

# Utjecaj molekularnog blokiranja heksilaminom na poboljšanje performansi komercijalnih reverzno osmotskih membrana

---

Grganović, Dominik

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:149:133696>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-27**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dominik Grganović

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidat Dominik Grganović

Predao je izrađen diplomski rad dana: 23. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

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

Prof. dr. sc. Marica Ivanković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Anamarija Rogina, 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: 26. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dominik Grganović

**Utjecaj molekularnog blokiranja heksilaminom na poboljšanje  
performansi komercijalnih reverzno osmotskih membrana**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Krešimir Košutić

Neposredni voditelj: mag. ing. oecoing. Silvia Morović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Krešimir Košutić,  
Prof. dr. sc. Marica Ivanković  
Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2024.

*Ovaj rad većim je dijelom izrađen na Zavodu za fizikalnu kemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu , dok je dio odrađen na Zavodu za analitičku kemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine 2023./2024.*

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Krešimiru Košutiću na mentorstvu, prenesenom znanju i savjetima tijekom pisanja ovog rada, ali i tijekom studiranja.*

*Također, zahvaljujem asistentici mag. ing. oecoling. Silviji Morović na velikoj pomoći, nezaboravnim danima u labosu, uputama i smjernicama tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

*Hvala svima koji su mi bili podrška i motivacija tijekom studiranja, ne bih uspio bez vas.*

## SAŽETAK

Reverzna osmoza (RO) jedna je od najefikasnijih tehnologija za desalinaciju i pročišćavanje vode, no suočava se s izazovima pri uklanjanju malih, neutralnih molekula poput *N*-nitrozamina (NTR), koji su potencijalno kancerogeni i opasni po ljudsko zdravlje. Tradicionalne RO membrane imaju ograničenu sposobnost zadržavanja tih spojeva, što zahtijeva inovativne pristupe u njihovoj modifikaciji. Ovaj rad istražuje metodu molekularnog blokiranja uz primjenu heksilamina (HEX) i heksametildiamina (HDMA) kako bi se povećalo zadržavanje NTR-a na RO membranama. Uvođenje ovih molekularnih blokatora unutar poliamidnog sloja tanko-slojnih RO membrana ima potencijal značajno poboljšati selektivnost i efikasnost membrana prema neutralnim molekulama NTR-a, a posebno *N*-nitrozodimetilamina (NDMA) koji je najmanji među njima.

Primjena HEX-a i HDMA dovela je do promjena u raspodjeli veličine pora i broju učinkovitih pora, što je rezultiralo smanjenjem propusnosti membrane (od 5 do 33%), uz zadržavanje razine pogodnih za RO procese. HEX i HDMA su pokazali pozitivan učinak na zadržavanje NTR-a s membranama ACM1, ACM5 i BW30LE. Posebno se zadržavanje NDMA s ACM1 poboljšalo za 65,5% i 70,6% nakon tretmana s HEX-om i HDMA-om.

**Ključne riječi:** reverzna osmoza, *N*-nitrozamini, molekularno blokiranje, modificiranje membrana, zadržavanje

## ABSTRACT

Reverse osmosis (RO) is one of the most efficient technologies for desalination and water purification, but it faces challenges in removing small, neutral molecules like *N*-nitrosamines (NTRs), which are potentially carcinogenic and hazardous to human health. Traditional RO membranes have limited ability to retain these compounds, necessitating innovative modification approaches. This study explores molecular plugging using hexylamine (HEX) and hexamethylenediamine (HDMA) to enhance NTR retention on RO membranes. Introducing these molecular plugs within the polyamide layer of thin-film RO membranes significantly improves selectivity and efficiency towards neutral NTR molecules, particularly the smallest, *N*-nitrosodimethylamine (NDMA).

The application of HEX and HDMA led to changes in pore size distribution and the number of effective pores, resulting in a decrease in membrane permeability (from 5 to 33%), while maintaining levels suitable for RO processes. HEX and HDMA exhibited a positive effect on NTR rejection with ACM1, ACM5, and BW30LE membranes. Specifically, NDMA retention was improved by 65.5% and 70.6% with ACM1 after treatment with HEX and HDMA, respectively.

Keywords: reverse osmosis, *N*-nitrosamines, molecular plugging, membrane modification, retention



# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1. Osmoza i reverzna osmoza</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2. Reverzno-osmotske membrane</b> .....	<b>5</b>
<b>2.3. Metode modifikacije</b> .....	<b>7</b>
2.3.1. Molekularno blokiranje.....	<b>9</b>
<b>2.4. N-nitrozamini</b> .....	<b>10</b>
<b>3. EKSPERIMENTALI DIO</b> .....	<b>13</b>
<b>3.1. Materijali i kemikalije</b> .....	<b>13</b>
<b>3.2. Obrada membrana i molekularno blokiranje</b> .....	<b>15</b>
<b>3.3. SPE i HPLC metoda</b> .....	<b>17</b>
<b>3.4. Raspodjela veličine pora</b> .....	<b>18</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>19</b>
<b>4.1. Permeabilost vode i faktor zadržavanja NaCl</b> .....	<b>19</b>
<b>4.2. Raspodjela veličine pora</b> .....	<b>21</b>
<b>4.3. Faktor zadržavanja NTR-a</b> .....	<b>26</b>
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>29</b>
<b>6. POPIS SIMBOLA</b> .....	<b>30</b>
<b>7. LITERATURA</b> .....	<b>31</b>

## 1. UVOD

Rast stanovništva i poboljšani životni standard, zajedno s razvojem poljoprivrede i industrije diljem svijeta, stvaraju sve veću potražnju za slatkom vodom. Postoji hitna i sve veća potražnja za opskrbom čistom vodom i kvalitetnom pitkom vodom. Stoga tehnologije pročišćavanja vode posljednjih godina dobivaju sve veću pozornost bez presedana [1, 2]. S obzirom na činjenicu da je samo 0,5% ukupnih vodnih resursa na zemlji pitka, slatka voda, dok je 97% morska voda, desalinacija morske vode i slanih vodonosnika postala je jedna od najpotencijalnijih, najperspektivnijih i najvažnijih metoda za dobivanje vode [3]. Prema mehanizmu odvajanja, tehnologija desalinacije može se podijeliti na toplinsku i membransku desalinaciju. Desalinacija temeljena na membranama uključuje reverznu osmozu (RO), nanofiltraciju (NF), elektrodijalizu i neke nove tehnologije poput ionske izmjene [4, 5]. Procesi membranske separacije brzo su se razvili tijekom posljednja tri desetljeća u dominantnu tehnologiju za desalinaciju vode [6]. RO se razvio u prevladavajuću tehnologiju desalinacije temeljenu na membrani uglavnom zato što je energetske najučinkovitija tehnologija desalinacije do danas. Trošak energije za RO smanjio se s oko 5 kWh m<sup>-3</sup> u 1990-ima, na 2,5-3,5 kWh m<sup>-3</sup> danas, što je nekoliko puta niže od troška za druge tehnologije, kao što su termalne metode desalinacije [7]. Zapravo, postrojenja za desalinaciju, koja se uglavnom pripisuju RO sustavu, izgrađena su u više od 200 zemalja diljem svijeta, posebno u sjevernoj Africi, Izraelu i na Bliskom istoku, gdje je slatka voda rijetka. Uz to oko 50% otpadnih voda iz ljudskih aktivnosti ispušta se neobrađeno u rijeke ili oceane, uz značajne utjecaje na okoliš i zdravlje, dok skoro dvije trećine svjetskog stanovništva trpi ozbiljne nestašice vode barem jedan mjesec godišnje. Prakse ponovne upotrebe otpadnih voda za poljoprivredne i industrijske svrhe postaju sve važnije u ublažavanju nestašice vode [8]. Većina postrojenja za obradu otpadnih voda koristi tercijarne metode tretmana koje uključuju fizikalne i kemijske procese za uklanjanje štetnih mikroorganizama iz otpadnih voda, a to je filtracija praćena dezinfekcijom. Iako su sekundarni i tercijski tretmani općenito dovoljni za zaštitu okoliša, pokazali su se nedostatnima u uklanjanju novih zagađivača [9]. Oni ulaze u površinske vode preko komunalnih postrojenja za obradu otpadnih voda, uzrokujući zabrinutost zbog štetnih učinaka na okoliš i ljudsko zdravlje. Pored toga, postojeći podaci sugeriraju da nova onečišćivala mogu služiti kao prekursori za stvaranje nusprodukata dezinfekcije pri dezinfekciji vode klorom i kloraminom [10,11]. Među ovim spojevima posebnu zabrinutost izazivaju *N*-nitrozamini (NTR), koji se formiraju oksidacijom sekundarnih ili tercijskih amina u prisutnosti nitrozo spoja i klasificirani su kao "moguće kancerogeni za ljude". Uklanjanje

NTR-a iz vode u praktičnim primjenama pokazalo se izuzetno teškim. Međutim, pridržavanje strogih standarda za upotrebu obnovljene vode ili prije puštanja u distribucijske sustave je od ključne važnosti zbog kancerogenosti NTR-a čak i pri vrlo niskim koncentracijama [12]. Iako se smatra da su RO i NF vrhunski procesi za pročišćavanje vode sposobni za ispunjavanje strogih kriterija kvalitete, suočavaju se s velikim ograničenjima u učinkovitom odvajanju malih, neutralnih molekula poput *N*-nitrozodimetilamina (NDMA). Provedena su detaljna istraživanja zadržavanja NTR-a s RO membranama. U jednoj od studija sastavili su sve dostupne laboratorijske podatke i utvrdili da zadržavanje NDMA raznim RO membranama nije bilo veće od 70% [13]. S obzirom na nedostatak održivih alternativa kompozitnim poliamidnim membranama tankog filma (TFC-PA), i za desalinizaciju i pročišćavanje voda, koncept prilagodbe njihove selektivnosti za učinkovito ciljano odvajanje neutralnih molekula uz zadržavanje drugih povoljnih svojstava izaziva veliko zanimanje. Jedna strategija uključuje dodavanje dodatnog sloja na PA membranu kako bi se maksimalizirala selektivnost. Drugi pristup je integracija funkcionaliziranih nanomaterijala kao što su metalno-organski okviri, silicij i ugljične nanocijevi u poliamidne membrane, s ciljem modifikacije njihovih svojstava. Treći pristup usmjeren je na fino podešavanje svojstava zadržavanja PA selektivnog sloja uključivanjem ili vezanjem molekula poznatih kao molekularni blokatori. Ovaj pristup nosi potencijal za sužavanje pora unutar PA sloja te time poticanje mehanizma isključivanja veličinom, kao i mogućnost uzrokovanja promjena u kemijskom sastavu ili polaritetu [14]. Molekularno blokiranje je tehnika koja ima za cilj smanjiti nanopore RO membrana uključivanjem malih hidrofobnih molekula, čime se učinkovito smanjuje propuštanje ciljanih topljivih tvari. Ova metoda obećava, posebno u primjenama gdje je početna selektivnost TFC-PA membrana bila nedovoljna. Fujioka i suradnici istraživali su učinkovitost blokiranja RO membrana linearnim aminima, amidima i epoksidima radi poboljšanja zadržavanja NDMA i soli. Općenito, upotreba amina ili epoksida za blokiranje rezultirala je smanjenom permeabilnosti vode i povećanim zadržavanjem vodljivosti. Zadržavanje NDMA pokazalo je izravnu korelaciju s veličinom amina [15]. Kako bi se riješili stalni izazovi s kojima se susreću RO membrane, ovo istraživanje je imalo za cilj istražiti zadržavanje NTR-a s raznim komercijalno dostupnih RO membranama i poboljšati stupanj zadržavanja integracijom molekularnih blokatora u nanopore PA sloja. Identificirani su linearno-lančani amini kao učinkoviti molekularni blokatori koji se mogu učinkovito ugraditi u nanopore, čime se pojačava efekt blokiranja i poboljšava zadržavanje NDMA, najmanje NTR molekule. Ovaj rad usredotočio se na heksilamin (HEX) i heksametildiamin (HDMA) kako bi se istražilo može li ugradnja dodatnih pozitivno nabijenih  $-NH_3^+$  skupina poboljšati integraciju molekularnih

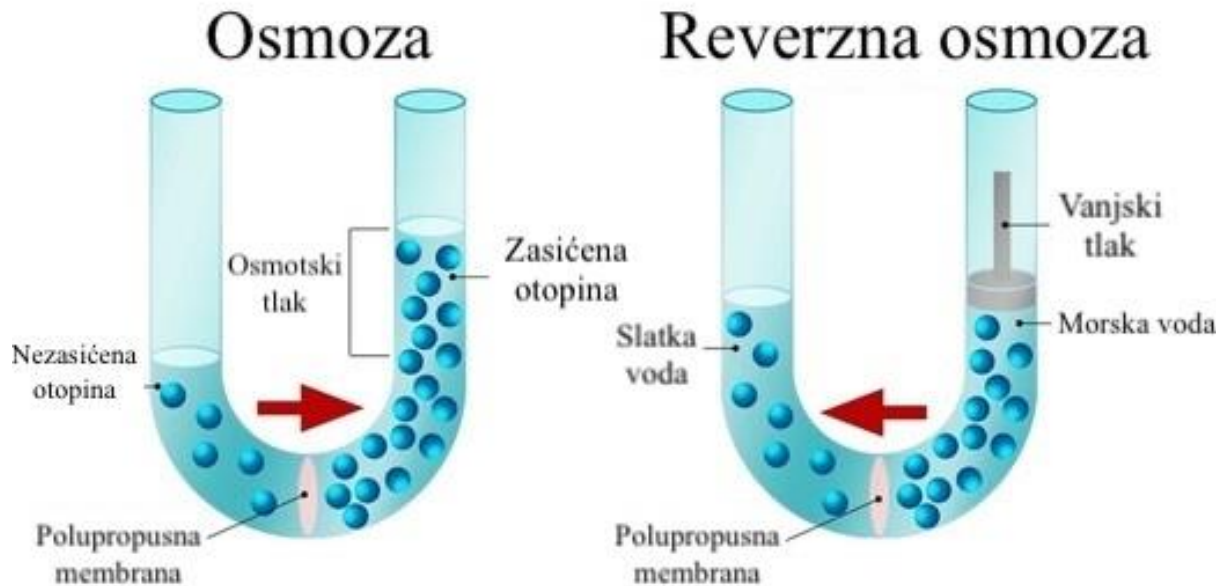
blokatora, tj. amina, u nanopore membrana i time poboljšati zadržavanje NDMA. S obzirom na rizike po okoliš i ljudsko zdravlje povezane s linearnim aminima, također se nastojalo procijeniti potencijal diaminskih molekula kao alternativna zamjena.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Osmoza i reverzna osmoza

Osmoza je prirodni proces koji se odvija kroz polupropusnu membranu, omogućujući prolazak samo otapala, poput vode, dok je otopljena tvar zadržana s druge strane membrane. Ovaj proces odvija se zbog razlike u kemijskom potencijalu, pri čemu otapalo prelazi iz otopine niže koncentracije u otopinu više koncentracije sve dok se ne uspostavi ravnoteža. Ravnoteža nastaje kada je razlika u hidrostatskom tlaku s obje strane membrane jednaka osmotskom tlaku otopine, odnosno kada su potencijali s obje membrane u ravnoteži.

