

# Modifikacija komercijalnih nanofiltracijskih membrana radi poboljšanja njihovih performansi

---

**Vežjak Fluksi, Alegra**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*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:149:065399>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-02**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Alegra Vežjak Fluksi

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Alegra Vezjak Fluksi**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 08. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Krešimir Košutić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Sandra Babić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Leonard Bauer, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 11. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ  
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

Alegra Vezjak Fluksi

**MODIFIKACIJA KOMERCIJALNIH NANOFILTRACIJSKIH  
MEMBRANA RADI POBOLJŠANJA NJIHOVIH  
PERFORMANSI**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Krešimir Košutić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Krešimir Košutić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Aleksandra Sander, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Sandra Babić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, srpanj 2024.

Veliko hvala mentoru prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću i asistentici mag. ing. oecoiing. Silviji Morović na svim pruženim prilikama, prenesenom znanju, ugodnoj suradnji i radnoj atmosferi, strpljenju te dobroj volji, ne samo prilikom izrade diplomskog rada, već i u svakom drugom kontekstu.

Također hvala i prof. dr. sc. Aleksandri Sander, dr. sc. Ani Petračić i kolegici Leonardi Frljak na nezaboravnim i dugotrajnim druženjima na ugodnih 25 °C uz miris mentola.

Hvala svim asistentima Zavoda za fizikalnu kemiju i kolegama demosima za 3 godine lijepe i nasmijane suradnje u labosu.

Naravno, veliko hvala i roditeljima na svemu, uključujući i kontinuiranu podršku tijekom trenutaka upitnog uspjeha.

Hvala vam svima.

## SAŽETAK

Tlačni membranski proces nanofiltracije (NF) koristi se za obradu vode za piće i otpadnih voda. Kako obično ne pokazuju visoke faktore separacije prema nenabijenim molekulama male molekulske mase, cilj ovog istraživanja bio je poboljšati učinkovitost triju komercijalnih NF membrana (NF90, TS80, DK) pri uklanjanju *N*-nitrozodimetilamina (NDMA) modifikacijom pomoću 4-nitrobenzensulfonil klorida (NBS) kao molekuskog blokatora. Analiziran je sastav struja prije i nakon nanofiltracijske obrade te je praćena permeabilnost vode, odnosno protok permeata. Također su ispitane i promjene površine membrana, tj. njihov aktivni sloj nakon postupka modifikacije.

Rezultati pokazuju da je modifikacijom komercijalne DK membrane NBS-om povećan faktor separacije NDMA molekule s 26,0 % na 45,2 % uz zadržavanje 75,93 % početne permeabilnosti čiste vode, što je daleko bolje od preostalih membrana čija se permeabilnost smanjila za 54,84 i 61,29 %. NF90 membrana pokazuje povećanje faktora separacije NDMA molekule s 20,9 na 47,1 %, što je 4,03 % bolje od DK membrane te pokazuje i najviši faktor separacije soli. Ni jedna od ispitivanih membrana nije pokazala dovoljno visok faktor separacije NDMA molekule da bi zadovoljila regulativama zadane granice koncentracija u vodi za piće.

**Ključne riječi:** nanofiltracija, modifikacija, faktor separacije, permeabilnost vode

## ABSTRACT

Pressure-driven nanofiltration (NF) processes are used in drinking water and wastewater treatment. Since they often don't show high rejection rates of uncharged particles of low molecular weight, the goal of this research was to enhance the *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) rejection efficiency for three commercially available NF membranes (NF90, TS80, DK) via modification using 4-nitrobenzenesulfonyl chloride (NBS) as a molecular plug. Stream compositions were analysed after and prior to the nanofiltration treatment. Water permeability, or rather permeate flow, was measured and changes in the membrane surface, i.e. their active layers post modification were analysed as well.

Results show that modifying the commercially available DK membrane increased the rejection rate of NDMA molecule from 20,0 % to 45,2 % while retaining 75,93 % of its original pure water permeability which is miles above the other membranes whose permeability dropped by 54,84 and 61,29 %. The NF90 membrane shows an increase of NDMA molecule rejection rates from 20,9 % to 47,1 % which is 4,03 % higher than the DK membrane, as well as showing the best salt rejection rates. None of the membranes tested here reached NDMA molecule rejection rates high enough to meet the allowed concentrations in drinking water set by regulatory bodies.

**Key words:** nanofiltration, modification, rejection rate, water permeability

**Thesis title:** Modification of commercial nanofiltration membranes to improve their performances

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2.1. Tlačni membranski procesi .....	3
2.1.1. Nanofiltracijske membrane.....	5
2.2. Modifikacija membrana .....	7
2.3. NDMA – porijeklo u otpadnim vodama.....	9
2.4. Utjecaj NDMA na životinje i ljude .....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1. Kemikalije.....	12
3.2. Membrane i postupak modifikacije.....	12
3.3. Karakterizacija membrana .....	13
3.4. Fizikalno-kemijska analiza struja .....	14
3.5. Morfološka analiza membrana .....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	16
4.1. NF90 membrana.....	20
4.2. TS80 membrana .....	23
4.3. DK membrana.....	25
5. ZAKLJUČAK .....	28
6. LITERATURA .....	29
7. POPIS SIMBOLA .....	33



# 1. UVOD

*N*-nitrozamini (NTR) kao skupina organskih spojeva predmet su intenzivnijeg istraživanja od 70-ih godina prošlog stoljeća na temelju njihova kancerogenog utjecaja na niz različitih životinja i tkiva. Prema tome ih Međunarodna agencija za istraživanje raka (eng. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) klasificira kao vjerojatno kancerogene za ljude [1]. Često se pojavljuju u otpadnim vodama, kao i u vodi za piće gdje je od njih *N*-nitrozodimetilamin (NDMA) u pravilu detektiran u najvišim koncentracijama. Uzrok pojave NDMA u vodi za piće najčešće je proces dezinfekcije, primarno kloraminacije, gdje najvećim dijelom NDMA nastaje reakcijom anorganskih dikloramina s aminima kao glavnim prekursorima. Da bi se spriječilo njihovo nastajanje razmatrana je opcija deaktivacije prekursora NTR-a jakim oksidansima prije procesa kloraminacije, no korištenjem svakog od uobičajenih oksidansa kao neželjeni nusprodukti nastaju i dibutil ftalati.

Tlačni membranski procesi reverzne osmoze (RO) i nanofiltracije (NF) pokazali su se kao bolje opcije uklanjanja već nastalih NTR-a ili njihovih prekursora prije procesa kloraminacije [2]. Membranskim procesima separira se većina otopljenih onečišćujućih tvari pomoću aktivnog polimernog sloja (eng. *skin*), no separacija nenabijenih molekula male molekulske mase, kao što su neki NTR-i, uvelike ovisi o fizikalno-kemijskim i morfološkim karakteristikama NF/RO membrana. Problem koji se također javlja pri korištenju membranskih separacijskih metoda jest blokiranje membranske površine (eng. *membrane fouling*), što ponekad može pozitivno djelovati na separaciju tvari, no uzrokuje pad permeabilnosti vode kroz membranu, a time i ekonomičnost procesa. Kako blokiranje membranske površine može biti i biološke prirode, da bi se ono spriječilo također se koriste dezinfekcijske metode kao što je kloraminacija pa je nužno implementirati dodatnu metodu obrade nastalih NTR-a i ftalata kao što je primjena UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> razgradnje. Tzv. potpuna napredna obrada (eng. *full advanced treatment*) sastoji se od mikro ili ultrafiltracije nakon koje slijede reverzna osmoza, napredni oksidacijski proces (eng. *advanced oxidation process*, AOP) te konačno remineralizacija i kondicioniranje nakon klorinacije [3].

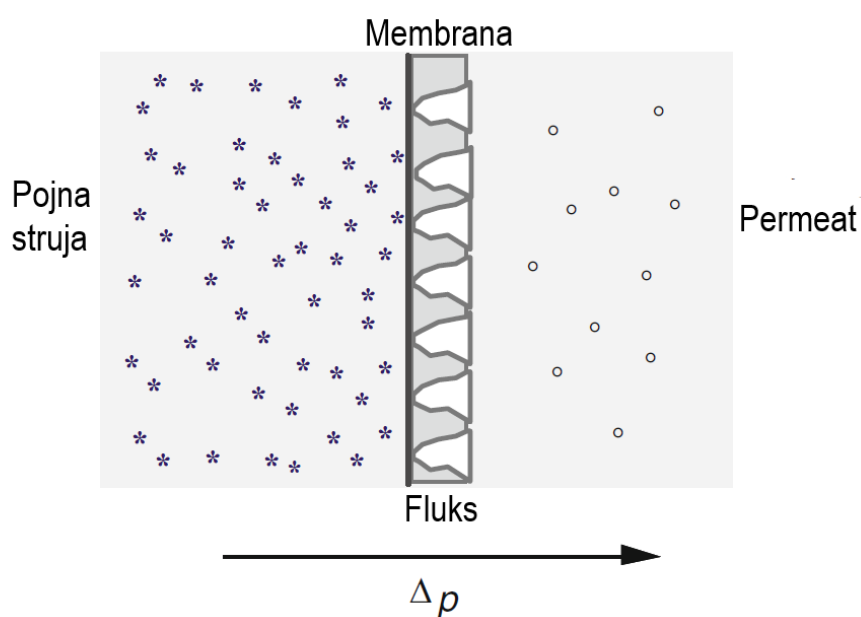
Kako je uklanjanje NDMA i drugih NTR-a ključno iz zdravstvene perspektive potrebna su daljnja istraživanja i optimizacija metoda koje bi riješile taj problem bez stvaranja neželjenih nusprodukata. Membranski procesi trenutno se čine kao najizglednija opcija, no kako njihova učinkovitost varira ovisno o karakteristikama membrana otvaraju se vrata istraživanju

modifikacije i pripreve novih membrana karakteristika krojenih za tu svrhu. Modifikacija membrana može se provesti tijekom njihove proizvodnje uvođenjem nanočestica u matricu polimernog aktivnog sloja membrane, uvođenjem kompozita polimer/nanočestica u polimernu matricu i cijepjenjem polimera različitog kemijskog sastava na površinskom sloju membrane [4]. Moguća je i modifikacija već pripremljenih membrana vezanjem određenih funkcionalnih skupina na aktivni sloj membrane [5], nanošenje sloja polimernih smjesa ili nanovlakana na površinu membrane [6], izlaganje visokim temperaturama [7], namjerno izazivanje bubrenja aktivnog polimernog sloja membrane i molekulsko blokiranje unutarnje porozne strukture [8]. U ovom je radu istraživana utjecaj ugrađivanja 4-nitrobenzensulfonil klorida (NBS) iz otopine etanola u aktivni sloj membrana na njihove performanse. Ispitivane su tri različite poliamidne (PA) kompozitne membrane prije i nakon njihove modifikacije te su praćene promjene faktora separacija NDMA molekule i dvije soli, permeabilnosti vode te promjene nekih od površinskih karakteristika membrana.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Tlačni membranski procesi

Općenito govoreći tlačni membranski procesi temelje se na gradijentu hidrostatskog tlaka kao pokretačkoj sili prijenosa tvari kroz pore membrane. Otapalo i molekule manje molekulske mase, ovisno o veličini pora, prolaze kroz membranu, dok je ostatak zadržan na njenoj površini (Slika 1).



