

Uklanjanje kontaminanata koji stvaraju zabrinutost iz binarnih otopina membranskim separacijskim procesima

Divjak, Korina

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:209826>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Korina Divjak

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja Korina Divjak

_____ Predala je izrađen završni rad dana:

13. rujna 2024. Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 18. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Korina Divjak

UKLANJANJE KONTAMINANATA KOJI STVARAJU
ZABRINUTOST IZ BINARNIH OTOPINA MEMBRANSKIM
SEPARACIJSKIM PROCESIMA

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. izv. prof. dr. sc. Davor Dolar
2. prof. dr. sc. Danijela Ašperger
3. izv. prof. dr. sc. Jozefina Katić

Zagreb, rujan 2024.



Zahvala / Acknowledgement

WaRMem project

Water reuse and membrane separation processes for reliable and sustainable water supply

This research was sponsored by the NATO Science for Peace and Security Programme under grant ID G6087.



Zahvala

Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Davoru Dolaru na neizmjernoj podršci, strpljenju i znanju koje mi je predao tokom izrade ovog završnog rada. Isto tako želim zahvaliti asistentici Bruni Babić Visković, mag. ing. oecoing. na pomoći pri radu na HPLC uređaju.

Zahvaljujem se prijateljima i obitelji koji su mi pružili potporu i vjerovali u mene u svakom trenutku.

SAŽETAK

U današnje vrijeme novi predmet zanimanja znanstvenika postaju tzv. "nova zagađivala" odnosno kontaminanata koji stvaraju zabrinutost (eng. *Contaminants of Emerging Concern*, CEC) koja su postala veliki problem današnjice. Ovu raznoliku skupinu potencijalno opasnih spojeva čine prirodne ili sintetičke kemikalije ili mikroorganizmi kojima se do sada nije pridavalo značenje kao zagađivalima te sve većim ispuštanjem u okoliš predstavljaju potencijalnu opasnost za ekosustav. Farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu predstavljaju jednu od najvažnijih skupina novih zagađivala. Membranski separacijski procesi pokazali su se kao učinkovite metode uklanjanja spomenutih zagađivala iz okoliša.

U ovom radu provelo se ispitivanje učinkovitosti uklanjanja odabranih antibiotika (ciprofloksacin i sulfametoksazol) komercijalno dostupnim reverzno osmotskim (RO) te nanofiltracijskim (NF) membranama iz binarnih otopina. Reverzno osmotska membrana bila je XLE, a nanofiltracijske membrane NF i NF90.

Najveću učinkovitost separacije pokazala je RO XLE membrana, iako ostale membrane isto pokazuju vrlo visoku učinkovitost. Mehanizam separacije farmaceutika je isključenje veličinom. Provedena je FTIR analiza ispitivanih membrana prije i poslije obrade antibiotika gdje je potvrđeno da nije došlo do interakcija.

Ključne riječi: reverzna osmoza, nanofiltracija, antibiotici, uklanjanje

ABSTRACT

Nowadays, the "new pollutants", i.e., the Contaminants of Emerging Concern (CEC), which have become a major problem, are of great interest to scientists. This diverse group of potentially hazardous compounds consists of natural or synthetic chemicals or microorganisms that until now have not been considered as pollutants, and with increasing release into the environment represent a potential danger to the ecosystem. Pharmaceuticals and personal care products represent one of the most significant groups of new pollutants. Membrane separation processes have proven to be effective methods for removing these from the environment.

In this research thesis, the efficacy of removal of the selected antibiotics (ciprofloxacin and sulfamethoxazole) from binary solutions by commercially available reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes was performed. The reverse osmosis membrane was XLE, the nanofiltration membrane was NF and NF90.

The RO XLE membrane showed the highest separation efficiency, although other membranes also showed very high efficiency. The mechanism of pharmaceutical separation is based on size exclusion. FTIR analysis of the tested membranes was performed before and after treatment with antibiotics, confirming that no interactions occurred.

Key words: reverse osmosis, nanofiltration, antibiotics, removal

SADRŽAJ

1.UVOD	1
2.OPĆI DIO	2
2.2 Ciprofloksacin	3
2.3 Sulfametoksazol	3
2.4 Membranski separacijski procesi	4
2.5 Nanofiltracija i reverzna osmoza	5
2.6 Ostali membranski separacijski procesi	8
2.7 Literaturni pregled	8
3.EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1 Materijali	10
3.2 Uređaji za mjerenje	12
3.3 Postupak i uvjeti rada na laboratorijskom RO/NF uređaju	14
4.REZULTATI I RASPRAVA	15
4.1 Nazivna svojstva membrana	15
4.2 Faktor zadržavanja	16
4.3 Uklanjanje ciprofloksacina RO/NF membranama	16
4.4 Uklanjanje sulfametoksazola RO/NF membranama	20
5.ZAKLJUČAK	23
6.POPIS SIMBOLA I OZNAKE	24
7.LITERATURA	25
8.ŽIVOTOPIS	27

1. UVOD

Zadnjih par desetljeća na globalnoj razini raste problem onečišćenja vodenih sustava raspoloživih za opskrbu pitkom vodom. Budućnost nije puno svjetlija ako se ne uvedu nove tehnologije koje će u industrijskom mjerilu iskorištavati druge raspoložive resurse kao što je morska voda. S druge strane, i kad vode ima dovoljno, njena kakvoća je upitna i može uzrokovati bolesti poput malarije i tifusa [1]. S obzirom na ograničenu količinu pitke vode u prirodi, počinju se sve više istraživati metode uklanjanja različitih kontaminanata koji stvaraju zabrinutost (eng. *Contaminants of Emerging Concern*, CEC) iz otpadnih voda da bi se proizvela čista voda. Posljednjih par godina, velika pažnja i zabrinutost usmjerena je na CEC-ove jer štete ljudskom zdravlju i okolišu. Potrošnja im se povećala zbog porasta ljudskog stanovništva, industrijalizacije i klimatskih promjena. Kao rezultat toga, predložene su nove tehnologije za pročišćavanje takvih otpadnih voda, kao što su reverzna osmoza, ionska izmjena, adsorpcija i nanofiltracija. [2]. Ovo su posebno pogodne tehnologije za uklanjanje anorganskih i organskih zagađivala najrazličitijeg porijekla zbog svoje nedestruktivnosti u smislu da njihovom primjenom neće nastati nova opasna zagađivala. Membranski separacijski procesi nude prepoznatljivije prednosti u odnosu na konvencionalne separacijske tehnologije, uključujući jednostavnost, nisku potrošnju energije, kontinuiranu separaciju, jednostavno povećanje u veće mjerilo (*scale-up*), modularnost, visoku učinkovitost, odsustvo faznih promjena tokom procesa i druge. Među komercijalno dostupnim osnovnim membranskim separacijskim procesima ubrajaju se tlačni membranski procesi koji su mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO), pri čemu se svaka tehnologija oslanja na prirodu čestica ili molekularnu veličinu otopljenih tvari koje treba odvojiti [1].

Cilj ovog rada bilo je ispitivanje učinkovitosti uklanjanja odabranih antibiotika (ciprofloksacin i sulfametoksazol) RO/NF membranama, tj. odrediti faktore zadržavanja i mehanizme separacije farmaceutika iz otopina u demineraliziranoj vodi pomoću 3 različite RO/NF membrane (NF90, XLE, NF90).

2. OPĆI DIO

2.1 Farmaceutici

U posljednjih nekoliko desetljeća pažnja se pomaknula s konvencionalnih prioritetnih zagađivala kao što su poliklorirani bifenili i policiklički aromatski ugljikovodici na tzv. CEC. To podrazumijeva spojeve kojima se do sada nije pridavalo značenje kao zagađivalima i koji se sve više pronalaze u okolišu u količinama koje mogu biti od velike opasnosti za ekosustav. Za njih još ne postoji zakonska regulativa o njihovom ispuštanju u okoliš. Farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu predstavljaju jednu od najvažnijih skupina CEC-ova. Farmaceutici ili farmaceutski aktivne tvari upotrebljavaju se u humanoj i veterinarskoj medicini. Iako prisutni u malim količinama, njihov stalni unos u okoliš u obliku složenih smjesa može dovesti do povećanja koncentracije, što dugoročno može utjecati na vodene i kopnene organizme. Farmaceutici ulaze u okoliš kroz izlučevine, nepropisnim odlaganjem neiskorištenih farmaceutika ili farmaceutika kojima je istekao rok trajanja te upotrebom u akvakulturi kao dodatak prehrani čime se direktno unose u vodu. Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) predstavljaju jedan od najvećih izvora farmaceutika koji odlaze u okoliš. Učinkovitost uklanjanja farmaceutika ovisi o procesu obrade vode kao i o uvjetima u kojima se provodi. U nekim slučajevima zabilježene su veće koncentracije farmaceutika na izlaznom toku UPOV-a nego na ulaznom zbog mogućnosti pretvorbe metabolita u početni spoj. Stoga, zbog neučinkovitog uklanjanja u navedenim UPOV-ima, farmaceutici se ispuštaju u okoliš putem vodenih tokova kao i putem i aktivnog mulja [3].

