

Uklanjanje pesticida s NF membranama iz modelnih voda

Šibalić, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:751281>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matea Šibalić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Matea Šibalić

UKLANJANJE PESTICIDA S NF MEMBRANAMA IZ MODELNIH VODA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Davor Dolar

dr. sc. Mirta Čizmić

dr. sc. Lidija Furač

Zagreb, srpanj 2018.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,
Zavod za fizikalnu kemiju, akademske godine 2017./2018.*



Vlada
Republike
Hrvatske

**Izravna uporaba komunalne otpadne vode za navodnjavanje membranskim tehnologijama
(ReHOHMem)**

Projekt se financira u sklopu Programa Vlade Republike Hrvatske za poticanje istraživačkih i razvojnih aktivnosti u području klimatskih promjena za razdoblje od 2015. do 2016. godine

**Sadržaj ove publikacije isključiva je odgovornost Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije*



REPUBLIKA HRVATSKA
MINISTARSTVO ZAŠTITE
OKOLIŠA I ENERGETIKE



ministarstvo
obrazovanja i
sporta



FOND ZA ZAŠTITU OKOLIŠA I
ENERGETSKU UČINKOVITOST



HRZZ
Hrvatska zaklada
za znanost

Zahvaljujem se svom mentoru, doc. dr. sc. Davoru Dolaru na stručnim savjetima i vodstvu prilikom izrade ovog rada. Također veliko hvala na velikodušnoj pomoći, uloženom vremenu i strpljenju pri izvedbi i izradi ovog rada.

Zahvaljujem se dipl. ing. Lidiji Brkljačić s Instituta Ruđer Bošković na pomoći prilikom izvedbe rada kao i svima koji su na bilo koji način pomogli u izradi rada.

Najveće hvala mojem Anti, i mojoj obitelji na podršci, pomoći i razumijevanju tijekom cijelog studija.

SAŽETAK

Pesticidi imaju važnu ulogu u zaštiti bilja od različitih nametnika i bolesti. Nažalost, štetočine vrlo brzo stvaraju otpornost na iste, što dovodi do upotrebe sve otrovnijih pesticida, a time i većeg onečišćenja okoliša, posebice vode. S obzirom na kruženje tvari u prirodi i sudionike hranidbenog lanca, pesticidi predstavljaju veliku opasnost posebice za čovjeka, ali i ostatak biljnog i životinjskog svijeta. Iz tog razloga važno je ukloniti ih iz okoliša, a među učinkovite metode njihovog uklanjanja ubrajamo reverznu osmozu (RO) i nanofiltraciju (NF).

U ovom radu ispitivana je učinkovitost uklanjanja pesticida (tiametoksam, imidaklopid, klotianidin, acetamiprid, tiaklopid, trialat, oksadiazon) s popisa za tvari koje je potrebno pratiti diljem Europske unije (Direktiva 2008/105/EZ) iz modelnih voda RO/NF membranama. Ispitivano je šest NF (DK, HL, KH, DL, NF90, NF270) membrana.

Ispitivane su vrijednosti fluksa i faktora zadržavanja pesticida. Učinkovitost uklanjanja pesticida ovisila je o veličini pora membrane, o interakcijama između pesticida i membrane, te fizikalno-kemijskim karakteristikama pesticida. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako rahle nanofiltracijske membrane DK, HL, DL i NF270 imaju najveće flukseve, a time i najmanje faktore zadržavanja. DK membrana je pokazala nešto manji fluks u odnosu na ostale rahle membrane, a razlog tome je relativno mali efektivni broj pora. NF90 membrana se, iako guste strukture, pokazala dobrom na veliki fluks. Zajedno s KH membranom, NF90 je pokazala visoke faktore zadržavanja i opravdala svoju gustu strukturu.

Ključne riječi: reverzna osmoza, nanofiltracija, pesticidi, uklanjanje

SUMMARY

Retention of pesticides with NF membranes from model waters

Pesticides have an important role in protecting plants from various parasites and diseases. Unfortunately, parasites are very quick to produce resistance to the same, which leads to the use of more toxic pesticides, and thereby the greater environmental pollution, especially water. Considering the circulation of substances in nature and food chain participants, pesticides pose a great danger to humans and the rest of the plant and animal world. It is important to remove them from the environment, and among the effective methods of their removal we include reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF).

In this work the efficacy and mechanism of removal of selected pesticides (thiamethoxam, imidacloprid, clotianidine, acetamiprid, thiacloprid, trialate, oxadiazon) from Watch list of substances for European union wide monitoring (Directive 2008/105/EC) from model waters with RO/NF membranes were investigated. Six NF (DK, HL, KH, DL, NF90, NF270) membranes were tested.

The flux and pesticide retention were investigated. The effectiveness of removing pesticides depended on the pore size of the membrane, the interactions between pesticides and membranes, and the physicochemical characteristics of pesticides. From obtained results, it can be seen that the slight nanofiltration membranes DK, HL, DL and NF270 have the highest fluxes, and therefore the least retention factors. The DK membrane has shown a slightly smaller flux compared to the other slight membranes, and the reason is relatively low effective number of pores. The NF90 membrane, though dense in structure, proved to be good at large flux. Together with the KH membrane, the NF90 showed high retention factors and justified its dense structure.

Keywords: reverse osmosis, nanofiltration, pesticides, retention

SADRŽAJ

Sažetak

Summary

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Membranski separacijski procesi	2
2.1.1. Tlačni membranski procesi	3
2.1.1.1. Nanofiltracija i reverzna osmoza	4
2.2. Membrane	5
2.2.1. Klasifikacija membrana	5
2.2.1.1. Kemijska priroda	6
2.2.1.2. Fizikalna morfologija	6
2.2.1.3. Mehanizam separacije membrana	7
2.2.2. Karakterizacija membrana	8
2.2.2.1. Radni parametri	9
2.2.2.2. Morfološki parametri	9
2.2.2.3. Naboj	10
2.3. Mikroonečišćiva	10
2.3.1. Pesticidi	11
2.3.2. Uklanjanje pesticida s NF membranama	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Materijali	15
3.1.1. Membrane	15
3.1.2. Pesticidi	15
3.2. Laboratorijski uređaji za mjerenje	19
3.2.1. Laboratorijski RO/NF uređaj	19
3.2.2. Ostali uređaji za mjerenje	19
3.3. Postupak i uvjeti rada na laboratorijskom NF uređaju	20
3.3.1. Analiza ulazne smjese i izlaznih otopina	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	22
4.1. Karakterizacija membrana	22

4.2. Zadržavanje odabranih pesticida.....	23
4.2.1 Propuštanje modelne otopine bez pesticida kroz NF membrane.	23
4.2.2 Uklanjanje tiametoksama NF membranama	25
4.2.3 Uklanjanje imidakloprida NF membranama.....	28
4.2.4 Uklanjanje klotianidina NF membranama	30
4.2.5 Uklanjanje acetamiprida NF membranama	32
4.2.6 Uklanjanje tiakloprida NF membranama.....	35
4.2.7 Uklanjanje trialata NF membranama	37
4.2.8 Uklanjanje oksadiazona NF membranama.....	39
4.2.9 Uklanjanje smjese pesticida NF membranama.....	41
5. ZAKLJUČAK.....	45
6. LITERATURA	46
7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA.....	50
9. ŽIVOTOPIS.....	51

1. UVOD

Pesticidi su danas više nego ikad prisutni kao sredstva za suzbijanje štetnih organizama, a namijenjeni su i zaštiti ekonomski značajnih biljaka i životinja kako bi se spriječila šteta uzrokovana nametnicima, a time i smanjenje prinosa ili količine, te kvaliteta dobivene hrane. Mnogi pesticidi imaju štetan utjecaj na ljudsko zdravlje i mogu uzrokovati akutna ili kronična trovanja, što se najčešće događa prilikom nepravilnog rukovanja. Značajan utjecaj predstavljaju pesticidi u poljoprivredi, jer ulaze u okoliš i onečišćuju ga, posebice podzemne i površinske vode. Iako u niskim koncentracijama u okolišu, imaju velik utjecaj na mikroorganizme, biljke i životinje, ali i čovjeka. Iz tog razloga važno je ukloniti ih iz okoliša, a među učinkovite metode njihovog uklanjanja ubrajamo reverznu osmozu (RO) i nanofiltraciju (NF).

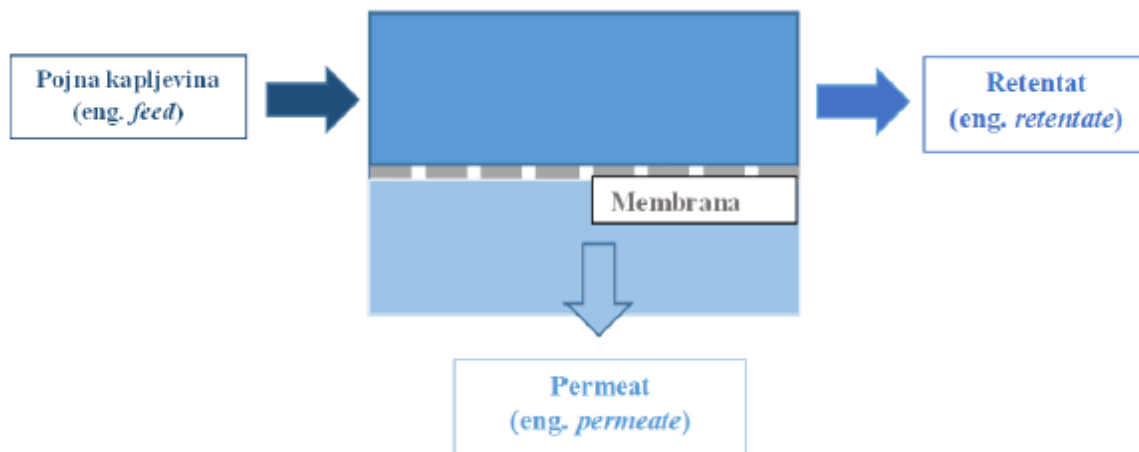
Uočeno je da tijekom membranske separacije dolazi do interakcije membrana s komponentama, te se određene komponente mogu adsorbirati na membranskoj površini, najviše zbog razlika u svom hidrofilnom/hidrofobnom karakteru. Potvrđeno je da se hidrofobne komponente lako adsorbiraju na membranskoj površini, te dolazi do stvaranja kemijskih veza [1-3], no isto nije navedeno za hidrofilne zbog visokog stupnja hidratacije u vodi [4]. Također tijekom rada s modelnim otopinama interakcije između komponenata (npr. pesticida) i otopljenih tvari poboljšava njihovo uklanjanje.

Cilj rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja pesticida iz modelnih voda tijekom 3 h rada. U ovom radu ispitivana je učinkovitost uklanjanja šest nanofiltracijskih membrana (DK, HL, KH, DL, NF90, NF270) za sedam pesticida (tiametoksam, imidaklopid, klotianidin, acetamiprid, tiaklopid, metiokarb, trialat, oksadiazon) i njihove smjese odabranih na temelju njihovih fizikalno-kemijskih karakteristika.

2. OPĆI DIO

2.1. Membranski separacijski procesi

Membranski separacijski procesi mogu se definirati kao postupci kod kojih se pomoću membrane ulaznu struju (pojna kapljevina) dijeli na dvije struje: permeat i retentat, kao što je prikazano na Slici 2.1. [5].



Slika 2.1. Shematski prikaz membranskog separacijskog procesa.

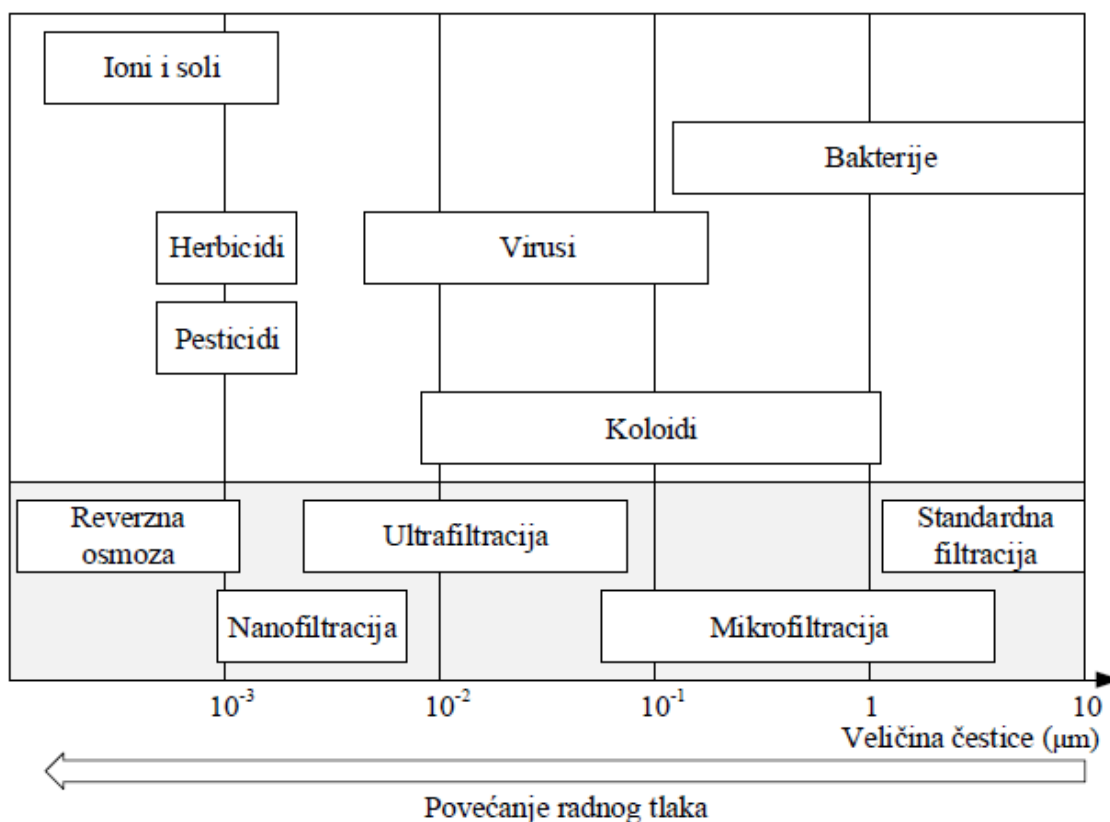
Permeat predstavlja ulaznu struju koja je oslobođena od tvari prisutnih u otopini, odnosno skoro čistu vodu, a retentat predstavlja dio ulazne struje u kojoj su te iste komponente zadržane i na taj način višestruko koncentrirane. Membrana je osnovni element svake membranske operacije. Definira se kao tanki film (međufaza) koja razdvaja dvije faze i/ili djeluje kao aktivna ili pasivna tanka fizikalna pregrada prijenosu tvari između dviju faza [5, 6]. Definicija se odnosi na permselektivne membrane i podrazumijeva da postoji razlika kemijskog potencijala s obje strane membrane [7]. Membranski procesi omogućuju fizikalnu i fizikalno-kemijsku separaciju odabranih komponenata potaknutu odgovarajućom pokretačkom silom [8] koja može biti:

- razlika koncentracija (Δc),
- razlika tlakova (Δp),
- razlika temperature (ΔT) i
- razlika električnog potencijala (ΔE) [5, 8].

2.1.1. Tlačni membranski procesi

Od membranskih separacijskih procesa najveću praktičnu primjenu imaju tlačni membranski postupci kod kojih je pokretačka sila razlika tlakova i ona uzrokuje da otapalo i različite molekule otopljenih tvari prolaze kroz membrane, dok druge čestice ili molekule ne prolaze, odnosno ovisno o strukturi membrane se odbijaju do određenog stupnja. Ovdje spadaju mikrofiltracija (MF), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO) koji se prvenstveno razlikuju u membranama, tj. u veličini pora. Idući od MF do RO, veličina separiranih molekula ili čestica se smanjuje, a time i veličina pora. Smanjenjem veličine pora, potrebno je primijeniti veći radni tlak da bi došlo do uspješnog razdvajanja komponenti u nekom sustavu budući da je hidrodinamički otpor sve veći [5, 9]. Industrijski se najviše primjenjuju NF i RO [6, 10].