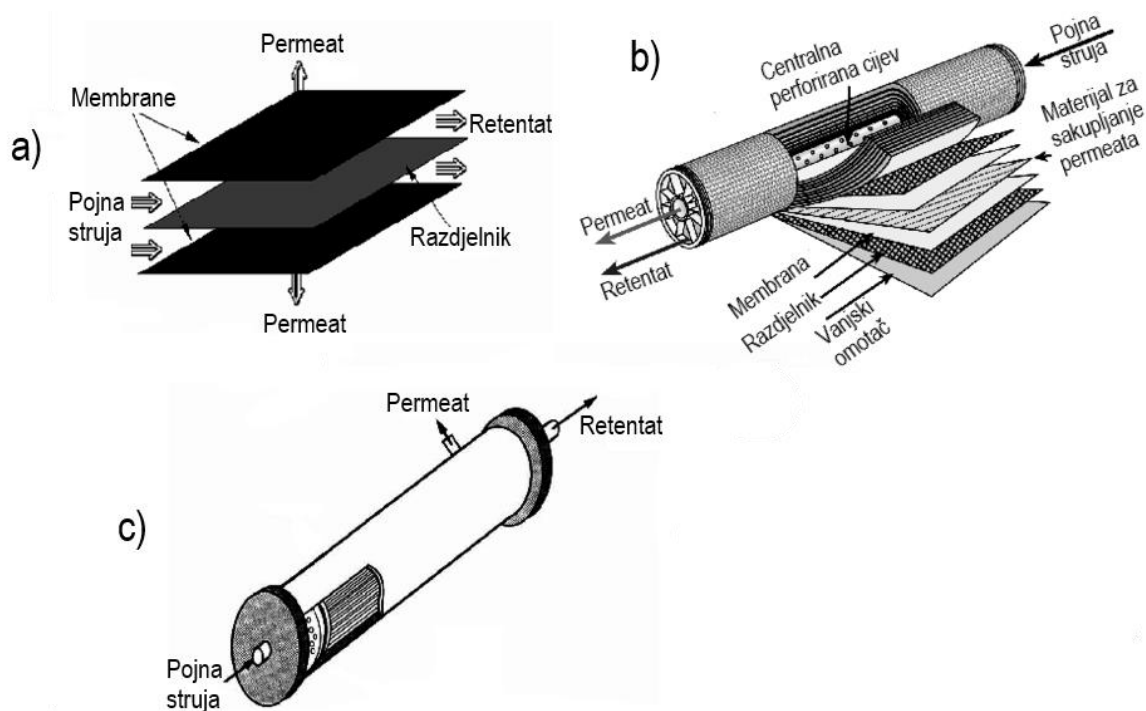
**Slika 1.** Shematski prikaz principa rada tlačnih membranskih procesa [9]

Sam pojam membrane u ovom se slučaju može definirati kao granica između dviju kapljevitiha faza koja omogućava prijenos energije i selektivni ili neselektivni prijenos tvari između njih [10], dok se veličina čestica koje membrana propušta definira graničnom molekulskom masom (eng. *molecular weight cut-off*, MWCO). MWCO predstavlja najmanju molekulsku masu koju membrana zadržava s učinkovitosti od minimalno 90 % [11]. Prema karakteristikama membrana, odnosno prema veličini njihovih pora, te prema potrebnim radnim tlakovima (Tablica 1) razlikujemo četiri vrste tlačnih membranskih procesa: mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju i reverznu osmozu [12].

**Tablica 1.** Karakteristike tlačnih membranskih procesa [12]

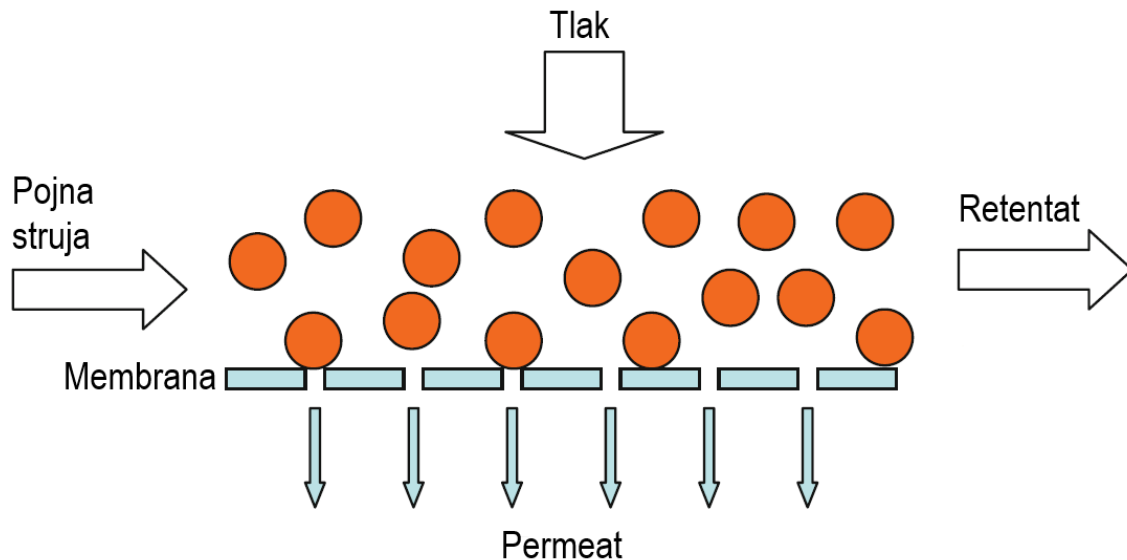
Proces	MF	UF	NF	RO
Veličina pora / nm	100 - 10 000	2 - 100	0,5 - 2	< 0,5
MWCO / kDa	> 1000	1 - 1000	0,4 - 0,5	< 0,4
p / bar	0,1 - 2	2 - 10	5 - 40	30 - 100

Osim što se membranski tlačni procesi razlikuju prema prethodno navedenim karakteristikama, razlikuje se i nekoliko vrsta membranskih modula, kao što su npr. „plate-and-frame“ moduli (Slika 2a) i spiralni moduli (Slika 2b) koji sadrže membrane u obliku plahta, te moduli sa šupljikavim vlaknima (Slika 2c) [13].



**Slika 2.** Shematski prikaz geometrija membrana [13]

S obzirom na njihove ukupne karakteristike membranski procesi nalaze široku lepezu primjena u raznim industrijama, a najzastupljeniji način rada je onaj ukriženog toka (eng. *cross flow*) gdje pojna smjesa pod tlakom tangencijalno nastrojava na membranu i dijeli se na permeat, dio struje koji pod utjecajem gradijenta tlaka prolazi kroz membranu i retentat, odnosno dio koji membrana ne propušta (Slika 3).



**Slika 3.** Shematski prikaz ukriženog toka [14]

Retentat se u slučaju ukriženog toka kontinuirano odvodi, čime se ujedno i smanjuje fenomen blokiranja membrana zbog smjera toka koji nosi čestice u smjeru priključka za odvod retentata [14].

### 2.1.1. Nanofiltracijske membrane

NF membrane najvećim dijelom mogu se svrstati u organske, specifično u tankoslojne kompozitne membrane (eng. *thin-film composite*, TFC) koje se sastoje od tri sloja: mikroporoznog sloja (poliestersko tkanje), srednjeg pomoćnog sloja (polisulfon) koji sprječava ulazak aktivnog u mikroporozni sloj tijekom njegovog nanošenja i gornjeg aktivnog

polimernog sloja (najčešće poliamid, PA). Mikroporozni sloj osigurava odgovarajuća mehanička svojstva membrane i visoki fluks kapljevina kroz membranu, dok je aktivni sloj onaj koji je zaslužan za učinkovitost separacije [12]. Veličina pora nano razine omogućuje ovim membranama sposobnost separacije molekula male molekulske mase i dvovalentnih iona, dok jednovalentni ioni obično nisu zadržani. Stoga im je jedna od mogućih primjena i mekšanje vode, separacijom kalcijevih, magnezijevih i bikarbonatnih iona, a koriste se i kao predobrada desalinaciji [15]. Osim veličine pora koja im omogućuje separaciju malih molekula, karakteristika NF membrana je da su one električki nabijene, za razliku od RO membrana, što znači da njihov naboj utječe na separaciju nabijenih čestica, a zahvaljujući tome pokazuju i određenu selektivnost prema istima [12].

Na temelju svojih performansi NF je izgledna opcija za separaciju onečišćujućih i opasnih tvari ili oporavak vrijednih tvari iz kapljevinih tokova, pa sve češće nalazi primjenu u raznim tipovima industrija, primarno u svrhe oporabe vode, koncentriranja, obrade otpadnih voda i vode za piće. Tako se npr. u prehrambenoj industriji koriste se za koncentriranje laktoze, sladila kao što je javorov sirup, aroma, prilikom obrade maslinovog ulja i sokova te za oporabu voda iz procesa obrade mliječnih proizvoda. Značajnu ulogu imaju i u tekstilnoj i kožarskoj industriji gdje služe za koncentriranje i oporavak bojila i tanina, smanjenje opterećenja otpadnih tokova organskom tvari i bojilima te za smanjenje koncentracije koloida i suspendiranih čestica zadržanih za zamućenje tekstilnih otpadnih voda. Iako pokazuju pogodne rezultate za niz različitih primjena, postoji potreba za NF membranama veće permeabilnosti uz što veće faktore retencije, što poziva na istraživanje metoda modifikacije komercijalno dostupnih ili pripreme novih membrana željenih performansi [15].

Jedna od najčešće korištenih metoda pripreme NF/RO membrana jest međupovršinska polimerizacija koja omogućuje formiranje vrlo tankih slojeva polimera. Temelji se na reakciji dvaju monomera otopljenih u nemiješljivim otapalima, a odvija se u nekoliko koraka: vlaženja čvrste faze (npr. poliestersko tkanje) vodenom fazom koja sadrži monomer, uklanjanja suviška vodene faze s površine, reakcije polimerizacije u statičkom kontaktu s organskom fazom ili strujanjem organske faze po površini, ispiranje suviška organske faze s površine, uklanjanje vodene faze zaostale u porama izmjenom otapala ili isparavanjem te konačno sušenje ili skladištenje u odgovarajućoj kapljevini. Vodena faza obično sadrži monomere s amidnim grupama, dok organska sadrži kiselinske kloride kao monomere [16]. Najčešći monomeri kod pripreme NF/RO membrana su *m*-fenilendiamin (MPD) i piperazin (PIP) u vodenoj fazi te trimesoil klorid (TMC) u organskoj fazi, no tijekom posljednjeg desetljeća, osim spomenutih,

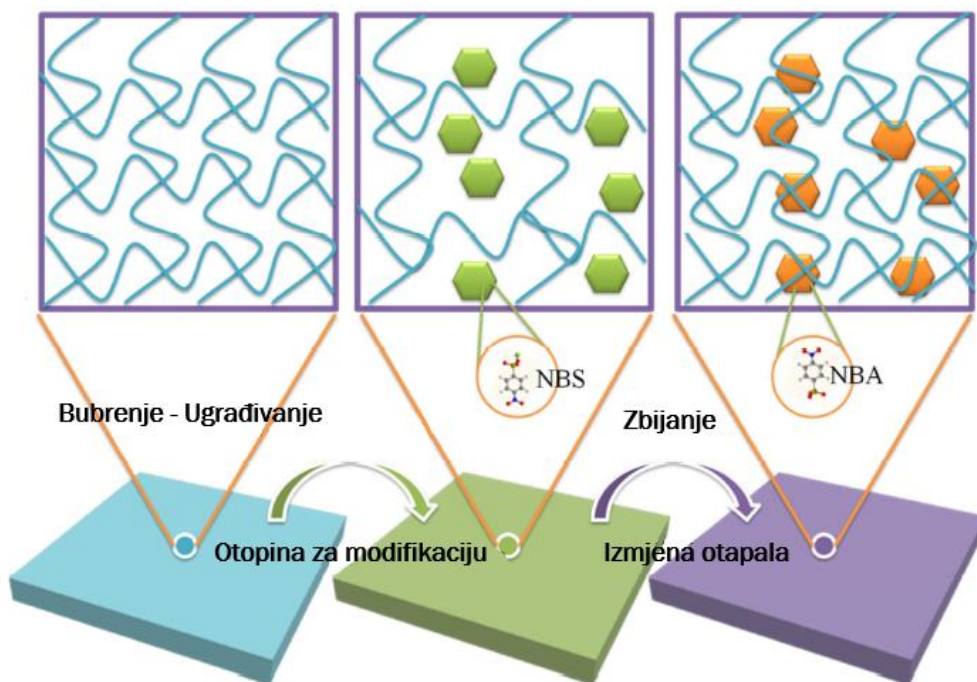
ispitivan je čitav niz drugih monomera u obje faze, za pripravu membrana različitih karakteristika [17].