Ponašanje farmaceutika u okolišu

Kako bi uspješno procijenili ponašanje farmaceutika u okolišu potrebno je poznavati njihova fizikalno-kemijska svojstva. To uključuje poznavanje konstante ionizacije (K_K), koeficijenta razdiobe oktanol/voda ($K_{O/W}$), koeficijenta razdiobe (K_d) te koeficijenta sorpcije na organski ugljik (K_{OC}). Navedena svojstva će određivati sorpciju farmaceutika na tlo i sediment kao i njihovu podložnost abiotičkim ili biotičkim procesima razgradnje. Abiotički procesi razgradnje obuhvaćaju fotolizu i hidrolizu, a biološka razgradnja odnosi se za razgradnju farmaceutika bakterijama i gljivicama. Međutim, sorpcija farmaceutika na tlo i sediment ovisit će i o tipu matice (udio organske tvari i minerala) te o uvjetima u okolišu (pH i temperatura). Proces razgradnje rezultat će smanjenjem početne koncentracije

molekule farmaceutika te nastanak novih spojeva, tzv. transformacijskih i razgradnih produkata. Transformacija upućuje na promjenu u strukturi početne molekule farmaceutika gdje se molekulska masa ne mijenja. Razgradnjom se početna molekula cijepa i nastaju spojevi s drugačijom molekulskom masom [3].

2.2 Ciprofloksacin

Ciprofloksacin je antibiotik iz klase fluorokinolona koji se koristi za liječenje bakterijskih infekcija kao što su infekcije mokraćnog sustava i upale pluća. Inhibira replikaciju DNA tako da inhibira bakterijske DNA topoizomeraze i DNA-giraze. U klasi fluorokinolona, ciprofloksacin pokazuje izvrsnu aktivnost protiv različitih gram-negativnih patogena [4]. Teške nuspojave su jako rijetke, ali mogu biti opasne za život. Predoziranje ciprofloksacinom mora se liječiti intenzivnom njegom, iako su prijavljeni slučajevi zatajenja bubrega i epileptičkih napada [5]. Ciprofloksacin pojavljuje se u obliku bijelog praha s gorkim okusom. Preporučeno je čuvanje na +4 °C na tamnom mjestu da bi se minimizirala fotolitička degradacija. Temperatura tališta ciprofloksacina je 313-315 °C. Dobro je topljiv u octenoj kiselini, a slabo topljiv u vodi, metanolu, etanolu i acetonu. Koeficijent razdiobe oktanol/voda iznosi manje od 1 [6]. S obzirom da ciprofloksacin nema centara disimetrije, ne očituje optičkom aktivnosti [7]. Širok raspon proizvodnje i potrošnje ciprofloksacina dovelo je do direktnog ispuštanja neznatnih količina aktivnih sastojaka u vodene sustave. Kemijska struktura ciprofloksacina sadrži fluorov atom koji je otporan i nije biorazgradiv. Zato se ciprofloksacin tretira kao opasni zagađivač okoliša i njegovom uklanjanju iz okoliša treba se pristupiti s visokim prioritetom korištenjem učinkovite metodologije obrade vode pomoću tehnike adsorpcijskog uklanjanja [8].

2.3 Sulfametoksazol

Sulfametoksazol je bakteriostatski sulfonamidni antibiotik koji inhibira ključni korak u sintezi folata kod bakterija [9]. Pojavljuje se u obliku praha kojemu boja varira od bijele do blijedo žute. Temperatura tališta je na 166 °C i vrije pri 482 °C. Osjetljiv je na svjetlo te ga treba čuvati na tamnom mjestu, u inertnoj atmosferi pri sobnoj temperaturi. Praktički je netopljiv u vodi, ali je topljiv u acetonu i etanolu. Otapa se u razrijeđenim otopinama

natrijeva hidroksida i u razrijeđenim kiselinama [10]. Sulfametoksazol jedan je od najraširenijih sulfonamida. Zbog njegove nepotpune metabolizacije od strane živih bića i visoke postojanosti, većina konzumiranog sulfametoksazola može ući u vodene sustave putem izlučevina, što predstavlja opasnost vodenim organizmima i ljudskom zdravlju. Koncentracija sulfametoksazola, koja se često otkriva u različitim vrstama vode, uključujući otpadne vode, površinske vode i podzemne vode, kreće se od $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ do $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Navedeni antibiotik nije biorazgradiv te se ne može ukloniti tradicionalnim metodama. Stoga se javlja potreba za učinkovitim metodama njegovog uklanjanja iz vode. Heterogena fotokataliza postaje sve popularnija zbog učinkovitosti u razgradnji i mineralizaciji ustrajnih organskih zagađivača. Istraživani su različiti katalizatori za razgradnju sulfametoksazola uz uporabu svjetlosnog zračenja. Ističe se titanijev dioksid (TiO_2) kao poluvodički fotokatalizator koji može razgraditi toksične organske zagađivače u vodi generiranjem aktivnih vrsta ($\cdot\text{OH}$) s visokim oksidacijskim potencijalom [11]. Sulfametoksazol se obično daje u kombinaciji s trimetoprimom, inhibitorom dihidrofolat reduktaze, koji sprječava redukciju dihidrofolne kiseline u tetrahidrofolnu kiselinu. Ovi lijekovi sinergijski djeluju tako da blokiraju dva uzastopna koraka u biosintezi nukleinskih kiselina i proteina koji su neophodni za rast i diobu bakterija, a njihova zajednička upotreba pomaže usporiti razvoj otpornosti bakterija. Kombinacija ova dva antibiotika koristi se za liječenje različitih infekcija mokraćnog, dišnog i probavnog sustava [9].

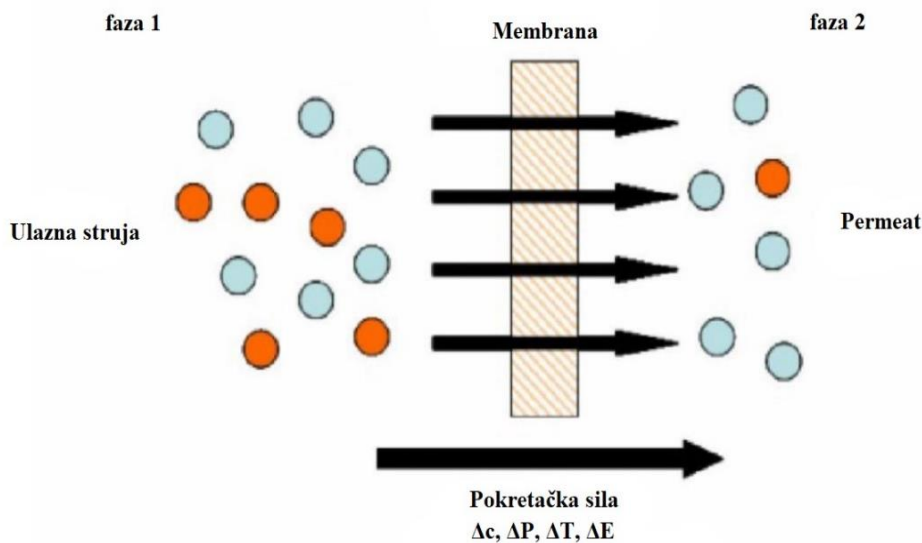
2.4 Membranski separacijski procesi

Membranskim separacijskim procesima zajedničko je postojanje membrane koja se definira kao tanki film (međufaza) koji dijeli dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza. Ova definicija se odnosi na semipermeabilnu membranu i kažemo da postoji razlika u kemijskim potencijalima između dvije faze. Ona će selektivno propuštati ili zadržavati određene otopljene tvari [1].

Membranski separacijski procesi definiraju se kao operacije koje pomoću membrane ulaznu struju (pojnu kapljevину) dijele u dvije struje:

- permeat, struja oslobođena od tvari prisutnih u otopini (npr. čista voda) i

- retentat, dio ulazne struje u kojoj su te iste komponente otopine zadržane (koncentrat, koncentrirana otopina) [12].