Reverzna osmoza (RO) je proces u kojem se ovaj prirodni tok otapala preokreće primjenom vanjskog tlaka. Pri reverznoj osmozi, otapalo prelazi iz otopine veće koncentracije u otopinu manje koncentracije, čime se omogućava odvajanje čistog otapala od otopljene tvari. Ovaj proces je posebno koristan u sustavima za pročišćavanje vode, gdje se primjenom visokog tlaka omogućuje uklanjanje soli, nečistoća i drugih otopljenih tvari, te se dobiva čista voda koja se može koristiti za piće, industrijske procese ili druge primjene. Materijali korišteni za RO membrane izrađeni su od celuloznog acetata, poliamida i drugih polimera. Membrane koje se koriste u industrijskoj praksi sastoje od spiralno namotanih slojeva (spiralni moduli), a ovisno o sastavu ulazne otopine i operativnim parametrima postrojenja postižu izvrsne membranske performanse u postupku obrade vode [16]. Reverzna osmoza se često koristi u desalinaciji morske vode, obrati pitke vode, proizvodnji vode za farmaceutsku, prehrambenu i elektroničku industriju. Ovaj proces sve se više primjenjuje za obradu komunalnih otpadnih voda, kao tercijarni korak za uporabu takvih tipova voda [17]. Shema osmoze i reverzne osmoze prikazana je na sl. 1.



Slika 1. Shematski prikaz usporedbe procesa osmoze i reverzne osmoze

## 2.2. Reverzno-osmotske membrane

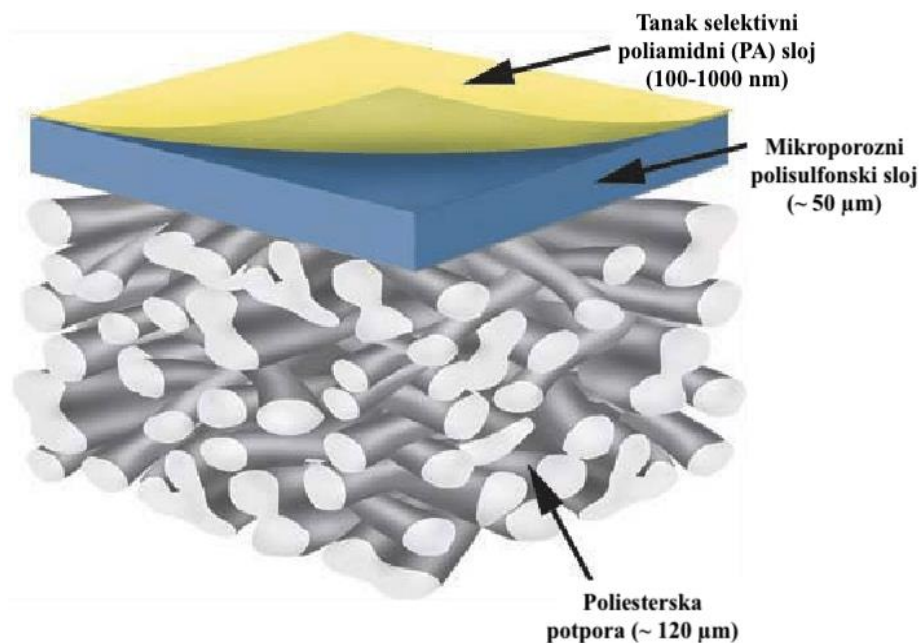
Membrana je ključni element svake membranske operacije i može se definirati kao tanki sloj ili film koji razdvaja dvije faze te djeluje kao aktivna ili pasivna fizička barijera koja omogućava prijenos tvari između tih faza. Ova definicija odnosi se na polupropusne membrane i podrazumijeva postojanje razlike u kemijskom potencijalu između dviju faza. Membrana je funkcionalan i najčešće aktivan materijal, dok je rjeđe pasivan. To se posebno odnosi na UF, NF i RO membrane. Do separacije dolazi jer membrana ima sposobnost prenijeti jednu komponentu iz ulazne otopine mnogo lakše nego ostale komponente. Učinkovitost dane membrane određena je s dva važna parametra: selektivnošću i protokom. Selektivnost membrane prema otopini općenito se izražava pomoću dva parametra: faktorom zadržavanja ( $R$ ) i faktorom separacije ( $\alpha$ ). Membrane s dobrom selektivnošću i visokom protokom trebaju imati i sljedeće karakteristike. Stabilna separacijska svojstva tijekom dugotrajne primjene (5-8 godina), što omogućava pouzdan rad kroz dulje vremensko razdoblje. Zatim, mehanička, kemijska i biološka otpornost, čime se osigurava izdržljivost membrane u različitim radnim uvjetima i okolinama. Uz to slaba podložnost membrane taloženju koloidnih i suspendiranih tvari (eng. *fouling*), što smanjuje učestalost čišćenja i održavanja i nakraju pristupačna cijena, čineći ove membrane ekonomičnim rješenjem za razne primjene [18].

Tankoslojne kompozitne (eng. *Thin-film composite*) (TFC) membrane su polupropusne membrane proizvedene prvenstveno za korištenje u sustavima za pročišćavanje ili

desalinizaciju vode. Također, koriste se u kemijskim primjenama poput baterija i gorivih ćelija. TFC membrana može se smatrati molekularnim sitom izrađenim u obliku filma od dva ili više slojevitih materijala. Konfiguracija s tri sloja daje željena svojstva poput visokog odbacivanja neželjenih materijala (poput soli), visoke brzine procesa i dobre mehaničke čvrstoće. Poliamidni gornji sloj odgovoran je za visoki faktor zadržavanja i odabran je prvenstveno zbog svoje propusnosti za vodu i relativne nepropusnosti za različite otopljene nečistoće, uključujući ione soli i druge male, nefiltrabilne molekule (Slika 2). Veliki napredak u području separacija membranama bio je razvoj kompozitnih tankoslojnih membrana 70-ih godina prošlog stoljeća, koje sadrže tanak "barijerni" sloj polimeriziran "in situ" preko porozne polimerne potpore. Ove membrane često se generički nazivaju "interfacijalne kompozitne," "kompozitne" ili "TFC" membrane, iako je TFC registrirani zaštitni znak tvrtke Koch Membrane Systems, Inc., SAD. Poliamidne membrane obično imaju kemijske funkcionalne skupine poput  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  i  $-\text{NH}_2$  na svojoj površini [19]. Posljednje dvije skupine upućuju na prisutnost nereagirajućih karboksilnih i amino skupina, koje djeluju kao fiksni naboji. Osim toga, studije su pokazale da poliamid sadrži oko 0,3-0,6 M karboksilnih skupina, što odgovara umrežavanju od 94-96%, s 8-15% trimesoil klorida (TMC) jedinica koje ostaju neprimijenjene [19, 20]. Važno je napomenuti da strukturne razlike, uključujući različite proporcije funkcionalnih skupina unutar PA sloja, mogu značajno utjecati na interakcije između otopina i PA sloja, čime se utječe na prodiranje otopine i faktor zadržavanja. Međutim, uloga određenih kemijskih funkcionalnih skupina na površini membrana ostaje u velikoj mjeri neotkrivena zbog fizičke i kemijske heterogenosti koja proizlazi iz procesa međufazne polimerizacije koja stvara tanak aktivni sloj, odnosno selekcijsku barijeru, u RO membranama. Osim fizičkih i kemijskih svojstava polimera, selektivnost membrana ovisi o veličini i geometriji molekula otopine, kao i o prirodi otopine, tj. naboju i polaritetu. U zasebnoj studiji koja koristi spojeve s različitim funkcionalnim skupinama, Kiso je pokazao da polarne skupine unutar spojeva imaju različite učinke na adsorpciju. Konkretno, primijećeno je da utjecaj polarnih skupina na adsorpciju između celuloznih acetata i molekula otopine opada u sljedećem redoslijedu:  $-\text{C}(\text{O})\text{O}- > -\text{CO} > \text{HCON} > \text{CH}_3\text{CON} > -\text{OH}- > -\text{O}-$  [21]. Međutim, ovisno o membrani, morfologija membrane može se razlikovati, tj. stupanj umrežavanja može značajno varirati, što dovodi do različitih proporcija pojedinih funkcionalnih skupina. Unutar potpuno umrežene poliamidne kože, vodikov atom na amidu ( $\text{CO}-\text{NH}-$ ) ili slobodnim amino ( $\text{NH}_2-$ ) funkcionalnim skupinama može djelovati kao donator vodikove veze. Dok keto skupina ( $=\text{O}$ ) djeluje kao akceptor vodikove veze s parcijalnim negativnim nabojem ( $\delta^-$ ), dušični atomi u molekulama

koje sadrže dušik također djeluju kao akceptori vodikovih veza, čime se povećava potencijal za vodikove veze [22].

Glavna prednost TFC membrana u odnosu na integrirane asimetrične membrane je ta što se sastav, a time i performanse, gornjeg selektivnog sloja i poroznog potpornog sloja mogu neovisno odabrati kako bi se optimizirala izvedba kompozitne membrane. Osim toga, skuplji monomeri mogu se koristiti za formiranje selektivnog sloja bez značajnog povećanja troškova jer ovaj dio čini samo mali dio ukupnog materijala. Ključni čimbenici koji su poticali razvoj TFC membranskih materijala tijekom posljednjih 50-ak godina bili su potraga za membranama za reverznu osmozu s visokim protokom i visokom selektivnošću za desalinizaciju morske vode. Uz to, razvijene su membrane za reverznu osmozu s niskim tlakom za desalinizaciju bočate vode i za ponovno pročišćavanje otpadnih voda do gotovo ultra-čiste razine, kao i nanofiltracijske (NF) membrane koje se sada uglavnom koriste za omekšavanje vode i uklanjanje otopljenih organskih tvari [23].



Slika 2. Shematski prikaz presjeka tankoslojne kompozitne (TFC) membrane.

### 2.3. Metode modifikacije

Poliamidne tankoslojne kompozitne (PA-TFC) membrane sve se više koriste za desalinizaciju vode u industrijskim i eksperimentalnim postrojenjima zbog svojih vrhunskih svojstava. Međutim, kompromis između permeabilosti i odbijanja soli, blokiranja (fouling) i



oštećenja klorom ozbiljno ograničava najbolje operativne funkcije membrana. U RO, voda prelazi preko polupropusne membrane pod visokim tlakom. Potreba za visokim tlakom ukazuje na to da, iako je učinkovitija od metoda desalinizacije temeljenih na toplini, RO je energetski zahtjevan proces. Stoga i dalje postoje izazovi u povećanju permeabilosti vode, što bi smanjilo potrošnju energije, kemikalija za čišćenje i operativne troškove. Zbog toga se provode značajna istraživanja s ciljem poboljšanja performansi RO membrana poboljšanjem odbacivanja soli i/ili protoka vode. Osim toga, tijekom korištenja RO membrana, onečišćivači, posebno biološki, često se talože na površini membrane i formiraju biofilm, što dovodi do blokiranja membrane. Blokiranje membrane može ozbiljno smanjiti performanse i vijek trajanja membrane. Biološko čišćenje membrana najlakše bi bilo primjenom dezinficijensa klora, međutim, PA-TFC membrane su osjetljive na klor koji kemijski mijenja i oštećuje PA membrane. Zbog toga je blokiranje RO membrana poliamidnog tipa jedan od dva problema u njihovoj industrijskoj primjeni te je postalo važno pitanje pripreme ili modifikacije postojećih komercijalnih PA membrana otpornih na blokiranje i na prisustvo klora [24]. Istražene su različite strategije za rješavanje ovih problema. Razvile su se razne *ex situ* i *in situ* modifikacije. *Ex situ* metode modifikacije provode se izvan sustava ili izvan procesa proizvodnje membrane, pri čemu se modifikacije provode na gotovoj membrani koja se zatim vraća u sustav. *In situ* metode modifikacije provode se izravno na membrani tijekom procesa njezine proizvodnje ili dok je membrana već u uporabi u sustavu. Ove metode omogućavaju modifikaciju površine ili unutarnje strukture membrane bez potrebe za njenim uklanjanjem iz sustava. *In situ* metode su često preferirane kada je važno da membrana ostane u kontinuiranom radu tijekom modifikacije, dok su *ex situ* metode korisne kada se traži preciznija kontrola nad modifikacijom koja se može postići izvan sustava [25].