## **2.2. Modifikacija membrana**

S obzirom na svoje fizikalno-kemijske karakteristike, različite membrane pokazuju različiti stupanj separacije kako nabijenih tako i nenabijenih čestica pa je izbor odgovarajuće membrane ključan dio procesa membranske obrade. Najveći problem, što se tiče njihove separacije, predstavljaju nenabijene molekule male molekulske mase s obzirom da elektrostatska odbijanja između spomenutih čestica i površine membrane ovdje ne pridonose njihovoj separaciji [12]. Isto tako se kao jedan od najznačajnijih problema tlačnih membranskih procesa javlja i blokiranje membranske površine. Ono podrazumijeva neželjenu akumulaciju čestica na površini membrane ili u njenim porama. Iako ono može biti i pogodan efekt u separaciji čestica male molekulske mase, nepoželjan je zbog posljedičnog pada fluksa kroz membranu što dalje kao posljedicu ima veću energetska potrošnju. Rješavanje problema blokiranja membrane uključuje korištenje dodatnih kemikalija ili dodatni utrošak energije, što neznatno povećava i troškove obrade [4]. Kako bi se poboljšala separacija određenih vrsta, posebno nenabijenih molekula male molekulske mase, te kako bi membrana u što većoj mjeri bila otporna na blokiranje pribjegava se njihovoj modifikaciji s ciljem poboljšanja performansi.

Pojam modifikacije membrana uključuje cijeli niz metoda. Kod komercijalnih membrana kao jedna od njih koristi se kemijska modifikacija koja podrazumijeva kovalentno vezanje željenih dijelova molekula na aktivni sloj membrane, obično procesima karboksilacije, aminacije, epoksidacije te sulfonacije koja je najčešće korištena metoda za vezanje hidrofilnih grupa na površinu membrana. Također se kao metoda modifikacije koristi i cijepljenje određenih funkcionalnih skupina, polimera ili makromolekula na aktivni sloj membrane te poticanje stvaranja slobodnih radikala i ionskih vrsta koje iniciraju polimerizaciju, odnosno vezanje modifikatora na polimerne lance aktivnog sloja membrane. Tako su npr. u slučaju PA membrana moguća mjesta za cijepljenje karboksilne i amidne skupine [4, 5]. Nedostatak ove metode je energetska zahtjevnost metoda kojima se potiče vezanje, kao što su izlaganje UV zračenju ili plazmi. Izlaganjem polimernog materijala plazmi na njegovoj površini nastaju funkcionalne skupine koje dalje služe kao mjesta pogodna za cijepljenje. U slučaju UV cijepjenja na površinu također nastaju funkcionalne skupine, bez većih promjena u

unutrašnjosti aktivnog sloja, a proces se može odvijati s ili bez fotoinicijatora, ovisno o polimernom materijalu. S druge strane postoje i jednostavnije metode modifikacije membranske površine kao što je nanošenje tankog sloja materijala, bilo polimernog ili npr. nanočestica, na aktivni sloj, no stabilnost nanesenih slojeva može varirati [6]. Također jedna od jednostavnijih metoda modifikacije komercijalnih membrana, koja pokazuje obećavajuće rezultate je tzv. metoda bubrenja – ugrađivanja – zbijanja (eng. *swelling – embedding – shrinking*, SES). SES metoda uključuje korištenje pogodnog otapala koje uzrokuje bubrenje aktivnog polimernog sloja membrane, time smanjujući umreženost polimera, odnosno povećavajući prostor između polimernih lanaca i olakšavajući ulazak željenih molekula u aktivni sloj. Ključan korak SES metode je izmjena otapala, gdje sekundarno otapalo ne smije izazivati bubrenje polimera jer se time osigurava ponovno zbijanje polimernih lanaca u strukturu većeg stupnja umreženja [8] čime se ugrađene molekule zarobe unutar strukture membrane (Slika 4) i smanjuju efektivnu veličinu pora i permeabilnost membrane [18].

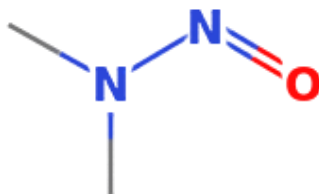


**Slika 4.** Shematski prikaz SES metode [8]



### 2.3. NDMA – porijeklo u otpadnim vodama

Najzastupljeniji i jedan od najistraživanijih predstavnika skupine NTR-a je NDMA (Slika 5) čija su fizikalno-kemijska svojstva prikazana u Tablici 2.



Slika 5. Struktura NDMA [19]

Tablica 2. Fizikalno-kemijska svojstva NDMA [20]

<b>Molekulska formula</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O
<b>CAS broj</b>	62-75-9
<b><i>M</i> / g mol<sup>-1</sup></b>	74,08
<b><i>T<sub>v</sub></i> (1 bar) / °C</b>	151-153
<b><i>δ</i> (20 °C) / kg m<sup>-3</sup></b>	1004,8
<b><i>p<sub>v</sub></i> (20 °C) / bar</b>	3,06 · 10 <sup>-3</sup>
<b><i>S</i> (24 °C) / mg mL<sup>-1</sup></b>	1000
<b><i>MPA</i> / Å<sup>2</sup></b>	19,2
<b><i>pK<sub>a</sub></i></b>	3,52
<b>log <i>K<sub>ow</sub></i></b>	-0,57

Nastaje u prirodi, između ostalog kao produkt metabolizma bakterija u tlu uz prisutnost prekursora, no antropogeni izvori daleko su značajnijeg opsega [21]. Iako više nema industrijsku ni komercijalnu primjenu pojavljuje se kao nusprodukt u otpadnim vodama industrijskog porijekla koje u procesima koriste nitrata ili nitrite i amine. Prisutan je u otpadnim

vodama postrojenja za štavljenje kože, proizvodnje guma, pesticida i boja te konzerviranja hrane, tekstilnim otpadnim vodama iz procesa bojenja, a prisutan je i u postrojenjima za obradu komunalnih otpadnih voda gdje se može akumulirati u aktivnom mulju. Vodeći razlog za zabrinutost i potrebu za daljnjim istraživanjima metoda separacije i degradacije NDMA jest njegovo nastajanje u redovito korištenom procesu dezinfekcije vode za piće kloraminacijom. Podložan je fotodegradaciji, što trenutno i jest najčešće primjenjivana metoda uklanjanja NDMA iz vodenih medija u kombinaciji s oksidacijom vodikovim peroksidom, no učinkovitost varira ovisno o karakteristikama obrađivane vode. Tako je fotodegradacija NDMA znatno sporija npr. u otpadnim vodama s većim koncentracijama organskih onečišćujućih tvari i suspendiranih čestica nego u bistrim vodama. Također, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> metoda financijski je zahtjevnija kako zračenje potrebno za degradaciju 90 % NDMA iznosi približno 1000 mJ cm<sup>-2</sup>, što je otprilike 10 puta više od onog potrebnog za deaktivaciju virusa [22].

## **2.4. Utjecaj NDMA na životinje i ljude**

Osim što pokazuje visoku akutnu toksičnost prilikom oralnog unosa kod štakora s LD<sub>50</sub> vrijednosti u rasponu od 23 do 40 mg/kg tjelesne mase, NDMA redovito pokazuje i kancerogena svojstva u istraživanjima provedenim na životinjama i tkivima. Dnevnom oralnim unosom putem vode za piće ili hrane u koncentracijama 0,0010 - 1,1224 mg/kg tjelesne mase tijekom 12 - 18 mjeseci primijećena je češća pojava tumora jetre i Leydigovih stanica štakora. Također, životni vijek ispitivanih jedinki znatno je smanjen i općenito pada porastom unesene koncentracije NDMA, te sve jedinke koje su primale najviše koncentracije ugibaju u roku od godinu dana.

Jedini zabilježeni podaci o izravnom utjecaju na ljude su dvije smrti povezane s akutnom ingestijom NDMA te smrt povezana s unosom minimalno četiri doze od 250 - 300 mg u periodu od 2 godine [22]. Iako izvan spomenutih slučajeva nema konkretnih podataka, predviđanje utjecaja NDMA na ljudski organizam ekstrapolira se iz podataka dobivenih istraživanjem više životinjskih vrsta od kojih do sada nije otkrivena ni jedna imuna na kancerogeno djelovanje NDMA [2]. Kako su istraživanja pokazala jasnu korelaciju između izlaganja NDMA i pojave tumorskih stanica, posebno jetre, IARC jedna je u nizu organizacija koja svrstava NDMA u kategoriju tvari vjerojatno kancerogenih za ljude. Osim jetre pretpostavlja se da bi utjecaj unosa NDMA na ljudski organizam mogli pokazati i želudac i gornji probavni sustav [22], a

dokazana je i mogućnost nastajanja NTR-a unutar organizma ingestijom sekundarnih amina i nitrita u simulaciji uvjeta unutar ljudskog želuca [1]. Iz navedenih se razloga nastoji regulirati koncentracija NDMA, posebno u pitkoj vodi, pa tako Svjetska zdravstvena organizacija postavlja 100 ng/L kao maksimalnu dozvoljenu koncentraciju (MDK) u vodi za piće, a npr. Zavod za javno zdravstvo Kalifornije predlaže MDK od 10 ng/L [3] i postavlja 3 ng/L kao ciljanu koncentraciju [2]. Iako postoje, regulative nisu usklađene na globalnoj razini, stoga su potrebna daljnja istraživanja koja bi dala jasniju sliku utjecaja NDMA na ljudski organizam i kako bi se točnije mogle odrediti koncentracije koje predstavljaju rizik za zdravlje.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Kemikalije

Tijekom istraživanja korištene su sljedeće kemikalije: kalijev dihidrogenfosfat (Lach-Ner, Češka Republika, MM: 136,09 g mol<sup>-1</sup>), dikalijev hidrogenfosfat (BDH PROLABO, Francuska, MM: 174,18 g mol<sup>-1</sup>), natrijev klorid (Lach-Ner, Češka Republika, p.a.), kalcijev klorid (Lach-Ner, Češka Republika, p.a.), NBS (Acros Organics B.V.B. A., Belgija, 95 %), acetonitril HPLC čistoće (J. T. Baker, Nizozemska), demineralizirana voda pripremljena na uređaju za ultračistu vodu Mili-Q® (Millipore Corporation, SAD).