Slika 1. Shematski prikaz separacije na membrani

Membranski separacijski procesi dijele se s obzirom na pokretačku silu koja uključuje gradijent koncentracije (Δc), gradijent tlaka (ΔP), gradijent temperature (ΔT) i gradijent električnog potencijala (ΔE) te su najvažniji procesi prikazani u **Tablici 1** [1].

Industrijski su najkorišteniji tlačni membranski procesi kojima je pokretačka sila gradijent tlaka koji se dijele na mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Glavna razlika ovih procesa je vrsta upotrijebljenih membrana (odnosno njihova veličina pora) te tlak koji je potreban za uspješno razdvajanje komponenti unutar određenog sustava. Kod ovih membranskih separacijskih procesa, veličina pora smanjuje se od mikrofiltracije do reverzne osmoze dok radni tlak raste zbog povećanog hidrodinamičkog otpora [12]. Korištenje ovakvih metoda je efikasno, jednostavno i šteti energiju [13].

2.5 Nanofiltracija i reverzna osmoza

U procesu nanofiltracije, otopljene tvari se separiraju s obzirom na veličinu i naboj čestica. Membrane imaju veličine pora između 0,1 i 10 nm te mogu zadržati spojeve male molekulske mase, nenabijene otopljene tvari kao što su šećeri i organske molekule. NF membrane mogu zadržavati i neke nabijene otopljene tvari poput polivalentnih iona i velikih

monovalentnih iona [14]. Nanofiltracija koristi se za smanjenje tvrdoće vode, za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda i za separaciju organskih tvari u kemijskoj i farmaceutskoj industriji [15].

Prednosti nanofiltracije su:

- sposobnost uklanjanja širokog raspona kontaminanata uključujući određena bojila i pesticide,
- mogu podnijeti veće koncentracije kontaminanata od UF membrana i
- ekonomski isplativija od reverzne osmoze.

Nedostaci nanofiltracije su:

- mogu imati veće operativne troškove u odnosu na mikrofiltraciju i ultrafiltraciju,
- potencijalni problemi s blokiranjem i
- membrane su osjetljivije na varijacije u kvaliteti ulazne vode, stoga je ponekad potrebna predobrada kako bi se postigli najbolji rezultati.

Reverzna osmoza je tlačni membranski separacijski proces koji koristi polupropusnu membranu s veličinama pora manjih od 1 nm. Kroz membranu prolaze samo molekule čiste vode te sve nečistoće zaostaju na membrani i izbacuju se kao tehnički otpadna voda. Ovaj proces koristi se za desalinizaciju, u obradi otpadnih voda te za dobivanje pitke vode [15].

Prednosti reverzne osmoze su:

- sposobnost uklanjanja širokog raspona kontaminanata uključujući soli, organske tvari i mikroorganizme,
- ekološki prihvatljivo i
- dobivanje vode visoke čistoće.

Nedostaci reverzne osmoze su:

- RO sustavi zahtijevaju predobradu kako bi se spriječilo blokiranje,

- niski protoci i
- uklanjanje minerala tokom obrade (natrij, kalcij, magnezij, kalij) [16].

Tablica 1. Lista najvažnijih membranskih procesa (**U** - ulaz, **P** - permeat)

Membranski separacijski proces	Pokretačka sila	Mehanizam separacije	Struktura membrana	Faze	
				U	P
MF	Tlak (Δp)	Isključenje prema veličini	Makroporozna	L	L
UF	Tlak (Δp)	Isključenje prema veličini	Mezoporozna	L	L
NF	Tlak (Δp)	Isključenje prema veličini, isključenje nabojem, interakcije membrana-otopina	Mikroporozna	L	L
RO	Tlak (Δp)	Isključenje prema veličini, interakcije membrana-otopina	Guste (" <i>dense</i> ")	L	L
Pervaporacija	Aktivitet (tlak)	Otapanje / difuzija	Guste (" <i>dense</i> ")	L	G
Membranska destilacija	Aktivitet (temperatura)	Isparavanje	Makropore	L	L
Dijaliza	Aktivitet (koncentracija)	Difuzija	Mezopore	L	L
Elektrodijaliza	Električni potencijal	Ionska izmjena	Izmjena iona	L	L

2.6 Ostali membranski separacijski procesi

Mikrofiltracija je najstariji membranski separacijski proces čija je primarna svrha uklanjanje suspendiranih čestica i koloida, tj. smanjenje mutnoće. MF je moguće koristiti za uklanjanje bakterijskih spora bez primjene visokih temperatura te se naziva metodom hladne sterilizacije [17]. Provođa se obrada emulzija i suspenzija na membrani veličine pora 20 do 1000 nm uz primjenu relativno niskog tlaka od 0,02 do 0,5 MPa [18]. Separacija se temelji na mehanizmu isključenja po veličini (efekt prosijavanja), tako da se uklanjaju čestice kontaminanata koje su veće od pora membrana, a kemijski sastav otopine se ne mijenja [15].

Ultrafiltracija je membranski separacijski proces u kojemu sila hidrostatskog tlaka gura tekućinu kroz polupropusnu membranu. Voda i otopljene tvari male molekulske mase prolaze kroz membranu dok suspendirane čestice i čestice velike molekulske mase zaostaju na membrani. Koriste se membrane veličina pora od oko 50 nm što znači da su pore dovoljno velike da molekule otapala lako prolaze dok će se otopljene tvari velikih molekulskih masa potpuno zadržati [18]. Glavna uloga UF membrana je dodatno uklanjanje virusa i bakterija. S obzirom da su pore manje od MF membrana potrebni su veći tlakovi u rasponu od 1,0 do 5,0 bar [1].

Oba membranska procesa se primjenjuju u kemijskoj, prehrambenoj, farmaceutskoj, biomedicinskoj, biotehnološkoj industriji te u industriji celuloze i papira. Također, vrlo česta primjena im je u obradi otpadnih voda kao predobrada [12].

2.7 Literaturni pregled

U posljednje vrijeme sve se više provode istraživanja membranskih separacijskih procesa u svrhu uklanjanja farmaceutika iz okoliša. *Ruklić* [19] posvetila se ispitivanju učinkovitosti i mehanizma uklanjanja farmaceutika (sulfagvanidin, trimetoprim, hidrokortizon i albendazol) RO/NF membranama (XLE, NF i NF270) iz ultra čiste vode u lužnatim uvjetima. Najveću učinkovitost uklanjanja pokazala je XLE RO membrana što je i očekivano s obzirom na najmanju veličinu pora. Dominantan mehanizam uklanjanja farmaceutika bio je isključenje veličinom, no utjecaj na učinkovitost uklanjanja imale su i

elektrostatske interakcije te fizikalno-kemijske karakteristike membrana i farmaceutika. Općenito je kod svih membrana uočeno najslabije uklanjanje sulfagvanidina zbog najmanje molekulske mase. XLE i NF270 membrane su pokazale najbolju sposobnost zadržavanja albendazola, dok je NF membrana pokazala najveću učinkovitost uklanjanja hidrokortizona, koji ima najveću molekulsku masu [21].

Dolar i sur. [20] pratili su učinkovitost uklanjanja veterinarskih antibiotika (sulfametoksazol, trimetoprim, ciprofloksacin, deksametazon i febantel) i njihove mješavine RO/NF membranama (NF270, NF, HL, NF90, LFC-1, XLE). RO membrane (LFC-1 i XLE) i gusta NF90 membrana postigle su izuzetno visoko uklanjanje (> 95%) svih ispitivanih antibiotika. Nanofiltracijske membrane NF270, NF i HL pokazale su nešto slabije rezultate za binarne otopine, ali su se bolje pokazale pri uklanjanju smjese antibiotika, što se može pripisati sinergističkom efektu. Kod RO membrana i guste NF membrane, dominantan mehanizam uklanjanja bio je isključenje veličinom, dok je kod rahlijih NF membrana mehanizam uklanjanja bila kombinacija isključenja naboja i fizikalno-kemijskih interakcija.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Materijali

Membrane

U eksperimentu je korišteno 3 komercijalno dostupnih poliamidnih RO/NF membrana dobavljenih od strane proizvođača DuPont FilmTec (SAD). Membrane su čuvane na tamnom i hladnom mjestu (hladnjak) radi zaštite od biološkog blokiranja i održavanja nazivnih svojstava membrana. RO membrana korištena u ovom radu je XLE (eng. *Extra Low Energy*), a NF membrane su NF i NF90. U **Tablici 1.** prikazane su karakteristike membrana definirane od strane proizvođača.

