

НАНОПОРИСТІ ПОЛІМЕРНО-НЕОРГАНІЧНІ ПЛАСКІ МЕМБРАНИ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ПЕСТИЦИДІВ

Л. М. Рождественська^{*1}, К. О. Куделко¹, О. В. Пальчик¹, Ю. С. Дзязько¹, Г. С. Бубела²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03141, Україна;

²Національний університет «Києво-Могилянська академія»,
вул. Г. Сковороди, 2, Київ 04070, Україна

*e-mail: ludar777@ukr.net

Для видалення та концентрування пестицидів розроблено полімер-неорганічні мембрани, які отримано модифікуванням активного шару комерційних мікро- та ультрафільтраційної мембран наночастинками гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ). Модифікування змінює пористу структуру цієї складової мембран за рахунок утворення проміжків між інкорпорованими наночастинками та гідролізу полімерів. Встановлено, що розмір пор, який визначає розділові властивості модифікованих мембран, становить 4–33 нм. Наночастинки модифікатора мають розмір 10–100 нм, розташовані в активному шарі і забезпечують вторинну пористість, яка запобігає незворотному забрудненню мембран. Мембрани було протестовано водними розчинами комерційних пестицидів, діючі речовини яких відносять до похідних бензойної кислоти і сульфоналсечовини. Встановлено, що послідовна фільтрація розчинів під низьким тиском (до 2 атм) через полімер-неорганічні мембрани з більшими та меншими порами і подальша адсорбція біовугіллям знижує вміст пестицидів у воді нижче рівня гранично допустимих концентрацій. Наприклад, остаточний вміст похідної сульфоналсечовини становив $5 \cdot 10^{-4}$ г·дм⁻³. Концентрат, отриманий при баромембранному розділенні, можна використати як комерційний продукт.

Ключові слова: полімер-неорганічна мембрана, гідратований діоксид цирконію, інкорпоровані наночастинки, нанопори, мікрофільтрація, ультрафільтрація, пестицид.

ВСТУП. Пестициди – це речовини для захисту сільськогосподарських культур від небезпечних шкідників та захворювань, а також пригнічення розвитку бур'янів. Заходи захисту рослин, які передбачають застосування цих речовин, є необхід-

ними для забезпечення стабільно високих врожаїв. У світі щорічно використовують близько 2 мільйонів тонн пестицидів [1]. Найчастіше застосовують гербіциди (47,5% від загальної кількості пестицидів) [2]. Екологічні наслідки використання цих

речовин зумовлені, в основному, їхньою стійкістю до деградації, що негативно впливає на біорізноманіття водойм [3]. Ці речовини потрапляють до поверхневих та підземних вод зі стоками сільськогосподарських угідь та промислових підприємств, діяльність яких пов'язана з виробництвом та фасуванням пестицидів, а також з утилізацією використаної тари [4]. Підприємства, які виробляють та розфасовують пестициди, становлять небезпеку для довкілля, оскільки концентрація цих речовин у стічних водах, як правило, значно перевищує гранично допустиму. Результатом є штрафні санкції та втрата цінних комерційних продуктів. Пестициди також накопичуються у водних рослинах та в організмах тварин – мешканців водойм, звідки вони згодом можуть потрапити і до організму людини через харчові ланцюжки, а також через питну воду.

Негативний вплив пестицидів на здоров'я людини може проявлятися як у вигляді легкого нездужання (подразнення шкіри та очей, головний біль, запаморочення, нудота), так і важких захворювань (онкохвороби, діабет, респіраторні захворювання, неврологічні розлади, порушення репродуктивної функції) [5, 6]. Таким чином, видалення пестицидів із промислових стоків є актуальною проблемою.

Для вирішення цього завдання було запропоновано кілька стратегій, таких як хімічні, фізичні та біологічні методи [7]. Біологічні методи включають оброблення води активним мулом, обробку *in-vitro* з використанням мікробних решток, анаеробно-аеробне біологічне оброблення, мембранний біореактор. Хімічні методи – це процеси хлорування [8], озонування [9],

ультрафіолетове оброблення [10] та поглиблене окислення [7]. Всі вказані способи забезпечують руйнування пестицидів з утворенням кінцевих продуктів CO_2 та H_2O в ідеальному випадку. Однак часто утворюються токсичні побічні продукти [11]. Також для видалення пестицидів з води часто застосовують адсорбцію [12–14]. Проте для регенерації адсорбенту в промисловості зазвичай застосовують термооброблення, яке призводить до деградації пестицидів [15], що унеможлиблює отримання концентрату цих речовин, на відміну від неруйнівних методів.