#### 3.2. Membrane i postupak modifikacije

U istraživanju su korištene tri PA-TFC NF membrane, NF90 (FilmTec™, SAD), TS80 (TriSep™, SAD) i DK (Suez, Francuska) kupljene od Sterlitech Corporation (SAD) u obliku plahti i skladištene na suhom prije upotrebe. Nazivne karakteristike membrana određene od strane proizvođača navedene su u Tablici 3.

**Tablica 3.** Nazivne karakteristike korištenih NF membrana

Membrana	NF90	TS80	DK
MWCO / Da	100-200	~150	150 – 300
Polimer	PA-TFC	PA-TFC	PA-TFC
R (NaCl) / %	85 – 95	80 – 90	-
R (MgSO <sub>4</sub> ) / %	> 97	99	96
pH	2 – 11	2 – 11	2 – 10

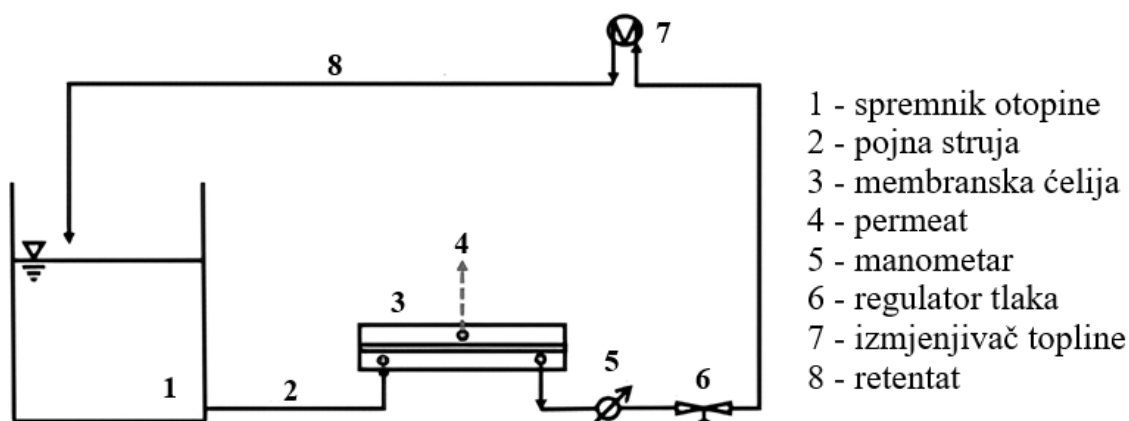
Prethodno modifikaciji, membrane su izrezane na uzorke površine  $1,38 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$  koji su ispirani demineraliziranom vodom (DI) radi uklanjanja konzervansa i skladišteni u DI vodi 24 h prije

upotrebe. Membrane su potom sušene u sušioniku na 25,0 °C, tretirane otopinom 4-nitrobenzensulfonil klorida (NBS) u etanolu, koncentracije 0,5 % mas/vol, u trajanju od 30 s te ponovo sušene, na sobnoj temperaturi u trajanju od 10 min. Nakon postupka modifikacije, membrane su isprane DI vodom i u njoj skladištene do korištenja.

### 3.3. Karakterizacija membrana

Karakteristike komercijalnih i modificiranih membrana ispitane su na uređaju za tlačne membranske procese Sepa CF II (Sterlitech, SAD) koji funkcionira po principu ukriženog toka, uz razdjelnik (eng. *spacer*) veličine 0,45 mm. Pojna struja pod radnim tlakom od 10 bar i protokom od 1,5 L min<sup>-1</sup> pomoću Hydracell pumpe (Wanner Engineering Inc., SAD) teče tangencijalno uz površinu membrane te se dijeli na permeat i retentat. Permeabilnost vode određena je kontinuiranim mjerenjem mase permeata tehničkom vagom (Kern, Njemačka) i izračunata je prema izrazu (1), gdje su  $m_t$  i  $m_{t-1}$  mase permeata u vremenima  $t_t$  i  $t_{t-1}$ ,  $\rho_{H_2O}$  gustoća vode pri 20,0 °C, a  $A$  prethodno spomenuta površina uzoraka membrana. Prikaz korištenog tlačnog membranskog procesa prikazan je Slikom 6.

$$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} = \frac{m_t - m_{t-1}}{t_t - t_{t-1} \cdot \rho_{H_2O} \cdot A} \quad (1)$$



Slika 6. Shematski prikaz tlačnog membranskog procesa

Neposredno prije početka rada membrane su ispirane s ~10 L demineralizirane vode te su 3,5 h kompaktirane pri tlaku od 13 bar. Uslijedila je stabilizacija fluksa DI vodom u trajanju od 1 h, pri radnom tlaku od 10 bar i temperaturi od 20,0 °C održavanu pločastim izmjenjivačem topline (Danfoss District Heating, Rumunjska). Pri istim radnim uvjetima određeni su faktori separacije soli, natrijeva (500 ppm) i kalcijeva klorida (2000 ppm), mjereći električne provodnosti dobivenih struja konduktometrom Lab 960 (Schott Instruments, Njemačka). Također je određen i faktor separacije NDMA molekule obradom otopine koncentracije 0,2 ppm pri 10 bar i 20,0 °C u trajanju od 1,5 h. Za održavanje pH 7 otopina NDMA korišten je pufer koncentracije 1 mM pripremljen od kalijevog dihidrogenfosfata i dikalijevog hidrogenfosfata. Svi eksperimenti su provedeni u recirkulacijskom načinu rada gdje je retentat kontinuirano vraćan u spremnik s otopinom.

### **3.4. Fizikalno-kemijska analiza struja**

Svim su strujama, dakle pojnoj struji, permeatu i retentatu, CG 842 (Schott Instruments, Njemačka) pH-metrom uz kombiniranu pH elektrodu i Lab 960 (Schott Instruments, Njemačka) konduktometrom određeni pH i električna provodnost. Kvantitativno određivanje NDMA u pojnoj kapljevinu i permeatu provedeno je sustavom Agilent serije tekućinske kromatografije visoke učinkovitosti (eng. *High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) spojenog s diodnim nizom (DAD) kao detektorom (Agilent 1100, SAD). HPLC sustav sastoji se od spremnika za mobilnu fazu, vakuumskog degazera, automatskog uzorkivača, termostatanog odjeljka za kromatografsku kolonu i binarne pumpe za isporuku mobilne faze. Za kromatografsku separaciju korištena je kromatografska kolona Kinetex C18 (Phenomenex, 150 mm x 4,6 mm, 5 mm, 100 Å). Mobilna faza sastoji se od MiliQ vode kao eluensa A i acetonitrila kao eluensa B u načinu gradijentnog eluiranja. Brzina protoka od 0,5 mL min<sup>-1</sup> i volumen injekcije od 20 µL održavani su tijekom cijele analize. Sastav pokretne faze prilikom gradijentnog eluiranja prikazan je Tablicom 4.

**Tablica 4.** Sastav pokretne faze prilikom gradijentnog eluiranja

<i>t</i> / min	A / %	B / %
0 – 7,50	95	5
7,51 – 15	95 – 45	5 – 60
15,01 – 25	40	60
25,01 – 30	95	5

Ciljani NDMA detektiran je na valnoj duljini od 230 nm. Podaci su obrađeni pomoću softvera ChemStation Rev. B.04.02 SP1 (Agilent, SAD).

### 3.5. Morfološka analiza membrana

Kako bi se utvrdile promjene aktivnog sloja membrana nakon modifikacije, membrane su analizirane infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR). Mjerenja FTIR spektara provedena su pomoću Spectrum One (Perkin-Elmer, SAD) jedinice u rasponu frekvencija 650 – 4000 cm<sup>-1</sup>, rezolucijom 4 cm<sup>-1</sup> pri sobnoj temperaturi. Također je OCA 200 goniometrom (Data Physics Corporation, SAD), metodom položene kapi (eng. *sessile drop*), izmjeren kontaktni kut između površina membrana i testne kapljevine. Kapljica testne kapljevine, u ovom slučaju vode, formira se na kraju igle za doziranje. Na membrane su polagane kapi vode volumena 5 μL, a sva su mjerenja odrađena 20 s nakon polaganja kapi da bi utjecaj vanjskih uvjeta bio konzistentan.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

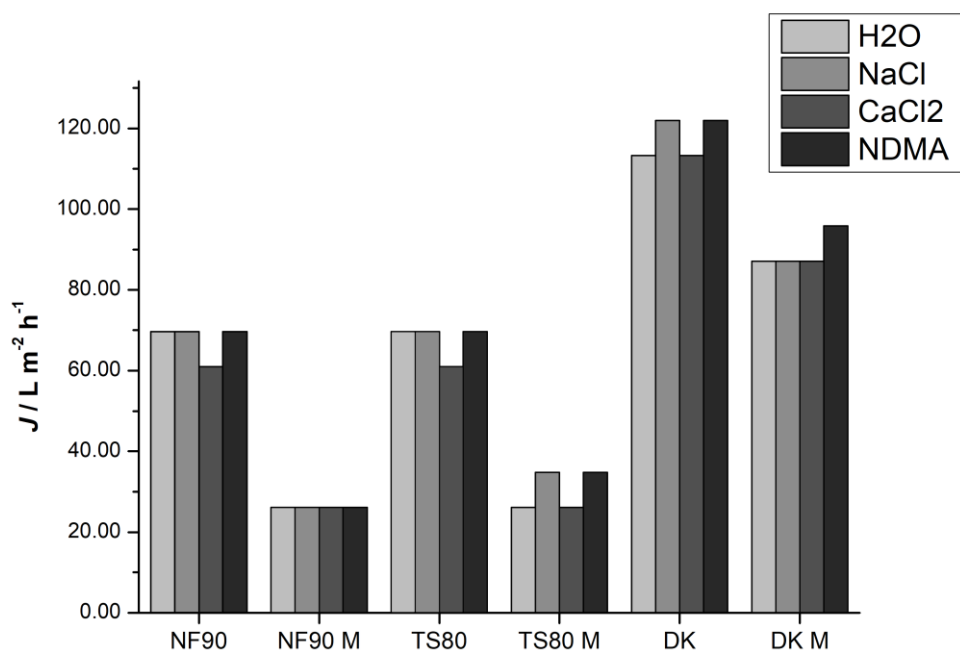
DK membrana prema uputama proizvođača namijenjena je za obradu industrijskih tokova i primjenu u prehrambenoj industriji, dok su NF90 i TS80 membrane uz to još namijenjene za obradu otpadnih tokova [23]. Nakon modifikacije sve membrane u jednakim uvjetima pokazuju drugačije performanse u odnosu na svoje komercijalne parove što je sumirano u Tablici 5 relativnim promjenama ( $\Delta$ ) te Slikama 7 i 8.