Tablica 2. Karakteristike ispitivanih komercijalnih membrana

Svojstva	XLE	NF	NF90
Tip membrane	Poliamidni sloj	Poliamidni sloj	Poliamidni sloj
Maksimalni radni tlak, p (bar)	41	41	41
Maksimalna radna temperatura, T (°C)	45	45	45
Dozvoljena pH vrijednost	2-11	2-11	2-11
Faktor zadržavanja ^a , R_f (%)	> 0,99	> 0,97	> 0,97
MWCO, Da	100	200-300	150-200

^a – NaCl, 500 mg/L

Farmaceutici

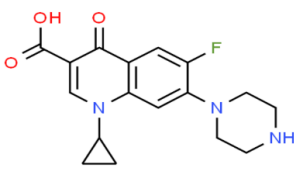
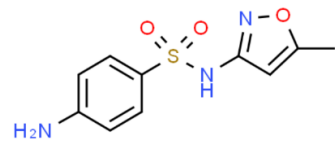
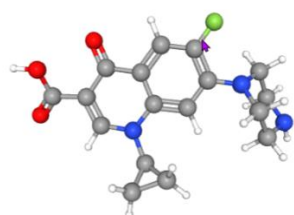
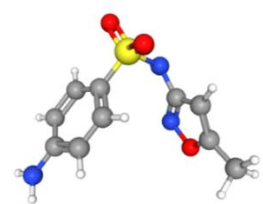
Farmaceutici korišteni u ovom eksperimentu su ciprofloksacin i sulfametoksazol koncentracija 5 mg/L kao binarne otopine. Binarne otopine priređene su otapanjem standarda u demineraliziranoj vodi. Ciprofloksacin dobiven je od proizvođača ACROS Organics, a sulfametoksazol od Fluka Analytical čistoće 98 %. U **Tablici 3.** prikazani su odabrani farmaceutici, a u Tablici 4. navedena su njihova fizikalno-kemijska svojstva.

Tablica 3. Lista odabranih farmaceutika

Farmaceutik	IUPAC* ime	Grupa farmaceutika	CAS No.
Ciprofloksacin (eng. <i>ciprofloxacin</i>)	1-ciklopropil-6-fluoro-4-okso-7-piperazin-1-ilkinolin-3-karboksilna kiselina	antibiotik (fluorokinolonski)	85721-33-1
Sulfametoksazol (eng. <i>sulfamethoxazole</i>)	4-amino-N-(5-metil-3-izoksazolil)benzensulfonamid	antibiotik (sulfonamidni)	723-46-6

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

Tablica 4. Fizikalno-kemijska svojstva farmaceutika

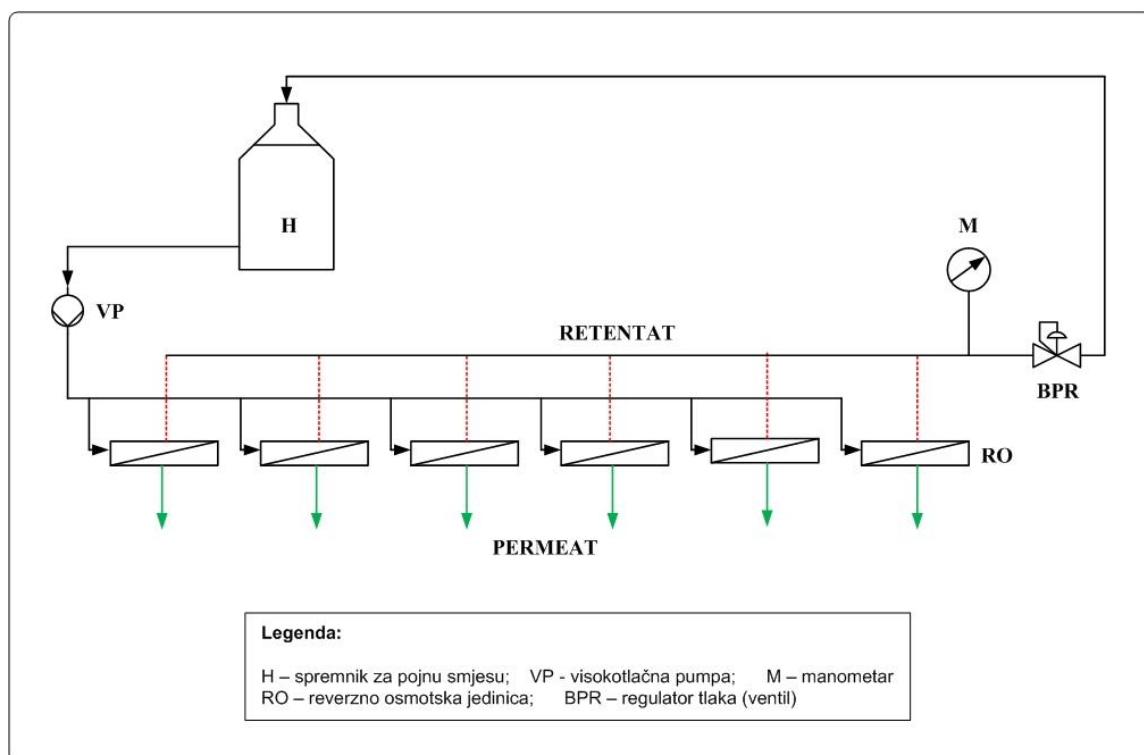
	Ciprofloksacin	Sulfametoksazol
Molekulska formula	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
M_w (g/mol)^a	331,341	253,278
Strukturna formula^a		
3D strukturna formula^b		
Veličina molekule (nm)	X=0,757 Y=0,427 Z=1,222	X=0,383 Y=0,311 Z=1,291
Log K_{OW}^a	0,28	0,89
Topljivost u vodi (mg/L)^a	11480	3942

^a - www.chemspider.com ^b - www.pubchem.com

3.2 Uređaji za mjerenje

Laboratorijski RO/NF uređaj

Prilikom provođenja eksperimenta korišten je membranski uređaj baziran na principu filter preše u kojem je paralelno spojeno šest RO/NF ćelija koje su napravljene od nehrđajućeg čelika. Unutar okvira od nehrđajućeg čelika pričvršćene su ravne membrane. U svaku od ovih jedinica se kontinuirano uvodi pojna smjesa pripravljene otopine farmaceutika koja se potiskuje visokotlačnom pumpom (750 mL/min) iz spremnika aksijalno preko površine uz stalni prolaz permeata (gotovo čiste vode) kroz membrane. Ovako opisan laboratorijski RO/NF uređaj prikazan je na **Slici 2**.



Slika 2. Shema laboratorijskog RO/NF uređaja

Ostali uređaji za mjerenje

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC)

Nakon provedbe eksperimenta, dobiveni uzorci (ulazna otopina i permeat) analizirani su tekućinskim kromatografom visoke djelotvornosti *Varian ProStar 500* (*Walnut Creek, Kalifornija, SAD*). Instrument se sastoji od ProStar 410 automatskog uzorkivača, ProStar

230 pumpe, ProStar 330 detektora s nizom dioda, ProStar 500 termostatiranog držača kolone, boce za pokretnu fazu i otpad te računala s programom Star 5.2 za upravljanje sustavom te prikupljanje i obradu podataka. Za analizu je korištena kolona InterSustain C18 (GL Sciences, Japan), dimenzija 250 mm x 4,6 mm s veličinom čestica od 5 μm . Volumen injektiranja uzoraka i standardne otopine je 30 μL . Prije i nakon injektiranja uzoraka, kolona je isprana 65 %-tnim acetonitrilom, a volumen injektiranja acetonitrila je 10 μL . Radni uvjeti su pri tlaku od 20-25 atm i temperaturi od 20-25 $^{\circ}\text{C}$. Za analizu je korištena pokretna faza koja se sastoji od binarne smjese eluensa A (0,01 % mravlje kiseline u vodi) i eluensa C (0,01 % mravlje kiseline u acetonitrilu). Brzina protoka pokretne faze je 0,5 mL/min. Metoda analize je gradijentna:

Tablica 5. Sastav pokretne faze

Vrijeme / min	Protok / mL/min	Udio A / %	Udio C / %
0,00	0,5	100	0
2,30	0,5	92	8
6,00	0,5	90	10
11,00	0,5	70	30
15,00	0,5	40	60
18,00	0,5	5	95
28,00	0,5	5	95
28,06	0,5	100	0
30,00	0,5	100	0

Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR uređaj)

Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala korišten u ovom radu je Vertex 70 (Bruker Corporation, globalna kompanija), s ATR dodatkom (eng. *attenuated total reflection*) za površinsku analizu i plinskim detektorom. Instrument je opremljen s MIR (eng. *middle-infrared*) izvorom svjetla koji emitira zraku svjetlosti u srednjem infracrvenom području od 370 do 7500 cm^{-1} . Uređaj je povezan s računalom koje preko programa upravlja cijelim sustavom. Provodilo se snimanje FTIR spektra kako bi iz položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpce infracrvenog spektra utvrdili je li došlo do interakcija između membrana i odabranih farmaceutika. Valna duljina koja se koristila prilikom snimanja spektra iznosila je $\lambda = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Prije snimanja spektra svake nove membrane sniman je pozadinski spektar kako bi se izbjegle moguće pogreške tijekom daljnjeg snimanja.

pH-metar

Uređaj korišten u svrhu mjerenja pH-a je multimetar SI Analytics HandyLab 680 (Njemačka) namijenjen mjerenju pH u rasponu od 0 do 14 u temperaturnom intervalu od -5 do 105 °C. Mjerenje je automatsko te uranjanjem elektrode u uzorak odmah se pokazuje vrijednost pH.