Postoji više vrsta membranskih separacijskih procesa kojima se mogu riješiti specifični problemi uklanjanja tvari različitih veličina na temelju različitih separacijskih mehanizama. Slika 2.2. prikazuje membranske procese kojima se uklanjaju tvari određene veličine s obzirom na veličinu pora membrane [8, 9].



Slika 2.2. Membranski procesi kojima se uklanjaju tvari određene veličine.

2.1.1.1. Nanofiltracija i reverzna osmoza

Nanofiltracija se definiira kao proces između reverzne osmoze i ultrafiltracije koji zadržava molekule veličine 1-2 nm. Nanofiltracijske membrane dizajnirane su za uklanjanje viševalentnih iona i slične su reverzno osmotskim membranama, ali je njihova struktura otvorenija i negativno su nabijene [5].

Reverzna osmoza je tlačni membranski postupak koji se upotrebljava za uklanjanje nisko molekulskih otopljenih tvari iz vode. I kod nanofiltracije i kod reverzne osmoze princip separacije je jednak pa se u pravilu oni smatraju jednim procesom [11]. Pokretačka sila je razlika tlaka. Separacija se postiže primjenom tlaka većeg od osmotskog ($\Delta P > \Delta \pi$) na otopinu koja se tretira. Osmotski tlak ($\Delta \pi$) je prirodna težnja za izjednačavanjem kemijskog potencijala s obje strane membrane. Voda migrira iz razrijeđenije u koncentriraniju otopinu sve dok ne dođe do izjednačavanja kemijskog potencijala. Primjenom tlaka većeg od osmotskog na otopinu ($\Delta P > \Delta \pi$) voda mijenja svoj prirodni tok i migrira iz koncentriranije u razrijeđeniju otopinu kroz polupropusnu membranu. Na Slici 2.3. prikazana je razlika između osmoze i reverzne osmoze. Prosječne vrijednosti tlakova koje se upotrebljavaju za NF procese su najviše do 20 bar, a kod RO procesa 20-80 bar ovisno da li se radi s bočatom (20-40 bar) ili morskom vodom (40-80 bar) [5].



Slika 2.3. Shematski prikaz procesa osmoze i reverzne osmoze.

NF i RO razlikuju se i u vrsti membrane. RO membrane su asimetrične ili kompozitne membrane najčešće načinjene od celuloznih derivata, aromatskih poliamida, poliamida

i poliestera. NF membrane su kompozitne poliamidne membrane, te imaju otvoreniju strukturu [6]. NF i RO membrane nalaze se između poroznih membrana (MF i UF) i gustih neporoznih membrana (pervaporacija) i pri neutralnom pH (pH=7) su negativno nabijene zbog disocijacije karbonilnih (>C=O) i amino (-NH₂) grupa [5, 11].

2.2. Membrane

Membrana je osnovni element svake membranske operacije i separacijski učinak bilo kojeg postupka ovisi o svojstvima i ponašanju membrane [5]. Budući da dolazi do široke primjene membranskih separacijskih procesa, razvile su se tri prihvaćene definicije membrana. Za primjenu membrana u obradi otpadnih voda najprihvaćenija je Soltova definicija koja kaže da je membrana: „Materijal koji ima sposobnost prenijeti jednu komponentu pojne kapljevine mnogo lakše nego ostale komponente što predstavlja temelj separacije pomoću membrana.“ [8]. Ova definicija se odnosi na permselektivne membrane i podrazumijeva da postoji razlika kemijskog potencijala s obje strane membrane i zato se membrana treba promatrati kao funkcionalan i aktivan materijal.

2.2.1. Klasifikacija membrana

Sve membrane mogu se klasificirati prema:

- kemijskoj prirodi,
- fizikalnoj morfologiji i
- mehanizmu zadržavanja.

Dva su parametra pomoću kojih se mogu objasniti karakteristike i djelotvornost membrana [5]: selektivnost i protok. Protok, J (L/(m² h)) je definiran kao protok kroz jediničnu površinu membrane i proporcionalan je djelujućoj pogonskoj sili:

$$J = B(p - \Delta\pi) \quad (1)$$

gdje je: p - radni tlak,
 $\Delta\pi$ - razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i izlaznog permeata i
 B - veličina koja karakterizira membranu, a ovisi o svojstvima membrane, te o međudjelovanju membrane i komponenata otopine.

Selektivnost membrane izražava se koeficijentom zadržavanja (R_f):

$$R_f = \frac{c_u - c_p}{c_u} \quad (2)$$

gdje je: R_f – koeficijent zadržavanja,

c_u – ulazna koncentracija i

c_p – koncentracija permeata.

Membrana se smatra dobrom ukoliko uz visok protok po jediničnoj površini (membranski protok) pokazuje i zadovoljavajući koeficijent zadržavanja [5]. Koeficijent zadržavanja je bezdimenzijski parametar čija je vrijednost ≤ 1 , tj 100 % i ne ovisi o jedinici kojom je izražena koncentracija tvari u otopini.

2.2.1.1. Kemijska priroda

Prema kemijskoj prirodi membrane se mogu podijeliti na organske (polimerne) i anorganske (keramičke ili metalni oksidi, nitridi i karbidi Al, Zr i Ti). Organske polimerne membrane dominiraju na tržištu membrana i mogu biti napravljene od bilo kojeg polimernog materijala, npr. celuloza i njezini derivati, aromatski poliamidi (PA), poliakrilonitrili (PAN), polisulfoni (PS), polietersulfoni (PES), itd. Aromatski poliamidi najčešće se koriste za pripravu uspješnijih komercijalnih RO/NF membrana. Imaju izrazito hidrofilan karakter, bolja termička i kemijska svojstva, izvrsna permselektivna svojstva (visoka selektivnost prema solima), te veću hidrolitičku stabilnost od primjerice celuloznih estera, ali su jako osjetljive na klor i oksidativnu degradaciju [5, 8].

2.2.1.2. Fizikalna morfologija

Način pripreme membrana (stupanj polimerizacije) i vrsta polimera određuju njihovu fizikalnu strukturu, tj. morfologiju.

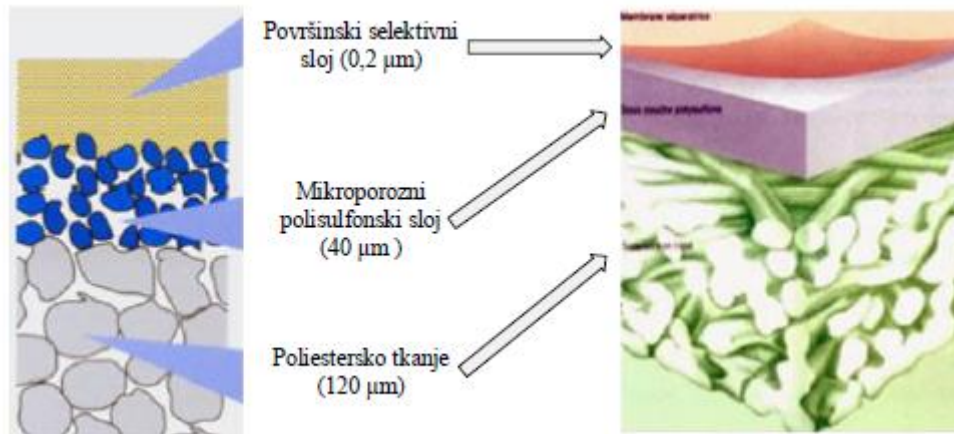
Prema morfologiji ovisi je li poroznost ista ili različita po cijelom presjeku. Ako je poroznost jednaka, govori se o izotropnim membranama, dok anizotropne membrane karakterizira nejednolika poroznost po vertikalnom presjeku. U tlačnim membranskim procesima uglavnom se upotrebljavaju anizotropne membrane koje mogu biti asimetrične (od jedne vrste polimera) i kompozitne (sastavljene od više vrsta polimera). U NF i RO separacijskim procesima dominira upotreba tankoslojnih kompozitnih membrana (TFC – engl. *Thin Film Composite*) [12] koje se mogu pripremiti iz različitih materijala i različitim postupcima pripreme.

Tipična kompozitna membrana sastoji se od tri sloja [5]:

- tanki gornji površinski selektivni sloj (engl. *skin*) debljine do 200 nm,

- mikroporozne podloge debljine $\approx 40 \mu\text{m}$ (engl. *supporting sublayer*) i
- poliesterskog tkanja debljine $\approx 120\mu\text{m}$ koje membrani daje mehaničku stabilnost.

Na Slici 2.4. prikazan je shematski prikaz TFC membrane.



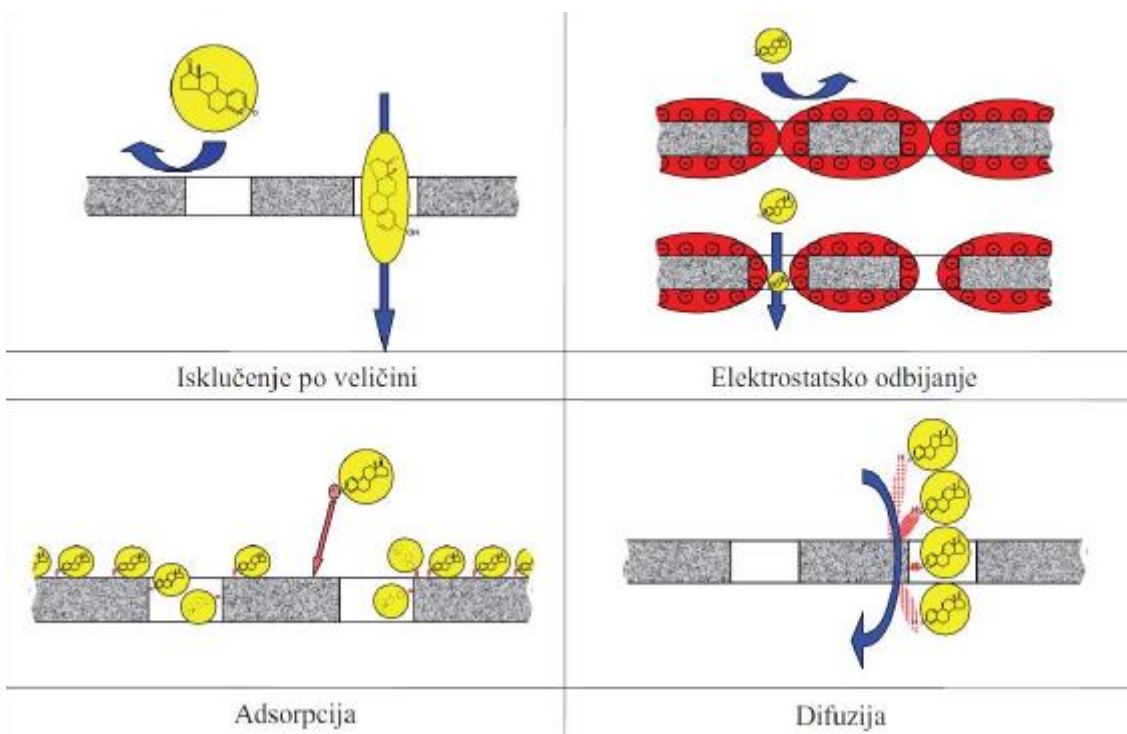
Slika 2.4. Presjek tankoslojne kompozitne membrane (TFC).

2.2.1.3. Mehanizam separacije membrana

Mehanizam zadržavanja ili separacije ovisi o svojstvima komponente koju treba ukloniti [8, 13], o prirodi otopine [14], o svojstvima aktivnog površinskog sloja membrane [15] i radnim parametrima.

Tri su osnovna mehanizma separacije pomoću membrana (Slika 2.5.) [1, 5, 7, 13]:

- isključenje veličinom (separacija temeljena na razlici u veličini čestica i veličini pora membrane),
- isključenje nabojem (separacija temeljena na razlici naboja tvari koju treba zadržati i membrane) i
- mehanizam otapanja/difuzije (separacija temeljena na razlici u interakcijama i difuzivnosti materijala membrane i otopine koja dolazi u kontakt s membranom).



Slika 2.5. Mehanizmi separacije pomoću membrana.

2.2.2. Karakterizacija membrana

Membrane se mogu značajno razlikovati po svojoj strukturi, a time i po svojoj funkcionalnosti jer membranski procesi pokrivaju široko područje separacijskih slučajeva sa specifičnim membranama (membranskom strukturom) [7]. Poznavanje membranskih karakteristika od velike je važnosti za uspješno provođenje membranskog separacijskog procesa, te određivanje mehanizma zadržavanja komponenata otopljenih u vodi. Veoma je bitno okarakterizirati membranu, posebno njezin aktivni površinski sloj koji je zaslužan za separaciju željene komponente [5, 16, 17].

Metode karakterizacije membrana, prema mnogim autorima, mogu se podijeliti u tri grupe [5]:

- radni parametri,
- morfološki parametri i
- naboj.

2.2.2.1. Radni parametri

Pod radnim parametrima podrazumijevaju se mjerenja zadržavanja i protoka nabijenih i nenabijenih molekula (za vodene i organske otopine), te mjerenje protoka vode jer te otopine daju izravne informacije o karakteristikama membrana u prirodnom okruženju [5, 6].

Kod nabijenih membrana, Donnanov efekt često dominira ili doprinosi zadržavanju, što znači da će ioni istog naboja (nabijene molekule) biti efektivno zadržani. Zadržavanje ovisi o naboju membrane, radijusu iona, difuzivnosti, koncentraciji, protoku, pH [5]. U slučaju nenabijenih molekula Donnanov efekt ne doprinosi separaciji jer nema interakcije naboja između njih i nabijene membranske površine [15]. Mjerenje protoka i zadržavanja nenabijenih molekula je bitno za karakterizaciju membrana jer se mjerenjem dobivaju parametri veličinske raspodjele pora (VRP krivulja) i granične molekulske mase komponente (MWCO). MWCO se definira kao molekulska masa komponente koju membrana zadržava najmanje 90 % [5, 6, 13].

2.2.2.2. Morfološki parametri

Za procjenu ponašanja neke membrane tijekom separacije potrebno je poznavanje parametara poput hidrofobnosti, hrapavosti površine i kemijske strukture membrane [2, 5, 18].

Za određivanje hidrofobnosti/hidrofilnosti membranske površine koristi se mjerenje kontaktnog kuta. Kontaktni kut je mjera koja označava stupanj kvašenja membrana, odnosno količinu vode koja će se adsorbirati, a ona se interpretira kao hidrofobnost/hidrofilnost membrane [5]. Kad voda pokazuje mali kontaktni kut (manji od 90°) površina membrane je hidrofilna, i obrnuto, ako je kut veći od 90° membrana je hidrofobna. Poznato je da hidrofilne membrane s većom aktivnom površinom (hrapavije membrane) imaju stabilniji protok bez obzira na radne parametre [2, 18, 19], dok hidrofilne neutralno nabijene membrane pokazuju veću otpornost taloženju koloidnih i suspendiranih tvari [18, 19].

Hrapavost površine, tj. karakterizacija površine membrane ili njezinog poprečnog presjeka određuje se vrlo učinkovitim mikroskopskim metodama. Tu se ubrajaju elektronski pretražni mikroskop visoke energije zračenja, SEM, elektronski pretražni mikroskop niske energije zračenja, FESEM, transmisijski elektronski mikroskop, TEM i mikroskopija atomskim silama, AFM. Mikroskopskim metodama izravno se dobije informacija o

membranskoj morfologiji (oblik, veličina i raspodjela, te gustoća pora i struktura presjeka membrane), ali se ne može odrediti duljina, savijenost pora i veličina pora u površinskom sloju membrana [5].