**Tablica 5.** Permeabilnosti i faktori separacije komercijalnih (P) i modificiranih (M) membrana

	NF90 P	NF90 M	TS80 P	TS80 M	DK P	DK M
$J_w / L m^{-2} h^{-1}$	67,51	26,13	67,51	30,49	117,60	89,29
$R (NaCl) / \%$	89,7	95,1	76,3	89,9	26,7	32,1
$R (CaCl_2) / \%$	98,4	97,5	95,6	96,0	31,5	30,6
$R (NDMA) / \%$	20,9	47,1	1,9	20,4	26,0	45,2
$\Delta (J_w) / \%$	- 61,29		- 54,84		-24,07	
$\Delta (NaCl) / \%$	6,01		17,82		20,22	
$\Delta (CaCl_2) / \%$	- 0,91		0,42		- 2,86	
$\Delta (NDMA) / \%$	125,36		973,68		73,85	

Sve modificirane membrane pokazuju pad permeabilnosti vode i povećanje faktora separacija NaCl i NDMA molekule u odnosu na komercijalne membrane. NF90 membrana nakon modifikacije pokazala je najveći pad permeabilnosti vode od 61,29 %, dok faktori separacije NaCl i NDMA molekule rastu za 6,01 % i 125,35 %. TS80 membrana pokazuje najveći porast faktora separacije NDMA molekule, od čak 973,68 %, a DK membrana najmanji, u iznosu od 73,85 %. S druge strane, DK membrana pokazuje najveći porast faktora separacije NaCl, koji iznosi 20,22 % te najmanji pad permeabilnosti vode, 24,07 %. Faktor separacije  $CaCl_2$  nakon modifikacije raste jedino u slučaju TS80 membrane i to za svega 0,42 %.



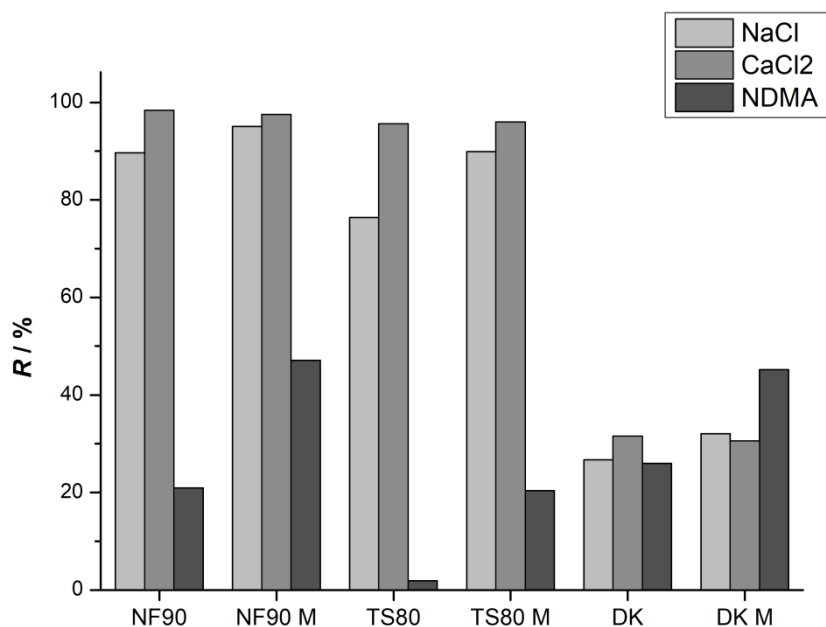


**Slika 7.** Permeabilnosti vode u otopinama za komercijalne i modificirane membrane

Iz Slike 7 vidljivo je da membrane NF90 i TS80 prije modifikacije postižu jednaku permeabilnost vode u svim ispitivanim otopinama što se podudara s činjenicom da su njihove MWCO vrijednosti (Tablica 3), tj. veličine pora bliske [24], dok nakon modifikacije TS80 membrana pokazuje nešto manji pad permeabilnosti u vodenim otopinama NaCl i NDMA od NF90 membrane. DK membrana s druge strane pokazuje znatno veću permeabilnost vode u usporedbi s prethodne dvije membrane i prije i nakon modifikacije što je posljedica većeg promjera pora i njihove šire raspodjele [24].

Nedavno istraživanje Morović et al., provedeno također na tri različite PA-TFC membrane, ukazalo je na promjene performansi spomenutog tipa membrana prilikom modifikacije *n*-propanolom, gdje dolazi do promjene strukture PA sloja membrana, tj. preraspodjele polimernih lanaca i bubrenja polimera u otapalu, a time i do promjene veličina pora i njihove raspodjele veličina. Tom je modifikacijom dobivena veća permeabilnost membrana uz manje promjene faktora separacije NTR-a za jednu od membrana, dok preostale pokazuju pad permeabilnosti uz minimalno poboljšanje faktora separacije za jednu i značajno poboljšanje za drugu membranu [25]. Uspoređujući te rezultate s rezultatima ovog istraživanja vidljivo je da modifikacija otapalom, tj. preraspodjelom polimernih lanaca uzrokuje različite promjene permeabilnosti membrane, dok modifikacija vezanjem NBS-a isključivo rezultira padom

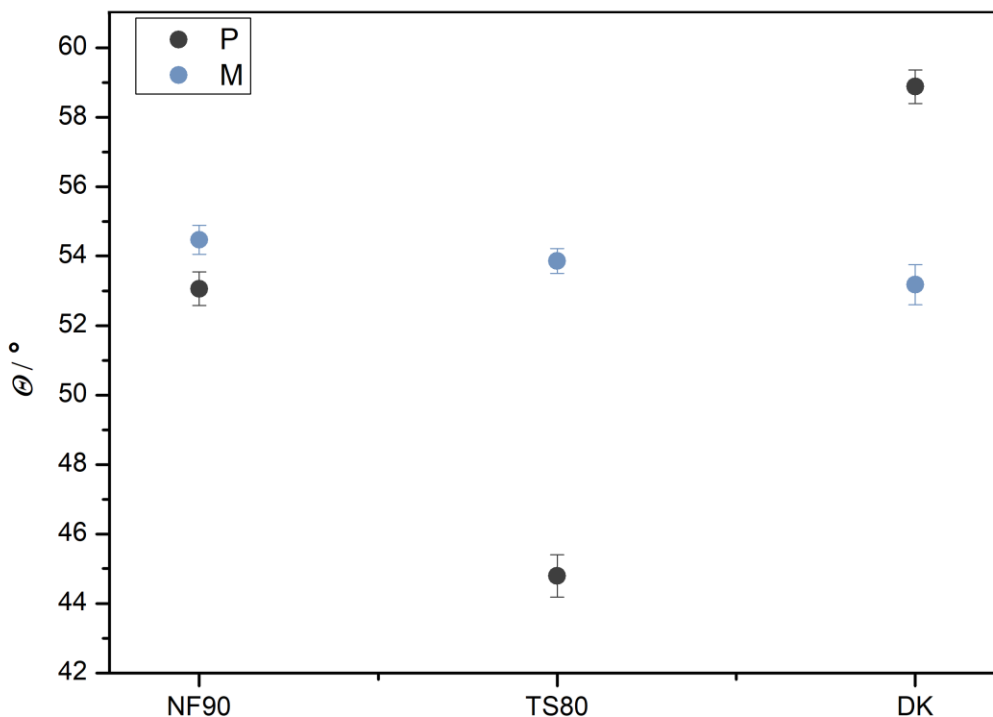
permeabilnosti zbog blokiranja dijela pora uslijed vezanja NBS-a na funkcionalne skupine PA sloja. Sulfonilna funkcionalna skupina NBS-a reaktivna je primarno prema amino skupinama gdje nastaju sulfonamidne veze, ali u manjoj mjeri i prema karboksilnim skupinama [26], od kojih su obje prisutne u PA sloju membrane [27].



**Slika 8.** Faktori separacija NaCl, CaCl<sub>2</sub> i NDMA komercijalnih i modificiranih membrana

Daleko najveći porast faktora separacije NDMA molekule pokazuje TS80 membrana koja pokazuje i značajan porast faktora separacije NaCl te jedina pokazuje porast faktora separacije CaCl<sub>2</sub>. S druge strane najmanji porast faktora separacije NDMA molekule i najveći pad faktora separacije CaCl<sub>2</sub> pokazuje DK membrana, no ona istovremeno pokazuje najveći porast faktora separacije NaCl. Kako je NDMA nenabijena organska molekula, elektrostatske interakcije ne utječu na njenu separaciju, već prevladava utjecaj mehanizma efekta prosijavanja, tj. veličine i oblika pora membrane te geometrije same molekule [28].

Prethodno spomenuto istraživanje Morović et al. pokazuje da modifikacija preraspodjelom polimernih lanaca PA membrana pod utjecajem otapala može dati širok raspon utjecaja na separaciju NTR-a, i u pozitivnom i u negativnom smjeru [25]. U svakom slučaju te su promjene manje izražene od promjena dobivenih modifikacijom membrana s NBS-om.



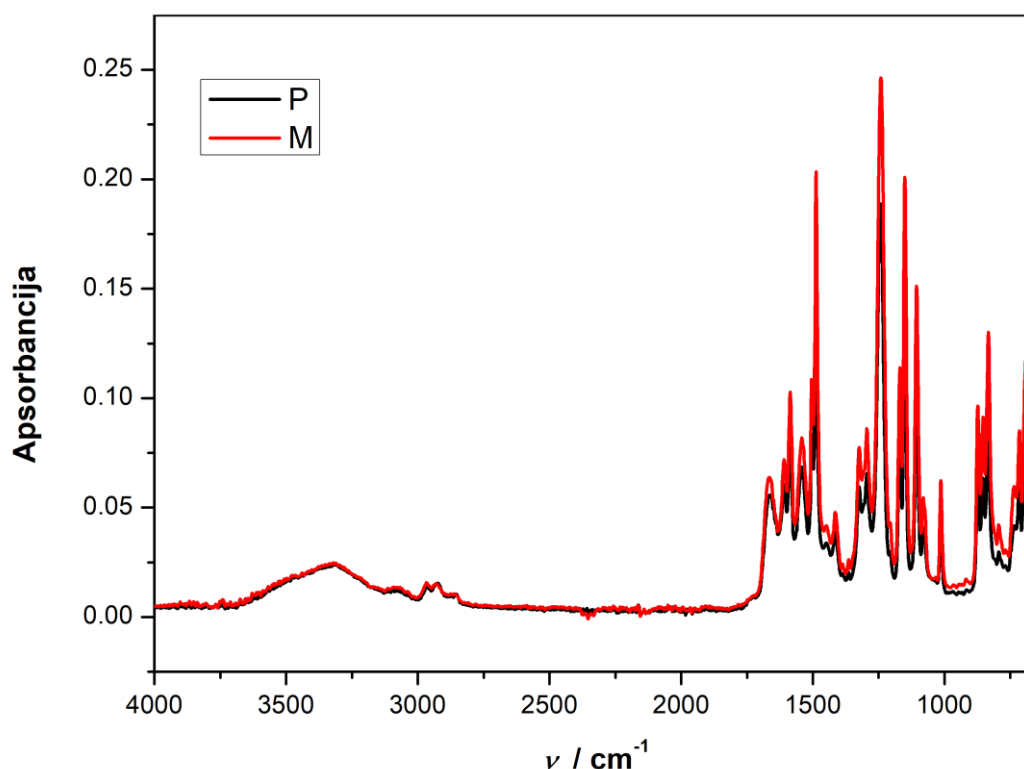
**Slika 9.** Kontakti kutovi komercijalnih (P) i modificiranih (M) membrana

Slika 9 prikazuje pomak iznosa kontaktnog kuta prema većim vrijednostima za NF90 i TS80 membrane nakon modifikacije, dok je kontaktni kut modificirane DK membrane manji u odnosu na komercijalnu membranu. Uzrok promjena kutova može biti moguća promjena gustoće hidrofilnih karboksilnih funkcionalnih skupina nakon modifikacije NBS-om i interakcijama s etanolom kao otapalom [29]. Kako kontaktni kut opisuje interakcije između površine membrana i vode, zaključujemo da modifikacijom dolazi do promjena u afinitetu membrana prema vodi. Pomak prema većim iznosima označava porast hidrofobnosti membrana nakon modifikacije, dok pad kontaktnog kuta, što je slučaj kod DK membrane, označava da njezina površina nakon modifikacije postaje nešto hidrofilnija. Iako je došlo do porasta kontaktnih kutova kod NF90 i TS80 membrana, svi su kontaktni kutovi i dalje manji od  $90^\circ$  prema čemu sve površine membrana možemo smatrati hidrofilnima [30] i prije i nakon modifikacije.