"Premazivanje" uključuje nanošenje tankog sloja materijala na površinu membrane kako bi se poboljšala njezina svojstva. "Premaz" se obično nanosi u obliku polimernih filmova, funkcionaliziranih molekula ili hidrogelova. Metoda je jednostavna za primjenu i može značajno poboljšati performanse membrane bez narušavanja njezine osnovne strukture. Sloj po sloj metoda (LbL) (eng. *Layer-by-Layer*) uključuje postupno nanošenje naizmjeničnih slojeva kationskih i anionskih polimera na površinu membrane. Nadalje, ova metoda omogućava preciznu kontrolu debljine i sastava površinskog sloja, što može značajno utjecati na svojstva membrane te je ujedno i fleksibilna tehnika koja omogućava izradu površina s različitim funkcionalnim svojstvima. Inkorporacija nanočestica u membranu ili na njenu površinu je metoda kojom se čestice poput srebra, titanovog dioksida ili ugljikove nanocjevčice mogu

inkorporirati tijekom sinteze membrane ili mogu biti dodane u slojeve tijekom premazivanja ili LbL metode. Ova metoda omogućava stvaranje membrana koje su sposobne izdržati teške radne uvjete i imati duži vijek trajanja. Cijepljenje se odnosi na kemijsko vezivanje molekula ili polimera na površinu membrane. Ovaj proces može biti izveden pomoću radikalne polimerizacije, UV-ozračivanja ili plazme. Cijepljenjem se na površinu membrane dodaju specifične funkcionalne skupine. Modifikacija plazmom uključuje izlaganje površine membrane visokoenergetskim plinovima u plazma stanju, što dovodi do stvaranja reaktivnih vrsta koje modificiraju kemijske funkcionalne skupine na površini membrane. Ova metoda se koristi za smanjenje hidrofobnosti, smanjenje fouling-a ili za pripremu površine za daljnje modifikacije, kao što su cijepljenje ili premazivanje. Plazma modifikacija je izuzetno precizna i može se primijeniti na različite vrste materijala, omogućavajući specifičnu prilagodbu svojstava membrane bez značajnog utjecaja na njezinu osnovnu strukturu [26].

### 2.3.1. Molekularno blokiranje

Uklanjanje malih i neutralnih molekula, uključujući NTR, predstavlja izazov za RO membrane sa nanoporama u svojim separacijskim slojevima na subnanometarskoj skali. Prodiranje ovih malih molekula kroz RO membranu ovisi o razmaku između otopine i subnanometarskih pora smještenih u aktivnom sloju poliamida [22]. Minimalna projekcijska površina (eng. *Minimal projection area*) (MPA), što je dvodimenzionalna projekcija područja molekule, uvedena je kao važan parametar veličine molekule koji korelira s kemijskim odbijanjem. MPA za NDMA iznosi  $19,4 \text{ \AA}^2$ , dok je srednje poprečno područje pora u komercijalnim PA-TFC RO membranama, određeno pomoću spektroskopije poništenja životnog vijeka pozitrona (PALS), približno  $24 \text{ \AA}^2$ . Stoga je smanjenje srednje poprečne površine nanopora ključno za smanjenje razmaka i, posljedično, postizanje visokog odbacivanja NTR-a [27].

Molekularno blokiranje (eng. *Molecular plugging*) je tehnika modifikacije namijenjena sužavanju subnanometarskih pora, a pokazala se učinkovitom u poboljšanju uklanjanja borne kiseline. Važno je napomenuti da se borna kiselina odbacuje na sličan način kao i NTR jer su slične veličine čestica, relativne kemijske stabilnosti te dobre topljivosti u vodi [28]. Metoda blokiranja dizajnirana je za sužavanje nanopora RO membrana s malim hidrofobnim molekulama, kako bi se smanjilo prodiranje ciljanog otopljenog spoja. Prethodno istraživanje Shultza i sur. uspješno je poboljšalo odbacivanje bora ( $M = 63 \text{ g mol}^{-1}$ ) blokiranjem RO membrane relativno velikim alifatskim aminima, poput decilamina i dodecilamina ( $M = 157 \text{ g mol}^{-1}$ )

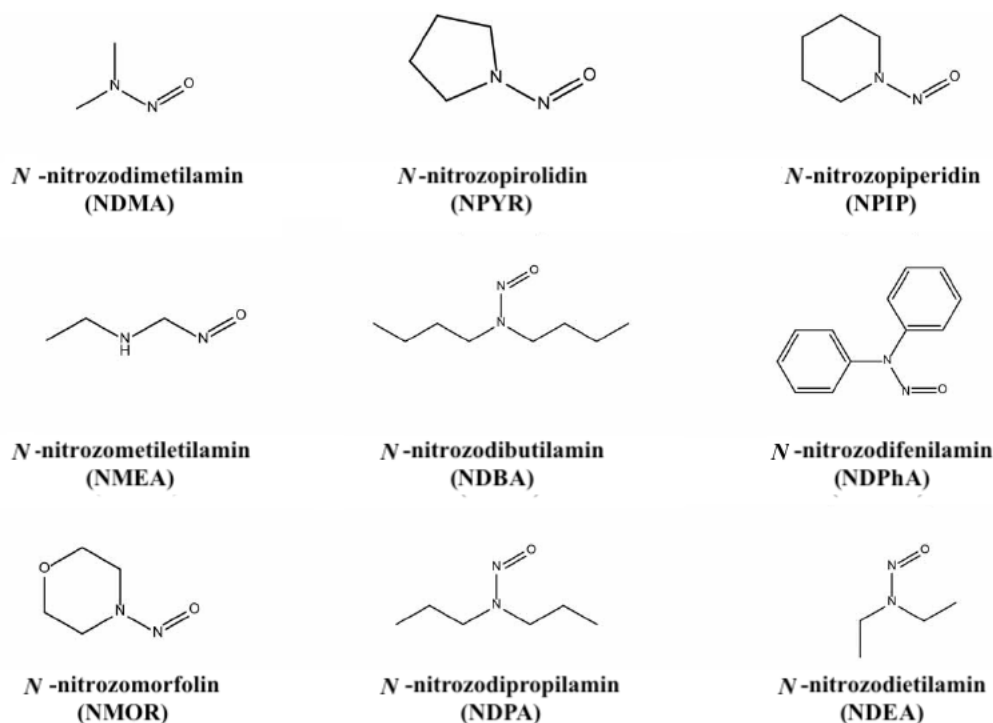
$M = 185 \text{ g mol}^{-1}$ ) [27]. Hidrofobna svojstva molekularnih blokatora ključna su za uspješnu modifikaciju membrane u svrhu poboljšanog odbacivanja bora, jer se blokiranje mora stabilno zadržati unutar nanopora RO membrane. Dapače, hidrofobne molekule adsorbiraju se na površinu RO membrane, no detaljan mehanizam ključan za uspješan "plugging" još uvijek nije do kraja razjašnjen [29].

Važnost molekularnog blokiranja može se razjasniti razumijevanjem utjecaja različitih blokirajućih elemenata na odbacivanje NTR. Kao alternativna blokiranju, ovo istraživanje je ispitalo molekule linearnih lanaca koje sadrže amino funkcionalne skupine. Kada sloj amina dođe u kontakt s poliamidnim slojem membrane, moguće je formiranje vodikove veze između amino skupina ( $-\text{NH}_2$ ) iz amina i karbonilnih skupina ( $-\text{COOH}$ ) unutar poliamidnog sloja membrane. Te interakcije mogu utjecati na strukturu i funkcionalnost membrane, osobito na njezinu sposobnost filtriranja malih molekula poput NTR [30, 31]. HEX i HDMA odabrani su za ovo istraživanje kao molekularni blokatori. Oba spoja mogu imati važnu ulogu u modifikaciji poliamidnih membrana, ali na različite načine. HEX, sa svojim hidrofobnim karakterom i jednostavnijom strukturom, može doprinijeti sužavanju nanopora, dok HDMA, s dvjema amino skupinama, može imati jače interakcije, jače vodikove veze i veći utjecaj na kemijsku strukturu membrane, što može rezultirati trajnijim modifikacijama i poboljšanom funkcionalnošću [32].

#### **2.4. N-nitrozamini**

*N*-nitrozamini (NTR) su organski spojevi koji sadrže nitrozo grupu ( $-\text{NO}$ ) vezanu na dušikov atom (N) koji je također povezan s alkilnom ili arilnom skupinom. NTR nastaju reakcijom sekundarnih amina (ili drugih prekursora koji sadrže dušik) s nitrozo spojevima, najčešće u prisutnosti nitrita ( $\text{NO}_2^-$ ). Kemijska struktura odabranih NTR-ova prikazana je na sl. 3. Posebno, stvaranje *N*-nitrozodimetilamina (NDMA) u pitkoj vodi ili otpadnim vodama povezano je s reakcijom odgovarajućih organskih dušičnih prekursora s kloraminom, što može biti potencijalni nusprodukt dezinfekcije kloraminom ili, pod određenim uvjetima, od dezinfekcije klorom. Upotreba ozona kao dezinfekcijskog sredstva također može dovesti do stvaranja NDMA u niskim koncentracijama. Nadalje, nitrozamini mogu potjecati iz nekih industrijskih izvora kao što su prerada hrane i kozmetike, proizvodnja boja i gume, štavljenje kože i lijevanje metala. Kao posljedica toga, mogu se pojaviti i u ispuštanjima iz postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda kao i u pročišćenim ili neobrađenim otpadnim vodama iz nekih industrija [33, 34]. Ljudi su obično izloženi ovim spojevima u malim dozama putem duhana i

prehrambeni proizvodi (suhomesnati proizvodi). NTR su poznati kancerogeni spojevi. Kada se unesu u tijelo, mogu se metabolizirati u tvari koje oštećuju DNK, što može dovesti do mutacija i razvoja tumora. Preporučeno ograničenje od  $26,5 \text{ ng dan}^{-1}$  jednako je ograničenju specifičnom za klasu za nečistoće nitrozamina na temelju najsnažnijeg, robusno ispitanog nitrozamina, NDEA [35]. Kada se NDMA otkrije u kloriranim pitkim vodama, obično je prisutan u koncentraciji od  $10 \text{ ng L}^{-1}$  ili manje; no može se pronaći u razinama iznad  $100 \text{ ng L}^{-1}$  u otpadnim vodama tretiranim klorom ili kloraminom, kao i u tretiranim ili netretiranim ispuštanjima iz nekih industrija. Zbog značajnog rizika za ljudsko zdravlje, doneseni su strogi propisi o prisutnosti NDMA i drugih nitrozamina u pitkoj vodi. Propisana razina za NDMA u pitkoj vodi je samo  $10 \text{ ng L}^{-1}$  [36]. Ovo ograničenje odnosi se na SAD, za sada ne postoji ograničenje za koncentraciju NDMA, niti bilo kojeg drugog nitrozamina, u Hrvatskoj. NDMA, zajedno s NDEA, NDPA, NDPhA i NPYR, uključen je u konačni „Popis kandidata za onečišćivače u pitkoj vodi“ (CCL-3) Američke agencije za zaštitu okoliša (EPA) [37]. Osim toga, šest nitrozamina (NDEA, NDMA, NDBA, NDPA, NMEA i NPYR) uvršteno je u drugi Pravilnik o monitoringu nekontroliranih onečišćivača (UCMR-2) EPA-e [38].



Slika 3. Kemijske strukture devet spojeva *N*-nitrozamina

Kao posljedica strogih propisa, postoji potreba za određivanjem nitrozamina u vrlo niskim koncentracijama u vodi. Ovo određivanje je teško zbog obogaćivanja vrlo polarnih i neutralnih spojeva iz vode i selektivnog otkrivanja malih molekula, što je oboje problematično. Nekoliko metoda temelji se na korištenju slabo osjetljivih i selektivnih GC detektora, kao što su NCD (detektor kemiluminiscencije dušika) i NPD (detektor dušika i fosfora). Kao posljedica toga, nije moguće potvrditi identitet analita, a granice detekcije su visoke, unatoč primjeni mikroekstrakcije čvrste faze (SPME) ili tekuće-tekuće ekstrakcije (LLE) i ekstrakcije čvrste faze (SPE). U posljednjim godinama razvijene su neke metode temeljene na SPE s različitim sorbensima i HPLC analizi. S obzirom na polarni karakter i visoku topljivost NDMA i ostalih reguliranih nitrozamina u vodi, upotreba HPLC umjesto GC-a čini se prikladnom za njihovo određivanje u vodi [39].

Uklanjanje nitrozamina može se postići sorpcijom na aktivni ugljen ili UV fotolizom unutar postrojenja za proizvodnju pitke vode. Međutim, zbog sporih kinetika nastanka nitrozamina tijekom kloraminacije, formiranje nitrozamina se nastavlja unutar distribucijskih sustava koji koriste kloramin. NTR mogu nastaviti nastajati u distribucijskim sustavima, osim ako prethodnici nisu uklonjeni ili transformirani [40]. U RO sustavima, *N*-nitrozamini predstavljaju poseban izazov. Odbacivanje malih neutralnih spojeva poput *N*-nitrozamina od strane RO membrana uglavnom se temelji na isključenju po veličini. Općenito, odbacivanje *N*-nitrozamina povećava se s povećanjem njihove molekularne veličine. Stoga se za NDMA, koji je najmanja molekula među *N*-nitrozaminima, odbacivanje povećava s rastom molekulske veličine [41]. Efikasnost uklanjanja nitrozamina može značajno varirati ovisno o operativnim uvjetima, kao što su protok permeata, tlak, pH i ionska snaga vode. Na primjer, povećanje protoka permeata može smanjiti efikasnost uklanjanja, dok promjene u pH mogu uzrokovati varijacije u odbacivanju [42]. Nedostatak podataka o nadzoru u punom opsegu i nedostatak informacija o radnim uvjetima (npr. protok permeata) i karakteristikama napojne vode (npr. temperatura, ionski sastav) značajno ometaju bilo kakvu smislenu analizu podataka. RO sustavi za reciklažu otpadnih voda obično su dizajnirani s tri faze kako bi postigli oporavak od oko 85%. Iako se napojna voda u RO sustavu dodatno koncentrira nakon svake faze RO procesa, do danas nisu dostupne studije koje bi ispitale učinkovitost odbacivanja nitrozamina u kasnijim fazama. Većina istraživanja na ovu temu provodi se na laboratorijskim razinama, dok su podaci o stvarnom ponašanju RO sustava u punoj skali ograničeni. To znači da su potrebna dodatna istraživanja kako bi se bolje razumjeli uvjeti pod kojima RO membrane mogu učinkovito ukloniti NTR u stvarnim, velikim sustavima za obradu vode [12].