Za karakterizaciju membrana se koristi i infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom signala, FTIR, koja služi za detektiranje funkcionalnih skupina prisutnih u membrani. ATR-FTIR spektroskopija ima dubinu penetracije od nekoliko stotina nm do nekoliko μm ovisno o ulaznoj valnoj duljini. Ta metoda je više površinski osjetljiva u području visokih valnih duljina s dubinom penetracije ~ 200 nm duž $4000 - 2600 \text{ cm}^{-1}$. Dubina penetracije je veća od 300 nm pri valnim duljinama manjim od 2000 cm^{-1} , što znači da je moguće dobiti kemijske informacije površinski selektivnog sloja i polisulfonske podloge [5].

2.2.2.3. Naboj

Elektrokinetička mjerenja koriste se za određivanje naboja membrane pri čemu se određuje zeta potencijal površine (ζ) metodom potencijala strujanja. U kontaktu s otopinom elektrolita na površini membrane dolazi do disocijacije funkcionalnih skupina prisutnih u selektivnom površinskom sloju membrane pri čemu ona postaje nabijena. Osim membranske površine, i pore membrane mogu postati negativno nabijene uslijed izlaganja otopini elektrolita. Površina poliamidnih membrana nosi negativan naboj što je uglavnom posljedica deprotonacije sulfonil-hidroksilnih ($\text{S}(=\text{O})_2\text{OH}$), hidroksilnih ($-\text{OH}$) i karbonilnih ($>\text{C}=\text{O}$) funkcionalnih skupina [13]. Vrlo je važno određivati naboj membrane pri različitim pH vrijednostima kako bi se odredila kiselinsko-bazna svojstva same površine membrane jer se deprotonacija $>\text{C}=\text{O}$ skupina odvija između pH vrijednosti 7-9, a potpuna deprotonacija pri $\text{pH} > 9$ [20].

2.3. Mikroonečišćivala

Mikroonečišćivala predstavljaju nisku koncentraciju onečišćivala prisutnih u okolišu koja zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje. Nazivaju ih još i otpornim organskim zagađivalima ili novim zagađivalima [21]. Općenito se mogu podijeliti u više skupina [5, 22, 23]:

- sredstva za osobnu higijenu, PCPs,
- farmaceutski aktivne komponente, tj. farmaceutici, PhACs,

- endokrini lijekovi, EDCs,
- pesticidi,
- industrijski aditivi,
- plastifikatori i
- bojila.

Nužno je definirati maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) onečišćivala u okolišu s obzirom na njihove koncentracije i ponašanje u njemu, te razviti posebne metode procjene rizika na okoliš prije same emisije [19].

2.3.1. Pesticidi

Sredstva za zaštitu bilja su pripravci u obliku u kojem se isporučuju korisniku, koja se sastoje ili koja sadrže neke aktivne tvari i dodatne nepesticidne tvari i koja su namijenjena za neku od sljedećih uporaba [24]:

- zaštitu bilja ili biljnih proizvoda od svih štetnih organizama ili sprječavanje djelovanja takvih organizama, osim ako se kao glavna svrha ovih proizvoda smatraju higijenski ciljevi, a ne zaštita bilja ili biljnih proizvoda,
- djelovanje na životne procese bilja, poput tvari koje djeluju na rast, no na drugačiji način od hranjivih tvari,
- uništavanje neželjenog bilja ili dijelova bilja, uz iznimku algi, ako se proizvodi ne primjenjuju na tlu ili vodi radi zaštite bilja i
- sprječavanje ili suzbijanje neželjenog rasta bilja, uz iznimku algi, ako se proizvodi ne primjenjuju na tlu ili vodi radi zaštite bilja.

Ukoliko se koriste sredstva za zaštitu bilja u otklanjanju štetnog organizma, mogu se primijeniti samo onda kada je to stvarno potrebno. Svatko tko rukuje sredstvima za zaštitu bilja ili ih primjenjuje, mora imati na umu da su ta sredstva oružje za zaštitu kultura od štetočina, ali kao i svako drugo oružje mogu biti itekako opasna ako se njima pogrešno rukuje ili ako se nepravilno primjenjuju, pa čak i ako se minimalno odstupi od dobivenih pisanih uputa [25].

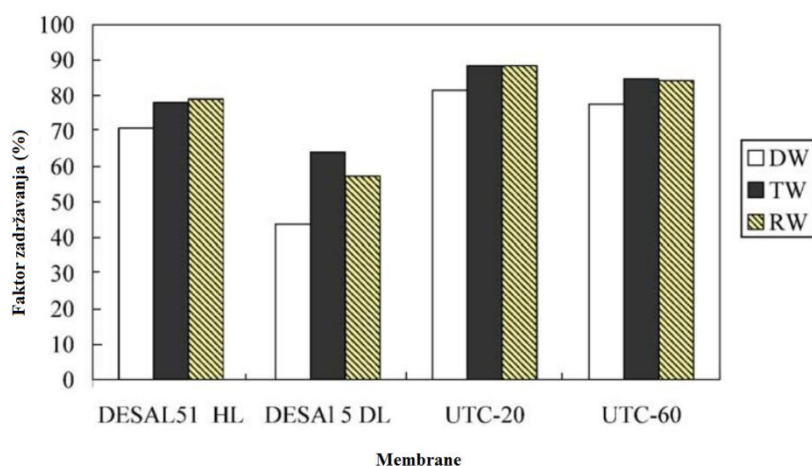
Korištenje pesticida može izazvati negativne učinke na ljude i prirodu, stoga je jedan od ciljeva uklanjanje ili smanjenje mogućih izvora onečišćenja okoliša.

U posljednjih 50 godina pesticidi su zajedno s umjetnim gnojivima postali najtraženiji proizvodi u poljoprivredi. Većina problema s kojima se danas poljoprivrednici susreću se rješavaju zahvaljujući kemijskoj industriji. Problem nastaje jer štetočine vrlo brzo razvijaju otpornost na pesticide, te prisiljavaju poljoprivrednike da koriste novije i sve otrovnije pesticide. Oni onečišćuju okoliš, posebice površinske i podzemne vodene tokove, te imaju vrlo štetan utjecaj na biljni i životinjski svijet. Pesticidi se nalaze u hranidbenom lancu mnogih divljih i domaćih životinja, ali i čovjeka. Nalaze se i u mikroorganizmima koji su na dnu prehrambenog lanca. Njima se hrane organizmi na višem stupnju razvoja i taj se ciklus ponavlja sve do organizama koji se nalaze na vrhu prehrambenog lanca gdje se može naći i najveća koncentracija pesticida, ali i čovjek [26].

2.3.2. Uklanjanje pesticida s NF membranama

U radu Košutić i sur. [27] ispitivano je uklanjanje pesticida iz prirodnih voda u Slavoniji, Hrvatska, s dvije (NF270 i NF) komercijalne nanofiltracijske membrane. Ovisno o membrani, uklanjanje pesticida je bilo veliko, 40-99%, što je i očekivano. Kako bi se objasnilo njihovo zadržavanje s nanofiltracijskim membranama, potrebno je uzeti efekt veličine, ali i specifične fizikalno-kemijske interakcije. Svi pesticidi pokazuju prihvatljivo visoka zadržavanja (iznad 80%) koja prate njihovu veličinu, osim triadimefona. Sve molekule pesticida manje su od pora membrana koje pokazuju VRP krivulje. Zadržavanje raznih i strukturno kompleksnih pesticida nije moguće opisati samo jednim parametrom. U obzir treba uzeti i utjecaj hidrofobnosti ($\log K_{O/W}$) i njihov dipolni moment. Tvari s većim $\log K_{O/W}$ (hidrofobnije) imaju veće zadržavanje što se slaže s dobivenim rezultatima [5].

Velik utjecaj na uklanjanje pesticida u modelnim otopinama ima matrica, odnosno radi li se s destiliranom vodom, vodom iz vodovoda ili slavine i riječnom vodom. Zhang i sur. [28] istraživali su uklanjanje dva pesticida (atrazin i simazin) s četiri tipa nanofiltracijskih (DESAL 51 HL, DESAL 5 DL, UTC-20, UTC-60) membrana, te su korištene dvije koncentracije (5 mg/L i 100 µg/L) ispitivanih pesticida u različitim matricama vode (destilirana (DW), vodovodna (TW) i riječna (RW) voda). Zadržavanje pesticida je bilo veće u riječnoj i vodovodnoj vodi nego u destiliranoj vodi, te se pretpostavlja da je adsorpcija iona unutar pora membrana uzrokovala taj porast zadržavanja. Na Slici 2.6. prikazano je zadržavanje simazina u različitim matricama vode pri koncentraciji od 5 mg/L [5].



Slika 2.6. Zadržavanje simazina (5 mg/L) u različitim matricama vode.

U radu Causserand i sur. [29] ispitivano je zadržavanje pesticida (2,4-dikloranilin) nanofiltracijskim membranama. Korištene su dvije membrane (Osmonics), Desal 5 DK od poliamida i CK od celuloznog acetata. Prema Hofmanu [30] očekivane su veće vrijednosti fluksa kod poliamidnih membrana u odnosu na membrane od celuloznog acetata. Otopine su pripravljene u ultračistoj vodi. Pratilo se koncentracija adsorbiranog 2,4-dikloranilina na membranu u $\mu\text{g}/\text{m}^2$ i faktori zadržavanja. Za celuloznu membranu opažena su dva ponašanja, ovisno o početnoj koncentraciji pesticida. Na 1 $\mu\text{g}/\text{L}$, količina dikloranilina adsorbiranog na membranu se povećava u odnosu na filtrirani volumen. Za veće koncentracije (5 i 10 $\mu\text{g}/\text{L}$), volumen od 0,1 L pri tlaku manjem od $5 \cdot 10^5$ Pa nije dovoljan za postizanje ravnoteže u smislu adsorpcije. Dio adsorbiranog dikloranilina je desorbiran kada je transmembranski tlak, odnosno fluks povećan. Ovi rezultati ukazuju na „natjecanje“ između sila adsorpcije i hidrodinamičkih sila, koje bi bile postojane samo ako bi veze između dikloranilina i celuloznog acetata bile slabe. Za svaku početnu koncentraciju ukupni filtrirani volumen je bio oko 0,2 L. Rezultati pokazuju da dvije vrste membrana adsorbiraju dikloranilin u različitim koncentracijama. Bez obzira na početnu koncentraciju dikloranilina ili čistoću otopine, adsorpcija na poliamidnoj membrani bila je puno veća. Reverzibilni dio adsorpcije kod poliamidnih membrana bio je nizak (3-11 %), što dovodi do zaključka da su veze dikloranilin-poliamid jake. Kao posljedica, veći primijenjeni tlak, odnosno veći fluks dovodi do brže zasićenosti membrana. Kod pesticidno-celuloznog sustava, reverzibilni dio adsorpcije je bio

oko 50 % za sve proučavane koncentracije pesticida, što potvrđuje slabe veze između dikloranilina i celuloznog acetata.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Membrane

U ovom radu korišteno je 6 komercijalno dostupnih membrana. Dvije NF membrane dobavljene su od proizvođača Dow-Filmtec (SAD), dok preostale četiri membrane potječu od proizvođača GE Water & Process Technologies (Nizozemska). Ispitane NF membrane su DK, HL, KH, DL, NF90 i NF270, te su sve na bazi poliamida. Karakteristike membrana definirane su od strane proizvođača, te prikazane u Tablici 3.1.

Tablica 3.1. Nazivna svojstva ispitivanih komercijalnih membrana.

SVOJSTVO	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
Tip membrane	poliamidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj	poliamidni sloj
Maksimalna radna temperatura, T (°C)	80	50	70	80	45	45
Maksimalni radni tlak, p (bar)	40	40	40	40	41	41
Dozvoljena pH vrijednost	2-10	3-9	0-10	2-10	2-11	2-11
Fluks ^a (L/(m ² h))	54,40	148,75	18,05	99,57	100,16	198,76
MWCO ^b (Da)	150-300	150-300	-	~200	100-200	150-300

^a - protok vode dobiven u ovom radu ($p=12$ bar)

^b - iz literature [31]

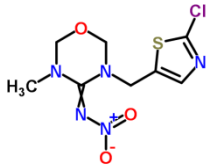
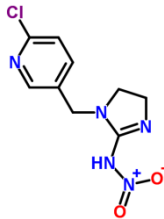
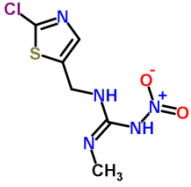
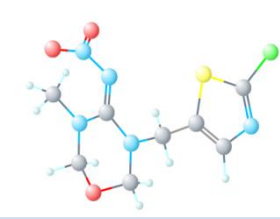
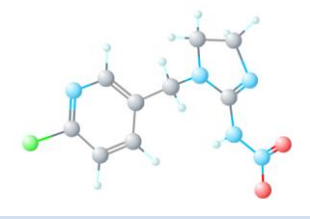
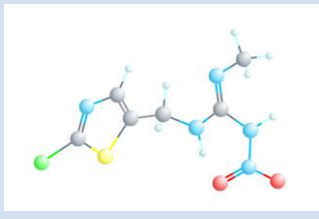
3.1.2. Pesticidi

Tablice 3.2. - 3.4. prikazuju listu odabranih pesticida kao i njihova fizikalno-kemijska svojstva redoslijedom kako su ispitivani: tiametoksam, imidaklopid, klotianidin, acetamiprid, tiaklopid, trialat i oksadiazon. Pesticidi su ispitivani od hidrofilnijih prema hidrofobnijim

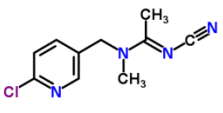
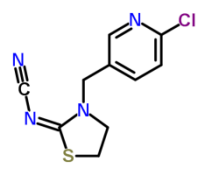
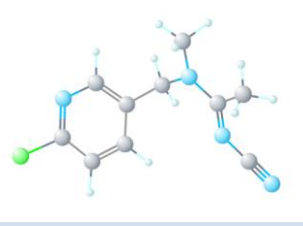
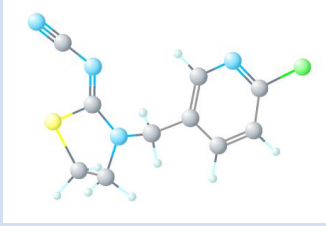
komponentama prema log $K_{O/W}$ vrijednostima. Generalno je prihvaćeno da su komponente hidrofobne ukoliko je log $K_{O/W} > 2,5$, a hidrofilne ukoliko je log $K_{O/W} < 2,5$ [32].

Modelne otopine pripremljene su otapanjem natrij klorida (NaCl), kalcij klorida (CaCl₂), natrij hidrogen karbonata (NaHCO₃), bis(trimetilsilil)acetamida (BSA), huminske kiseline (HA) i alginske kiseline (Alginic) u demineraliziranoj vodi s pripadajućim koncentracijama prikazanim u Tablici 3.5. U modelne otopine dodani su ispitivani pesticidi koncentracije $\gamma = 1$ mg/L. pH modelne otopine se kretao između 7,5 i 8,2.

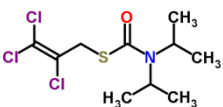
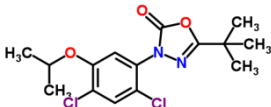
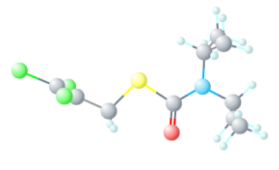
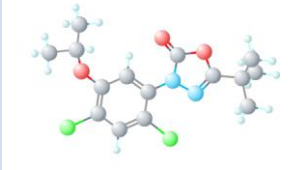
Tablica 3.2. Fizikalno-kemijska svojstva tiametoksama, imidakloprida i klotianidina.

	tiametoksam	imidakloprid	klotianidin
Molekulska formula	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S
CAS BROJ	153719-23-4	105827-78-9	210880-92-5
M_w (g/mol)	291,71	255,66	249,67
Strukturna formula			
3D strukturna formula			
log $K_{O/W}$	-0,13	0,57	0,70
Topljivost u vodi	4100 mg/L pri 25°C	610 mg/L pri 20°C	327 mg/L pri 20°C

Tablica 3.3. Fizikalno-kemijska svojstva acetamiprida i tiakloprida.

	acetamiprid	tiakloprid
Molekulska formula	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S
CAS BROJ	135410-20-7	111988-49-9
M_w (g/mol)	222,68	252,72
Strukturna formula		
3D strukturna formula		
log K_{O/w}	0,80	1,26
Topljivost u vodi	2950 mg/L pri 25°C	185 mg/L pri 20°C

Tablica 3.4. Fizikalno-kemijska svojstva trialata i oksadiazona.

	trialat	oksadiazon
Molekulska formula	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₃ NOS	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃
CAS BROJ	2303-17-5	19666-30-9
M_w (g/mol)	304,65	345,22
Strukturna formula		
3D strukturna formula		
log K_{O/W}	4,60	4,80
Topljivost u vodi	2 mg/L pri 25°C	0,7 mg/L pri 24°C

Tablica 3.5. Koncentracije komponenata u modelnoj vodi prije otapanja određenog pesticida.