U istraživanju Morović et al. mjerenja kontaktnih kutova vodom sličnog su ishoda kao i mjerenja u ovom istraživanju. Dvije od tri ispitivane membrane pokazuju porast kontaktnog kuta, tj. veću hidrofobnost nakon modifikacije, dok jedna membrana pokazuje porast hidrofilnosti. Promjene kutova nešto su izraženije u ovom istraživanju, što je i očekivano s

obzirom da se ovdje na površinu veže nova funkcionalna skupina, dok u istraživanju Morović et al. dolazi do preraspodjele postojeće polimerne strukture [25].

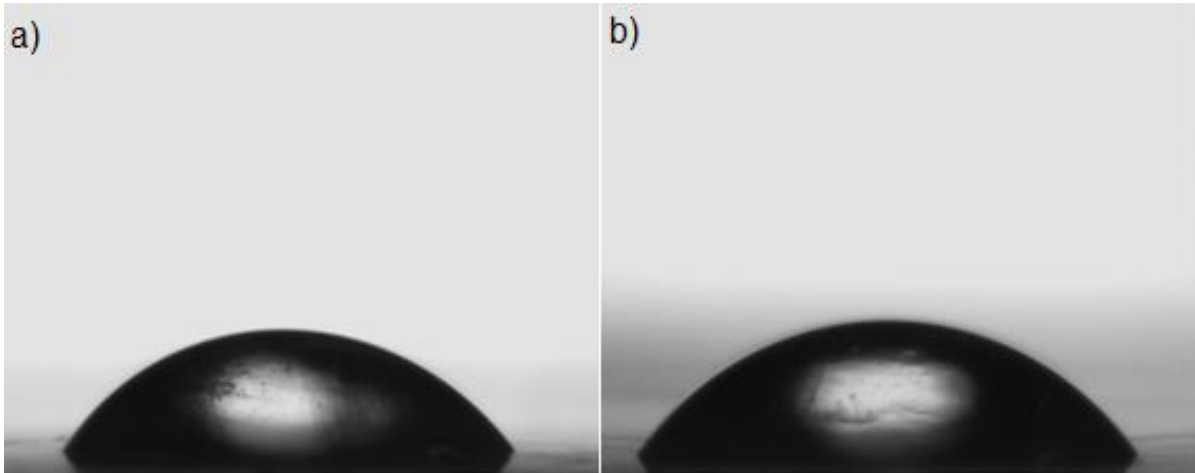
#### 4.1. NF90 membrana



**Slika 10.** FTIR spektri komercijalne (P) i modificirane (M) NF90 membrane

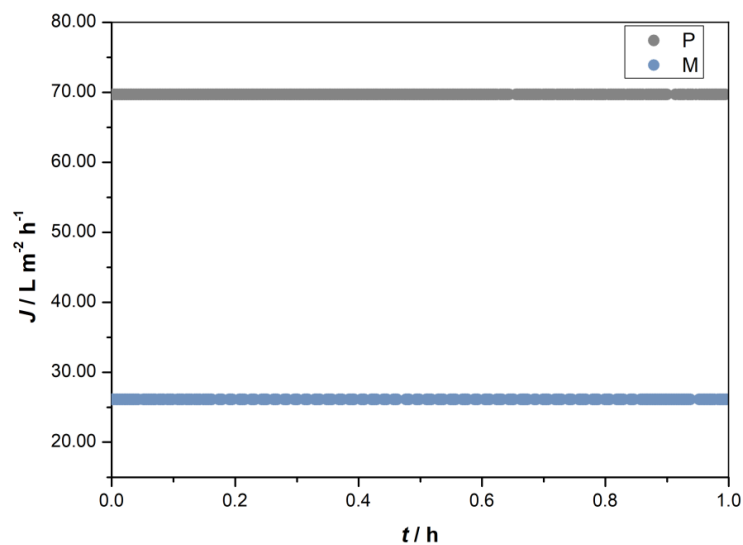
Iz dobivenih FTIR spektara (Slika 10) vidljiva je prisutnost vode u membranama (maksimum OH skupine na  $3322\text{ cm}^{-1}$ ). Apsorpcijski maksimum na  $1543\text{ cm}^{-1}$  odgovara deformaciji N-H veze i C-N istezanju amidne skupine, maksimum na  $1580\text{ cm}^{-1}$  C-N deformaciji ili C=C istezanju, dok C=O istezanju, C-N istezanju i C-C-N deformaciji sekundarne amidne skupine odgovara maksimum na  $1665\text{ cm}^{-1}$  što je sve karakteristično za PA [31, 32]. Spektri komercijalne i modificirane membrane se poklapaju, odnosno nema pojave novih maksimuma, već samo manjih promjena intenziteta nekih od postojećih. Kako je korištena otopina NBS-a bila niske koncentracije moguće je da je koncentracija NBS-a koji se ugradio u PA sloj membrane ispod praga detekcije FTIR-a. Utjecaj na promjene performansi

membrana može imati i moguće blago bubrenje PA sloja uzrokovanog etanolom korištenim kao otapalo [8].



**Slika 11.** Kontaktni kut vode za komercijalnu (a) i modificiranu (b) NF90 membranu

U slučaju modifikacije NF90 membrane vidljiva je najmanja promjena kontaktnog kuta. Njegov manji porast upućuje na nešto veću hidrofobnost membrane nakon modifikacije što posljedično znači i njezino teže vlaženje vodom. Iz iznosa kutova, tj. oblika kapi formiranih na površini membrana (Slika 11) zaključujemo da NF90 u oba slučaja pokazuje djelomično vlaženje vodom, tj. da su obje površine hidrofilne [30].

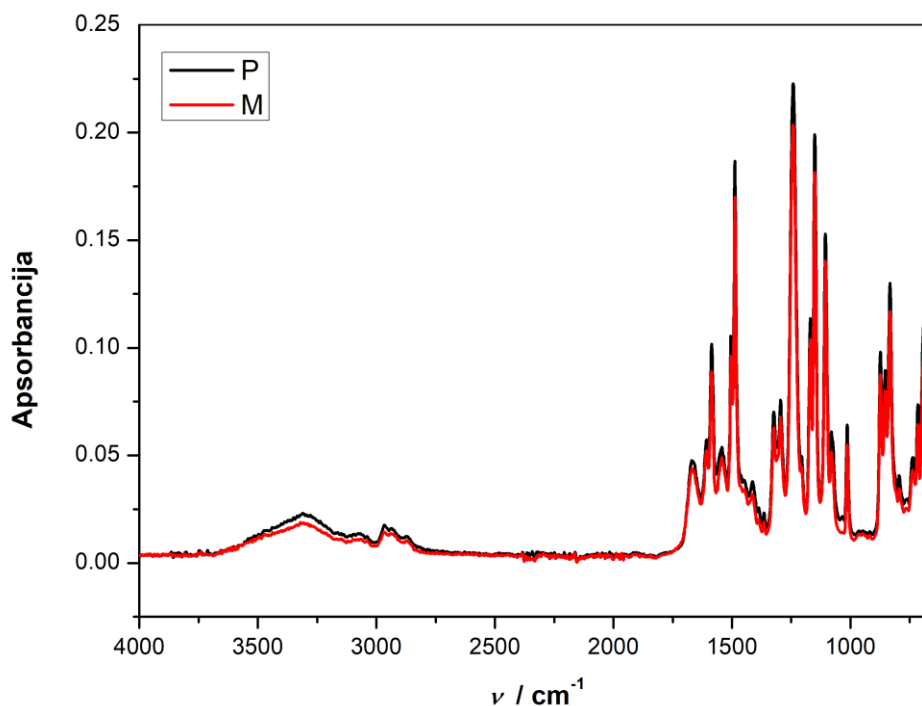


**Slika 12.** Permeabilnost vode za komercijalnu (P) i modificiranu (M) NF90 membranu

Ova membrana pokazuje najveći pad permeabilnosti vode nakon modifikacije (Slika 12) što je najvjerojatnije posljedica blokiranja pora ugrađivanjem NBS-a u strukturu membrane i mogućeg blagog bubrenja PA sloja u etanolu [8]. Kako membrana ima male promjere pora uske raspodjele [24], promjene na površini znatno utječu na njenu permeabilnost. Iako je pad permeabilnosti vode za ovu membranu najveći, ona pokazuje izuzetno visoke faktore separacije NaCl (na granici s RO membranama) i CaCl<sub>2</sub> već i prije modifikacije, no oni postignuti nakon modifikacije još su viši (Tablica 5).

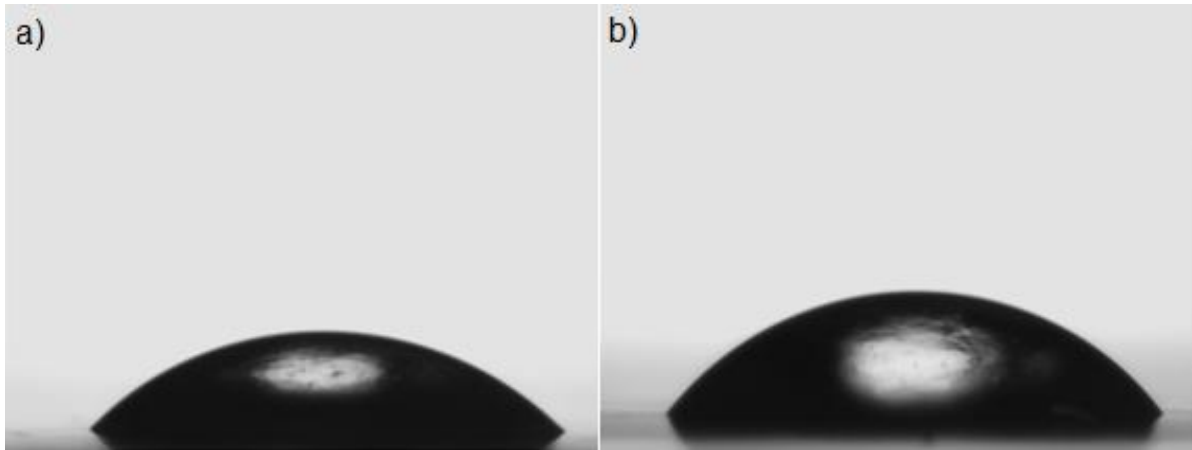
Postignut faktor separacije NDMA molekule od 47,1 % ukupno je najviši i od svih ispitivanih membrana u ovom istraživanju, ali i viši od komercijalnih NF membrana ispitivanih u nekim od prethodno provedenim istraživanjima. Fujioka et al. također su pri istim radnim uvjetima ispitivali NF90 membranu, no njihovi rezultati pokazuju faktor separacije NDMA molekule od 8 % i permeabilnost vode 132 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> [33]. Uspoređujući te rezultate s ovdje dobivenima jasna je konzistentna prisutnost obrnuto proporcionalnog odnosa faktora separacije i permeabilnosti, tzv. „*trade-off*“ [34], koji je za NF90 membranu najizraženiji. Dakle ona možda postiže najviši faktor separacije NDMA molekule, ali pod cijenu najvećeg pada permeabilnosti što bi se prilikom primjene svakako znatno odrazilo na operativne troškove postrojenja. Fujioka et al. također su ispitivali i utjecaj primijenjene topline (70 - 100 °C), vremena provedenog u kupelji i pH kupelji na tri komercijalne TFC-PA RO membrane, postižući maksimalni faktor separacije NDMA molekule od 80 %, no isto tako su primijetili i približno linearan „*trade-off*“ između separacije i permeabilnosti vode [35]. Iako je NF90 membrana pokazala pozitivnu promjenu faktora separacije NDMA molekule nakon modifikacije, to i dalje nije dovoljno za postizanje MDK zadanih regulativom Svjetske zdravstvene organizacije [3].

