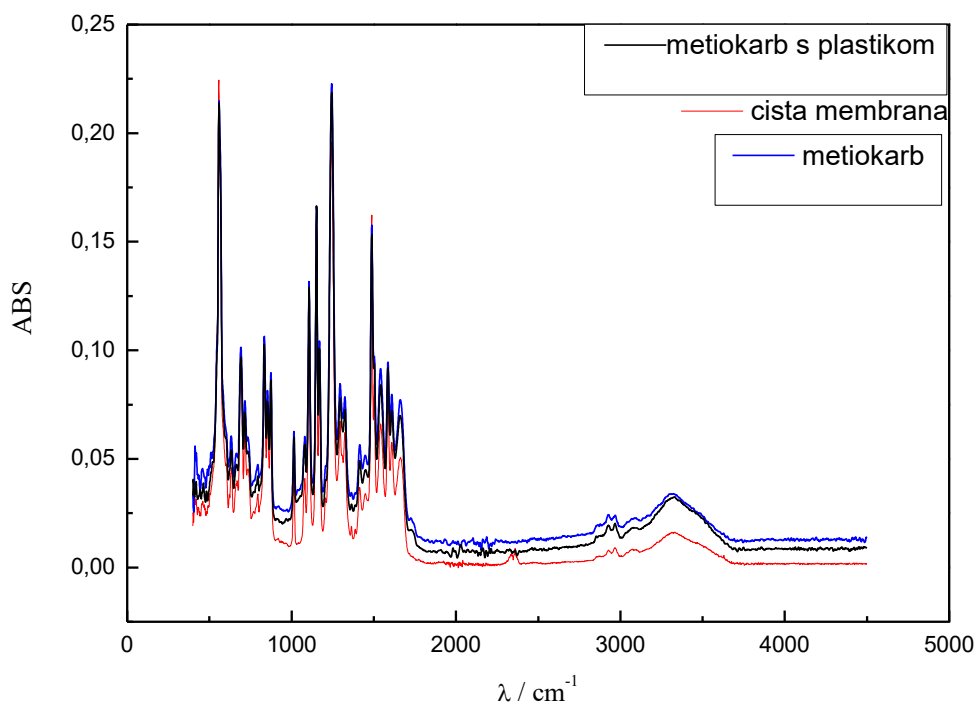
Prilog 1. FTIR spektar ispitivane GH membrane za metiokarb



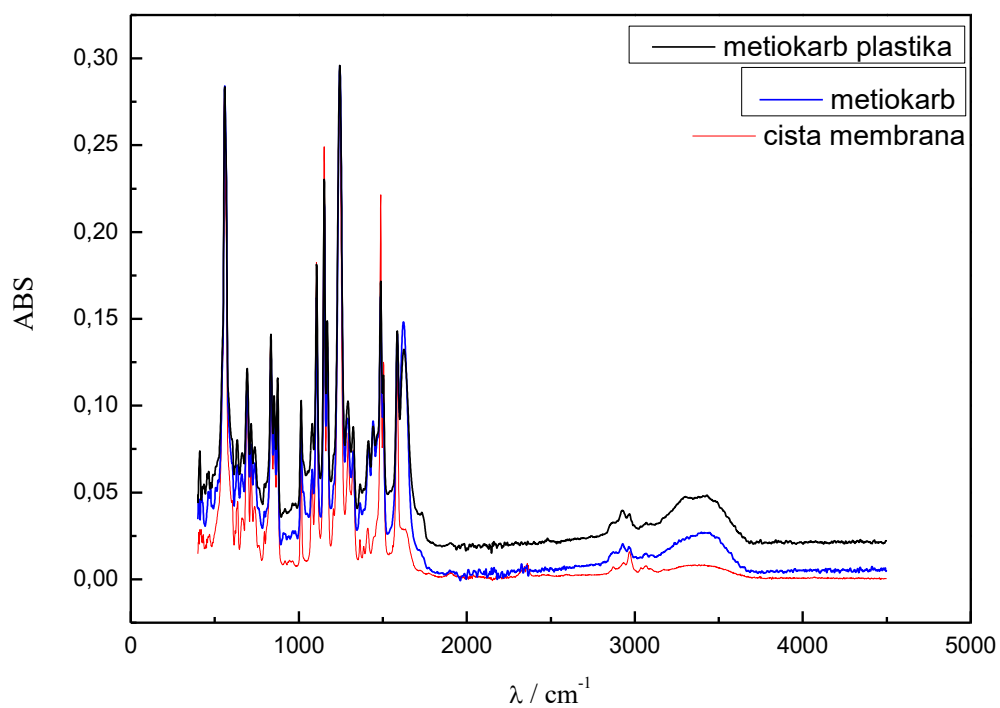
Prilog 2. FTIR spektar ispitivane GK membrane za metiokarb