Cilj ovog rada bio je identificirati svojstva molekularnog blokiranja koja su važna za uspješno blokiranje nanopora membrane u svrhu poboljšanog zadržavanja NTR-a.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali i kemikalije

Za izradu rada korišteno je pet RO membrana. One su: ACM1 (TriSep™, Goleta, CA, SAD), ACM5 (TriSep™, Goleta, CA, SAD), BW30LE (DOW FILMTEC™, Wilmington, DE, SAD), UTC-73AC (Toray™, Poway, CA, SAD) i XLE (DOW FILMTEC™, Wilmington, DE, SAD). Sve su membrane isporučene od strane Sterlitech Corporation, Auburn, WA, SAD kao ravne plahte i pohranjene na suhom prije upotrebe. Nazivne karakteristike membrane koje je naveo proizvođač dane su u tablici 1.

Tablica 1. Nazivne karakteristike membrana

	<b>TriSep™ ACM1</b>	<b>TriSep™ ACM5</b>	<b>DOW- FILMTEC™ BW30LE</b>	<b>Toray™ UTC-73AC</b>	<b>DOW- FILMTEC™ XLE</b>
<b>Napajanje</b>	Bočata voda	Bočata voda	Bočata voda	Bočata voda	Bočata voda
<b>Raspon pH (25°C)</b>	2-11	2-11	2-11	2-11	2-11
<b>Faktor zadržavanja (NaCl) / %</b>	99,5%	98,5%	99,0%	99,8%	98,7%
<b>Veličina pora/ MWCO</b>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
<b>Polimer</b>	Poliamid- TFC	Poliamid-TFC	Poliamid- TFC	Poliamid-TFC	Poliamid- TFC
<b>Protok / Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>/ bar</b>	42,5 / 15,5	51,0 / 7,6	62,9 – 78,2 / 15,5	52,2 / 15,5	56,1 – 69,7 / 8,6
<b>Protok / Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>bar<sup>-1</sup></b>	2,74	6,7	4,06 – 5,05	6,7	6,5 – 8,1

Korištene kemikalije za provedbu samog eksperimenta su: deionizirana voda (DI), natrijev klorid (p.a., Lach-Ner, Neratovice, Češka), natrijev hidroksid (p.a., GRAM-MOL, Zagreb, Hrvatska), dikalijev hidrogenfosfat (p.a., VWR Chemicals BDH Prolabo, Rosny-sous-Bois,

Francuska), kalijev dihidrogenfosfat, (p.a., Lach-Ner, Neratovice, Češka), metanol (HPLC, J. T. Baker, Deventer, Nizozemska), diklormetan (p.a., T.T.T., Sveta Nedjelja, Hrvatska).

Korišteni *N*-nitrozamini bili su sljedeći: *N*-nitrozodimetilamin (NDMA) (99%, Aldrich, St. Louis, MO, SAD), *N*-nitrozomorfolin (NMOR) (>99%, Supelco, Darmstadt, Njemačka), *N*-nitrozodietilamin (NDEA) (5000 µg/mL u metanolu, LGC Standards, Kulmbach, Njemačka) i *N*-nitrozopiperidin (NPIP) (5000 µg/mL u metanolu, Supelco, Darmstadt, Njemačka). Kao molekularni blokatori korišteni su: heksilamin (HEX) (>99%, TCL, Zwijndrecht, Belgija) i heksametildiamin (HDMA) (>98%, Thermo Fisher Scientific, Kandel, Njemačka). Njihova fizikalno-kemijska svojstva pobliže su opisana u tablici 2.

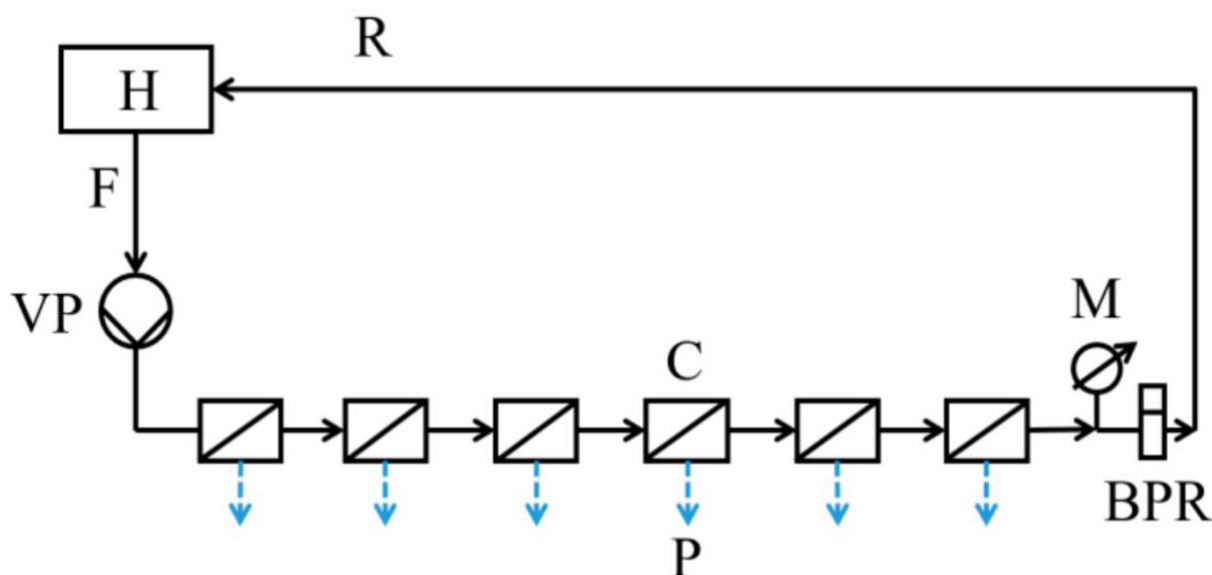
Tablica 2. Fizikalno-kemijska svojstva NTR-a i molekula koje se koriste kao molekularni blokatori

Spojevi	Molekulska formula	Molekulska masa / g mol <sup>-1</sup>	Minimalna projekcijska površina (MPA) / Å <sup>2</sup>	pK <sub>a</sub>	Log D na pH 7.4	Dipolni moment / D	Topljivost / g L <sup>-1</sup>
NDMA	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	74,08	19,40	3,52	0,04	3,71	410,00
NMOR	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	116,12	26,90	3,14	-0,18	2,68	246,00
NDEA	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	102,14	32,70	3,14	0,48	4,20	106,20
NPIP	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	114,08	27,20	3,30	0,89	3,37	51,88
<b>Molekularni blokatori</b>							
Heksametildiamin	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	116,208	21,03	10,51	-5,16	1,94	100,00
Heksilamin	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101,20	20,70	10,50	-1,02	1,59	12,00

Za kromatografsku analizu korišteni su acetonitril HPLC čistoće (J. T. Baker, Deventer, Nizozemska) i ultra-čista voda pripremljena korištenjem Milli-Q® Reagent Grade Water System (Millipore Corporation, Bedford, MA, SAD). Ista voda je korištena za TOC (eng. *Total organic carbon*) i SPE (eng. *Solid phase extraction*) metodu. Organski spojevi odabrani kao markeri za analizu veličine pora bili su sljedeći: 1, 3-dioksolan (99,8%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, SAD), 1, 4-dioksan (99,8%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, SAD), trimetilen oksid (97%, Acros Organics, Morris Plains, NJ, SAD), 12-Crown-4 (98%, Fluka, Buchs, Švicarska), 15-Crown-5 (98%, Merck-Schuchardt, Hohenbrunn, Njemačka) i 18-Crown-6 (99,5%, Fluka, Buchs, Švicarska).

### 3.2. Obrada membrana i molekularno blokiranje

Obrada otopina provedena je korištenjem uređaja za tlačne membranske procese. Laboratorijski RO sustav s ukriženim poprečnim tokom se sastoji od šest membranskih jedinica od nehrđajućeg čelika spojenih u seriju. U slučaju ovog eksperimenta korišteno je njih pet. Svaka ćelija se sastoji od dva dijela; gornji dio je fiksiran i predstavlja visokotlačnu komoru koja sadrži ulaz i izlaz za tekućinu pod tlakom. Donji dio se može skinuti i sadrži poroznu ploču od nehrđajućeg čelika. Uređaj koristi princip ukriženog poprečnog toka što znači da se ulazna otopina (F) pod tlakom kreće tangencijalno uz površinu membrane. Zbog razlike u tlakovima, dio otopine prolazi kroz membranu i postaje permeat (P), dok se preostali dio, odnosno retentat (R), odvaja i vraća u spremnik za ponovnu cirkulaciju. Ovakav način rada s recirkulacijom retentata omogućava kontinuiranu obradu otopine, smanjuje mogućnost blokiranja membrane i povećava ukupnu efikasnost procesa. Dodatno, ovakav dizajn omogućava finu kontrolu operativnih parametara poput tlaka, brzine protoka i temperature. U sustavu je integriran manometar za praćenje tlaka (M) i uz njega regulator tlaka (PR), te termometar u spremniku (H) za praćenje temperature (Slika 4). Protok se određivao skupljanjem permeata u trajanju od 5 minuta te je zatim vagan na analitičkoj vagi (KERN, Balingen, Njemačka). Protoka permeata potrebno je korigirati na 25,0 °C koristeći relativnu viskoznost i gustoću čiste vode. Otopine su tlačene kroz sustav koristeći visokotlačnu pumpu (VP) i cirkulirale su brzinom od 0,7 L min<sup>-1</sup>.





Slika 4. Shematski prikaz RO sustava - H: spremnik, VP: visokotlačna pumpa, M: manometar, BPR: regulator protutlaka, C: membranska jedinica. F, P i R označavaju tokove ulazne otopine, permeata i retentata. Plave strelice predstavljaju struju permeata, dok crne strelice predstavljaju struju retentata odnosno ulazne otopine

Prije samog procesa, membrane su precizno izrezane na dimenzije od 13 cm<sup>2</sup> te su ostavljene u DI vodi 24 sata. Nakon 24 sata membrane su postavljene na poroznu ploču od nehrđajućeg čelika u donjem dijelu membranskih jedinica. Nakon postavljanja u uređaj membrane su kompaktirane na tlaku 20 % većem od radnog (18 bar) radi stabilizacije, a zatim se smanjuje na radni tlak na 15 bar. Sustav je ostavljen da se stabilizira oko 30 minuta. Nakon stabilizacije, protok permeata određen je njegovim skupljanjem i vaganjem. Zatim je DI voda zamijenjena otopinom koja je sadržavala 1,3-dioksan, s početnom koncentracijom od 100 mg L<sup>-1</sup>, pripremljenom u 1 mM fosfata i 500 ppm NaCl te je pH morao biti namiješen na 7,2. pH je podešen pomoću otopine NaOH. Zatim je sustav ponovno ostavljen da se stabilizira oko 30 minuta. Nakon tog perioda, uzet je uzorak otopine te je započelo sakupljanje permeata. Koncentracija NaCl ( $\gamma = 500 \text{ mg L}^{-1}$ ) određena mjerenjem vodljivosti permeata, retentata i ulazne otopine koristeći uređaj Lab 960 (SCHOTT Instruments, Mainz, Njemačka). Konačno, faktor zadržavanja za otopinu 1,3-dioksana bio je određen mjerenjem koncentracije pomoću analize ukupnog organskog ugljika (Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu, TOC-VWS, Japan). Faktori zadržavanja ( $R$ ) izračunati su korištenjem jednadžbe (1), gdje  $c_p$  i  $c_f$  predstavljaju koncentracije otopljenih tvari u permeatu, odnosno ulaznoj otopini:

$$(1) \quad R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100 [\%]$$

Nakon toga sustav je pročišćen i ispražnjen, a spremnik napunjen otopinom za blokiranje (2 mM HEX ili HDMA) koja je recirkulirana pod tlakom od 10 bara na 30,0 °C tijekom 5 sati. Po isteku tih 5 sati, sustav je ispražnjen i ispran s DI vodom. Spremnik je ponovno napunjen s DI vodom, a postupak je ponovljen jednako kao i prije. Dakle, nakon stabilizacije sustava, permeat je ponovno prikupljen i izmjeren je protok, a DI voda zamijenjena otopinom 1,3-dioksana (100 mg L<sup>-1</sup> u 1 mM fosfata i 500 ppm NaCl). Sustav je stabiliziran, prikupljeni su uzorci, a koncentracija NaCl određena je mjerenjem vodljivosti. Na kraju, faktor zadržavanja za 1,3-dioksan utvrđen je pomoću analizatora ukupnog organskog ugljika. Nakon toga sustav je ispražnjen, a spremnik se ponovno napunio otopinom za blokiranje na isti način kao i prije.

Sve se još jednom ponovilo na isti način za sustav u kojem su membrane bile podvrgnute recirkulaciji otopine za blokiranje 10 sati. Nakon završenog postupka, sustav se isprao te je načinjena otopina od: NDMA 0,1 mg L<sup>-1</sup>, NMOR 0,1 mg L<sup>-1</sup>, NDEA 0,1 mg L<sup>-1</sup> i NPIP 0,1 mg L<sup>-1</sup> te 1 mM fosfata postavljena je u spremnik nakon korekcije pH na 7,2. Prilikom rada sa *N*-nitrozaminima, spremnik je dodatno zaštićen aluminijskom folijom. Sustav je prvo pušten pola sata da se ustabili, zatim je uzeto točno 100 mL početne otopine te je sustav ostavljen da cirkulira sve dok se ne nakupi 100 mL permeata ispod svake membrane. Kada je to učinjeno sustav se prazni i ispire DI vodom, a spremnik sa acetonom i DI vodom. Uzorci dalje idu na SPE i HPLC analize. Nakon što je postupak napravljen sa jednom otopinom za blokiranje na isti način se postupak isponova ponavlja za drugu otopinu te novim membranama.