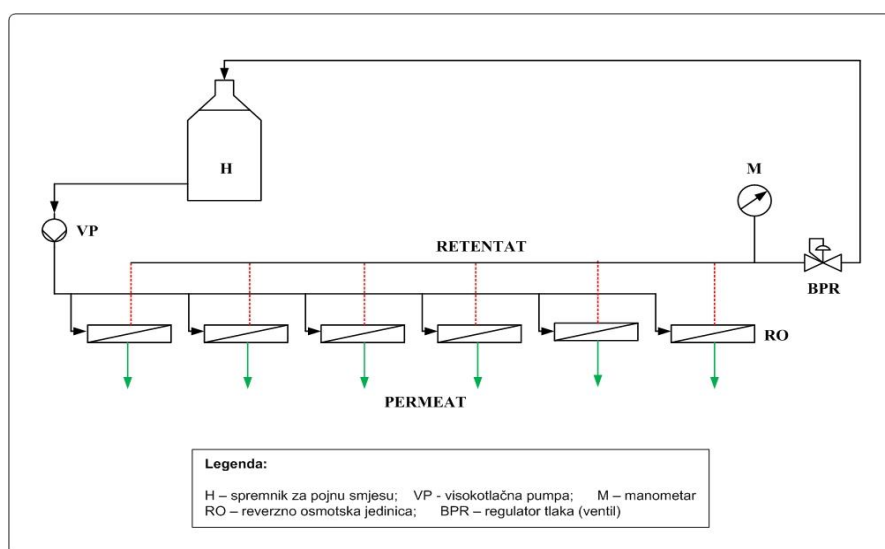
Komponenta	Koncentracija (mg/L)
NaCl	350
CaCl ₂	110
NaHCO ₃	85
BSA	10
HA	5 ^a
Alginic	20

^a-koncentracija HA definirana je preko ukupnog ugljika (TC, mg C/L)

3.2. Laboratorijski uređaji za mjerenje

3.2.1. Laboratorijski RO/NF uređaj

RO/NF uređaj korišten u ovom radu prilikom provedbe eksperimenta zasniva se na principu filter preše u kojem je paralelno spojeno šest RO/NF jedinica. Svaka jedinica sastoji se od okvira nehrđajućeg čelika unutar kojeg su smještene i pričvršćene ravne membrane, te se u njih kontinuirano uvodi pojna smjesa modelne otopine pesticida koja se iz spremnika potiskuje visokotlačnom pumpom aksijalno preko površine membrane uz stalni prolaz permeata (gotovo čiste vode) kroz membrane. Laboratorijski RO/NF uređaj sa svojim sastavnim dijelovima: H-spremnik za pojnu smjesu, VP-visokotlačna pumpa, M-manometar, RO-reverzno osmotska jedinica i BPR-regulator tlaka (ventil) prikazan je na Slici 3.1.



Slika 3.1. Shema reverzno osmotskog uređaja.

3.2.2. Ostali uređaji za mjerenje

Za određivanje ukupne organske tvari (TC) u ulaznim i izlaznim smjesama, odnosno kvantitativno određivanje ukupnog ugljika korišten je uređaj Shimadzu TOC-V_{WS} (Japan). Metoda mjerenja zasniva se na kombiniranoj oksidaciji uzorka pomoću persulfata i UV zračenja (na 80 °C). Ugljik u vodenim uzorcima prevodio se u CO₂ koji se detektira pomoću neraspršujućeg infracrvenog detektora [35].

Ulazna smjesa i uzorci dobiveni na izlazu nakon prolaska kroz membrane analizirani su tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) Agilent Technologies 1200 Series s binarnom pumpom, degazerom i automatskim uzorkivačem koji je vezan na spektrometar masa Agilent Technologies 6420 Triple Quad LC/MS opremljen elektrosprej ionizacijskim izvorom. Korištena kolona je Phenomenex Synergi™ Fusion-RP, 4 µm, 150 x 2mm. Mobilna faza upotrijebljena prilikom analize je binarna smjesa otapala A (ultračista voda s 0,1 vol% HCOOH) i otapala B (metanol HPLC čistoće). Svaki uzorak je injektiran po 5 µL uz odabrani protok od 0,3 mL/min. MS uvjeti su zahtijevali: polaritet+ESI, temperaturu plina za sušenje (dušik) 350 °C, fluks 6 L/min, tlak nebulizatora 0,965 bar, napon na kapilari 4 kV, kolizijski plin dušik čistoće 99,999%. Granice detekcije i granice kvantifikacije za navedene pesticide dane su u Tablici 3.6..

Tablica 3.6. Granice detekcije (LOD) i granice kvantifikacije (LOQ) za odabrane pesticide u µg/mL.

Pesticid	Granica detekcije (LOD), µg/mL	Granica kvantifikacije (LOQ), µg/mL
tiametoksam	0,138	0,459
imidakloprid	0,416	1,386
klotianidin	0,075	0,249
acetamiprid	0,039	0,130
tiakloprid	$1,702 \cdot 10^{-4}$	$5,674 \cdot 10^{-4}$
trialat	0,051	0,169
oksadiazon	0,016	0,053

pH vrijednost i električna provodnost (κ , µS/cm) uzoraka mjerene su uz pomoć multimetra HandyLab 680 (SI Analytics, Njemačka).

3.3. Postupak i uvjeti rada na laboratorijskom NF uređaju

Nakon pripreme modelnih otopina izmjerena je pH vrijednost. Membrane su izrezane na odgovarajuće dimenzije i smještene u membranske jedinice. Postupak ispitivanja s modelnim otopinama je kako slijedi:

1. Provedena je tlačna predobrada demineraliziranom vodom ($p=15$ bar) 1 h.

2. Nakon tlačne predobrade, demineralizirana voda je cirkulirala 1 h na radnom tlaku ($p=12\text{bar}$) nakon čega su se uzimali uzorci za praćenje fluksa. Uzorci su se vagali na analitičkoj vagi *KERN ALS 220-4* (Njemačka).
3. Slijedilo je ispitivanje nazivnih svojstava membrana otopinom NaCl koncentracije 500 mg/L u trajanju od 30 min pri 12 bar, nakon čega su uzeti uzorci za praćenje fluksa, te im je mjerena električna provodnost.
4. Membrane su isprane s oko 10 L demineralizirane vode pri tlaku od 12 bar.
5. Potom je ispitano zadržavanje modelnih otopina pesticida u trajanju od 3 h pod radnim tlakom od 12 bar. Svakih 30 min pratio se fluks. Nakon 3 h, uzorcima prikupljenim za praćenje zadnjeg fluksa i uzorku ulazne smjese mjerila se električna provodnost, te je izmjerena koncentracija ukupnog ugljika. Također uzorci su uzeti za mjerenje koncentracije praćenih pesticida na HPLC-u.
6. Po završetku rada, membrane su isprane s oko 20 L demineralizirane vode pod radnim tlakom od 12 bar, te je izmjeren protok.

3.3.1. Analiza ulazne smjese i izlaznih otopina

Kvantifikacija analita provedena je dodatkom poznate koncentracije standarda analita, praćenjem razlike u odzivu analita u uzorku i uzorku pripremljenog uz dodatak poznate koncentracije standarda. Osim kvantifikacije na taj način se riješi i efekt matrice. Za pripremu uzoraka s dodanim standardom korištene su radne otopine pesticida u metanolu masenih koncentracija 10 $\mu\text{g/mL}$. Uzorci su pripremljeni tako da je 290 μL alikvota uzorka razrijeđeno s 10 μL metanola. Uzorci sa standardnim dodatkom pripremljeni su iz 290 μL alikvota uz dodatak 10 μL radne otopine pojedinog pesticida ($\gamma=10\ \mu\text{g/mL}$). Dodatak za standard je $\gamma=0,33\ \mu\text{g/mL}$. Ukupni volumen uzoraka bio je 300 μL . Za analizu je injektirano 5 μL pojedinog uzorka, prvo uzorak, a zatim uzorak s dodanim standardom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja pesticida NF membranama. Izabrano je šest NF (DK, HL, KH, DL, NF90, NF270) membrana. Prije izvedbe samog eksperimenta, membrane su tlačno obrađene i ispitane s anorganskom soli (NaCl) kako bi se ispitala nazivna svojstva membrana. Odabrani pesticidi imali su relativno sličnu molekulsku masu, ali različit log $K_{O/W}$.

4.1. Karakterizacija membrana

Sam početak ispitivanja sastojao se od određivanja fluksa vode pri radnom tlaku od 12 bar. Dobiveni podatci za ispitivane membrane prikazani su u Tablici 4.1.

Tablica 4.1. Fluks vode za NF membrane.

voda	Membrana					
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
J (L/(m ² h)) ^a	54,40	148,75	18,05	99,57	100,16	198,76
standardna devijacija	6,26	7,51	1,03	5,67	7,56	9,46

^aeksperimentalno određen u ovom radu

Srednje vrijednosti fluksa razlikuju se za sve ispitivane membrane, što upućuje na različitu poroznost površinskog selektivnog sloja membrana. Najveći fluks u iznosu od 198,76 i 148,75 L/(m² h) pokazale su rahla NF270 i HL membrana i slijedila je gusta NF90 membrana s fluksom od 100,16 L/(m² h). Iako je NF90 gusta nanofiltracijska membrana ona se pokazala jako dobra s obzirom na veliki fluks. Dobiveni fluks za rahlu nanofiltracijsku DK membranu (54,40 L/(m² h)) nešto je niži od ostalih rahlih NF membrana, međutim dobiveni fluks sličan je fluksu dobivenom u radu Košutić i sur. (2006) [36]. Razlog manjem fluksu DK membrane je relativno mali efektivni broj pora koji su dobili Košutić i sur. (2006) [36], a iznosio je $0,217 \cdot 10^{-16}$ m⁻². Usporedbe radi efektivni broj bora za NF270 membranu iznosio je $1,457 \cdot 10^{-16}$ m⁻². Najmanji fluks pokazala je KH membrana i iznosio je 18,05 L/(m² h). Rezultat dobiven u ovom pokusu odgovara vrijednostima prikazanim od proizvođača. Naime, proizvođač navodi permeabilnost u iznosu od 1,97 L/(m² h bar) dok je u ovom radu dobivena 1,50 L/(m² h bar). Razlog malom fluksu može biti u manjoj veličini pora ili manjem broju pora. Dodatnim analizama moglo bi se potvrditi, međutim dublja karakterizacija membrana nije bila cilj ovog rada. Generalno vrijedi da što su pore veće i što je njihov efektivni broj veći, veći je i fluks [36].

Nazivna svojstva ispitivanih NF membrana ispitivana su s otopinom NaCl. Rezultati fluksa i faktori zadržavanja prikazani su u Tablici 4.2. Fluks otopine NaCl za ispitivane membrane kretao se u rasponu od 16,89 do 183,80 L/(m² h) i dobiven je za DK i NF270 membrane. Ukoliko se fluksevi za NaCl usporede s fluksevima vode može se primijetiti da su fluksevi otopina manji od fluksa demineralizirane vode. S obzirom na koncentraciju od 500 mg/L, koncentracijska polarizacija je uzrokovala pad fluksa otopine. Najveće zadržavanje pokazala je KH membrana (83,56 %) što ujedno potvrđuje tvrdnju od prije da je to gusta NF membrana. Za NF90 membranu dobiven je faktor zadržavanja 65,57 % i vjerojatno je došlo do eksperimentalne pogreške s obzirom da je za guste NF membrane za očekivati uklanjanje NaCl-a u iznosu većem od 80 %. Sve ostale membrane pokazale su uklanjanje u iznosu od 23,22 % do 59,20 % što su karakteristične vrijednosti za rahle NF membrane.

Tablica 4.2. Fluks i faktor zadržavanja NaCl-a za ispitivane membrane.

Anorganska sol	Membrana						
	NaCl	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
<i>J</i> (L/(m ² h))	53,10	144,02	16,89	98,41	72,53	183,80	
standardna devijacija	6,53	8,20	0,72	5,57	6,72	8,07	
<i>R_f</i> (%)	59,20	42,86	83,56	23,22	65,57	36,69	

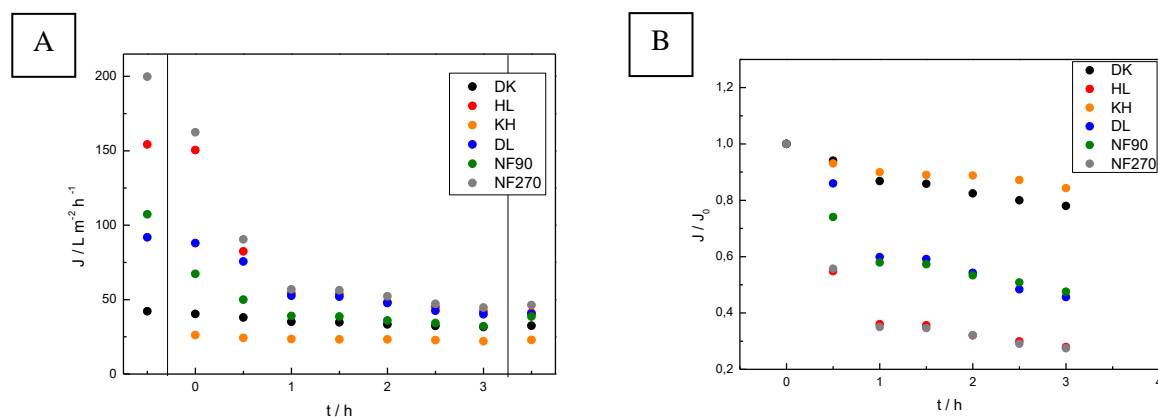
4.2. Zadržavanje odabranih pesticida

Pesticidi su odabrani na temelju svojih različitih fizikalno-kemijskih svojstava kako bi se dobio bolji uvid u zadržavanje i interakcije između odabranih pesticida i membrana. Efikasnost membrana, u smislu uklanjanja pesticida, određena je nakon 3 h obrade modelne otopine.

4.2.1 Propuštanje modelne otopine bez pesticida kroz NF membrane.

Prije propuštanja modelnih otopina pesticida napravljena je analiza modelne otopine bez pesticida kako bi se vidjelo kretanje vrijednosti fluksa i normaliziranog fluksa za svaku pojedinu membranu, te kako bi se vidjelo smanjenje električne provodnosti i TC-a. Na Slici 4.1. prikazana je ovisnost fluksa o vremenu obrade za modelnu otopinu bez pesticida, te

normaliziranog fluksa. U grafičke prikaze unesene su i vrijednosti fluksa demineralizirane vode prije (-0,5 h) i nakon (3,5 h) obrade otopine.



Slika 4.1. Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu (A) i normaliziranog fluksa (B) za modelnu otopinu bez pesticida.