3.3 Postupak i uvjeti rada na laboratorijskom RO/NF uređaju

Prije provedbe procesa separacije izrezano je šest membrana određene površine (11 cm²) te su stavljene u membranske ćelije laboratorijskog RO/NF uređaja. Sljedeći koraci obuhvaćali su:

1. Tlačna predobrada demineraliziranom vodom pri tlaku od 12 bar tijekom 2 h, s ciljem stabilizacije protoka membrana.
2. Recirkulacija demineralizirane vode 30 min pri radnom tlaku od 10 bar. Nakon toga je određen fluks membrana.
3. Za ispitivanje električne provodnosti membrana korištena je otopina NaCl-a koncentracije 500 mg/L. Ova otopina je recirkulirala 30 min, nakon čega je uzet uzorak permeata za svaku membranu i uzorak ulazne otopine.
4. Ispiranje membrana s do 10 L demineralizirane vode.
5. Pripremljena je otopina određenog antibiotika u demineraliziranoj vodi koncentracije 5 mg/L.
6. Ispitivanje zadržavanja farmaceutika provedeno je tako da je pripremljena otopina antibiotika cirkulirala kroz sustav 3 h pri tlaku od 10 bar. Fluks otopine mjeren je svakih pola sata, a uzorci za analizu farmaceutika svakih sat vremena. Nakon 3 h cirkuliranja, uzeti uzorci su analizirani HPLC uređajem kako bi se odredila koncentracija farmaceutika.
7. Nakon završetka obrade binarne otopine farmaceutika, membrane su isprane s 20 L demineralizirane vode, ostavljene da se osuše na zraku, a zatim kasnije podvrgnute analizi na FTIR-u.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Svrha ovog rada bilo je ispitati učinkovitost uklanjanja odabranih farmaceutika (ciprofloksacina i sulfametoksazola) RO/NF membranama, tj. odrediti faktore zadržavanja i mehanizme separacije farmaceutika iz otopina u demineraliziranoj vodi pomoću 3 različite RO/NF membrane (NF90, XLE, NF90). Prije provođenja eksperimenta, membrane su tlačno obrađene i ispitane anorganskom soli (NaCl) kako bi se ispitala nazivna svojstva membrana u svrhu boljeg razumijevanja i tumačenja mehanizma separacije. Nakon provedbe eksperimenta i sušenja korištenih membrana, one su podvrgnute FTIR analizi kako bi se utvrdilo je li došlo do interakcija, tj. adsorpcije farmaceutika na membrane.

4.1 Nazivna svojstva membrana

Prije svakog ispitivanja farmaceutika, membrane su ispitivane otopinom NaCl, a nazivna svojstva membrana određena su na temelju protoka i faktora zadržavanja. Njihove srednje vrijednosti i odstupanja (S.D.) prikazana su u **Tablici 6**.

Tablica 6. Nazivna svojstva membrana

Anorganska sol	Membrana i broj ćelije					
	NF90-1	XLE-2	NF-3	NF-4	XLE-5	NF90-6
<i>J</i> (L/(m²h))^a	82,81	85,37	71,67	76,42	89,70	87,58
(S.D.)	(3,36)	(3,11)	(17,67)	(18,72)	(0,88)	(5,61)
<i>R_f</i> (%)^b	78,3	85,0	23,1	43,6(1,48)	78,1	81,7
(S.D.)	(1,20)	(5,87)	(26,38)		(2,97)	(2,76)

^{a, b} eksperimentalno određeno u ovom radu

Srednje vrijednosti dobivenih protoka razlikuju se ovisno o membrani, što upućuje na različitost u poroznosti površinskog selektivnog sloja membrana. Protok permeata najveći

je za XLE i NF90 membrane dok je najmanji za NF. Iako su XLE i NF90 reverzno osmotska odnosno gusta nanofiltracijska membrana, one su se pokazale kao visokoprotočne.

NF-3 i NF-4 membrane pokazuju nizak postotak zadržavanja soli (oko 23 % za NF-3 i oko 44 % za NF-4) dok RO membrana XLE pokazuje veće zadržavanje u odnosu na ostale membrane. Razlog tomu su manje veličine pora kod RO membrana nego kod NF membrana. Dobiveni rezultati su potvrdili veliku uspješnost RO membrana u uklanjanju monovalentnih soli što je ujedno jedna od njihovih ključnih funkcija u desalinaciji. Za gustu NF90 membranu dobiveni su također visoki faktori zadržavanja (78,3 % i 81,7 %) te nešto niži od korištene RO membrane. Navedena činjenica potvrđuje da su guste nanofiltracijske membrane vrlo slične RO membranama.

4.2 Faktor zadržavanja

Uzorci permeata prikupljeni su svakih 30 min tijekom razdoblja od 3 h, a zatim je mjerena sposobnost membrane da zadrži otopljene tvari, što se izražava faktorom zadržavanja. Faktor zadržavanja ili retencije (R_f) računa se prema jednadžbi (1):

$$R_f (\%) = \frac{c(\text{ulaz}) - c(\text{izlaz})}{c(\text{ulaz})} \times 100\% \quad (1)$$

Membrana se smatra učinkovitom ako uz visoki protok po jediničnoj površini (membranski protok), postiže i zadovoljavajući koeficijent zadržavanja. Koeficijent zadržavanja je bezdimenzijski parametar čija je vrijednost ≤ 1 , odnosno 100 % i ne ovisi o jedinici kojom je izražena koncentracija tvari u otopini.

4.3 Uklanjanje ciprofloksacina RO/NF membranama

Molekulska masa ciprofloksacina iznosi 331,341 g/mol, a vrijednost $\log K_{O/W}$ iznosi 0,28. Iz generalno prihvaćenog pravila da su komponente hidrofobne ako je $\log K_{O/W} > 2,5$, a hidrofilne ako je $\log K_{O/W} < 2,5$, ciprofloksacin je hidrofilna molekula. U tablici 7. su prikazani faktori zadržavanja ciprofloksacina za ispitivane RO/NF membrane tijekom 3 h obrade binarne otopine.

Tablica 7. Koeficijenti zadržavanja ciprofloksacina NF90, XLE i NF membranama u ovisnosti o vremenu

<i>t</i> , h	Faktor zadržavanja / %					
	NF90-1	XLE-2	NF-3	NF-4	XLE-5	NF90-6
1	96,1	-	96,6	96,9	97,6	>99,9
2	96,4	>97,9	97,2	>97,9	94,9	96,1
3	96,2	>97,4	>97,4	96,8	96,8	93,5