### 3.3. SPE i HPLC metoda

SPE postupak je proveden korištenjem polipropilenskih SPE kolona Supelclean™ 6 mL (Supelco, St. Louis, MO, SAD) napunjenih s 2 g kokosovog ugljena (Merck, Darmstadt, Njemačka) kao sorbensa, koristeći aparaturu Visiprep™ 24 (Supelco, St. Louis, MO, SAD).

SPE postupak započeo je kondicioniranjem sorbensa, pri čemu je sorbens pripremljen za propuštanje uzorka tako što su kroz kolonu prošla dva obroka po 3 mL diklormetana, zatim dva obroka po 3 mL metanola, te pet obroka po 3 mL Milli-Q® vode. Ventili su se postupno otvarali kako bi se tlak u sustavu uravnotežio. Nakon toga, uzorak je propuštán kroz SPE kolonu pri protoku od približno 10 mL min<sup>-1</sup>, koristeći vakuum za osiguranje protoka. Plastične cijevi su uronjene u čaše s uzorcima, spojene s kolonama i uzorci su propuštaní kroz sustav. Nakon što je 100 mL uzorka prošlo kroz kolonu, kolona je sušena pod vakuumom 30 minuta, pri čemu su stijenke kolone pažljivo obrisane bez dodirivanja sorbensa, a ventili su polako zatvoreni. U završnom koraku, zadržani analiti su ekstrahirani iz sorbensa pomoću 5 x 2 mL diklormetana, koji je sakupljen u graduirane kivete postavljene u staklenu kadu ispod ventila. Nakon eluiranja, uzorcima je dodano 500 µL acetonitrila, a zatim su uparavani na 25,0 °C u rotacijskom uparivaču R-114 Büchi (Flawil, Švicarska) tijekom 5 minuta.

Upareni uzorci ulazne otopine i retentata poslani su kvantitativno određivanje odabranih *N*-nitrozamina. To je provedeno korištenjem Agilent Series HPLC sustava (eng. *High-performance liquid chromatography*) spojenog s detektorom s diodnim nizom (Agilent, Santa Clara, CA, SAD). HPLC sustav sastoji se od spremnika za mobilnu fazu, vakuumske otplinjača, automatskog uzorkivača, termostatanog odjeljka za kromatografsku kolonu i binarne pumpe za isporuku mobilne faze. Kromatografsko odvajanje provedeno je na

kromatografskoj koloni Kinetex C18 (Phenomenex, 150 mm × 4,6 mm, 5 mm, 100 Å) upotrebom mobilne faze koja je sadržavala Milli-Q® vodu kao eluent A i acetonitril kao eluent B u načinu gradijentnog eluiranja. Brzina protoka od 0,5 mL min<sup>-1</sup> održavana je tijekom cijele analize. Gradijent eluiranja je započeo s 95% eluensa A i bio je na izokratskom čekanju 7,5 minuta. Nakon toga, udio eluenta A linearno se smanjio na 40% tijekom 7,5 min. Udio eluensa A od 40% držan izokratski sljedećih 10 minuta. Udio eluenta A je u sljedećih 5 minuta vraćen na početnu vrijednost (95%) i ostao je isti 10 minuta. U svim analizama korišten je volumen injekcije od 20 µL. Ciljani *N*-nitrozamini detektirani su na valnoj duljini od 254 nm. Kontrola instrumenata, prikupljanje podataka i procjena provedeni su pomoću softvera ChemStation Rev. B.04.02 SP1 (Agilent, Santa Clara, SAD).

### 3.4. Raspodjela veličine pora

Eksperimentalni postupak za dobivanje podataka (*R* i protok) za izračunavanje raspodjele veličine pora dosta je sličan sa samim postupkom obrade membrane. Također, eksperiment za raspodjelu veličine pora odvija se paralelno sa postupkom obrade membrana. Po završetku eksperimenta sa 1,3-dioksanom sustav je ispražnjen te je napravljena nova otopina sa 1,4-dioksanom jednako kao i prethodna otopina. Dakle, nakon 30-ak minuta stabilizacije prikupljen je početni uzorak ulazne otopine i krenuo je skupljanje permeata, njegovo vaganje te mjerenje protoka. Po završetku eksperimenta, koncentracija organskog markera mjerena je na TOC-u. Postupak je ponovljen jednako za svaki naredni marker. Ovaj postupak rađen je za membrane koje još nisu podvrgnute postupku blokiranja, za membrane 5 sati podvrgnute molekulskom blokiranju te 10 sati podvrgnute molekulskom blokiranju HEX-om. Isto je ponovljeno i za membrane podvrgnute HDMA-om.

Za izračun raspodjele veličine pora, upotrijebljen je teorijski model Površinske sile - protok pora, koji su prvi razvili Sourirajan i Matsuura i opisali drugdje [44, 45]. Ovaj model pretpostavlja da su pore unutar selektivnog sloja cilindrične, dok se interakcije otopljene tvari i membrane s obzirom na vodu mogu opisati kao Lennard-Jonesove površinske potencijalne funkcije koje predstavljaju međumolekularno odbijanje i disperziju. Proračunski postupak traži raspodjelu veličine pora koja će dati minimalno odstupanje između izmjerenih i predviđenih odbijanja i brzina prodiranja šest molekula poput diska: 1,3-dioksan, 1,4-dioksan, trimetilen oksid, 12-Crown-4, 15-Crown-5 i 18-Crown-6.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Glavni cilj ovog istraživanja bio je poboljšati učinkovitost pet PA-TFC RO membrana, svaka s različitim morfološkim parametrima te fizičkim i kemijskim svojstvima polimera, s posebnim fokusom na *N*-nitrozamine.

### 4.1. Permeabilost vode i faktor zadržavanja NaCl

Podaci o permeabilosti vode i faktoru zadržavanja NaCl za odabrane RO membrane prikazani su na sl. 5. Membrane podvrgnute modifikaciji s HEX i HDMA analizirale su kako bi se utvrdile promjene u permeabilnosti (protoku) (*J*) i faktoru zadržavanja (*R*). Ove promjene su varirale ovisno o tipu membrane i trajanju tretmana te su svi rezultati uspoređeni sa komercijalnom (neobrađenom) membranom (KM).

Sve odabrane nepromijenjene membrane pokazale su visoki faktor zadržavanja NaCl, ACM1, ACM5, BW30LE, UTC73AC i XLE bilo je 99,1%, 98,7%, 99,0%, 98,5% i 98,7%

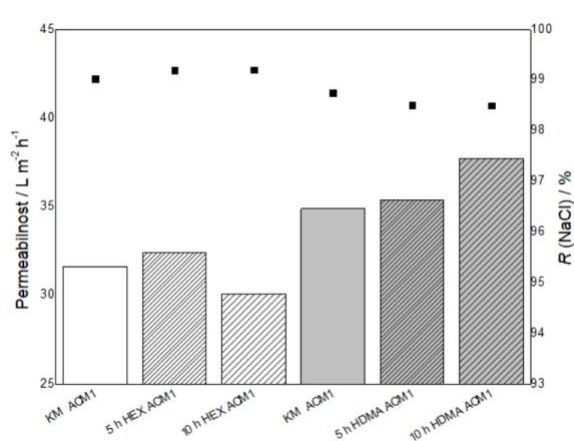
Za membranu ACM1, tretman s HEX otopinom pokazao je različite učinke ovisno o trajanju. Nakon 5 sati tretmana, permeabilnost se blago povećala za 2,50%, a faktor zadržavanja ostao je isti. Međutim, nakon 10 sati tretmana s HEX-om, permeabilnost se smanjuje za 4,90%, dok faktor zadržavanja ostaje stabilan. Modifikacija s HDMA ne pokazuje bitno drugačije rezultate. Nakon 5 sati tretmana, permeabilnost je blago porasla za 1,35%, faktor zadržavanja se nije promijenio. Produženje tretmana na 10 sati dodatno povećava permeabilnost za 8,14%, dok je selektivnost praktički ostala ista (Slika 5a).

Za ACM5 membranu, HEX tretman uzrokuje značajan pad permeabilnosti nakon 5 i 10 sati tretmana (6,96% i 21,57%, respektivno), dok faktor zadržavanja ostaje isti. Isto tako, HDMA tretman također smanjuje permeabilnost membrane, ali uz dodatno smanjenje faktora zadržavanja (Slika 5b). Valja napomenuti da su se početne vrijednosti permeabilnosti dvije KM razlikovale za 14,15%

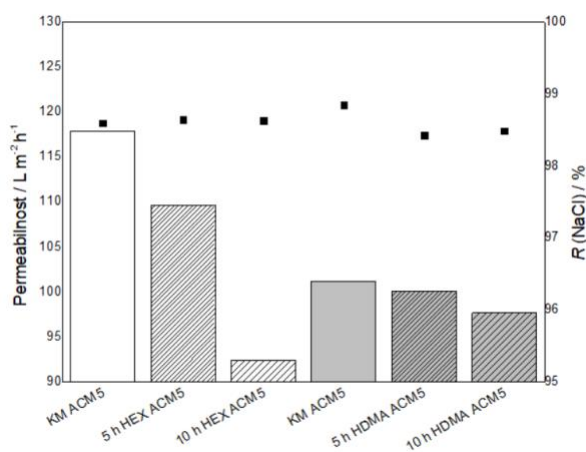
BW30LE membrana pokazuje značajno smanjenje permeabilnosti nakon tretmana s HEX-om; nakon 5 sati permeabilnost se smanjuje za 28,61%, a nakon 10 sati za čak 37,72%. Faktor zadržavanja NaCl neznatno raste, ali s obzirom na dramatičan pad protoka, to povećanje nije dovoljno da opravda smanjenje permeabilnosti. HDMA tretman pokazuje slično negativne učinke na permeabilost, no također smanjuje i faktor zadržavanja. U usporedbi s HEX-om, HDMA uzrokuje manji pad permeabilost, ali također dovodi do smanjenja selektivnosti (Slika 5c).

UTC73AC membrana nakon 5 sati HEX tretmana pokazuje blago smanjenje protok za 2,80%. Nakon 10 sati tretmana, protok se značajno smanjuje, i to za 24,11%. Kod HDMA tretmana, UTC73AC membrana bilježi još veće smanjenje protoka, uz dodatno pogoršanje selektivnosti. Nakon 10 sati, protok opada za 24,20%, faktor zadržavanja kroz cijeli postupak sa HEX i HDMA praktički ostaje isti (Slika 5d).

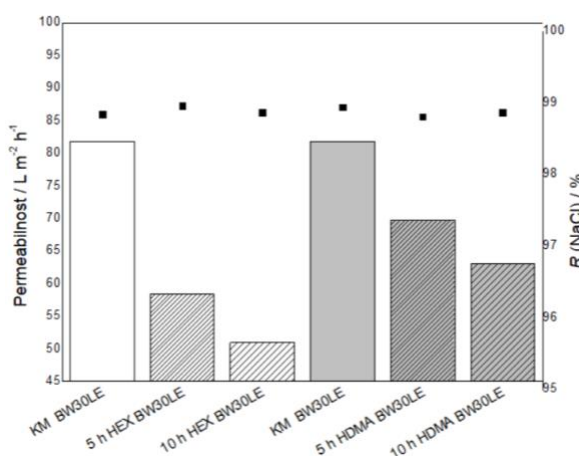
XLE membrana pokazuje jedan od najzanimljivijih odgovora na tretman. Nakon 5 sati tretmana s HEX-om, permeabilnost se smanjuje za 21,40%, dok se faktor zadržavanja povećava za 1,30%. Produženjem tretmana na 10 sati, permeabilnost se dodatno smanjuje (31,65%), a faktor zadržavanja ima gotovo isti porast (1,33%). Nasuprot tome, HDMA tretman na XLE membrani uzrokuje smanjenje permeabilnost i selektivnosti. Nakon 5 sati, permeabilnost opada za 11,05%. Nakon 10 sati, permeabilnost dodatno pada za 20,05%, a selektivnost praktički ostaje ista (Slika 5e).