## 4.2. TS80 membrana

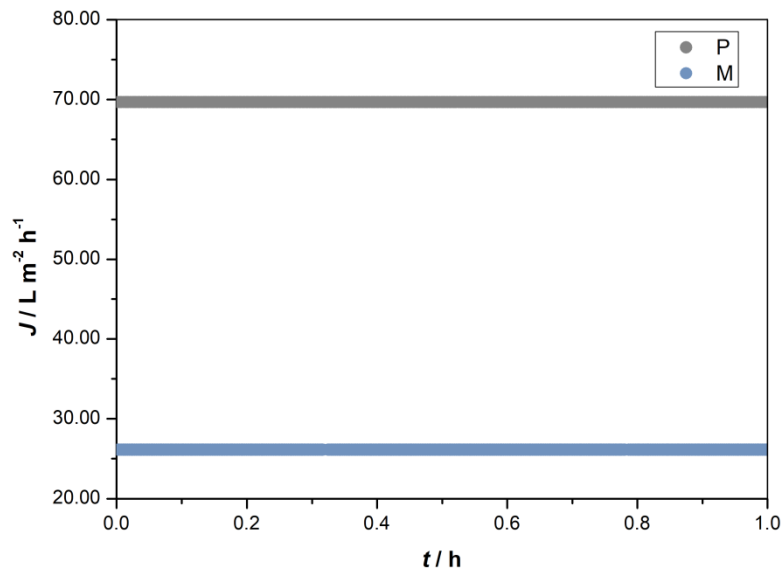


**Slika 13.** FTIR spektri komercijalne (P) i modificirane (M) TS80 membrane

U slučaju TS80 membrane ponovo dolazi do preklapanja FTIR spektara (Slika 13). Iz značajnog porasta kontaktnog kuta (Slika 9) te iz popriličnog pada permeabilnosti vode kroz modificiranu membranu (Slika 15) zaključujemo da membrana ima manji afinitet prema vodi tj. da dolazi do porasta hidrofobnosti membrane. Oblik kapljica (Slika 14) i iznos izmjenog kontaktnog kuta ukazuju na to da je površina membrane i dalje hidrofilna te ona pokazuje djelomično vlaženje vodom [30].



**Slika 14.** Kontaktni kut vode za komercijalnu (a) i modificiranu (b) TS80 membranu



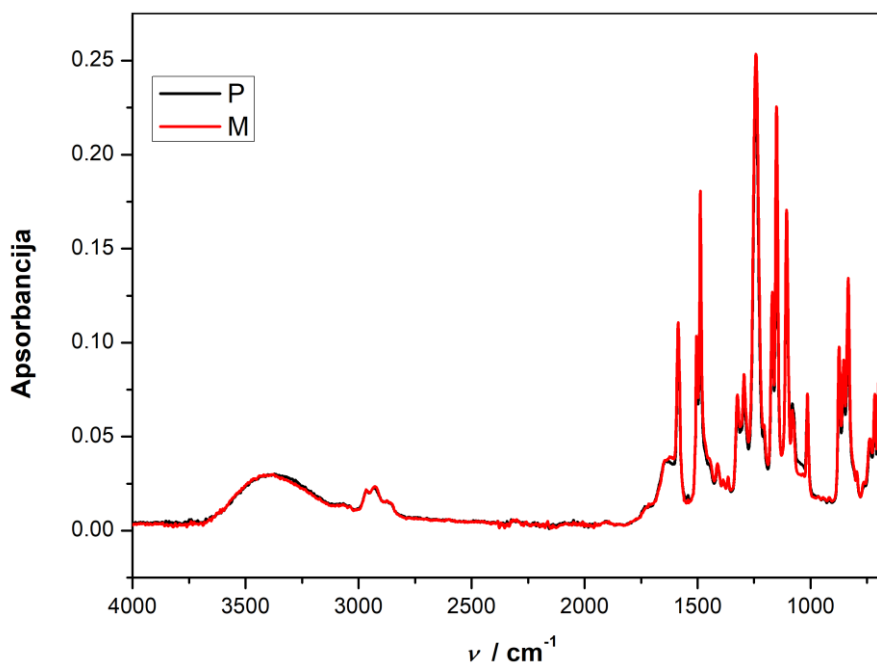
**Slika 15.** Permeabilnost vode za komercijalnu (P) i modificiranu (M) TS80 membranu

Nakon modifikacije TS80 membrana pokazuje značajan pad permeabilnosti vode jer osim što kao i NF90 membrana ima pore malih promjera, ima i usku raspodjelu veličina pora, što je pokazano u radu Košutić et al. [24]. Pretpostavlja se da je time TS80 membrana više osjetljiva na promjene u površinskom sloju od membrana s većim promjerima pora ili onih sa širom raspodjelom veličina pora kao što je npr. DK membrana. Iako je pad permeabilnosti značajan, popraćen je poboljšanjima u faktoru separacije obje ispitivane soli. Komercijalna membrana, u odnosu na NF90, ima nešto manju sposobnost separacije spomenutih soli, a kako imaju



približno jednake MWCO vrijednosti možemo zaključiti da je ovdje utjecaj elektrostatskih odbijanja manji. Komercijalna TS80 membrana pokazuje vrlo niski faktor separacije NDMA molekule, tek 1,9 %, što je daleko manje, ne samo od ovdje ispitivanih membrana, nego i onih ispitivanih u istraživanju Miyashita et al. gdje su NF membrane pokazale faktor separacije 10 – 16 % i permeabilnost vode  $37,6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  pri 4,82 bar [36]. Čak i nakon modifikacije odmak u faktoru separacije NDMA molekule u odnosu na druge komercijalne membrane nije značajan, a permeabilnost je i niža od onih postignutih drugim membranama pri nižem radnom tlaku.

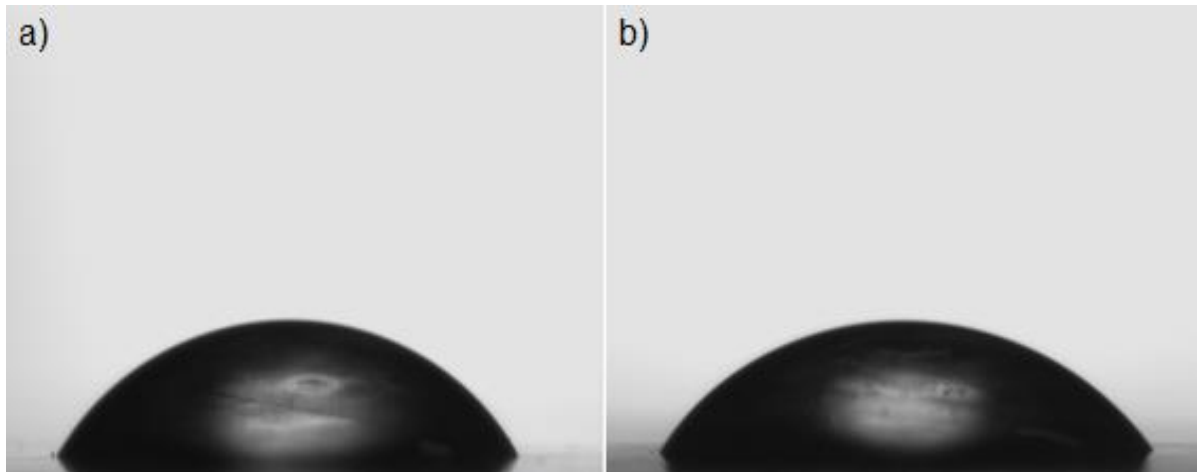
### 4.3. DK membrana



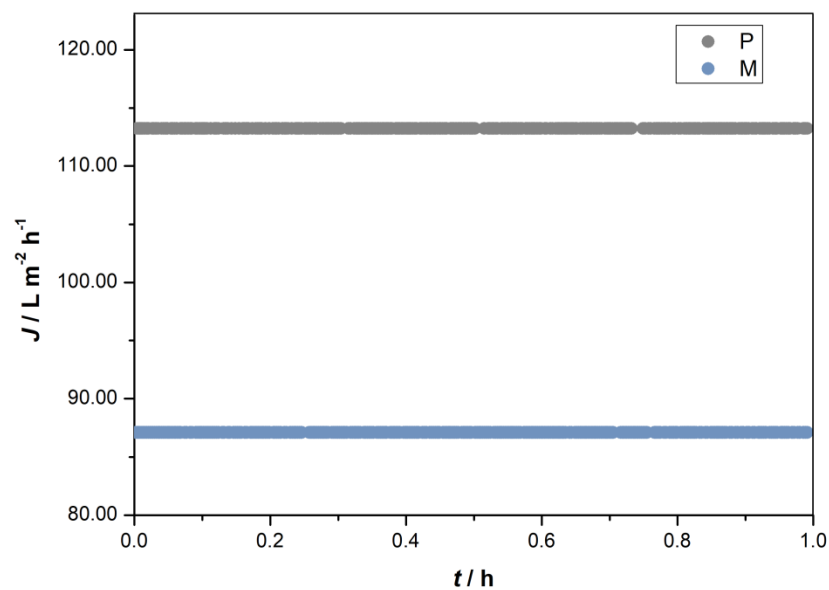
**Slika 16.** FTIR spektri komercijalne (P) i modificirane (M) DK membrane

Kao i kod prethodnih, u FTIR spektrima DK membrana prisutni su apsorpcijski maksimumi karakteristični za PA [31] te je vidljivo podudaranje spektara komercijalne i modificirane membrane (Slika 16). Oblik kapljica vode položenih na površine membrana (Slika 17) i kontaktni kut i u ovom slučaju ukazuju na djelomično vlaženje površine membrane

vodom, no promjena vrijednosti kontaktnog kuta nakon modifikacije ovdje se kreće u negativnom smjeru, dakle modificirana membrana je hidrofilnija [30].