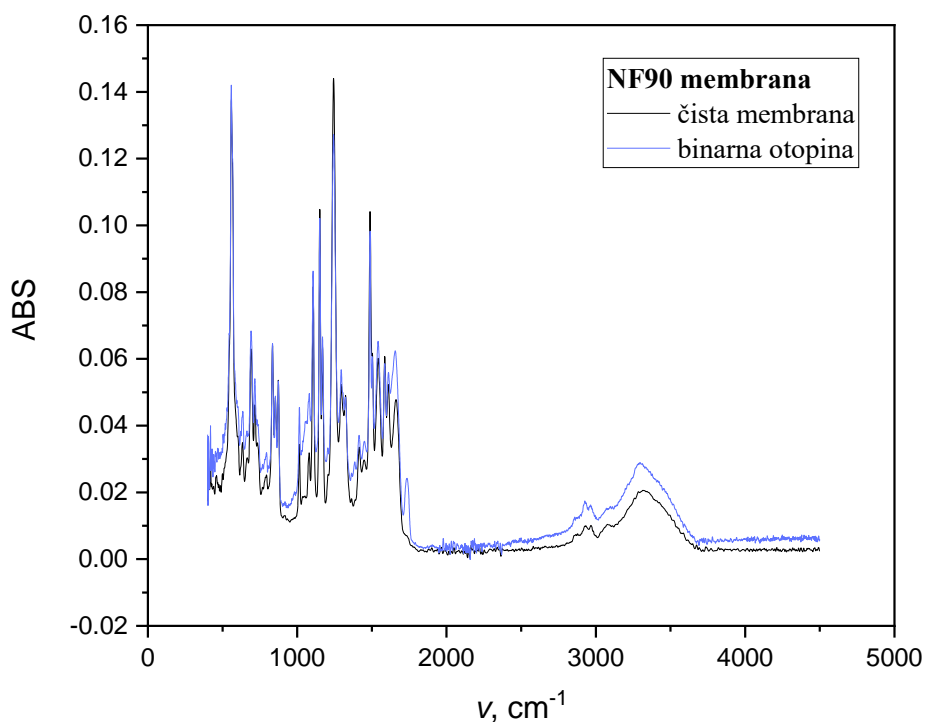
Iz **Tablice 7.** vidljivo je da u prvom satu obrade faktori zadržavanja su slični za sve korištene membrane u iznosu između 96,1 % i 97,6 % te da nije došlo do velike promjene tijekom 3 h obrade otopine. Jedino je u prvom satu za NF90-6 faktor zadržavanja veći od 99,9 % s obzirom na granicu detekcije HPLC uređaja koji se koristio za analizu uzoraka. Za XLE-2, NF-3 i NF-4 faktori zadržavanja u drugom i trećem satu obrade veći je 97 % s obzirom na granicu detekcije HPLC uređaja.

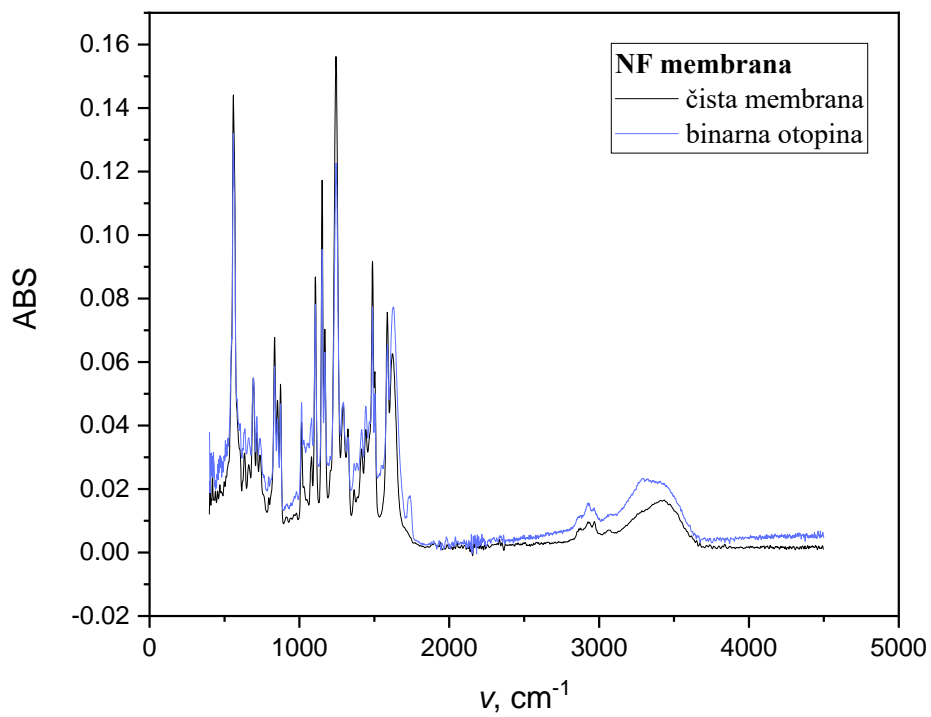
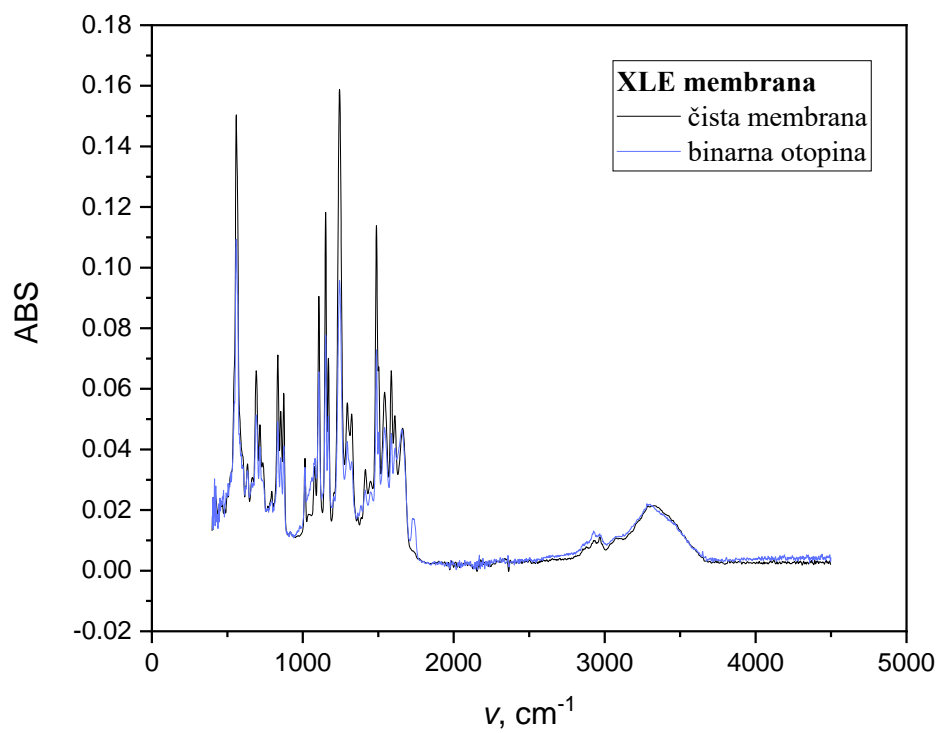
Prema *Nghiemu i sur.* [21], dominirajući mehanizam separacije kod membrana s manjim porama je isključenje veličinom, dok kod membrana s većim porama, uz isključenje veličinom, utjecaj na uklanjanje farmaceutika može imati i elektrokemijski učinak. S obzirom na različite veličine pora, odnosno da je za svaku membranu tipična krivulja veličinske raspodjele pora, često se koristi granična molekulska masa komponente (MWCO) kao parametar za karakterizaciju membrana. MWCO se definira kao molekulska masa komponente koju membrana zadržava najmanje 90 %. Ciprofloksacin ima veću molekulsku masu od MWCO vrijednosti od svih korištenih membrana (**Tablica 2.**) te su dobiveni faktori zadržavanja u skladu s usporedbama tih vrijednosti, tj. Dobiveni su faktori zadržavanja > 96 %. U ovom radu uklanjanje antibiotika koristila se binarna otopina što znači da je u demineraliziranoj vodi otopljen standard antibiotika bez ikakvih dodatnih otopljenih tvari. Navedeni princip rada može nam pokazati koji su mehanizmi uklanjanja dominantni.

Kao što je objašnjeno u prijašnjem odlomku vjerojatno je dominantni mehanizam efekt prosijavanja s obzirom na veličinu pora membrana i veličinu antibiotika. Međutim, u ovakvim otopinama pH vrijednost može doprinijeti dodatnom mehanizmu koji se odnosi na naboj membrane i otopljene tvari. S obzirom da je pH vrijednost binarne otopine ciprofloksacina bila 5,74 moguće da je elektrostatsko odbijanje/privlačenje također bilo

prisutno. Pri pH vrijednosti otopine membrane su negativno nabijene dok je ciprofloksacin ($pK_a=6,09; 8,74$) također negativno nabijen te dolazi do odbijanja od membrane.