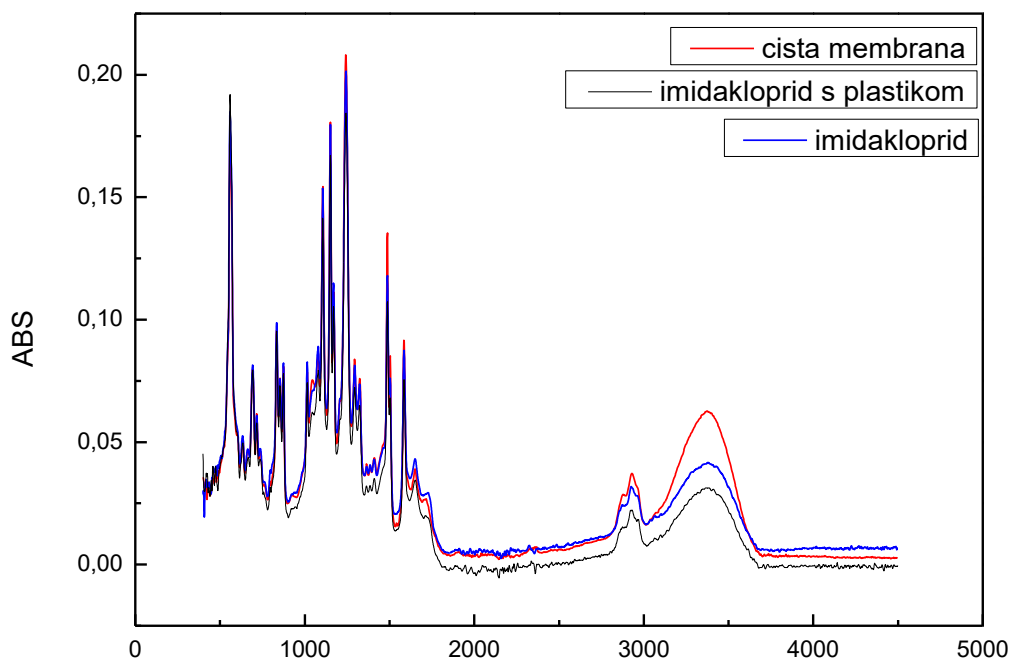
Prilog 3. FTIR spektar ispitivane NF90 membrane za metiokarb



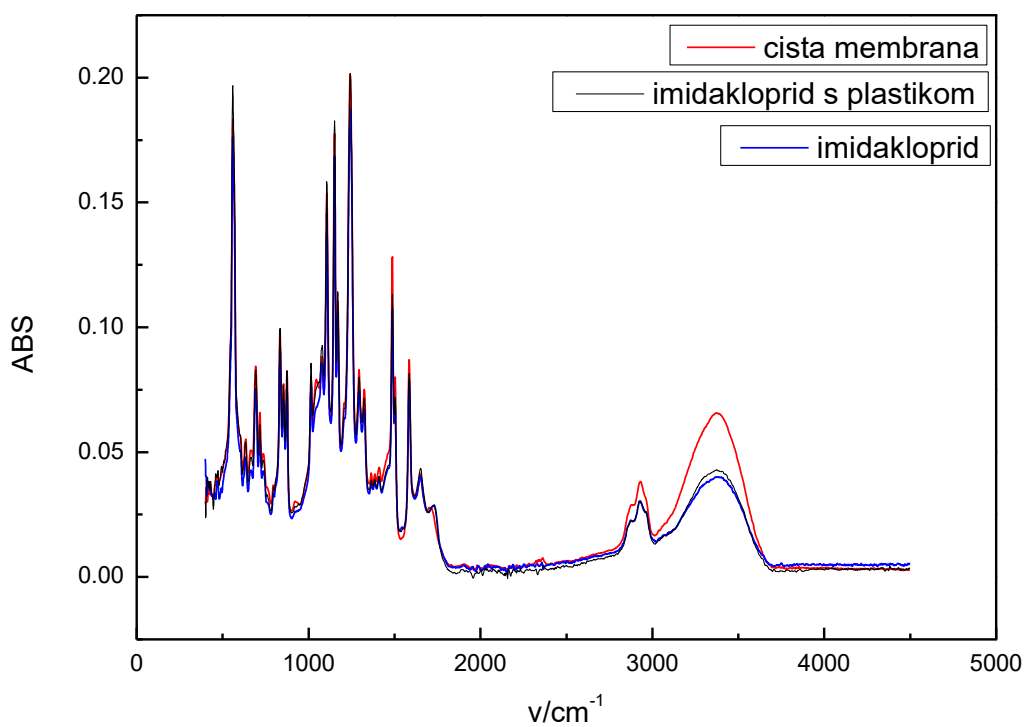
Prilog 4. FTIR spektar ispitivane XLE membrane za metiokarb