Iz Slike 4.1.A vidljivo je da je tijekom obrade modelne otopine došlo do pada fluksa. Usporedbom fluksa demineralizirane vode (-0,5 h) i početnog fluksa modelne otopine (0 h) vidljiv je pad fluksa. Najveći pad dobiven je za NF270 i NF90 membrane. Kod HL membrane početni fluks modelne otopine nije pokazao pad međutim daljnja mjerenja, prije svega 0,5 h, su pokazala značajan pad. Dakle, moguće da je došlo do pogreške tijekom mjerenja početnog fluksa modelne otopine za HL membranu. Konstantan fluks tijekom obrade modelne otopine dobiven je za KH i DK membrane. S obzirom da je vrijednost fluksa demineralizirane vode (-0,5 h) kod KH membrane previše odstupala od ostalih mjerenja, ista nije prikazana u grafu. Te dvije membrane imale su najmanji fluks zbog manjih pora ili manjeg efektivnog broja pora te su podložne manjem blokiranju unutar pora membrana. Za sve ostale membrane vidljiv je pad fluksa koji se uglavnom stabilizira nakon 1,5 – 2 h obrade. Detaljna analiza blokiranja prikazat će se pomoću normaliziranog fluksa koji je prikazan na Slici 4.1.B.

Normalizirani fluks za KH i DK membrane je više-manje linearan dok za sve ostale membrane pokazuje značajan pad, čak do 70%. Navedena slika nam govori o tome da je kod svih membrana, osim KH i DK, došlo do značajnog blokiranja. Ukoliko normalizirani fluks pokazuje linearnost dobiveni pad može biti uzrokovan konfiguracijom aparature. Naime, pokusi su rađeni u šaržnom modu (struja retentata se vraćala u tank s ulaznom otopinom) te je tijekom obrade od 3 h došlo do povećanja osmotskog tlaka otopine. Povećanje osmotskog tlaka uzrokovano je akumulacijom organskih i anorganskih tvari na površini membrane [39].

U Tablici 4.3. dane su vrijednosti električne provodnosti i koncentracije TC-a modelne otopine bez pesticida za odabrane membrane. Provodnost otopine se značajno smanjila nakon prolaska kroz membrane u odnosu na početnu vrijednost. Kao i kod flukseva, najveće električne provodnosti imaju otopine koje su prošle kroz NF270, HL i DL membrane čije vrijednosti iznose 658, 702 i 786 $\mu\text{S}/\text{cm}$. KH membrana pokazuje provodnost od 298 $\mu\text{S}/\text{cm}$, što je u skladu s niskim vrijednostima fluksa ove membrane. Što se tiče koncentracije ukupnog ugljika, vrijednosti su svuda bliske. Kao što je i očekivano, permeat KH membrane ima najmanju koncentraciju od 24,77mg/L, odnosno najveće zadržavanje. KH i NF90 membrane su guste nanofiltracijske membrane, stoga zadržavanja manja od 60 % nisu karakteristična. Iz Tablice 4.3. može se zaključiti da sve ispitivane NF membrane imaju različitu prolaznost soli, međutim imaju sličnu separaciju organskih komponenata. To je razumljivo s obzirom da dodane organske tvari u modelnu otopinu imaju veliku molekulsku masu.

Tablica 4.3. Električna provodnost i TC modelne otopine bez pesticida nakon propuštanja kroz NF membrane, te pripadajući faktori zadržavanja.

	Membrana						ulazna otopina
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270	
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	400	702	298	786	343	658	1000
R / %	60,00	29,80	70,20	21,40	65,70	34,20	-
TC (mg/L)	31,63	32,15	24,77	35,59	27,47	34,10	57,23
R / %	44,73	43,82	56,72	37,81	57,24	40,42	-

4.2.2 Uklanjanje tiametoksama NF membranama

Tiametoksam je najhidrofilnija molekula od svih ispitivanih pesticida s obzirom da je log $K_{O/W}$ vrijednost najmanja i iznosi -0,13. Uz trialat i oksadiazon, on ujedno ima i najveću molekulsku masu ($M_w = 292,71$ g/mol). U Tablici 4.4. prikazani su faktori zadržavanja modelne otopine tiametoksama. Iz dobivenih vrijednosti faktora zadržavanja vidljivo je da najveće zadržavanje ima KH membrana (94,42 %), a slijede je rahle DK i NF270. Najmanje faktore zadržavanja imaju rahla DL i gusta NF90 nanofiltracijska membrana. Kod NF270

membrane dobiveno je zadržavanje od 73,89 %, te kod DK membrane od 75,85 %. Za NF90 membranu dobiven je faktor zadržavanja 12,76 %, što je premala vrijednost s obzirom da je za guste NF membrane za očekivati puno veće uklanjanje. Rahle NF membrane imaju MWCO u rasponu od 150 do 300 Da te je za očekivati da tvari koje imaju manju molekulsku masu od 300 g/mol neće biti dobro uklonjene. S obzirom da su DK, HL i NF270 membrane pokazale uklanjanje od 75,85 %, 60,83 % i 73,39 % može se reći da je matrica otopine imala utjecaj na uklanjanje tiametoksama. Naime, poznato je da razne otopljene tvari mogu poboljšati uklanjanje otopljenih tvari. Vrijednosti dobivene za DL i NF90 bi trebalo usporediti s vrijednostima za uklanjanje tiametoksama u binarnoj otopini.

Tablica 4.4. Faktori zadržavanja tiametoksama za modelnu otopinu tiametoksam.

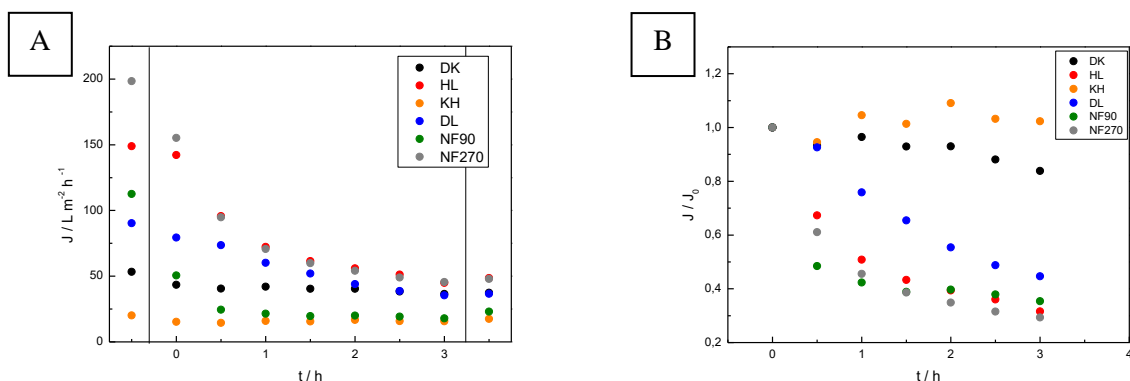
	Membrana					
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
<i>R</i> / %	75,85	60,83	94,42	18,16	12,76	73,39

Vrijednosti električne provodnosti i koncentracije TC-a modelne otopine tiametoksama dane su u Tablici 4.5. Električna provodnost otopine se smanjila nakon prolaska kroz membrane u odnosu na početnu vrijednost. Gusta NF90 membrana pokazuje visoku vrijednost provodnosti od 883 $\mu\text{S}/\text{cm}$, što nije u skladu s očekivanjima. Ova membrana bi zbog svoje strukture trebala pokazati visoke vrijednosti zadržavanja i niže vrijednosti provodnosti i vjerojatno je došlo do eksperimentalne pogreške. Za sve ostale rahle NF membrane uklanjanje je oko 30 %, jedino je za DL membranu 17,36 %. Najmanju provodnost pokazuje gusta KH membrana, 124 $\mu\text{S}/\text{cm}$ odnosno uklanjanje od 87,49 %. Uklanjanje TC-a je na zadovoljavajućoj razini s obzirom da je za većinu membrana je između 72 i 77 %, osim za KH i DL koji su iznosili 91,01 % odnosno 62,72 %. Zadržavanja TC-a su veća naspram otopine bez pesticida međutim treba imati na umu da je ulazna koncentracija TC-a u otopini bez pesticida dvostruko veća te je ujedno i koncentracijska polarizacija izraženija. Zbog koncentracijske polarizacije moguće da je došlo do smanjenja učinkovitosti membrana u svrhu uklanjanja organskih tvari iz modelne otopine bez pesticida.

Tablica 4.5. Električna provodnost i TC tiametoksama nakon propuštanja kroz NF membrane, te pripadajući faktori zadržavanja.

	Membrana						ulazna otopina
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270	
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	648	684	124	819	883	640	991
R / %	34,61	30,98	87,49	17,36	10,90	35,42	-
TC (mg/L)	6,071	6,396	2,447	10,15	7,524	6,532	27,23
R / %	77,70	76,51	91,01	62,72	72,37	76,01	-

Na Slici 4.2.A dan je grafički prikaz ovisnosti fluksa o vremenu za modelnu otopinu tiametoksama. Vidljivo je da je tijekom obrade modelne otopine došlo do pada fluksa. U graf su unesene i vrijednosti fluksa demineralizirane vode (-0,5 h). Usporedbom te vrijednosti i početnog fluksa otopine (0 h) vidljiv je pad. Najveći pad dobiven je prvenstveno kod NF90 membrane, a nakon toga kod NF270. Kao i kod modelne otopine bez pesticida, kod HL membrane početni fluks nije pokazao značajan pad, ali već kod mjerenja pri 0,5 h dolazi do pada. Također, DK i KH membrane pokazale su konstantan fluks tijekom obrade modelne otopine. Za sve ostale membrane, vidljiv je pad fluksa koji se stabilizira nakon 2 h obrade.



Slika 4.2. Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu (A) i normaliziranog fluksa (B) za modelnu otopinu tiametoksama.

Na Slici 4.2.B prikazana je detaljna analiza blokiranja pomoću normaliziranog fluksa. Normalizirani fluks za DK membranu je pretežito linearan, dok kod KH membrane imamo blago skokovite vrijednosti. Do toga je došlo jer KH membrana pokazuje vrlo male vrijednosti fluksa, te vjerojatno posudice za mjerenje nisu bile u potpunosti suhe, pa je svaka zaostala kap otopine imala utjecaj na rezultate. Za sve ostale membrane normalizirani fluks pokazuje značajan pad, za NF270 membranu i do 70%. To ukazuje da je kod svih membrana, osim KH i DK, došlo do blokiranja.

4.2.3 Uklanjanje imidakloprida NF membranama

Imidaklopid je također hidrofilna molekula čija $\log K_{O/W}$ vrijednost iznosi 0,57. Dobro je topljiv u vodi i ima srednju vrijednost molekulske mase ($M_w = 255,66$ g/mol) među ispitivanim pesticidima. Tablica 4.6. prikazuje faktore zadržavanja za modelnu otopinu imidakloprida. Dobiveni rezultati faktora zadržavanja pokazuju karakteristične vrijednosti. KH membrana ima najveći faktor zadržavanja od 83,68 %. Najmanje zadržavanje ima rahla nanofiltracijska membrana DL (11,76 %). Kod NF270 membrane dobiveno je zadržavanje od 40,32 %. Gusta NF90 membrana ima približno dobro zadržavanje (54,39 %) kao i rahla DK membrana (54,71 %), što nije u skladu s ostalim mjerenjima. Za razliku od modelne otopine tiametoksama, kod imidakloprida rahla HL membrana pokazuje puno manje zadržavanje, čak za 40 %. Rahle DK, HL i NF270 membrane su pokazale uklanjanje od 54,71 %, 23,70 % i 40,32 %, te je to u skladu s pretpostavkom da tvari koje imaju manju molekulsku masu od 300 g/mol neće biti dobro uklonjene jer membrane imaju MWCO u rasponu od 150 do 300 Da.

Tablica 4.6. Faktori zadržavanja imidakloprida za modelnu otopinu imidaklopid.

	Membrana					
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
R / %	54,71	23,70	83,68	11,76	54,39	40,32

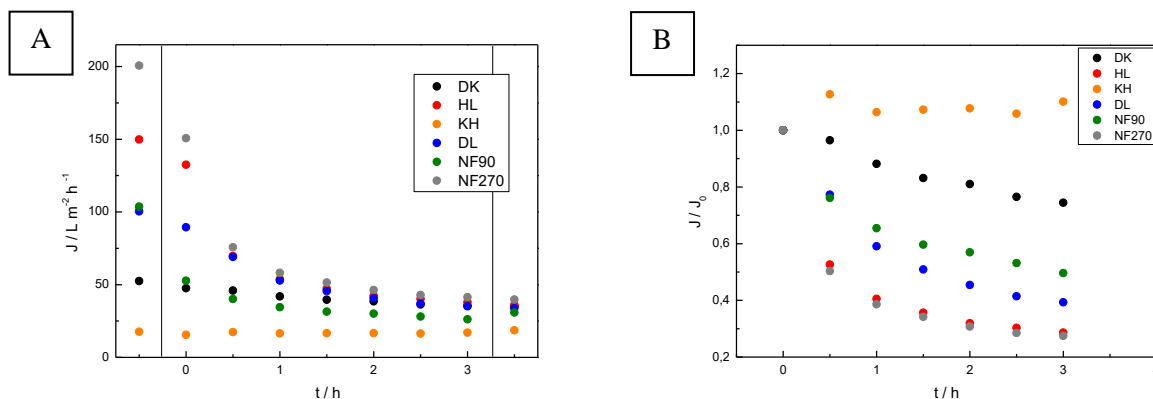
Tablica 4.7. prikazuje vrijednosti električne provodnosti i TC-a modelne otopine imidakloprida. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako se provodnost otopine smanjila u odnosu na početnu provodnost nakon prolaska kroz membrane. DL membrana pokazuje provodnost od 784 $\mu\text{S/cm}$, što je i očekivano s obzirom da je to rahla nanofiltracijska membrana, te su rezultati u skladu s faktorom zadržavanja. Najmanju vrijednost provodnosti

pokazuje KH membrana (140 $\mu\text{S}/\text{cm}$), a iza nje slijedi NF90 (297 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Za razliku od tiametoksama, provodnost NF90 membrane je puno manja, za 50%, što odgovara njezinoj gustoj strukturi. Vrijednosti koncentracije ukupnog ugljika variraju ovisno o membranama. Permeat DL membrane ima koncentraciju od 8,563 mg/L, te ga slijede HL (6,805 mg/L) i NF270 (6,561mg/L). Najnižu vrijednost ima permeat KH membrane od 2,288 mg/L nakon kojeg slijedi NF90 (2,437 mg/L). Zadržavanje električne provodnosti i TC-a je vrlo slično zadržavanjima za modelnu otopinu tiametoksama. Jedino je kod NF90 membrane došlo do puno većeg zadržavanja (69,76 % i 91,27 % za κ i TC). Takve vrijednosti su bile i za očekivati za gustu NF90 membranu.

Tablica 4.7. Električna provodnost i TC imidakloprida nakon propuštanja kroz NF membrane, te pripadajući faktori zadržavanja.

	Membrana						ulazna otopina
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270	
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	557	706	140	784	297	657	982
R / %	43,28	28,11	85,74	20,16	69,76	33,10	-
TC / mg L ⁻¹	4,535	6,805	2,288	8,563	2,437	6,561	27,91
R / %	83,75	75,61	91,80	69,32	91,27	76,49	-

Slika 4.3.A prikazuje ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu imidakloprida. Tijekom obrade modelne otopine došlo je do pada fluksa, što je i vidljivo iz grafičkog prikaza. Usporedbom vrijednosti fluksa demineralizirane vode (-0,5 h) i početnog fluksa otopine (0 h), vidljiv je pad fluksa. Kao i kod prethodnih otopina, najveći pad fluksa pokazuju NF90 i NF270 membrane. Kod HL membrane vidljiv je veći pad fluksa u odnosu na vrijednosti dobivene kod prethodnih modelnih otopina, ali kao i kod njih, značajniji pad može se uočiti kod mjerenja pri 0,5 h.



Slika 4.3. Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu (A) i normaliziranog fluksa (B) za modelnu otopinu imidakloprida.