Kako bi se odredilo je li došlo do adsorpcije između farmaceutika i membrane, provodila se FTIR analiza. Na **Slici 3.** prikazani su spektri NF90, XLE i NF membrana prije i nakon obrade otopinom ciprofloksacina. Iz svih prikazanih spektara možemo vidjeti pik na oko 1734 cm^{-1} koji predstavlja novu karbonilnu skupinu ($>C=O$), odnosno novu interakciju karbonilne skupine membrana. Ovo upućuje na promjene u kemijskoj strukturi membrane, iz čega se može zaključiti da adsorpcija ciprofloksacina na membrane također utječe na njegovo zadržavanje.





Slika 3. FTIR spektri RO/NF membrana prije obrade te nakon obrade otopinom ciprofloksacina

4.4 Uklanjanje sulfametoksazola RO/NF membranama

Molekulska masa sulfametoksazola je manja od mase ciprofloksacina i iznosi 253,278 g/mol. Vrijednost $\log K_{O/W}$ iznosi 0,89 te je molekula sulfametoksazola hidrofilna. U Tablici 8. su prikazani faktori zadržavanja sulfametoksazola za ispitivane RO/NF membrane.

Tablica 8. Koeficijent zadržavanja sulfametoksazola NF90, XLE i NF membranama u ovisnosti o vremenu

<i>t</i> , h	Faktor zadržavanja / %					
	NF90-1	XLE-2	NF-3	NF-4	XLE-5	NF90-6
1	93,7	95,3	83,7	84,1	95,9	95,2
2	93,8	96,3	84,3	83,5	95,4	94,5
3	94,2	96,8	84,9	82,2	94,7	94,5

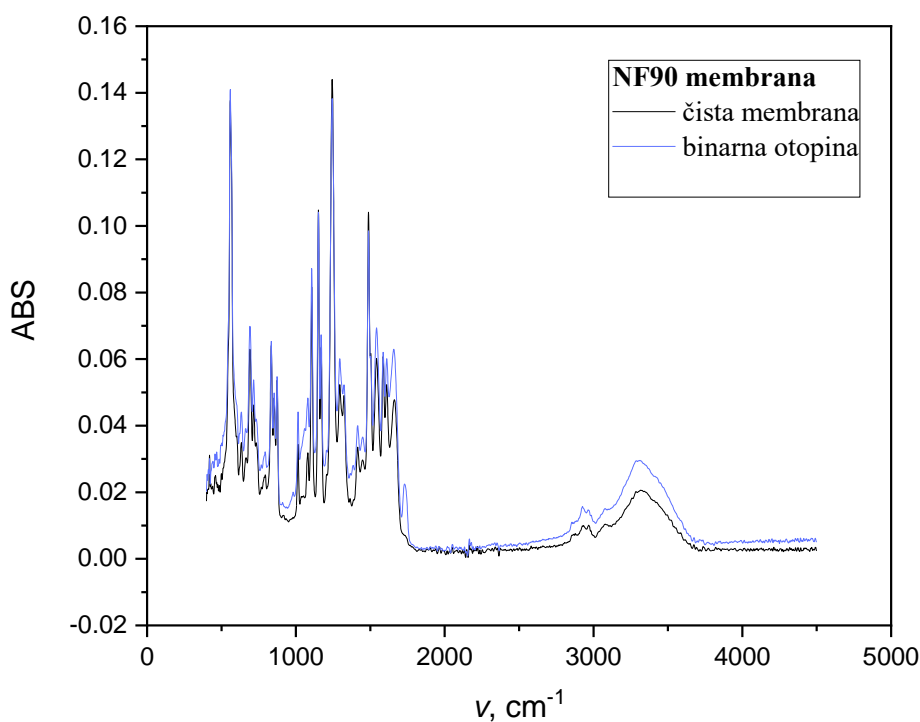
Učinkovitost uklanjanja sulfametoksazola je relativno konstanta. Najbolje zadržavanje farmaceutika kroz sva tri sata pokazuje XLE membrana u vrijednostima od 94,7 % do 96,8 %. Ovakvo zadržavanje komponenata je logično za XLE s obzirom da je ona reverzno osmotska membrana s najmanjim veličinama pora. Neznatno manje vrijednosti faktora zadržavanja pokazuje NF90 membrana od 93,7 % do 95,2 %. Najlošije zadržavanje pokazuje NF membrana s vrijednostima od 82,2 % do 84,9 %

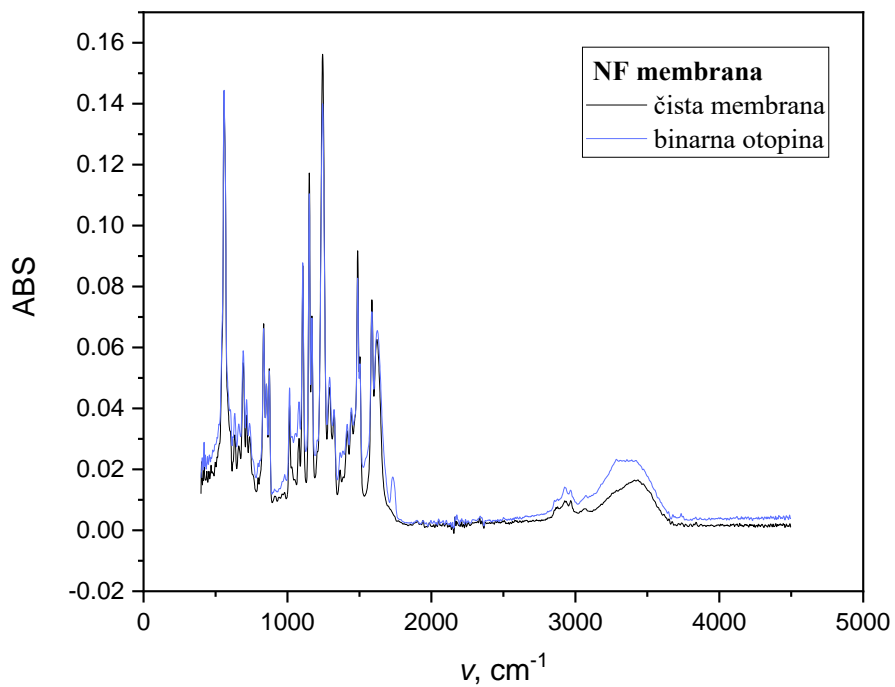
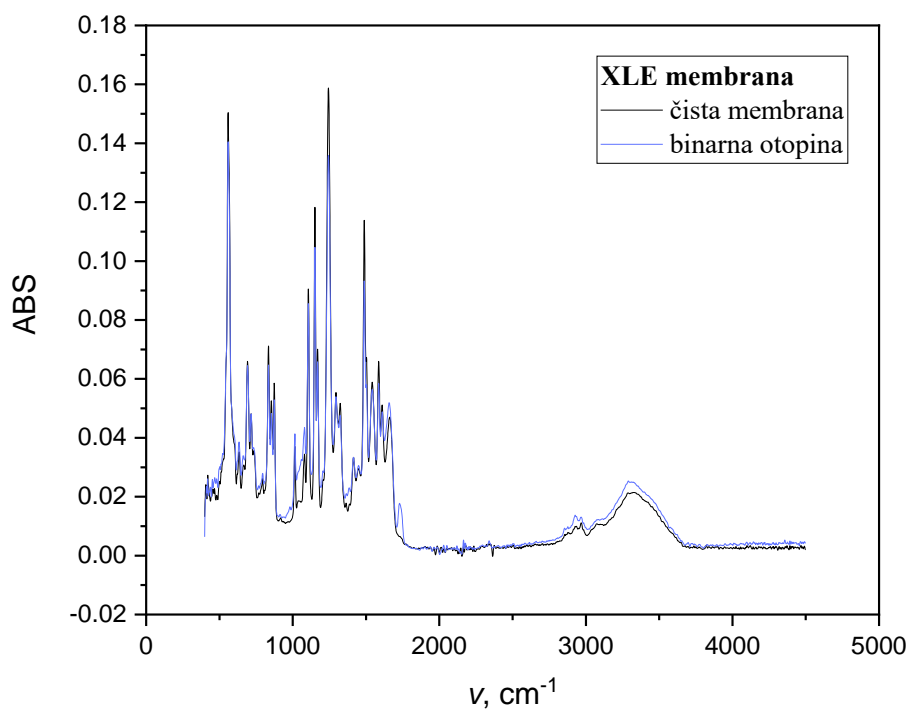
Sulfametoksazol također ima veću molekulsku masu od navedene MWCO vrijednosti XLE membrane te će ona isto učinkovito zadržavati navedeni antibiotik. Molekulska masa sulfametoksazola je malo iznad MWCO vrijednosti za NF90 membranu. Ova membrana bi trebala učinkovito zadržati većinu molekula sulfametoksazola, ali neki dio molekula bi mogao proći kroz membranu, posebno kod MWCO vrijednostima bližim 200 Da. Sulfametoksazol ima molekulsku masu unutar raspona MWCO vrijednosti za NF membrane. NF membrane s MWCO vrijednostima od 200 do 300 Da zadržavaju većinu molekula sulfametoksazola, ali veći postotak molekula može proći kroz membrane s MWCO vrijednostima bližim 300 Da. S obzirom na dobivene faktore zadržavanja NF membrane od oko 83 % zaključujemo da se radi o membranama s MWCO vrijednostima bližim 200 Da.