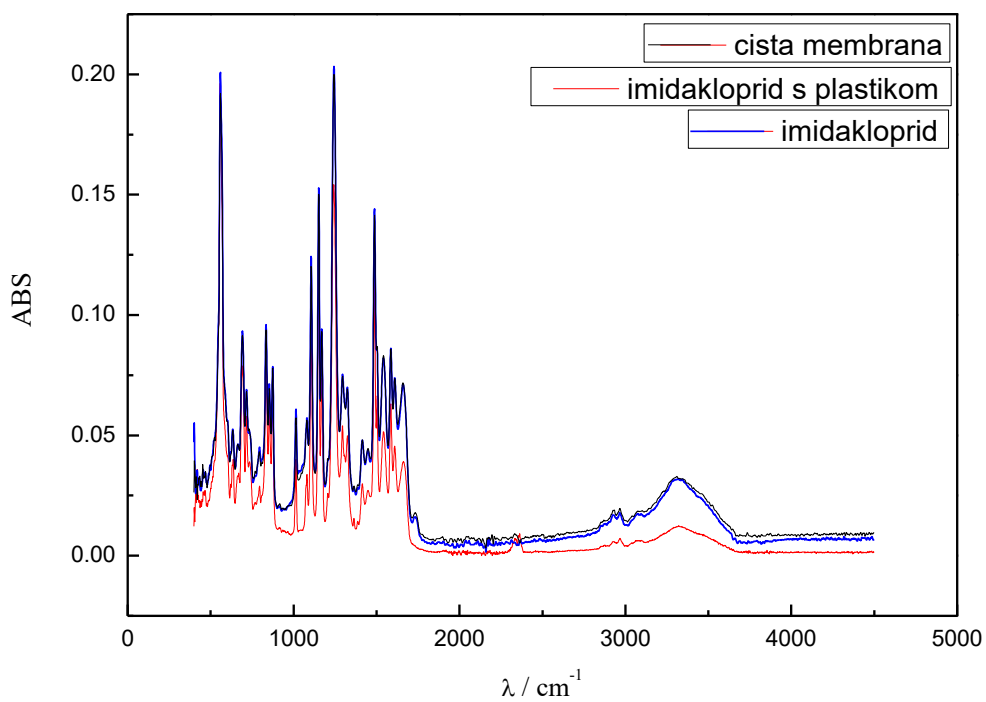
Prilog 5. FTIR spektar ispitivane NF membrane za metiokarb



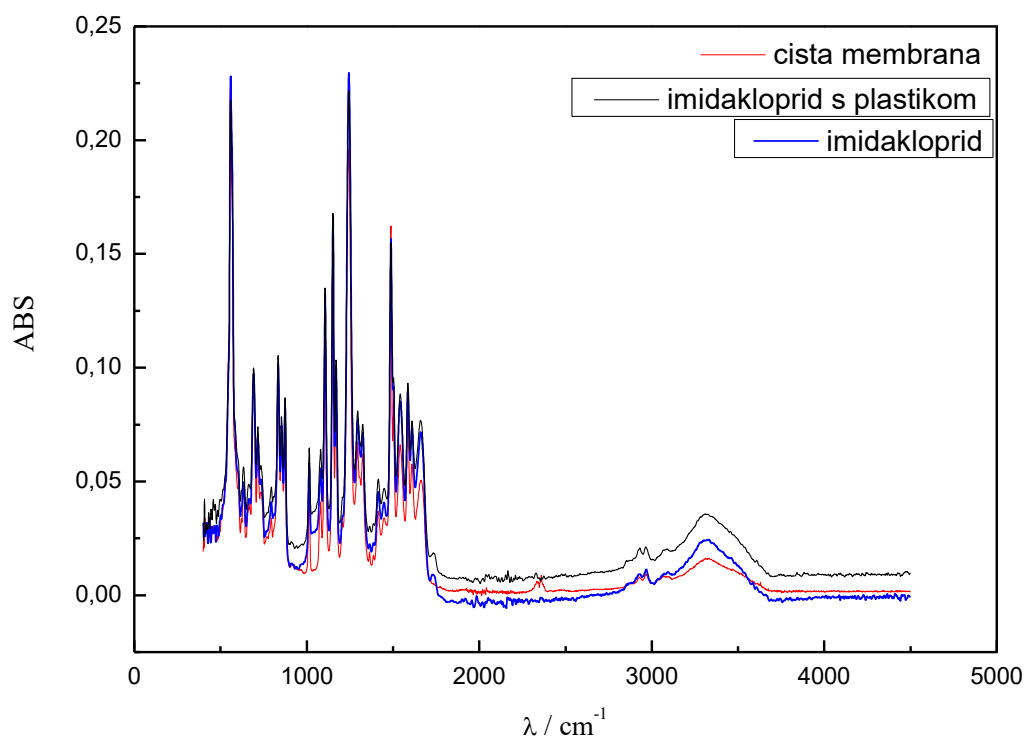
Prilog 6. FTIR spektar ispitivane GH membrane za imidakloprid