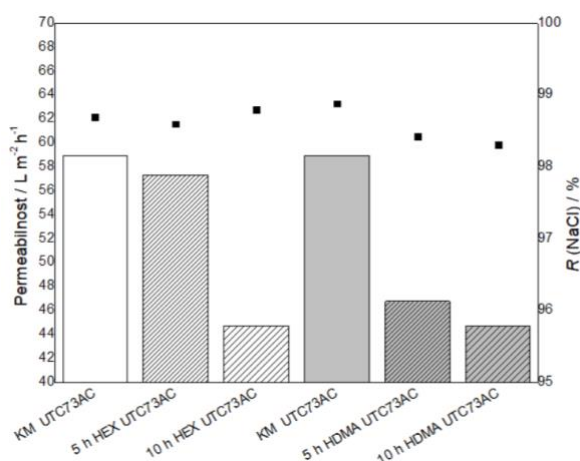
(a)



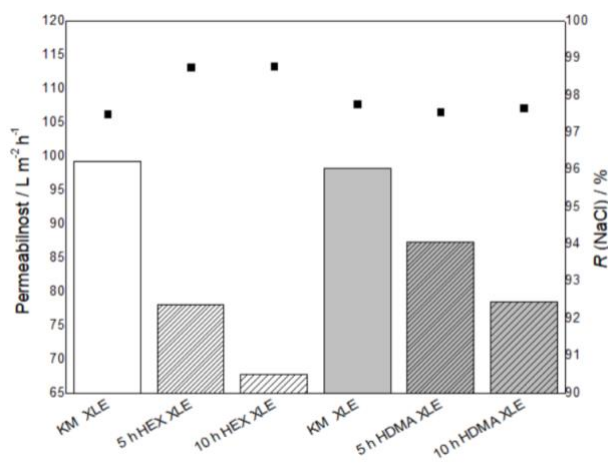
(b)



(c)



(d)



(e)

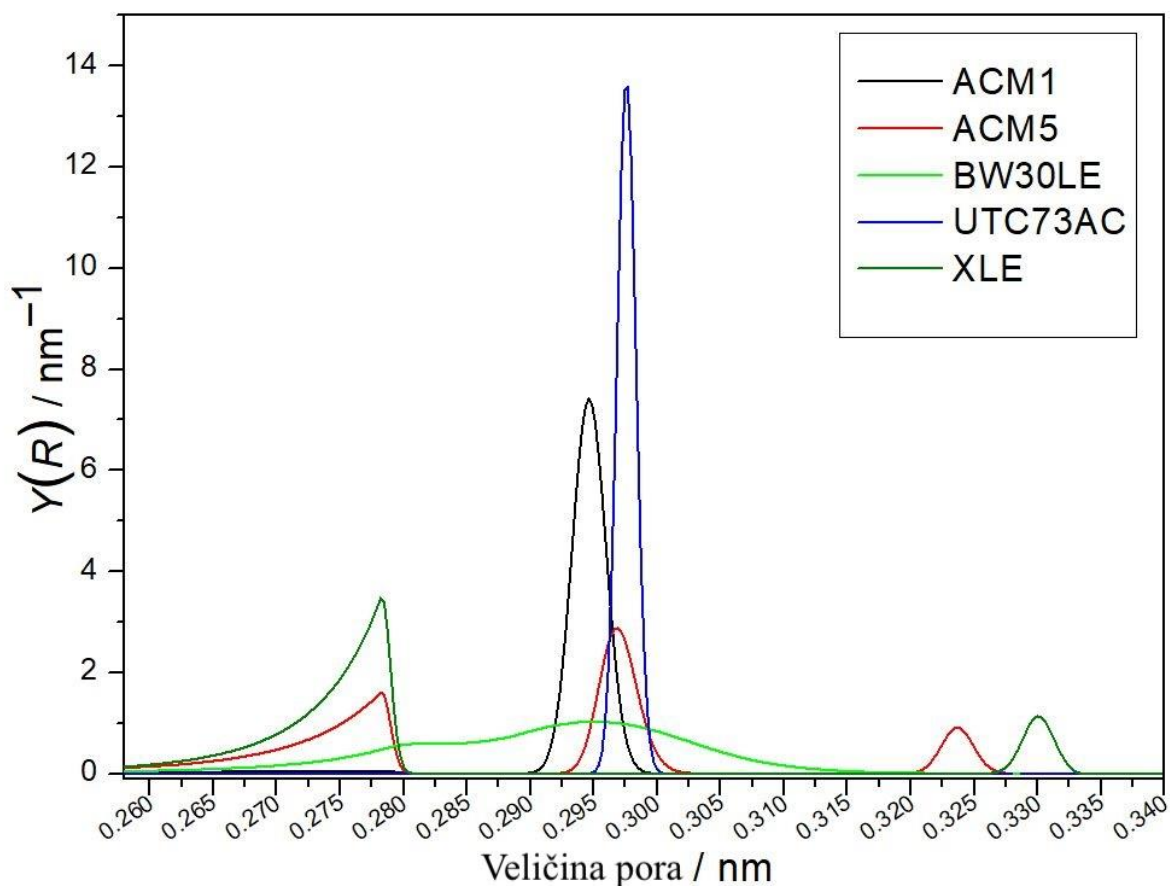
Slika 5. Permeabilnost DI vode i faktor zadržavanja NaCl za komercijalne i modificirane membrane; (a) AMC1, (b) ACM5, (c) BW30LE, (d) UTC73AC, (e) XLE

Faktor zadržavanja NaCl većinom je ostala stabilna i nije pokazala značajne promjene u usporedbi s neobrađenim membranama, s varijacijama od 0,02% do 1,33%. Najveća varijacija u faktoru zadržavanja bila je 1,33% za XLE membrane. Sve membrane pokazuju različite odgovore na tretmane s HEX i HDMA otopinama. U globalu, tretman s HEX-om više negativno utječe na permeabilnost, ali često poboljšava faktor zadržavanja, čineći membrane selektivnijima, što je povoljno u aplikacijama gdje je potrebno učinkovito uklanjanje molekula ili iona. S druge strane, HDMA tretman u većini slučajeva smanjuje i permeabilnost i selektivnost, što može biti zbog promjene u naboju same membrane, no to je potrebno ispitati dodatnim tehnikama. Pozitivni učinci HEX tretmana primijećeni su kod XLE membrane, gdje dolazi do blagog povećanja faktora zadržavanja uz prihvatljivo smanjenje permeabilnosti. Membrana ACM1 također pokazuje povoljne rezultate s kraćim HEX tretmanom, ali HDMA tretman negativno utječe na njezinu selektivnost. Membrane BW30LE i UTC73AC, s druge strane, ne pokazuju značajne koristi od HEX ili HDMA tretmana.

#### 4.2. Raspodjela veličine pora

Poroznost membrana ACM1, ACM5, BW30LE, UTC73AC i XLE analizirana je prije i nakon izlaganja HEX-u (tijekom 5 i 10 sati) i HDMA-u (tijekom 5 i 10 sati). Očito je da se dobivena raspodjela veličine pora razlikuje za svaku korištenu membranu. Površinska morfologija i ukupna poroznost membrane mogu utjecati na zadržavanje NDMA. Membrane s

većom poroznošću mogu imati više međusobno povezanih kanala koji bi mogli olakšati prolazak manjih molekula. Varijacije u raspodjeli veličine pora među različitim KM mogu biti odgovorne za njihovu različitu sposobnost odbacivanja NDMA. Općenito, membrane pokazuju dvije  $pK_a$  vrijednosti blizu pH 5-6 i 8-9. RO membrane imaju  $pK_a$  vrijednosti povezane s različitim vrstama pora, što utječe na njihov kapacitet odbijanja molekula, posebno malih i neutralnih spojeva poput NTR-ova. Visoke  $pK_a$  vrijednosti (oko 8-9) povezane su s manjim umreženim porama ispod 0,25 nm, dok su niže  $pK_a$  vrijednosti (oko 5-6) povezane s većim porama iznad 0,35 nm, koje se nalaze između agregiranih klastera polimera u gustom poliamidu [46]. Membrane s uskom raspodjelom veličine pora i manjim prosječnim veličinama pora pružaju ujednačeniju barijeru protiv malih molekula. Ova uniformnost može osigurati da manje NDMA molekula mogu proći kroz pore, što rezultira većim stupnjem separacije. Neobrađena ACM1 membrana prikazuje unimodalnu raspodjelu, s vrhom krivulje smještenim unutar raspona od 0,290-0,300 nm. S druge strane, neobrađena ACM5 membrana pokazuje trimodalnu raspodjelu koju karakterizira širi i manje intenzivan prvi vrh unutar raspona od 0,258-0,281 nm u usporedbi s drugim vrhom koji se nalazi u rasponu od 0,291-0,303 nm, te manji treći vrh smješten unutar raspona od 0,319-0,328 nm. Za razliku od drugih membrana, raspodjela veličine pora dobivena za neobrađenu BW30LE membranu odstupa i pokazuje značajno širu raspodjelu, u rasponu od 0,259 do 0,318 nm. Analiza raspodjele veličine pora provedena na neobrađenoj UTC73AC membrani pokazuje unimodalnu raspodjelu s izraženim vrhom unutar raspona od 0,295-0,300 nm. Raspodjela veličine pora dobivena za neobrađenu XLE membranu pokazuje bimodalnu raspodjelu. Početni vrh, koji se nalazi u rasponu od 0,258-0,281 nm, pokazuje širu raspodjelu i nešto viši intenzitet u usporedbi s drugim vrhom, koji je smješten unutar raspona od 0,327-0,335 nm. Rezultirajuće raspodjele veličine pora prikazane su na sl. 6. Interakcija između otopina i porozne membrane često se navodi kao važan mehanizam za odbacivanje, tj. određene interakcije, poput vodikovih veza i elektrostatskih interakcija između specifičnih funkcionalnih skupina otopine i membrana, igraju ključnu ulogu [47].

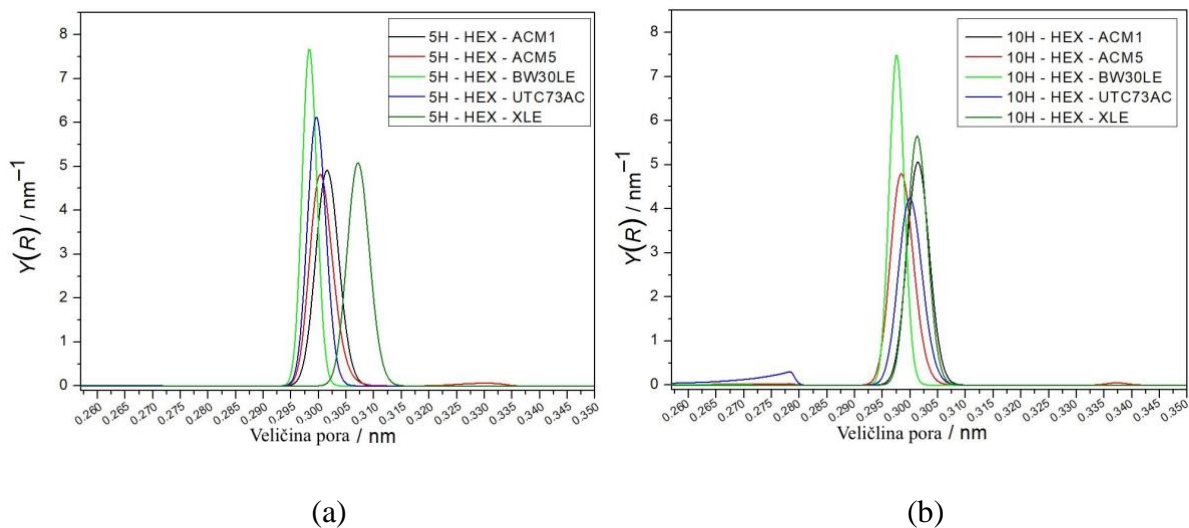


Slika 7. Raspodjela veličine pora za komercijalne (neobrađene) membrane

Izlaganje HEX-u i HDMA-u izazvalo je promjene u raspodjeli veličine pora za svaku od navedenih membrana. Za HEX, membrane ACM1 nakon 5 i 10 sati izlaganja pokazuju sličnosti, iako s smanjenom intenzitetom vrha i blagim pomakom maksimalne krivulje na raspon od 0,286-0,309 nm. Ove pore nisu značajno veće od početnih, a intenzitet dobivenog vrha je 32% manji od onog kod nepromijenjene membrane, sugerirajući moguće smanjenje broja učinkovitih pora. Kod ACM5 membrana, slično kao kod ACM1 membrane, usporedivi vrhovi s istim intenzitetom u rasponu od 0,291-0,309 nm dobiveni su nakon 5 i 10 sati izlaganja HEX otopini. Osim toga, za membranu ACM5, nakon molekularnog blokiranja, početna trimodalna raspodjela pora postala je unimodalna raspodjela. Jasno je da pore s maksimumom na 0,324 nm više nisu prisutne i pojavio se novi vrh s maksimumom na 0,298 nm. Nakon izlaganja BW30LE membrana HEX-u (tijekom 5 i 10 sati), uočeni su uski vrhovi s visokim intenzitetom unutar raspona od 0,291-0,304 nm. Raspodjela veličine pora pokazuje unimodalnu krivulju s maksimumom na 0,298 nm umjesto prethodno vrlo široke raspodjele



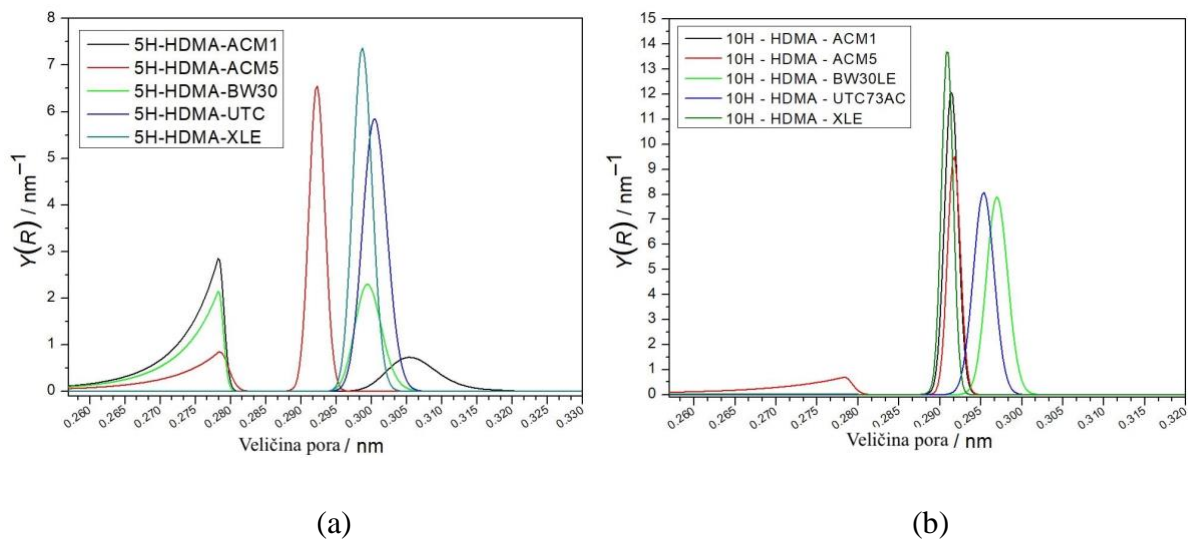
pora, što ukazuje na puno užu raspodjelu pora nakon modifikacije. Kod UTC73AC membrana uočeno je da osim u slučaju 10-satnog izlaganja HEX-u, svi su tretmani rezultirali unimodalnom raspodjelom veličine pora. Konkretno, nakon 5-satnog izlaganja HEX-u, pojavio se vrh otprilike tri puta nižeg intenziteta u usporedbi s neobrađenom membranom unutar raspona od 0,294-0,306 nm. Nakon 10-satnog izlaganja, uočena je bimodalna raspodjela veličine pora, karakterizirana manjim vrhom sa značajno nižim intenzitetom u rasponu od 0,256-0,280 nm, dok je vrh s tri puta nižim intenzitetom pronađen u rasponu od 0,295-0,305 nm u usporedbi s neobrađenom membranom. U slučaju XLE membrana, nakon 5-satnog izlaganja HEX-u, pojavio se vrh u rasponu od 0,300-0,315 nm, dok se kod HEX-a 10-satnog izlaganja pojavio vrh unutar raspona od 0,295-0,308 nm (Slika 8a i Slika 8b).