Normalizirani fluks za ispitivane NF membrane prikazan je na Slici 4.3.B. Dobiveni normalizirani fluks za KH membranu je pretežitom linearan i konstantan što potvrđuje da nije došlo do pada protoka. Kod DK membrane normalizirani fluks je također linearan međutim on kontinuirano pada što je uzrokovano konfiguracijom aparature i povećanjem osmotskog tlaka i akumulacijom organskih i anorganskih tvari na površini membrane. Kod ostalih membrana dolazi do pada fluksa, za NF270 membranu i preko 70%. Značajan pad fluksa ukazuje da dolazi do blokiranja membrana.

4.2.4 Uklanjanje klotianidina NF membranama

Klotianidin je hidrofilna molekula čija vrijednost $\log K_{O/W}$ iznosi 0,70. Pesticid je dobro topljiv u vodi. Molekulska masa ($M_w = 249,67 \text{ g/mol}$) klotianidina je vrlo bliska molekularnoj masi imidakloprida, prema čemu se može pretpostaviti slično ponašanje. Faktori zadržavanja modelne otopine klotianidina prikazani su u Tablici 4.8. Kao i u dosadašnjim mjerenjima, rezultati pokazuju karakteristične vrijednosti pri čemu KH membrana ima najveću vrijednost od 88,48 % zahvaljujući svojoj gustoj strukturi. U odnosu na prethodne pesticide, klotianidin ima manje zadržavanje KH membrane od tiametoksama, a veće od imidakloprida za 4 %. Rahla DL membrana ima nisku vrijednost zadržavanja od 22,91 %. Kao i KH, i gusta NF90 membrana pokazuje prilično visoko zadržavanje od 68,13 %, koje je nešto više od zadržavanja kod imidakloprida (10-ak %). DK i NF270 membrane imaju faktore zadržavanja 49,52 % i 38,32 %. Te vrijednosti su vrlo bliske zadržavanjima imidakloprida, što potvrđuje pretpostavku o sličnom ponašanju zbog bliskih molekularnih masa. Usporedbom

dobivenih rezultata s faktorima zadržavanja tiametoksama, vidljive su velike razlike u vrijednostima, pa čak i do 40 % za DK, HL, NF90 i NF270 membrane.

Tablica 4.8. Faktori zadržavanja klotianidina za modelnu otopinu klotianidin.

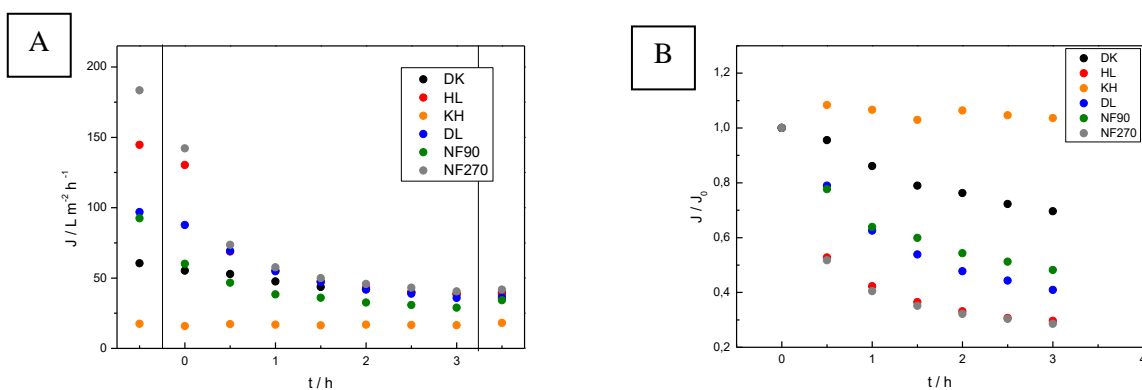
	Membrana					
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
R / %	49,52	39,78	88,48	22,91	68,13	38,32

Vrijednosti električne provodnosti i koncentracije TC-a modelne otopine klotianidina prikazane su Tablicom 4.9. Otopina koja je prošla kroz DL membranu ima provodnost 969 $\mu\text{S/cm}$. KH i NF90 membrane, kao i do sada, pokazuju niske vrijednosti (147 $\mu\text{S/cm}$ i 247 $\mu\text{S/cm}$). Sve provodnosti koje pokazuju otopine klotianidina vrlo su bliske provodnostima imidakloprida. Štoviše, razlikuju se samo za 20-ak $\mu\text{S/cm}$, odnosno 2 do 5 %. Što se tiče koncentracije ukupnog ugljika, permeat DL membrane ima vrijednost 9,221 mg/L. Usporedbom ukupnih koncentracija ugljika klotianidina i imidakloprida, vidljiv je pad koncentracije kod klotianidina. Za sve membrane, vrijednosti koncentracija su veće 3 do 6%. Iako je bilo za očekivati kako će se koncentracija kretati u skladu s provodnošću, kod modelne otopine klotianidina se pojavljuje slučaj da permeat KH membrane ima manju provodnost (147 $\mu\text{S/cm}$) od permeata NF90 membrane (247 $\mu\text{S/cm}$), ali veću koncentraciju ukupnog ugljika (4,056 mg/L i 2,870 mg/L).

Tablica 4.9. Električna provodnost i TC klotianidina nakon propuštanja kroz NF membrane, te pripadajući faktori zadržavanja.

	Membrana						
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270	ulazna otopina
κ ($\mu\text{S/cm}$)	571	676	147	769	247	648	969
R / %	41,07	30,34	84,83	22,70	74,51	33,13	-
TC (mg/L)	5,653	7,533	4,056	9,221	2,870	7,318	27,25
R / %	79,26	72,36	85,12	66,16	89,47	73,14	-

Iz Slike 4.4.A vidljivo je da dolazi do pada fluksa tijekom obrade modelne otopine osim kod KH membrane. Usporedbom vrijednosti fluksa demineralizirane vode (-0,5 h) i početnog fluksa otopine (0 h), vidljiv je pad fluksa. Najveći pad fluksa pokazuju NF90 i NF270 membrane dok kod DK membrane pad fluksa je mali. KH membrana pokazuje do sada već karakterističan konstantan fluks tijekom obrade modelne otopine, dok se kod ostalih membrana fluks stabilizira tek nakon 2,5 h. Kod HL membrane vidljiv je veći pad fluksa u odnosu na vrijednosti dobivene kod prethodnih modelnih otopina. Značajniji pad fluksa uočljiv je kod mjerenja pri 0,5 h.



Slika 4.4. Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu (A) i normaliziranog fluksa (B) za modelnu otopinu klotianidina.

Na Slici 4.4.B prikazana je detaljna analiza blokiranja pomoću normaliziranog fluksa. KH membrana pokazuje pretežito linearan normalizirani fluks. Kod svih membrana vidljiv je pad normaliziranog fluksa međutim jedino je kod DK membrane taj pad više-manje linearan odnosno uzrokovan povećanjem osmotskog tlaka, dok je kod svih drugih membrana pad normaliziranog fluksa uzrokovan blokiranjem membrane. Vrlo vjerojatno je došlo do začepljenja pora što je vidljivo i time da se protok nakon pranja (Slika 4.4.A; 3,5 h) nije niti malo vratio.

2.5 Uklanjanje acetamiprida NF membranama

Acetamiprid je hidrofilna molekula s vrijednošću $\log K_{O/W}$ 0,80. Vrlo je dobro topljiv u vodi. Od svih ispitanih pesticida, acetamiprid ima najmanju molekulska masu ($M_w = 222,68$ g/mol). Faktori zadržavanja modelne otopine acetamiprida prikazani su u Tablici 4.10.

Najveće zadržavanje u iznosu od 90,85 % i 60,13 % pokazale su guste KH i NF90 membrana. Razlog većeg zadržavanja kod tih membrana u odnosu na ostale membrane može biti u maloj veličini pora ili manjem broju pora. Rahle nanofiltracijske membrane DK, HL i NF270 pokazale su približne vrijednosti faktora zadržavanja (54,84 %, 43,90 % i 49,70%). Kod DL membrane dobiveno je zadržavanje od 16,07 %.

Tablica 4.10. Faktori zadržavanja acetamiprida za modelnu otopinu acetamiprid.

		Membrana					
		DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
R / %		54,84	43,90	90,85	16,07	60,13	49,70

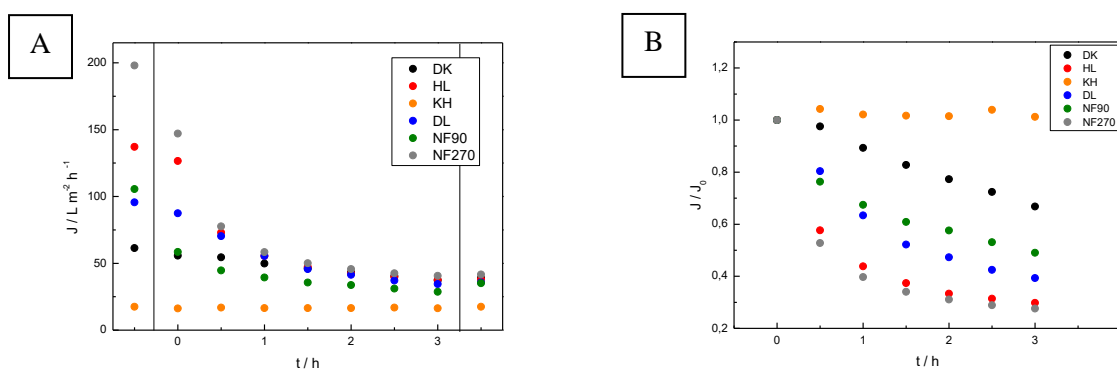
Tablica 4.11. prikazuje električnu provodnost i koncentraciju TC-a modelne otopine acetamiprida, iz čega je vidljivo kako se provodnost otopine smanjila u odnosu na početnu provodnost nakon prolaska kroz membrane. Najmanju provodnost kao i do sada pokazuje KH membrana u iznosu od 140 $\mu\text{S}/\text{cm}$, te NF90 membrana (252 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Usporedbom s prethodnim ispitanim modelnim otopinama pesticida, uočava se jako slično ponašanje svih ispitivanih membrana. Smanjenje provodnosti za DK, HL, DL i NF270 membrane kreće se između 20 i 42 %, dok je za guste KH i NF90 membrane 85 % odnosno 74 %. Za uklanjanje organskih tvari ponašanje je ponovno slično prijašnjim pokusima, s dosta većim faktorima zadržavanja (69-92 %) naspram električne provodnosti. To je razumljivo s obzirom da je glavna uloga NF membrana visoko uklanjanje organskih tvari, a srednje uklanjanje soli i tvrdoće u vodi. Vrijednosti koncentracije ukupnog ugljika variraju ovisno o membranama. DL membrana pokazuje vrijednost od 8,476 mg/L, što je ujedno i najveće zadržavanje. Otopine koje su prošle kroz HL i NF270 imaju koncentracije ukupnog ugljika 6,164 mg/L, odnosno 6,581 mg/L. KH i NF90 membrane pokazuju najniže koncentracije ukupnog ugljika od 2,081 mg/L i 2,040 mg/L.

Tablica 4.11. Električna provodnost i TC acetamiprida nakon propuštanja kroz NF membrane, te pripadajući faktori zadržavanja.

	Membrana						ulazna otopina
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270	
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	562	690	140	778	252	657	981
R / %	42,71	29,66	85,73	20,69	74,31	33,03	-
TC (mg/L)	4,258	6,164	2,081	8,476	2,040	6,581	28,07
R / %	84,83	78,04	92,59	69,80	92,73	76,56	-

Slika 4.5.A daje grafički prikaz ovisnosti fluksa o vremenu za modelnu otopinu acetamiprida. Iz grafičkog prikaza je vidljivo kako je tijekom obrade modelne otopine došlo do pada fluksa, a usporedbom fluksa demineralizirane otopine (-0,5 h) i početnog fluksa modelne otopine (0 h), vidljiv je pad fluksa. Najznačajniji pad pokazuju NF90 i NF270. KH membrana, kao i do sada, pokazala je konstantne vrijednosti fluksa. Kod ostalih membrana do blage stabilizacije fluksa došlo je nakon 2 h.

Rezultati normaliziranog fluksa pokazuju uobičajeno ponašanje za sve membrane. KH membrana pokazuje konstantan linearan trend, dok DK pokazuje linearan pad. Za sve ostale pad je uzrokovan, kao što je do sada bilo objašnjeno, blokiranjem.



Slika 4.5. Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu (A) i normaliziranog fluksa (B) za modelnu otopinu acetamiprida.

4.2.6 Uklanjanje tiakloprida NF membranama

Tiaklopid je hidrofilna molekula čija vrijednost $\log K_{O/W}$ iznosi 1,26. Dobro je topljiv u vodi i molekulska masa iznosi $M_w = 252,72$ g/mol. Tablica 4.12. prikazuje faktore zadržavanja modelne otopine tiakloprida. DK i DL membrane pokazuju zadržavanja od 53,00 % i 9,78 %. Ako usporedimo dobivene rezultate s modelnim otopinama pesticida bliskih vrijednosti molekulske mase, vidljivo je da DK membrana ima manja zadržavanja od imidakloprida i klotianidina. Nanofiltracijska DL membrana tiakloprida ima manje zadržavanje od imidakloprida, ali veće od klotianidina. KH membrana pokazuje kao i do sada izrazito visok faktor zadržavanja, 89,50 %. To je očekivano budući da je ona gusta nanofiltracijska membrana. NF90 i NF270 membrane imaju zadržavanja od 58,84 % i 41,78 %.

Tablica 4.12. Faktori zadržavanja tiakloprida za modelnu otopinu tiaklopid.

	Membrana					
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
R / %	53,00	38,07	89,50	9,78	58,84	41,78

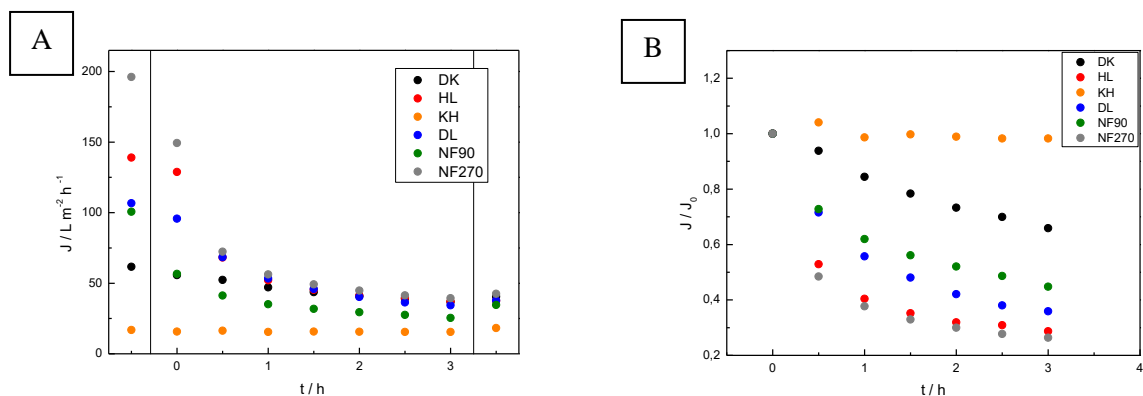
Električna provodnost i koncentracija TC-a modelne otopine tiakloprida prikazani su u Tablici 4.13. Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako se provodnost otopine nakon prolaska kroz membrane značajno smanjila u odnosu na početnu provodnost. Najveću provodnost, kao i kod prethodnih modelnih otopina pesticida, pokazuje rahla DL membrana (795 $\mu\text{S}/\text{cm}$). KH membrana je ponovno pokazala nisku provodnost u iznosu od 142 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a iza nje slijedi NF90 s provodnošću od 236 $\mu\text{S}/\text{cm}$. S obzirom da su to guste nanofiltracijske membrane, i da imaju vrlo visoka zadržavanja, vrijednost vodljivosti je i očekivana. Ako usporedimo vrijednosti s prijašnjim modelnim otopinama dobivene su slične vrijednosti. Koncentracija ukupnog ugljika veća je od koncentracija imidakloprida i klotianidina. KH i NF90 membrane pokazuju najniže koncentracije od 2,526 mg/L i 2,616 mg/L, a time i najveće zadržavanje. HL i NF270 membrane imaju bliske vrijednosti koncentracija (6,764 mg/L i 6,689 mg/L).