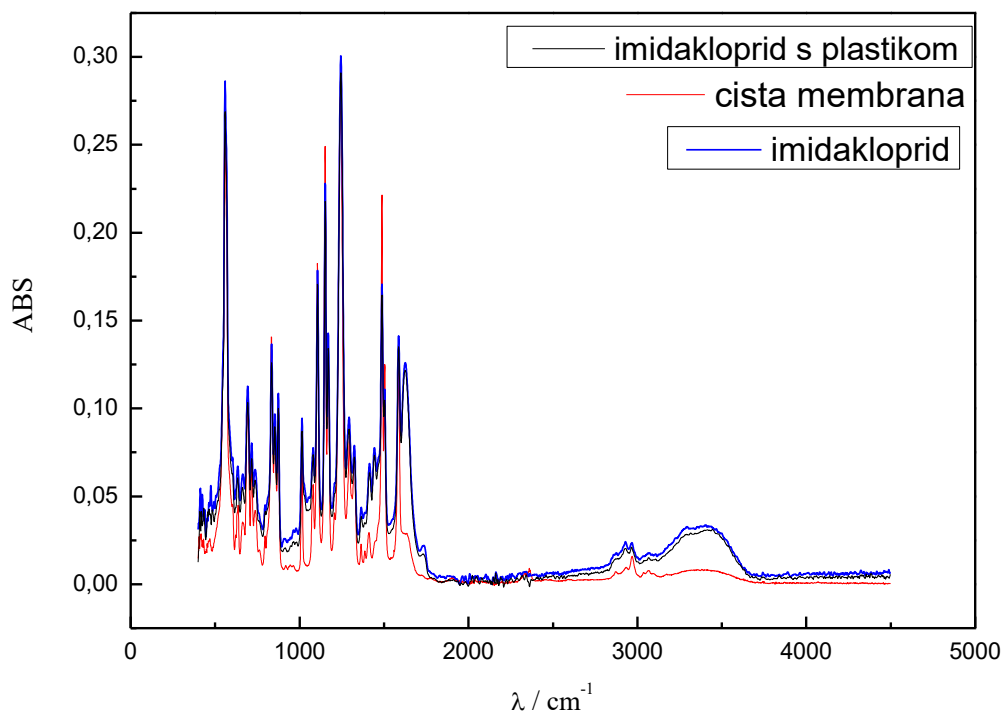
Prilog 7. FTIR spektar ispitivane GK membrane za imidakloprid



Prilog 8. FTIR spektar ispitivane NF90 membrane za imidakloprid



Prilog 9. FTIR spektar ispitivane XLE membrane za imidakloprid



Prilog 10. FTIR spektar ispitivane NF membrane za imidakloprid

## 9. ŽIVOTOPIS

Josipa Juračić rođena je 5.11.1999., u Čakovcu. Odrasla je u Domašincu, gdje pohađa i Osnovnu školu. Nakon osnovne škole upisuje opći smjer u Gimnaziji Josipa Slavenskog u Čakovcu. Nakon završetka srednje škole upisuje preddiplomski studij Kemije i inženjerstva materijala na Sveučilištu u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je u Bioinstitutu d.o.o. u Čakovcu.