Slika 8. Raspodjela veličine pora za membrane izložene HEX-u; (a) 5 sati, (b) 10 sati

Nasuprot izlaganju HEX-om, nakon 5-satnog izlaganja ACM1 membrane HDMA-u, uočena je bimodalna raspodjela, s prvim vrhom koji pokazuje nizak intenzitet i širinu unutar raspona od 0,259-0,281 nm, dok se širi vrh pojavljuje u rasponu od 0,297-0,315 nm. Osim toga, nakon 10 sati izlaganja HDMA otopini, dobivena je drugačija raspodjela pora u usporedbi s 5-satnim izlaganjem i neobrađenom membranom. Uska, oštra krivulja s višim intenzitetom primijećena je u rasponu od 0,289-0,294 nm. Usporedno sa HEX-om, AMC5 membrane pokazuju bimodalna raspodjela s dva vrha pojavila se nakon 5-satnog izlaganja HDMA-u. Početni vrh s smanjenim intenzitetom nalazi se u rasponu od 0,258-0,282 nm, dok se sljedeći vrh s povećanim intenzitetom nalazi unutar raspona od 0,286-0,297 nm. Ipak, nakon 10-satnog izlaganja HDMA otopini, pojavio se vrh s većim intenzitetom unutar raspona od 0,287-0,295

nm. BW30LE membrana izložena HDMA otopini tijekom 10 sati ima vrlo sličnu raspodjelu veličina pora kao i kod HEX. Međutim, u slučaju 5-satnog izlaganja HDMA otopini, rezultirajuća raspodjela veličina pora pokazala je bimodalnu raspodjelu s dva vrha srednjeg intenziteta u rasponu od 0,258-0,281 nm i 0,292-0,308 nm. Kod UTC73AC membrane nakon 5-satnog tretmana s HDMA-om, raspodjela veličine pora bila je slična onoj koja je primijećena kod tretmana s HEX-om iste duljine trajanja, a vrh se može vidjeti između 0,294 i 0,306 nm. Međutim, nakon 10-satnog tretmana s HDMA-om, pojavio se izrazit vrh u rasponu od 0,291-0,300 nm. U slučaju XLE, svaki od spomenutih tretmana imao je različit utjecaj na membranu; međutim, u svim slučajevima, nakon tretmana formirala se unimodalna raspodjela veličine pora. Nakon tretmana s HDMA-om (5 sati), primijećen je vrh u rasponu od 0,294-0,304 nm, a s HDMA-om (10 sati), pojavio se vrh visokog intenziteta u rasponu od 0,287-0,295 nm. (Slika 9a i Slika 9b)



Slika 9. Raspodjela veličine pora za membrane izložene HDMA-u; (a) 5 sati, (b) 10 sati

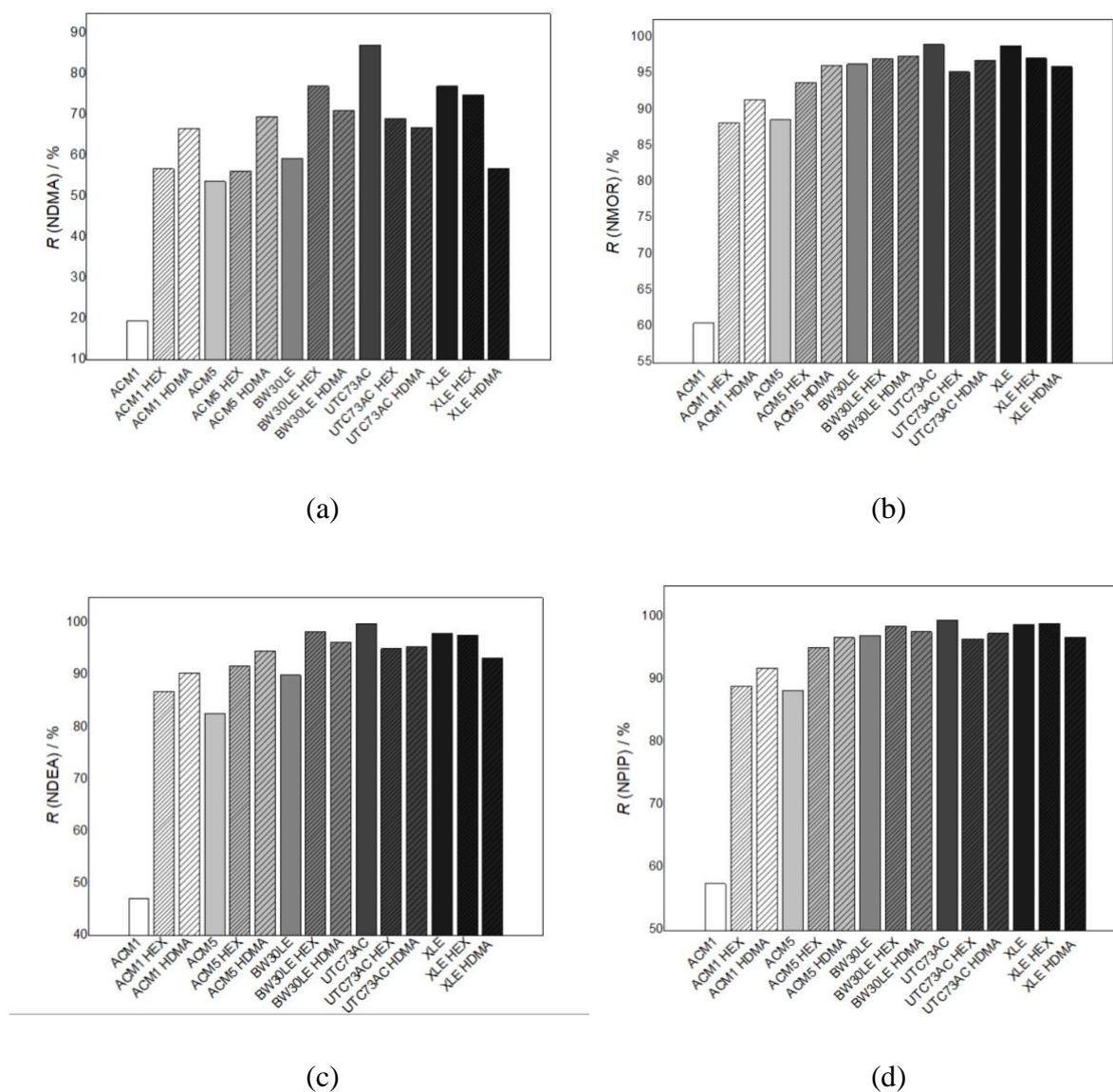
Raspodjela veličine pora indirektno određena ovom metodologijom slaže se s raspodjelom veličine pora dobivenim drugim metodama [46]. Također je važno napomenuti da, iako je očito da modifikacija utječe na raspodjelu veličine pora, promjena veličine pora ostaje unutar vrlo uskog raspona.

### 4.3. Faktor zadržavanja NTR-a

Svaka od odabranih KM pokazala je različit faktor zadržavanja prema NTR-u, pri čemu je odbacivanje jasno bilo pod utjecajem geometrijskih čimbenika poput debljine, površine i poroznosti, kao i fizičkih i kemijskih karakteristika polimera. Ovi faktori uključuju polaritet, sadržaj fiksnih naboja, stupanj umrežavanja i sadržaj vode (bubrenje) [47]. Fluktuacije u odbacivanju NTR-ova posebno su primjetne kod najmanjeg NDMA molekula. Nadalje, faktor zadržavanja četiri NTR-a povećan je s povećanjem MPA u svim odabranim RO membranama, naglašavajući utjecaj mehanizma isključenja po veličini (eng. *size exclusion*) u uklanjanju NTR-ova. Budući da su NTR-ovi male, neutralne molekule pri pH 6-8, steričke smetnje pokazale su se kao važan faktor u njihovom separiranju [15]. Osim toga, otkriveno je da je faktor zadržavanja NDMA, koje karakterizira najmanji MPA među NTR-ovima, bilo optimalno za KM UTC73AC, dosegnuvši 87,2% separacije. Nasuprot tome, KM ACM1 pokazala je značajno nižu učinkovitost, s faktorom separacije od samo 19,7%. Štoviše, membrane ACM5, BW30LE i XLE pokazale su učinkovitost odbacivanja NDMA od 53,8%, 59,5% i 77,2%. Međutim, prilikom usporedbe dobivenih faktora zadržavanja NDMA s odgovarajućim krivuljama raspodjele veličine pora, značajne razlike postaju očite u nekim slučajevima. Konkretno, dok membrane ACM1 i UTC73AC pokazuju sličnu raspodjelu veličine pora, postoji značajna razlika u separaciji NDMA, tj. faktor zadržavanja razlikovalo se za približno 77%. Ovo zapažanje moglo bi ukazivati na to da su različiti mehanizmi odgovorni za uklanjanje malih neutralnih molekula poput NDMA.

Korištenje HEX-a kao otopine za blokiranje pokazalo je pozitivan učinak na određene membrane, poboljšavajući učinkovitost zadržavanja NTR-a. Faktori zadržavanja za membrane ACM1, ACM5 i BW30LE značajno su se povećali za NDMA (65,5%, 4,6% i 22,9%), NDEA (45,7%, 9,9% i 8,6%), NMOR (31,5%, 5,5% i 0,8%) i NPIP (35,4%, 7,2% i 1,5%) nakon 10 sati tretmana s HEX-om u usporedbi s odgovarajućim neobrađenim membranama. Suprotno tome, primjetan je negativan učinak HEX-a na membrane UTC73AC i XLE. Izlaganje ovih membrana HEX otopini rezultiralo je smanjenjem zadržavanja NTR-a, s padom za NDMA (25,9% i 2,9%), NDEA (5,1% i 0,3%), NMOR (4% i 1,7%) i NPIP (3,1% i 0,2%). Kada je HDMA korišten kao otopina za blokiranje, ponovno je zabilježen pozitivan utjecaj na faktore zadržavanja NTR-a, posebno za membrane ACM1, ACM5 i BW30LE. Specifično, zabilježena su značajna poboljšanja za NDMA (70,6%, 22,8% i 16,6%), NDEA (47,9%, 12,6% i 6,5%), NMOR (33,9%, 7,8% i 1,1%) i NPIP (37,5%, 8,7% i 0,7%). Međutim, zabilježen je negativan utjecaj HDMA na membrane UTC73AC i XLE, slično kao i s HEX otopinom. Ovaj negativan

utjecaj rezultirao je smanjenjem faktora zadržavanja NDMA za 30,3% i 35,2%, NDEA za 4,6% i 5,1%, NMOR za 2,2% i 3%, te NPIP za 2,2% i 2,1% (Slika 10).



Slika 10. Faktori zadržavanja (a) NDMA, (b) NMOR, (c) NDEA, (d) NPIP za komercijalne i modificirane membrane

Općenito, podatci ukazuju na to da tretman HEX i HDMA učinkovito poboljšava separaciju NTR-a s ACM1, ACM5 i BW30LE membranama, iako na račun permeabilnosti vode. Postoji značajna obrnuta povezanost između permeabilnosti vode i dobivenog faktora zadržavanja, što je očekivano ako se veličina slobodnog volumena pora smanji.  $\text{NH}_3^+$  grupa predstavlja ključni

funkcionalni dio molekula heksilamina (HEX) i heksametildiamina (HDMA). Kao dio njihove strukture, ove pozitivno nabijene aminske grupe omogućuju bolju integraciju molekularnih blokatora unutar nanopora poliamidnih slojeva RO membrana, poboljšavajući njihovu sposobnost zadržavanja NTR-a. čime se sužava veličina pora u PA sloju i ograničava prodiranje vode, organskih markera i NTR-a. Dodatno, primijećen je blagi porast u uklanjanju NTR-a kada se koristi HDMA u odnosu na HEX. Ova pojava može se objasniti prisustvom dviju  $-NH_3^+$  skupina u HDMA, što povećava vjerojatnost interakcije blokirajućih molekula sa stijenkama pora i potencijalno povećava njihovu imobilizaciju unutar pora [48]. Kod membrana UTC73AC i XLE, vezivanje HEX i HDMA utjecalo je na raspodjelu veličine pora, ali nije poboljšalo zadržavanje NDMA, vjerojatno zbog različite morfologije membrana. Na primjer, XLE membrana je gušća i ima manje slobodnih karboksilnih skupina. Karboksilna skupina ima tendenciju stvaranja elektrostatskih privlačenja s molekularnim blokatorima koji sadrže  $-NH_3^+$  skupine. Stoga, smanjen broj ovih karboksilnih skupina na XLE membrani smanjuje vjerojatnost da se molekularni blokatori vežu elektrostatskim interakcijama što smanjuje elektrostatičko privlačenje pozitivnih molekularnih blokatora [49, 50].

Na temelju sažetih rezultata, uključujući stope zadržavanja, permeabilnost vode i krivulje raspodjele veličine pora, očito je da su se i HEX i HDMA, učinkovito integrirani u PA sloj.