Tablica 4.13. Električna provodnost i TC tiakloprida nakon propuštanja kroz NF membrane, te pripadajući faktori zadržavanja.

	Membrana						ulazna otopina
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270	
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	576	694	142	795	236	663	987
R / %	41,64	29,69	85,61	19,45	76,09	32,83	-
TC							
(mg/L)	5,090	6,764	2,526	8,734	2,616	6,689	31,37
R / %	83,77	78,44	91,95	72,16	91,66	78,68	-

Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu tiakloprida prikazana je na Slici 4.6.A. Iz grafičkog prikaza je vidljivo da je tijekom obrade modelne otopine došlo do pada fluksa. Usporedbom vrijednosti fluksa demineralizirane vode (-0,5 h) i početnog fluksa otopine (0 h) vidljiv je pad fluksa. Najveći pad fluksa pokazuju NF90 i NF270 membrane. Mjerenja su pokazala konstantan fluks tijekom obrade modelne otopine za DK i KH membrane. Kod ostalih membrana fluks se stabilizira nakon 2 h.

Na Slici 4.6.B prikazana je detaljna analiza blokiranja pomoću normaliziranog fluksa. Kao i kod prethodnih modelnih otopina pesticida, normalizirani fluks za KH membranu je pretežito linearan, a linearnost može biti uzrokovana konfiguracijom aparature, jer je tijekom obrade došlo do povećanja osmotskog tlaka. Kod ostalih membrana dolazi do pada fluksa. za NF270 membranu skoro i do 75 % što je uzrokovano blokiranjem unutar pora s obzirom da NF270 ima pore veličine i do 2,5 nm te organske tvari lako uđu u pore i blokiraju iste. S obzirom da su korištene velike organske tvari moglo je doći i do stvaranja gela na površini membrane koji uzrokuje veliko blokiranje.



Slika 4.6. Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu (A) i normaliziranog fluksa (B) za modelnu otopinu tiakloprida.

4.2.7 Uklanjanje trialata NF membranama

Trialat je vrlo hidrofobna molekula čija vrijednost $\log K_{O/W}$ iznosi 4,6. Gotovo je netopljiva molekula u vodi. Molekulska masa ($M_w = 304,65 \text{ g/mol}$) je druga najveća među svim ispitivanim pesticidima. Faktori zadržavanja modelne otopine trialata prikazani su u Tablici 4.16. Iz dobivenih podataka vidljiva su vrlo visoka zadržavanja za sve membrane, preko 93 %, osim za DL kod koje je zadržavanje 86,41 %. Usporedbom molekulske mase trialata i MWCO vrijednosti ispitivanih membrana može se vidjeti da je mehanizam prosijavanja imao utjecaj na veliko zadržavanje trialata. S obzirom da je trialat hidrofoban pesticid i da je rađeno s modelnom otopinom, utjecaj na uklanjanje vrlo vjerojatno je imala i adsorpcija na površinu membrane te međusobne interakcije otopljenih tvari i pesticida. S obzirom na kompleksan sustav teško je odrediti koji mehanizam je dominantan, ali je poznato da uglavnom u takvim sustavima treba uzeti u obzir sve mehanizme.

Tablica 4.14. Faktori zadržavanja trialata za modelnu otopinu trialat.

	Membrana					
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
R / %	99,67	93,95	>99,99	86,41	>99,99	96,57

Vrijednosti električne provodnosti i koncentracije TC-a modelne otopine trialata prikazani su u Tablici 4.17. Iz dobivenih rezultata ponovno je vidljivo jako slično ponašanje

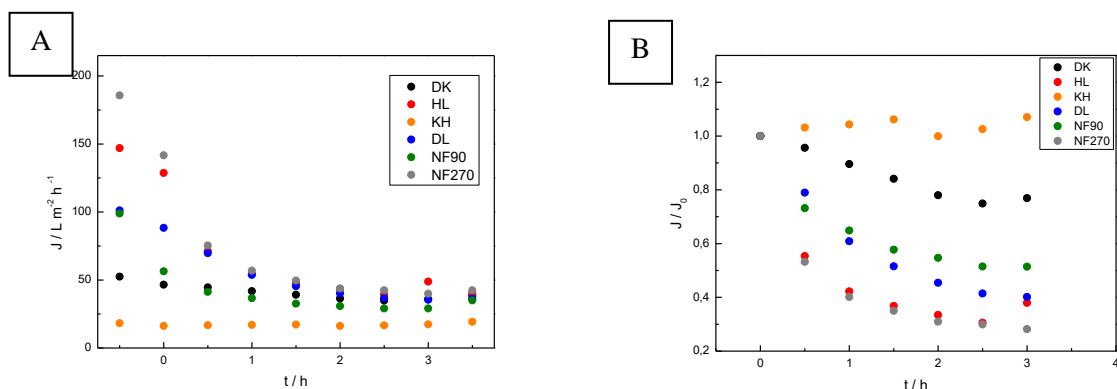
ispitivanih membrana kao i u prethodnim pokusima. S obzirom na ispitivanje s NF membranama za očekivati je bilo da će smanjenje električne provodnosti biti oko od 20 do 40 % za rahle NF membrane, dok će za guste NF membrane biti iznad 80 %. Kada je riječ o ukupnom ugljiku također je vidljivo uklanjanje iznad 72 % i slaže se s prijašnjim otopinama. S obzirom da je uklanjanje trialata gotovo potpuno za sve membrane, takvi rezultati ukazuju na to da koncentracija TC-a, koja se nalazi u efluentu ispitivanih NF membrana, dolazi iz dodanih organskih tvari u modelnu otopinu, a ne iz pesticida.

Tablica 4.15. Električna provodnost i TC trialata nakon propuštanja kroz NF membrane, te pripadajući faktori zadržavanja.

	Membrana						ulazna otopina
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270	
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	556	685	156	773	273	657	984
$R / \%$	43,49	30,39	84,15	21,44	72,26	33,23	-
TC							
(mg/L)	4,220	5,640	2,458	7,684	1,955	6,312	28,31
$R / \%$	85,09	80,08	91,32	72,86	93,09	77,70	-

Ovisnost fluksa o vremenu te normalizirani fluks za modelnu otopinu trialata prikazani su na Slici 4.8.A i 4.8.B. Tijekom obrade modelne otopine došlo je do pada fluksa, što je i vidljivo iz grafičkog prikaza. Usporebom fluksa vode i početnog fluksa otopine vidljiv je pad. Najveći pad fluksa pokazuju NF90 i NF270 membrane. Kod HL membrane, značajniji pad fluksa se može uočiti kod mjerenja pri 0,5 h. Ponovno, mjerenja su pokazala konstantan fluks tijekom obrade modelne vode za KH membranu. Za ostale membrane fluks se stabilizira nakon 2 h obrade. Posljednja vrijednost fluksa pri 3 h kod HL membrane se naglo povećala, vjerojatno zbog pogreške prilikom mjerenja.

Normalizirani fluks pokazuje isto ponašanje skoro svih membrana. Jedino kod DK membrane pad fluksa nije linearan već je sličan ostalim membranama odnosno vrlo vjerojatno je došlo do blokiranja na površini membrane.



Slika 4.7. Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu (A) i normaliziranog fluksa (B) za modelnu otopinu trialata.

4.2.8 Uklanjanje oksadiazona NF membranama

Oksadiazon je najhidrofobnija molekula među ispitivanim pesticidima čiji $\log K_{O/W}$ iznosi 4,8. Jako je slabo topljiv u vodi (0,7 mg/L) s velikom molekulskom masom ($M_W = 345,22$ g/mol). U Tablici 4.18. prikazane su vrijednosti faktora zadržavanja za modelnu otopinu oksadiazona. Kao i kod trialata, vidljiva su vrlo visoka zadržavanja za HL, DL i NF270 membrane koja iznose 98,62 %, 90,67 % i 97,29 %. Za ostale ispitivane membrane zadržavanje je >99,99 % odnosno koncentracije oksadiazona su bile niže od granica detekcije uređaja. S obzirom na jako slične karakteristike trialatu (velika molekulaska masa i hidrofobnost) mehanizmi zadržavanja su isti kao i za trialat i objašnjeni su u prijašnjem poglavlju.

Tablica 4.16. Faktori zadržavanja oksadiazona za modelnu otopinu oksadiazon.

	Membrana					
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
<i>R</i> / %	>99,99	98,62	>99,99	90,67	>99,99	97,29

Tablica 4.19. prikazuje vrijednosti koncentracija TC-a i vodljivosti modelne otopine oksadiazona. Vidljivo je kako se i ovdje provodnost otopine smanjila nakon prolaska kroz membrane u odnosu na početnu vrijednost. Električna provodnost ulazne otopine iznosi 941 $\mu\text{S}/\text{cm}$. KH i NF90 guste membrane pokazuju niske vrijednosti od 126 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 280 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kao i kod ostalih modelnih otopina pesticida. Usporedbom provodnosti oksadiazona s vrijednostima ostalih otopina pesticida ponovno je vidljivo isto ponašanje. Što

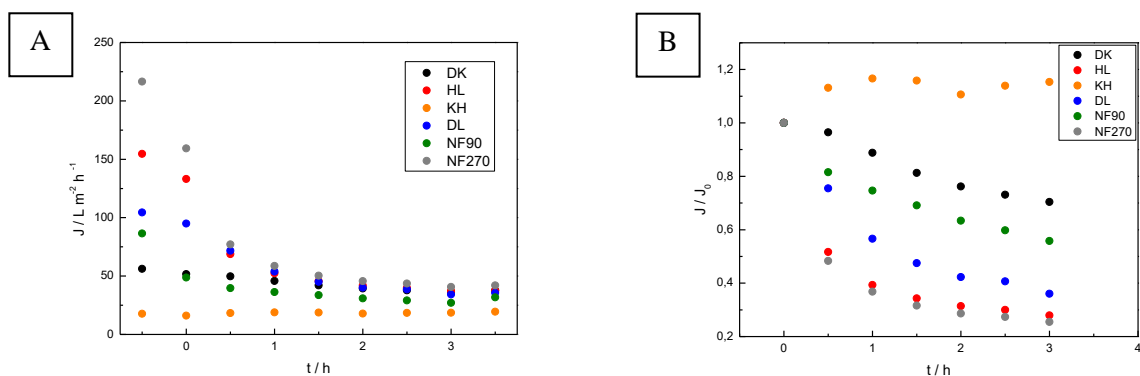
se tiče koncentracije ukupnog ugljika, vrijednosti se razlikuju ovisno o membranama. Dolazi do velikog pada koncentracije u odnosu na ulaznu otopinu. Koncentracija ukupnog ugljika u ulaznoj otopini oksadiazona je manja nego kod trialata i iznosi 27,58 mg/L. Permeati KH i NF90 membrana pokazuju najmanje koncentracije u iznosima od 2,322 mg/L i 2,173 mg/L. Kao i kod acetamiprida, klotianidina i trialata, membrana koja pokazuje najnižu provodnost ne pokazuje i najnižu koncentraciju ukupnog ugljika. Najmanju vodljivost pokazuju guste KH i NF90 membrane, a najveću rahla DL (8,478 mg/L) membrana..

Tablica 4.17. Električna provodnost i TC oksadiazona nakon propuštanja kroz NF membrane, te pripadajući faktori zadržavanja.

	Membrana						ulazna otopina
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270	
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	537	692	126	767	280	640	941
R / %	42,93	26,46	86,61	18,49	70,24	31,99	-
TC (mg/L)	4,397	6,813	2,322	8,478	2,173	6,184	27,58
R / %	84,06	75,30	91,58	69,26	92,12	77,58	-

Slika 4.9.A prikazuje ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu oksadiazona. Kao i do sada, tijekom obrade otopine došlo je do pada fluksa, što je vidljivo i iz grafičkog prikaza. Usporedbom vrijednosti fluksa demineralizirane vode (-0,5 h) i početnog fluksa otopine (0 h), vidljiv je pad fluksa. Najveći pad fluksa imaju NF90 i NF270 mebrane. KH membrana pokazale je konstantan fluks tijekom obrade modelne vode, dok se kod ostalih membrana fluks stabilizira nakon 2 h obrade.

Na slici 4.9.B prikazan je normalizirani fluksa koji nam i u ovom slučaju govori da jedino kod KH membrane nije došlo do blokiranja. Kod svih ostalih membrana došlo je do nelinearnog pada koji je uzrokovan blokiranjem pora ili stvaranjem gela na površini membrane.



Slika 4.8. Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu (A) i normaliziranog fluksa (B) za modelnu otopinu oksadiazona.

4.2.9 Uklanjanje smjese pesticida NF membranama

Nakon propuštanja modelnih otopina pesticida napravljena je analiza modelne otopine smjese pesticida kako bi se uočio utjecaj smjese pesticida na njihovo uklanjanje. Tablica 4.20. prikazuje faktore zadržavanja modelne smjese pesticida. Iz tablice je vidljivo da najveće zadržavanje pokazuje KH membrana s vrijednostima većim od 80 %, a za tiametoksam, acetamidrid, trialat i oksadiazon i od 90 %. Kod imidakloprida i klotianidina za DL membranu dobivena je negativna vrijednost faktora zadržavanja (-8,15 % i -19,79 %). Budući da kod obrade modelnih otopina imidakloprida i klotianidina nije bilo negativnih rezultata, te kod ostalih pesticida imamo pozitivne vrijednosti za ovu membranu, može se pretpostaviti kako je s membranom sve bilo u redu, te je došlo do eksperimentalne pogreške. Također, negativnu vrijednost pokazuje i HL (-21,14 %) membrana za klotianidin, isto zbog eksperimentalne pogreške jer je modelna otopina klotianidina pokazivala pozitivne rezultate. Nadalje, NF90 membrana je pokazala zadržavanja >99,99 % za klotianidin i acetamidrid u smjesi, što nije bio slučaj kod modelnih otopina ovih pesticida. Što se tiče trialata, zadržavanje KH membrane je bilo >99,99 % kao i kod modelne otopine, no NF90 membrana pokazuje različite rezultate. U modelnoj smjesi pesticida trialat ima zadržavanje 83,42 % za razliku od modelne otopine trialata gdje faktor nije bilo moguće definirati, odnosno iznosio je >99,99 %. No, KH i NF90 membrane imaju zadržavanja >99,99 % za oksadiazon u smjesi, što je u skladu s rezultatima dobivenim za modelnu otopinu pesticida. Kada sagledamo sve membrane tretirane modelnom smjesom pesticida u odnosu na modelne otopine pojedinih pesticida, vidljivo je da KH i NF270 membrane pokazuju manja zadržavanja kod svih pesticida. DK membrana pokazuje veća zadržavanja za tiametoksam, imidakloprid i

acetamiprid u smjesi. Ostali pesticidi imaju manja zadržavanja. Svi pesticidi u smjesi imaju manja zadržavanja na HL membrani u odnosu na pojedine modelne otopine. Što se tiče DL membrane, veće faktore imaju tiametoksam, acetamiprid i oksadiazon, a kod NF90 membrane svi osim trialata. Trialat i oksadiazon pokazuju jednake vrijednosti za KH membranu, odnosno KH i NF90.

Tablica 4.18. Faktori zadržavanja za modelnu smjesu pesticida.