Usporedba molekulske mase i MWCO vrijednosti potvrđuje da je dominantan mehanizam uklanjanja sulfametoksazola efekt prosijavanja no moguće je da se u obzir treba uzeti i elektrostatsko odbijanje/privlačenje s obzirom da je sulfametoksazol ($pK_a = 1,39; 5,81$) pozitivno nabijen te ga membrana privlači.

Proces reverzne osmoze daje najbolje rezultate zadržavanja farmaceutika. Dobivene vrijednosti faktora zadržavanja su $> 94 \%$ što je u skladu s literaturnim podacima. Ovakvi rezultati su očekivani s obzirom da XLE ima najmanje pore od ostalih ispitivanih membrana i MWCO u iznosu od 100 Da.

Na **Slici 4.** prikazani su spektri NF90, XLE i NF membrana prije i nakon obrade otopinom sulfametoksazola. Iz prikazanih spektara možemo vidjeti pik na oko 1730 cm^{-1} koji predstavlja novu karbonilnu skupinu ($>C=O$), odnosno novu interakciju karbonilne skupine membrana. Ovo upućuje na promjene u kemijskoj strukturi membrane, iz čega se može zaključiti da adsorpcija sulfametoksazola na membrane također utječe na njegovo zadržavanje.





Slika 4. FTIR spektri RO/NF membrana prije obrade te nakon obrade otopinom sulfametoksazola

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja odabranih antibiotika iz binarnih otopina koristeći membranske separacijske procese. Proces je proveden korištenjem triju RO/NF membrana (NF90, XLE, NF).

Reverzna osmoza se pokazala najuspješnijim membranskim separacijskim procesom u uklanjanju antibiotika. Najveću sveukupnu učinkovitost uklanjanja antibiotika pokazala je RO XLE membrana što je i u skladu s očekivanim s obzirom na najmanju veličinu pora. Isto tako je XLE membrana pokazala relativno konstantno uklanjanje farmaceutika tijekom 3 h rada. Najslabiju učinkovitost uklanjanja pokazala je NF membrana pri uklanjanju sulfametoksazola. Dobiveni rezultati potvrđuju da je dominantan mehanizam uklanjanja bio isključenje veličinom. Općenito je kod svih membrana uočeno najslabije uklanjanje sulfametoksazola što je očekivano s obzirom da ima manju molekulsku masu od ciprofloksacina. Provedenom FTIR analizom utvrđeno je da nije došlo do interakcija između membrana i antibiotika.

6. POPIS SIMBOLA I OZNAKE

ATR - eng. *attenuated total reflection*

c - koncentracija (mg/L)

CEC - eng. *Contaminants of Emerging Concern*

c (izlaz) - koncentracija izlazne otopine (mg/L)

c (ulaz) - koncentracija ulazne otopine (mg/L)

DNA - deoksiribonukleinska kiselina

E - električni potencijal (V)

FTIR - infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala

HPLC - tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

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

J - protok permeata (L/(m²h))

K_d - koeficijent razdiobe

K_k - konstanta ionizacije

K_{OC} - koeficijent sorpcije na organski ugljik

K_{OW} - koeficijent razdiobe oktanol/voda

$\log K_{OW}$ - logaritamska vrijednost koeficijenata raspodjele između oktanela i vode

MF - mikrofiltracija

MIR - srednji infracrveni spektar, eng. *middle infrared*

MWCO - granična molekulska masa komponente, eng. *molecular weight cut – off* (Da)

M_w – molekulska masa (g/mol)

NF – nanofiltracija

p - tlak (bar)

pH vrijednost - negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

R_f - faktor zadržavanja (%)

RO - reverzna osmoza

S.D - standardna devijacija

T - temperatura (°C)

t - vrijeme (h)

UPOV - Uređaji za pročišćavanje otpadnih voda

XLE - eng. *Extra low energy*

λ - valna duljina (cm⁻¹)

Δ - delta, razlika

7. LITERATURA

- [1] Košutić, K., Membranske tehnologije obrade voda, Zbirka nastavnih tekstova, (2014) 19-64.
- [2] Qalyoubi, L., Al-Othman, A., Al-Asheh, S., Removal of Ciprofloxacin Antibiotic Pollutants from Wastewater Using Nano-Composite Adsorptive Membranes, Environmental Research, (2022).
- [3] Periša, M., Babić, S., Farmaceutici u okolišu, Kem. Ind. 65 (9-10) (2016) 471-482.
- [4] Thai, T., Salisbury, B.H., Zito P. M., Therapeutic efficacy and safety of ciprofloxacin and co-trimoxazole combination versus ciprofloxacin in urinary tract infection in Sudan: Introduction (2021) 58-69.
- [5] Dodd-Butera, T., Broderick, M., Ciprofloxacin, Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), (2014) 966-968
- [6] Sharma, P. C., Jain, A., Jain, S., Pahwa, R., Yar M. S., Ciprofloxacin: Review on Developments in Synthetic, Analytical, and Medicinal Aspects, Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry (2010) 577-589.
- [7] Al-Omar, M. A., Ciprofloxacin: Physical profile, Profiles of drug substances, excipients and related methodology (2005) 163-178
- [8] Mahmoud, M. E., Elsayed, S. M., Nabil, G. M., Salam M. A., Recent progress of metal organic frameworks-derived composites in adsorptive removal of pharmaceuticals, Polyhedron, Volume 226, (2022).
- [9] <https://go.drugbank.com/drugs/DB01015> (pristup 13. srpnja 2024)
- [10] https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6473303.htm (pristup 13. srpnja 2024.).
- [11] Mergenbayeva, S., Abitayev, Z., Batyrbayeva M., Vakros J., Mantzavinos, D., Atabaev, T.S., Pouloupoulos, S. G., TiO₂/Zeolite Composites for SMX Degradation under UV Irradiation, Journal of Environmental Chemical Engineering (2024) 147.
- [12] Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Disertacija, (2009) 17-49.

- [13] Chen, Z., Li, Z., Chen, J., Kallem, P., Banat, F., Qiu, H., Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2022)
- [14] <https://synderfiltration.com/learning-center/articles/membranes/membrane-processes/> (pristup 17. srpnja 2024.).
- [15] <https://www.likefilter.com/what-are-the-4-membrane-separation-processes-and-how-do-they-work/> (pristup 17. srpnja 2024.).
- [16] <https://www.newater.com/reverse-osmosis-water-pros-cons/> (pristup 20. srpnja 2024.).
- [17] Jeličić, I., Primjena procesa mikrofiltracije i ultrafiltracije u mljekarskoj industriji, Zbornik sažetaka 40. hrvatskog simpozija mljekarskih stručnjaka sa međunarodnim sudjelovanjem (2012) 40-41.
- [18] Šoljić, I., Obrada procjednih voda tlačnim membranskim procesima, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, (2015) 10-13.
- [19] Ruklić, M., Uklanjanje farmaceutika RO/NF membranama iz ultra čiste vode u lužnatim uvjetima, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, (2016) 60-61.
- [20] Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., Košutić, K., Mutavdžić Pavlović, D., Efficiency of RO/NF Membranes at Removal of Veterinary Antibiotics, *Water Sci. Technol.*, 65(2) (2012) 17-23.
- [21] Nghiem, L. D., Schäfer, A. I. and Menachem Elimelech *Environmental Science & Technology*, Pharmaceutical Retention Mechanisms by Nanofiltration Membranes (2005) 39 (19), 7698-7705

8. ŽIVOTOPIS

Korina Divjak [REDACTED] Pohađala je Osnovnu školu Špansko Oranice u Zagrebu. 2017. godine upisala je opći smjer u VII. gimnaziji u Zagrebu. Nakon završene srednje škole, 2021. godine upisuje prijediplomski studij Kemije i inženjerstva materijala na Sveučilištu u Zagrebu Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu odradila je na 3. godini prijediplomskog studija u privatnoj tvrtci Kompozit-Kemija d.o.o. u Donjoj Bistri.