## 5. ZAKLJUČAK

Početna faza ovog rada uključivala je procjenu odbijanja NTR-ova pomoću različitih PA-TFC RO membrana. Utvrđeno je da učinkovitost separacije uvelike ovisi o vrsti korištene RO membrane. Bez obzira na tip membrane, uočeno je da mehanizam isključivanja po veličini ima važnu ulogu u separaciji NTR-ova. Doprinos ovih mehanizama separaciji NTR-ova čini se da je pod utjecajem strukture PA sloja, poput raspodjele veličine pora i međupovezanosti.

U drugom dijelu rada, membrane su modificirane molekularnim blokatorima, a njihov utjecaj na morfologiju membrane (raspodjelu veličine pora) i performanse membrane (permeabilnost, separacija) je istražen. Faktor zadržavanja NaCl ostao je praktički konstantan i nakon obrade membrana te se maksimalno razlikuje za 1,33 % i to za XLE membranu. Modifikacija membrana s molekularnim blokatorima HEX i HDMA rezultirala je promijenom raspodjele veličina pora i efektivnog broja pora, što je rezultiralo smanjenjem permeabilnosti membrane za vodu (5–33%). Unatoč smanjenju, permeabilnost vode ostala je prihvatljiva za industrijske svrhe. HEX i HDMA imali su pozitivan učinak na odbijanje NTR-ova kod ACM1, ACM5 i BW30LE membrana. Posebno je separacija NDMA, najmanje NTR molekule, kod ACM1 membrane poboljšana za 65,5% i 70,6% nakon tretmana s HEX-om i HDMA-om. Međutim, kod UTC73AC i XLE membrana, zadržavanje NTR-ova smanjilo se nakon modifikacije. Različiti učinci HEX i HDMA na separaciju NTR-ova mogli bi biti posljedica razlika u strukturi membrane i dostupnosti –COOH skupina, koje olakšavaju vezanje HEX-a i HDMA-a putem elektrostatskih interakcija s –NH<sub>3</sub><sup>+</sup> skupinama. Nadalje, mehanizam isključivanja po veličini ostao je značajan za separaciju NTR-ova. Na kraju, otkriveno je da manje toksičan HDMA molekularni blokator pokazuje veću učinkovitost zadržavanja NTR-a.

## 6. POPIS SIMBOLA

$\gamma$  – koncentracija otopine, mg L<sup>-1</sup>

$J$  – permeabilnost, L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>

$\alpha$  – faktor separacije

$R$  – faktor zadržavanja

$c_p$  – koncentracija permeata, mg L<sup>-1</sup>

$c_f$  – koncentracija ulazne otopine, mg L<sup>-1</sup>

$Y$  – volumen pora, nm<sup>-1</sup>

MPA – minimalno područje projekcije (eng. *Minimal projection area*), Å<sup>2</sup>

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

## 7. LITERATURA

- [1] Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marinas, B. J., Mayes, A. M., Science and technology for water purification in the coming decades, *Nature*, 452, (2008) 301-310.
- [2] Loo, S. L., Fane, A. G., Krantz, W. B., Lim, T. T., Emergency water supply: a review of potential technologies and selection criteria, *Water Res.*, 46, (2012) 3125–3131.
- [3] Kim, S. J., Ko, S. H., Kang, K. H., Han, J., Direct seawater desalination by ion concentration polarization, *Nat. Nanotechnol.*, 5, (2010) 297-301.
- [4] Klaysom, C., Moon, S. H., Ladewig, B. P., Lu, G. Q. M., Wang, L., The influence of inorganic filler particle size on composite ion-exchange membranes for desalination, *J. Phys. Chem.*, 115, (2011) 15124–15128.
- [5] Klaysom, C., Marschall, R., Moon, S. H., Ladewig, B. P., Lu, G. Q. M., Wang, L., Preparation of porous composite ion-exchange membranes for desalination application, *J. Mater. Chem.*, 21, (2011) 7401–7409.
- [6] Park, H. B., Freeman, B. D., Zhang, Z. B., Sankir, M., McGrath, J. E., Highly chlorine-tolerant polymers for desalination, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, (2008) 6019–6024.
- [7] M. Elimelech, W. A. Phillip, The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment, *Science*, 333, (2011) 712–717.
- [8] Shemer, H., Wald, S., Semiat, R., Challenges and Solutions for Global Water Scarcity, *Membranes*, 13, (2023) 612.
- [9] Eniola, J. O., Kumar, R., Barakat, M. A., Rashid, J., A Review on Conventional and Advanced Hybrid Technologies for Pharmaceutical Wastewater Treatment, *J. Clean. Prod.*, 356, (2022) 131826.
- [10] Shen, R., Andrews, S. A., Demonstration of 20 Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) as Nitrosamine Precursors during Chloramine Disinfection, *Water Res.*, 45, (2011) 944-950.
- [11] Farré, M. J., Insa, S., Gernjak, W., Corominas, L., Čelić, M., Acuña, V., N-Nitrosamines and Their Precursors in Wastewater Effluents from Selected Industries in Spain, *J. Hazard. Mater.*, 451, (2023) 131159.
- [12] Sanchís, J., Gernjak, W., Munné, A., Catalán, N., Petrovic, M., Farré, M. J., Fate of N-Nitrosodimethylamine and Its Precursors during a Wastewater Reuse Trial in the Llobregat River (Spain), *J. Hazard. Mater.*, 407, (2021) 124346.



- [13] Fujioka, T., Khan, S. J., McDonald, J. A., Roux, A., Poussade, Y., Drewes, J. E., Nghiem, L. D., N-nitrosamine rejection by reverse osmosis membranes: A full-scale study, *Water Research*, 47, (2013) 6141-6147.
- [14] Hailemariam, R. H., Woo, Y. C., Damtie, M. M., Kim, B. C., Park, K. D., Choi, J. S., Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, (2019) 102100.
- [15] Fujioka, T., Osako, M., Tanabe, S., Kodamatani, H., Shintani, T., Plugging Nonporous Polyamide Membranes for Enhanced Rejection of Small Contaminants during Advanced Wastewater Treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 253, (2020) 117490.
- [16] Lee, S., Elimelech, M., Booa, C., Honga, S., Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO), *Journal of Membrane Science*, 365, (2010) 34-39.
- [17] Garoud, M. N., Kore, S., Kore, V. S., Kulkarni G. S., A Short Review on Process and Applications of Reverse Osmosis, *Environmental Journal*, 1, (2011) 233-238.
- [18] Košutić, K. Membranske tehnologije obrade voda, *Zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb*, 2016, 19-20.
- [19] Freger, V., Ramon, G. Z., Polyamide Desalination Membranes: Formation, Structure, and Properties. *Prog. Polym. Sci.*, 122, (2021) 101451.
- [20] Perry, L. A., Coronell, O., Reliable, Bench-Top Measurements of Charge Density in the Active Layers of Thin-Film Composite and Nanocomposite Membranes Using Quartz Crystal Microbalance Technology, *J. Membr. Sci.*, 429, (2013) 23-33.
- [21] Kiso, Y., Factors affecting adsorption of organic solutes on cellulose acetate in an aqueous solution system, *Chromatographia*, 22, (1986) 55-58.
- [22] Fujioka, T., Kodamatani, H., Nghiem, L. D., Shintani, T., Transport of N-nitrosamines through a reverse osmosis membrane: role of molecular size and nitrogen atoms, *Environ. Sci. Technol.*, 6, (2019) 44-46.
- [23] Alsayed, A. F. M., Ashraf, M. A., Modified nanofiltration membrane treatment of saline water, u: Samui, P., Bonakdari, H., Deo, R., *Water Engineering Modeling and Mathematic Tools, Nizozemska, Elsevier*, 1, (2021) 25-44.
- [24] Hughes, Z. E., Carrington, L. A., Raiteri, P., Gale, J. D., A computational investigation into the suitability of purely siliceous zeolites as reverse osmosis Membranes, *J. Phys. Chem.*, 115, (2011) 4070-4075.

- [25] Khoo, Y. S., Lau, W. J., Liang, Y. Y., Yusof, N., Fauzi Ismail, A., Surface modification of PA layer of TFC membranes: Is it effective for performance Improvement?, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 102, (2021) 272-281.
- [26] Xu, G. R., Wang, J. N., Li, C. J., Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations. *Desalination*, 328, (2013) 85-98.
- [27] Shultz, S., Bass, M., Semiat, R., Freger, V., Modification of polyamide membranes by hydrophobic molecular plugs for improved boron rejection, *J. Membr. Sci.*, 546, (2018) 165-169.
- [28] Shultz, S., Freger, V., In situ modification of membrane elements for improved boron rejection in RO desalination, *Desalination*, 431, (2018) 67-71.
- [29] Verliefde, A. R. D., Heijman, S. G. J., Cornelissen, E. R., Amy, G. L., Van der Bruggen, B., Van Dijk, J. C., Rejection of trace organic pollutants with high pressure membranes (NF/RO), *Environ. Prog.* 27 (2008) 180–188.
- [30] Fujioka, T., Kodamatani, H., Yujue, W., Yu, K. D., Wanjaya, E. R., Yuan, H., Fang, M., Snyder, S. A., Assessing the passage of small pesticides through reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 595, (2020) 117577.
- [31] Zhang, N., Chen, S., Yang, B., Huo, J., Zhang, X., Bao, J., Ruan, X., He, G., Effect of Hydrogen-Bonding Interaction on the Arrangement and Dynamics of Water Confined in a Polyamide Membrane: A Molecular Dynamics Simulation, *J. Phys. Chem.* 122, (2018) 4719–4725.
- [32] Zhou, Z., Zeng, G., Huang, L., Li, R., Zhang, Y., Li, X., Adsorption and Retention of Hydrophobic Organic Micropollutants on Polyamide RO Membranes: Roles of Chemical and Structural Properties, *Journal of Membrane Science*, 526, (2017) 323-328.
- [33] Krauss, M., Longrée, P., Dorusch, F., Ort, C., Hollender, J., Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants, *Water Res.* 43, (2009) 4383-4390.
- [34] Krasner, S. W., Westerhoff, P., Chen, B., Rittmann, B. E., Amy, G., Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic nitrogen, and DBP precursors in effluent organic matter, *Environ. Sci. Tech-nol.* 43, (2009) 8321-8324.
- [35] Thresher, A., Foster, R., Ponting, D. J., Stalford, S. A., Tennant, R. E., Thomas, R., Are All Nitrosamines Concerning? A Review of Mutagenicity and Carcinogenicity Dana, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 116, (2020) 104749.
- [36] [https://www.waterboards.ca.gov/drinking\\_water/certlic/drinkingwater/NDMA.html](https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/NDMA.html)  
(pristup 11. kolovoza 2024.)

- [37] <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-3-ccl-3> (pristup 11. kolovoza 2024.)
- [38] <https://www.epa.gov/dwucmr/second-unregulated-contaminant-monitoring-rule> (pristup 11. kolovoza 2024.)
- [39] Ripollés, C., Pitarch, E., Sancho, J. V., López, F. J., Hernández, F., (2011). Determination of eight nitrosamines in water at the  $\text{ngL}^{-1}$  levels by liquid chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 702(1), 62-71.
- [40] Krasner, S. W., Mitch, W. A., McCurry, D. L., Hanigan, D., Westerhoff, P., Formation, Precursors, Control, and Occurrence of Nitrosamines in Drinking Water: A Review, *Water Res.*, 47, (2013) 4433-4443.
- [41] Fujioka, T., Nghiem, L. D., Khan, S. J., McDonald, J. A., Poussade, Y., Drewes, J. E., Effects of feed solution characteristics on the rejection of N-nitrosamines by reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 409, (2012) 66-74.
- [42] Fujioka, T., Khan, S. J., McDonald, J. A., Roux, A., Poussade, Y., Drewes, J. E., Nghiem, L. D., N-nitrosamine rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes: The importance of membrane characteristics, *Desalination*, 316, (2013) 67-73.
- [43] \*Fujioka, T., Khan, S. J., McDonald, J. A., Roux, A., Poussade, Y., Drewes, J. E., Nghiem, L. D., N-nitrosamine rejection by reverse osmosis membranes: A full-scale study, *Water Research*, 47, (2013) 6141-6147.
- [44] Matsuura, T., Sourirajan, S., Reverse Osmosis Transport through Capillary Pores under the Influence of Surface Forces, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, (1981) 273-282.
- [45] Dražević, E., Košutić, K., Dananić, V., Pavlović, D. M., Coating Layer Effect on Performance of Thin Film Nanofiltration Membrane in Removal of Organic Solutes, *Sep. Purif. Technol.*, 118, (2013) 530-539.
- [46] Kim, S. H., Kwak, S. Y., Suzuki, T., Positron Annihilation Spectroscopic Evidence to Demonstrate the Flux-Enhancement Mechanism in Morphology-Controlled Thin-Film-Composite (TFC) Membrane, *Environ. Sci. Technol.*, 39, (2005) 1764-1770.
- [47] Zhao, Y. Y., Kong, F. X., Wang, Z., Yang, H. W., Wang, X. M., Xie, Y. F., Waite, T. D., Role of Membrane and Compound Properties in Affecting the Rejection of Pharmaceuticals by Different RO/NF Membranes, *Front. Environ. Sci. Eng.*, 11, (2017) 20.

- [48] Tiraferri, A., Elimelech, M., Direct quantification of negatively charged functional groups on membrane surfaces, *Journal of Membrane Science*, 389, (2012) 499–508.
- [49] Hu, Q., Yuan, Y., Wu, Z., Lu, H., Li, N., Zhang, H., The effect of surficial function groups on the anti-fouling and anti-scaling performance of thin-film composite reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 668, (2022) 121276.
- [50] Zhang, M., Breitner, L., Howe, K. J., Minakata, D., The role of interaction between low molecular weight neutral organic compounds and a polyamide RO membrane in the rejection mechanism, *RSC Advances*, 10, (2020) 15642–15649.