	Pesticid	Membrana					
		DK	HL	KH	DL	NF90	NF270
R / %	tiametoksam	85,57	34,28	92,31	31,74	78,16	62,10
	imidakloprid	53,59	5,03	82,63	-8,15	68,40	33,71
	klotianidin	34,53	-21,14	80,54	-19,79	>99,99	6,69
	acetamiprid	74,47	33,74	90,32	33,44	>99,99	46,45
	tiakloprid	52,41	5,52	85,85	0,14	71,82	37,93
	trialat	99,78	82,90	>99,99	72,49	83,42	93,31
	oksadiazon	99,82	93,80	>99,99	91,30	>99,99	95,95

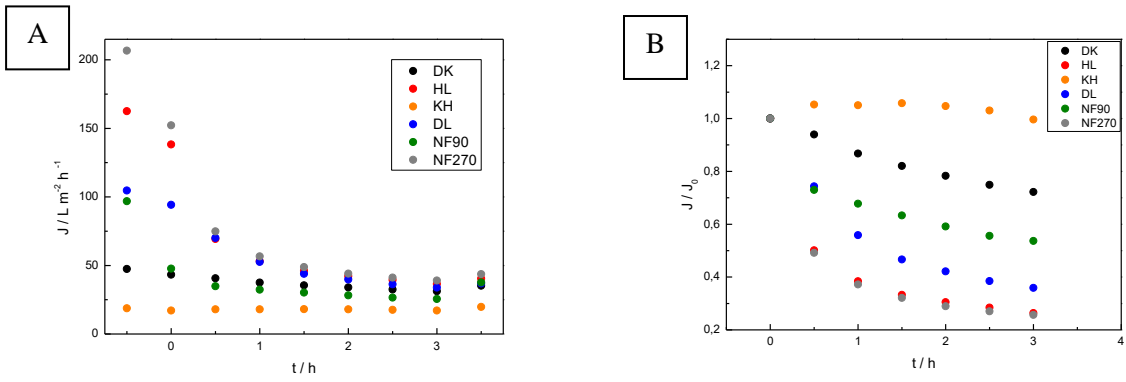
U Tablici 2.4. dane su vrijednosti električne provodnosti i koncentracije TC-a modelne smjese pesticida za odabrane membrane. NF90 i KH membrana pokazuju provodnost od 160 $\mu\text{S/cm}$, odnosno 169 $\mu\text{S/cm}$. Usporedbom vrijednosti provodnosti ovih membrana za smjesu pesticida i modelne otopine pojedinih pesticida, vidljivo je da ovdje imamo manje provodnosti za NF membranu kod svih pesticida, dok KH membrana pokazuje veće vrijednosti osim kod tiakloprida. Rahla DK membrana ima provodnost 556 $\mu\text{S/cm}$, što je manja vrijednost za sve pesticide u smjesi osim oksadiazona. Što se tiče HL, DL i NF270 membrana, njihove provodnosti iznose 735 $\mu\text{S/cm}$, 808 $\mu\text{S/cm}$ i 675 $\mu\text{S/cm}$, koje pokazuju veće vrijednosti (osim tiametoksama kod DL membrane) provodnosti svih pesticida u smjesi u odnosu na modelne otopine. Uspoređujemo li otopinu bez pesticida i modelnu smjesu pesticida. DK, HL, DL i NF270 membrane pokazuju veću provodnost u smjesi, za razliku od KH i NF90 membrana.

Tablica 4.19. Električna provodnost i TC smjese pesticida nakon propuštanja kroz NF membrane, te pripadajući faktori zadržavanja.

	Membrana						ulazna otopina
	DK	HL	KH	DL	NF90	NF270	
κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	556	735	169	808	160	675	1013
R / %	45,11	27,44	83,32	20,24	84,21	33,37	-
TC							
(mg/L)	6,883	10,45	4,286	11,86	3,274	9,044	32,01
R / %	78,50	67,35	86,61	62,95	89,77	71,75	-

Iz Slike 4.10.A vidljivo je da je tijekom obrade modelne otopine došlo do pada fluksa. U grafički prikaz su unesene vrijednosti fluksa demineralizirane vode (-0,5 h), te usporedbom s početnim fluksom modelne otopine (0 h) vidljiv je pad protoka. Najveći pad je kao i kod modelnih otopina pesticida dobiven za NF270 i NF90 membrane. Kod HL membrane početni fluks pokazuje blagi pad, međutim daljnja mjerenja, prije svega 0,5 h, su pokazala značajan pad. Konstantan fluks tijekom obrade modelne otopine dobiven je za KH i DK membrane. Te dvije membrane imale su najmanji fluks zbog manjih pora ili manjeg efektivnog broja pora, te su zato podložne manjem blokiranju unutar membrana. Za sve ostale membrane vidljiv je pad fluksa koji se uglavnom stabilizira nakon 2 h obrade.

Detaljna analiza blokiranja prikazana je pomoću normaliziranog fluksa koji je prikazan na Slici 4.10.B. Normalizirani fluks za KH membranu je više-manje linearan, dok za sve ostale membrane pokazuje značajan pad, čak do 75 %. Na slici je vidljivo kako kod svih membrana, osim kod KH, dolazi do značajnog blokiranja. Ako normalizirani fluks pokazuje linearnost, dobiveni pad može biti uzrokovan konfiguracijom aparature. Tijekom obrade od 3 h je došlo do povećanja osmotskog tlaka otopine koje je uzrokovano akumulacijom organskih i anorganskih tvari na površini membrane.



Slika 4.9. Ovisnost fluksa o vremenu za modelnu otopinu (A) i normaliziranog fluksa (B) za modelnu smjesu pesticida.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja pesticida iz modelnih voda tijekom 3 h rada. Ispitivana je učinkovitost uklanjanja šest nanofiltracijskih membrana (DK, HL, KH, DL, NF90, NF270) za sedam pesticida (tiametoksam, imidaklopid, klotianidin, acetamiprid, tiaklopid, trialat, oksadiazon) te njihove smjese. Iz provedenih ispitivanja može se zaključiti sljedeće:

1. Na svim ispitivanim membranama u svim modelnim otopinama došlo je do pada električne provodnosti i koncentracije TC-a u odnosu na početne vrijednosti.
2. Najveća zadržavanja pokazale su guste nanofiltracijske membrane KH i NF90. NF90 membrana se pokazala jako dobra s obzirom na veliki fluks.
3. KH i DK membrane pokazuju konstantne flukseve za većinu modelnih otopina pesticida.
4. Normalizirani fluks za KH membranu kod svih otopina je pretežito linearan, što može biti uzrokovano konfiguracijom aparature. Kod ostalih membrana dolazi do značajnog pada fluksa kao posljedice blokiranja membrana, posebice NF270 gdje se javlja pad i do 70 %.
5. Zadržavanje tiametoksama je vrlo visoko za rahle DK, HL i NF270 (75,85 %, 60,83 % i 73,39 %) membrane, te se može reći da je matrica otopine imala utjecaj na uklanjanje tiametoksama.
6. Kod imidakloprida, klotianidina i tiakloprida, rahle nanofiltracijske membrane DK i NF270 su pokazale slične faktore zadržavanja (51,71 %, 49,52 % i 53,00 % za DK; 40,32 %, 38,32 % i 41,78 % za NF270), kao i gusta KH membrana (83,68 %, 88,48 % i 89,50 %). Ostale membrane razlikuju se u zadržavanjima za 10 – 15 %.
7. Prilikom uklanjanja organskih tvari kod acetamiprida ponašanje je slično tiametoksamu, imidaklopidu i klotianidinu, s dosta većim faktorima zadržavanja (69 – 92 %) naspram električne provodnosti.
8. S obzirom na veliku molekulsku masu i hidrofobnost trialat i oksadiazon vjerojatno pokazuju iste mehanizme zadržavanja (efekt prosijavanja i adsorpcija). Faktori zadržavanja su vrlo visoki za sve membrane (preko 85 % za DL, iznad 90 % za sve ostale membrane).

6. LITERATURA

- [1] Schäfer, A.I., Akanyeti I., Andrea, Semião, J.C., Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes. Part A – Experimental evidence, *J. Membr. Sci.*, **431** (2013) 244-256.
- [2] Comerton, M.A., Andrews, R. C., Bagley, D. M., Yang, P., Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds, *J. Membr. Sci.* **303** (2007) 267-277.
- [3] Schäfer, A.I., Akanyeti I., Andrea, Semião, J.C., Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanism for estrogens, *Adv. Colloid. Interfac.* **164** (2011) 100-117.
- [4] Braeken, L., Ramaekers, R., Zhang, Y., Maes, G., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., Influence of hydrophobicity on retention in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, *J. Membr. Sci.* **252** (2005) 195-203.
- [5] Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, *Disertacija*, 2009., str. 3-38.
- [6] Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Dordrecht, 1996., str. 280-303., 576.
- [7] Košutić, K., *Membranske tehnologije obrade voda*, Zbirka nastavnih tekstova, (2014) 19-32.
- [8] Judd, S., *Membrane technology*, u: Judd, S., Jefferson, B., *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. Oxford, Elsevier I.t.d., (2003) 14-70.
- [9] Madsen, Taekker, H., Chapter 6 – Membrane Filtration in Water Treatment – Removal of Micropollutants, u: *Chemistry of Advanced Enviromental Purification Process of Water*, Oxford, Elsevier, (2014) 199-248.
- [10] Dolar, D., Košutić, K., Removal of Pharmaceuticals by Ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF), and Reverse Osmosis (RO), u: *Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals in the Water Cycle*, Petrović, M., Perez., S., Barcelo., D., Oxford, Elsevier, **62** (2013) 319-344
- [11] Drioli, E., Macedonio, F., *Membrane Operations in Water Treatment and Reuse*, Water in mineral processing, *Proceedings*, (2012) 105-113.
- [12] Lau, W.J., Ismail, A.F., Misdan, N., Kassim, M.A., A recent progress in thin film composite membrane: A review. Skudai, Johor, Malaysia, *Desalination*, **287** (2012)190-199

- [13] .Bellona, C., Drewes, J.E., Xu, P., Amy, G., Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – A literature review, *Water Res.*, **38** (2004) 2795-2809.
- [14] Comerton, M.A., Andrews, R.C., Bagley, D.M., Hao, C., The rejection of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties, *J. Membr. Sci.*, **31** (2008) 323-335.
- [15] Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Amy, G.L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J.C., The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, **322** (2008) 52-66.
- [16] Xu, P., Drewes, J.E., Kim, T.U., Bellona, C., Amy, G., Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications, *J. Membr. Sci.*, **279** (2006) 165-175.
- [17] Kimura, K., Amy, G., Drewes, J., Watanabe, Y., Adsorption of hydrophobic compound onto RO/NF membranes: an artifact leading to overestimation of rejection, *J. Membr., Sci.* **221** (2003) 89-101.
- [18] Lalia, B. S., Kochkodan, V., Hashikah, R., Hilal, N., A review on membrane fabrication: Structure properties and performance relationship, *Desalination*, **326** (2013) 77-95.
- [19] Baek, Y., Kang, J., Theato, P., Yoon, J., Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angle via sessile drop and captive bubble method: A comparative study, *Desalination* **303** (2012) 23-28.
- [20] Mouhoumed, E. I., Szymczyk, A., Schäfer, A., Pangam, L., La, Y. H., Physico-chemical characterization of polyamide NF/RO membranes: insight from streaming current measurements, *J. Membr. Sci.* **461** (2014) 130-138.
- [21] Homen, V., Santos, L., Degradation and removal methods from aqueous matrices – A review, *J. Environ. Manag.* **92** (2011) 2304-2347.
- [22] Kallioinen, M., Nyström, M., Membrane Surface Characterization, Li, N. N., Fane, G. A., Winston Ho, W. S., Matsuura, T., *Advanced Membrane Technology and Applications*, New Jersey, John Wiley & Sons, 2008, str. 841-877.
- [23] Daughton, C. G., *Pharmaceuticals in the Environment: Sources and Their Management*, Petrović, M., Perez, S., Barcelo, D., *Comprehensive Analytical*

Chemistry Vol 62: Analysis, Removal, Effects and Risks of Pharmaceuticals in the Water Cycle, Poland, Wilson & Wilson's, 2013., str. 37-64.

- [24] Novaković, V., Budinščak, A., Čelig, D., Deždek, B., Hamel, D., Ivić, D., Novak, M., Mrnjavčić, A., Nikl, N., Pavunić – Miljanović, Z., Peček, G., Poje, I., Prpić, I., Rehak, I., Ševar, M., Šimala, M., Turk, R.: Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja, Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb, 2015.
- [25] Maceljski, M., Cvjetković, B., Barčić, J. I., Ostojić, Z.: Priručnik iz zaštite bilja, Zagreb, 2002.
- [26] Kuštura, B.: Zdravstveni učinci pesticida, seminarski rad, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, 2005.
- [27] Košutić, K., Furač, L., Sipos, L., Kunst, B., Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Techn.* **42** (2005) 137-144.
- [28] Zhang, Y., Van der Bruggen, B., Chen, G. X., Braeken, L., Vandecasteele, C., Removal of pesticides by nanofiltration: effect of water matrix, *Sep. Purif. Techn.* **38** (2004) 163-172.
- [29] Causserand, C., Aimar, P., Cravedi, J. P., Singlande, E., Dichloraniline retention by nanofiltration membranes (2005) 1594-1600.
- [30] Hofman, J. A. M. H., Beerendonk, E. F., Folmer, H. C., Kruithof, J. C., Removal of pesticides and other micro-pollutants with cellulose-acetate, polyamide and ultra-low pressure reverse osmosis membranes. *Desalination*, **113** (1997) 209-214.
- [31] Dolar, D., Košutić, K., Periša, M., Babić, S., Removal of enrofloxacin and removal of its proto degradation products from water by reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* **115** (2013) 1-8
- [32] Dolar, D., Košutić, K., Ašperger, D., Influence of Adsorption of Pharmaceuticals onto RO/NF Membranes on Their Removal from Water, *Water Air Soil Pollut*, **224** (2013) 1377-1389.
- [33] http://www.trusselltech.com/uploads/media_items/nanofiltration-membrane-characterization.original.pdf (pristup: 15.lipnja.2018.)
- [34] www.chemspider.com (pristup: 15.lipnja 2018.)
- [35] Tomašić, V., Rogošić, M., Kurajica, S., Matijašić, G., Katalog opreme, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007., str. 38-39.

- [36] Košutić, K., Dolar, D., Kunst, B., On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer, *Journal of membrane science* **282** (2006) 109-114
- [37] Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., Košutić, K., Efficiency of RO/NF membranes at the removal of veterinary antibiotics, *Water Sci. Technol.* **65** (2012) 317-323.
- [38] Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., Košutić, K., Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *J. Environ. Sci.* **23** (2011) 1299-1307.
- [39] Košutić, K., Dolar, D., Strmecky, T., Treatment of landfill leachate by membrane processes of nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination and water treatment* **55** (2015) 2680-2689.

7. POPIS SIMBOLA I OZNAKA

B	Karakteristična konstanta van der Waalsovih sila
c_u	Koncentracija ulazne otopine, mol/L
c_p	Koncentracija permeata, mol/L
J	Fluks, L/(m ² h)
J/J_0	Normalizirani fluks
$K_{O/W}$	Koeficijent razdjeljenja oktanol/voda ili lipofilnost
LOD	Granica detekcije, µg/mL
LOQ	Granica kvantifikacije. µg/mL
M_w	Molekulska masa, g/mol
p	Radni tlak, bar
pH	Negativni logaritam koncentracije vodikovih iona
pK_a	Logaritamska vrijednost konstante disocijacije kiseline (log K_a)
R_F	Faktor zadržavanja, %
T	Temperatura, °C
t	Vrijeme pokusa, h
TC	Ukupni organski ugljik, mg C/L
γ	Masena koncentracija, mg/L
Δ	Delta (razlika)
π	Osmotski tlak, bar
$\Delta\pi$	Razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i izlaznog permeata, bar
κ	Električna provodnost, µS/cm

9. ŽIVOTOPIS

[REDACTED]

Srednjoškolsko obrazovanje završila sam 2014. godine u Gimnaziji Matije Antuna Reljkovića u Vinkovcima. Od 2014. godine pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, sveučilišni preddiplomski studij Primijenjena kemija. Stručnu praksu odradila sam u Plivi Hrvatska d.o.o. na odjelu za Kontrolu kvalitete.