**Slika 17.** Kontaktni kut vode za komercijalnu (a) i modificiranu (b) DK membranu



**Slika 18.** Permeabilnost vode za komercijalnu (P) i modificiranu (M) DK membranu

Kako DK membrana ima najveće promjere i najširu raspodjelu veličina pora [24], promjene na njezinoj površini izazvane modifikacijom imaju najmanji negativni utjecaj na permeabilnost te

modificirana DK membrana pokazuje veću permeabilnost vode i od komercijalnih NF90 i TS80 membrana (Slika 18). U usporedbi s ostalim membranama pokazuje najmanju promjenu faktora separacije NDMA molekule, no i ta promjena je svega 4,03 % manja od one postignute modificiranom NF90 membranom koja je pokazala najvišu separaciju NDMA molekule. Pritom DK membrana zadržava daleko veću permeabilnost vode, što je čini nešto pogodnijom za upotrebu za potrebe separacije NDMA molekule iz vodenih otopina, tj. „*trade-off*“ je u ovom slučaju nešto manje izražen u odnosu na preostale dvije ispitivane membrane. Iako se pokazala kao najpogodnija za upotrebu od ispitivanih membrana, također kao i ostale ne postiže dovoljno visok faktor separacije NDMA molekule da bi njezina koncentracija u permeatu bila ispod MDK prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji [3], što nisu postigle ni komercijalne RO membrane ispitivane od strane Miyashite et al. koje su pokazale bolje rezultate postižući faktore separacije od približno 55 %, ali uz poprilično nižu permeabilnost vode [36]. Još pogodniji „*trade-off*“, kao i ukupne rezultate, pokazuju TFC-PA RO membrane Croll et al. čija je površina modificirana grafen oksidom, postižući faktor separacije NDMA molekule od 82,7 % uz pad permeabilnosti od svega 13 % [37].

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je modifikacijom poboljšati performanse, u smislu separacije NDMA iz vodenih otopina, triju komercijalnih membrana. Sve su membrane tretirane otopinom NBS-a u etanolu, a on kao modifikator na performanse membrana utječe molekulskim blokiranjem njihovih pora.

Membrana koja je pokazala najpoželjnije performanse nakon modifikacije NBS-om jest DK membrana, ukoliko se istovremeno uzmu u obzir i faktor separacije NDMA molekule i permeabilnost vode. Pokazala je poboljšanje separacije NDMA molekule od 73,85 % i separacije NaCl od 20,22 %. Faktorom separacije NDMA od 45,19 % može se usporediti s NF90 membranom koja pokazuje najveće faktore separacije i NDMA molekule i soli, ali za razliku od ostalih membrana DK zadržava daleko najveću permeabilnost vode od  $89,29 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , 70,74 % veću od one NF90 i 65,85 % veću od permeabilnosti TS80 membrane, dakle DK membrana pokazuje najpogodniji „*trade-off*“. Ona pokazuje bolje rezultate u zadržavanju nenabijenih molekula, dok su preostale dvije membrane znatno bolje u zadržavanju soli.

Daleko najniži faktor separacije NDMA molekule pokazuje TS80 membrana, iako je pokazala najveće poboljšanje nakon modifikacije, od čak 973,68 %. Ona pokazuje i pad permeabilnosti od 54,84 %, što je ukupno čini najmanje pogodnom za uklanjanje NDMA iz vodenih medija.

Ni s jednom membranom nisu postignute koncentracije NDMA molekule ispod maksimalne dozvoljene prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji [3], stoga se može zaključiti da je potrebna daljnja optimizacija parametara modifikacije ne bi li se postigli zadovoljavajući rezultati.

## 6. LITERATURA

- [1] G. N. Wogan, S. R. Tannenbaum, Environmental N-nitroso Compounds: Implications for Public Health, *Toxicology and Applied Pharmacology* 31 (1975) 375-378
- [2] S. W. Krasner, W. A. Mitch, D. L. McCurry, D. Hanigan, P. Westerhoff, Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review, *Water Research* 47 (2013) 4433-4444
- [3] M. J. Farré, W. Gernjak, Disinfection byproducts in potable reuse, u T. Manasfi i J. L. Boudenne (ur.), *Comprehensive Analytical Chemistry*. Vol. 92, Elsevier, Amsterdam, 2021, str. 140-149.
- [4] N. N. R. Ahmad, A. W. Mohammad, E. Mahmoudi, W. L. Ang, C. P. Leo, Y. H. Teow, An Overview of the Modification Strategies in Developing Antifouling Nanofiltration Membranes, *Membranes* 12: 1276 (2022) 1-12
- [5] L. Upadhayaya, X. Qian, S. R. Wickramasinghe, Chemical modification of membrane surface – overview, *Current Opinion in Chemical Engineering* 20 (2018) 13-16
- [6] B. Diez, R. A. Rosal, A critical review of membrane modification techniques for fouling and biofouling control in pressure-driven membrane processes, *Nanotechnol. Environ. Eng.* 15 (2020) 1-12
- [7] A. O. Malakhov, A. V. Volkov, Modification of Polymer Membranes for Use in Organic Solvents, *Russian Journal of Applied Chemistry* 93 (2020) 14-22
- [8] Y. Li, S. Wang, X. Song, Y. Zhou, H. Shen, X. Cao, P. Zhang, C. Gao, High boron removal polyamide reverse osmosis membranes by swelling induced embedding of a sulfonyl molecular plug, *Journal of Membrane Science* 597 (2020) 1-12
- [9] L. Giorno, E. Drioli, H. Strathmann, Principle of Nanofiltration (NF), u E. Drioli i L. Giorno (ur.), *Encyclopedia of Membranes*. Springer Publ., Berlin, 2016, str. 1672-1676.
- [10] L. Giorno, E. Drioli, Membrane (definition, Function, Structure), u E. Drioli i L. Giorno (ur.), *Encyclopedia of Membranes*. Springer Publ., Berlin, 2016, str. 1145-1149.

- [11] E. Drioli, C. A. Quist-Jansen, L. Giorno, Molecular Weight Cut-off, u E. Drioli i L. Giorno (ur.), Encyclopedia of Membranes. Springer Publ., Berlin, 2016, str. 1326-1327.
- [12] P. Fievet, Nanofiltration, u E. Drioli i L. Giorno (ur.), Encyclopedia of Membranes. Springer Publ., Berlin, 2016, str. 1360-1362.
- [13] M. C. Petronela, C. Teodosiu, Removal of Persistent Organic Pollutants from Textile Wastewater by Membrane Processes, Environmental Engineering and Management Journal 6 (2007) 182
- [14] X. Li, J. Li, Cross-Flow Filtration, u E. Drioli i L. Giorno (ur.), Encyclopedia of Membranes. Springer Publ., Berlin, 2016, str. 477-478.
- [15] M. A. Abdel-Fatah, Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article, Ain Shams Engineering Journal 9 (2018) 3080-3087
- [16] M. J. T. Raaijmakers, N. E. Benes, Current trends in interfacial polymerization chemistry, Progress in Polymer Science 63 (2016) 86-94
- [17] S. L. Li, P. Wu, J. Wang, Y. Hu, High-performance zwitterionic TFC polyamide nanofiltration membrane based on a novel triamine precursor, Separation and Purification Technology 251 (2020) 1-2
- [18] T. Fujioka, M. Osako, S. Tanabe, H. Kodamatani, T. Shintani, Plugging nonporous polyamide membranes for enhanced rejection of small contaminants during advanced wastewater treatment, Separation and Purification Technology 253 (2020) 1-6
- [19] URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C62759&Mask=200>  
(pristup 10.5.2024.)
- [20] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N-Nitrosodimethylamine#section=Solubility> (pristup 2.7.2024.)
- [21] World Health Organisation (2002) N-nitrosodimethylamine: Concise International Chemical Assessment Document 38, Ženeva, str. 4-7.
- [22] World Health Organisation (2008) N-Nitrosodimethylamine in Drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Ženeva, str. 1-18.

- [23] URL: <https://www.sterlitech.com/dow-filmtec-flat-sheet-membrane-nf90-pa-tfc-nf-cf016-5-pk.html#faq-349> (pristup 28.6.2024.)
- [24] K. Košutić, D. Dolar, B. Kunst, One experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer, *Journal of Membrane Science* 282 (2006) 110-112
- [25] S. Morović, A. Vezjak Fluksi, S. Babić, K. Košutić, Impact of Polymer Chain Rearrangements in the PA Structure of RO Membranes on Water Permeability and N-Nitrosamine Rejection, *Molecules* 28 (2023) 4-18
- [26] K. Ogura, Sulfur Stabilization, u B. M. Trost i I. Fleming (ur.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, 1991, str. 506-508
- [27] T. Hoang, G. Stevens, S. Kentish, The Effect of Inorganic Electrolytes on the Zeta Potential of Reverse Osmosis Membranes, *International Journal of Chemical Engineering* 2 (2009) 178
- [28] S. S. Madaeni, Nanofiltration Membranes, u E. Drioli i L. Giorno (ur.), *Encyclopedia of Membranes*. Springer Publ., Berlin, 2016, str. 1368-1369.
- [29] P. Gorgojo, M. F. Jimenez-Solomon, A. G. Livingstone, Polyamide Thin Film Composite Membranes on Cross-Linked Polyamide Supports: Improvement of RO Performance via Activating Solvent, *Desalination* 344 (2014) 181-188
- [30] K. Y. Law, Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (2014) 686-688
- [31] H. M. Gayed, F. I. A. El Fadl, N. A. Maziad, A. H. M. El-Aassar, M. S. A. Abdel-Mottaleb, Surface modification of composite polyamide reverse osmosis membrane by irradiated chitosan and TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Desalination and Water Treatment* 160 (2019) 34-36
- [32] C. Y. Tang, Y. N. Kwon, J. O. Leckie, Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination* 242 (2009) 149-160

- [33] T. Fujioka, S. J. Khan, J. A. McDonald, A. Roux, Y. Poussade, J. E. Drewes, L. D. Nghiem, N-nitrosamine rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes: The importance of membrane characteristics, *Desalination* 316 (2013) 68-72
- [34] H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson, M. Elimelech, B. D. Freeman, Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity, *Science* 356 (2017) 1-3
- [35] T. Fujioka, M. Osako, K. Oda, T. Shintani, H. Kodamatani, Impact of heat modification conditions on the removal of Nnitrosodimethylamine by polyamide reverse osmosis membranes, *Separation and Purification Technology* 247 (2020) 1-6
- [36] Y. Miyashita, S. H. Park, H. Hyung, C. H. Huang, J. H. Kim, Removal of N-Nitrosamines and Their Precursors by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes, *Journal of Environmental Engineering* 135 (2009) 789-792
- [37] H. Croll, A. Soroush, M. E. Pillsbury, S. Romero-Vargas Castrillón, Graphene Oxide Surface Modification of Polyamide Reverse Osmosis Membranes for Improved N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Removal, *Separation and Purification Technology* 210 (2019) 1-20



## 7. POPIS SIMBOLA

### Popis simbola i oznaka korištenih u radu:

$\Delta p$  – razlika tlakova, bar

$J$  – fluks, L/(m<sup>2</sup> h)

$m$  – masa, kg

$M$  – molarna masa, g mol<sup>-1</sup>

$T_v$  – temperatura vrenja, °C

$\rho$  – gustoća, kg m<sup>-3</sup>

$p_v$  – tlak pare, bar

$S$  – topljivost u vodi, mg/mL

$MPA$  – minimalna projicirana površina, Å<sup>2</sup>

$pK_a$  – konstanta disocijacije kiseline

$K_{ow}$  - distribucijski koeficijent (*n*-oktanol/voda)

$t$  – vrijeme, h

$A$  – površina, m<sup>2</sup>

$\Delta$  – relativna promjena, %

LD<sub>50</sub> – letalna doza za 50 % populacije, mg/kg tjelesne mase

MWCO – granična vrijednost molekulske mase, kDa

$\nu$  – valni broj, cm<sup>-1</sup>

$p$  – tlak, bar

$R$  – faktor separacije, %

$\theta$  – kontaktni kut, °