Фізичні методи передбачають мембранне розділення, яке відносять до неруйнівних [7]. Для цього застосовують нанофільтрацію [16], зворотний [17] та прямий осмос [18]. Недоліками цих методів є високий тиск (нанофільтрація і зворотний осмос), повільна швидкість і проблема допоміжного розчину (прямий осмос). Також для концентрування пестицидів використовують мікрофільтрацію [19] та ультрафільтрацію [20]. Їхньою перевагою перед нанофільтрацією та зворотним осмосом є значно нижчий тиск. Максимальне вилучення токсичних речовин із застосуванням ультрафільтраційної мембрани досягало 95% [20], а мікрофільтраційної – 80% [19]. Утворений концентрат можна використати повторно.

Проблемою полімерних фільтрувальних мембран є їхнє забруднення органічними речовинами (фаулінг) [20, 21]. Для уникнення цієї проблеми поширеним підходом є модифікування мембран гідрофільними компонентами, наприклад, новітніми вуглецевими наноматеріалами, неорганічними іонами [21, 22] або їхніми композитами [21–23]. Крім цього, модифікування мікро-

фільтраційних мембран дозволяє посилити їхні розділові властивості – вони набувають здатності затримувати не лише колоїдні частинки [22, 23], а й низькомолекулярні речовини, наприклад, барвники [21, 22].

Метою цієї роботи є розроблення мембран з антифаулінговими властивостями для концентрування пестицидів. Завдання включають дослідження морфології цих матеріалів, визначення розміру пор, які забезпечують їхню розділову здатність, та дослідження вилучення пестицидів із води, зокрема зі застосуванням до пермеату адсорбційного методу. Як полімерні матриці було обрано мікро- та ультрафільтраційна мембрани. Для модифікування використовували гідратований діоксид цирконію (ГДЦ), адже для гідратованих оксидів багатовалентних металів притаманні іонообмінні властивості [24], що зумовлюють високий поверхневий заряд таких матеріалів [25]. Саме дисоційовані або протоновані функціональні групи ГДЦ забезпечують його гідрофільність, що унеможливує або принаймні мінімізує фаулінг мембран, які містять цей модифікатор. За своєю поведінкою такі мембрани аналогічні матеріалам, які містять гідрофосфат цирконію [26]. Це дає можливість використовувати ГДЦ для модифікування інертних [21, 23] та іонообмінних [27] полімерів, які використовують для баро- [21, 23] та електромембранного [27] розділення. Раніше нами було застосовано спосіб об'ємного модифікування мембран ГДЦ [23, 28]. У зазначеній роботі модифікували лише активний шар мембран для підвищення їхньої продуктивності. На відміну від [28], де досліджували видалення з води емульсованого арилоксифеноксіпропіонату, мембрани з модифікова-

ним активним шаром використовували для вилучення похідних бензойної кислоти і сульфонілсечовини з істинних розчинів.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідними полімерними матрицями для модифікування обрано мікрофільтраційну та ультрафільтраційну мембрани (SuezSepa, Sterlitech, США), активний шар яких виготовлено з поліаміду (ПА) та поліакрилонітрилу (ПАН) відповідно. Золь гідроксокомплексів $Zr(0,1M\ ZrOCl_2)$ отримували аналогічно [14]. Активний шар мембран просочували золем після видалення повітря з пор, потім витримували в ексікаторі над $0,1\ M\ NH_4OH$ протягом 24 год, промивали водою, обробляли ультразвуком частотою 30 кГц в ультразвуковій ванні Bandelin (Bandelin, Угорщина) і сушили за кімнатної температури. Таким чином було отримано модифіковані мембрани, їх марковано як ПА-ГДЦ та ПАН-ГДЦ.

Морфологію та хімічний склад мембран вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа TescanMira 3LMU з детектором InBeam (TESCAN, Чехія). Для забезпечення провідності на поверхню зразків було нанесено ультратонкий шар золота. Для оцінки загальної кількості ГДЦ у модифікованих мембранах (у вигляді зневодненого ZrO_2) зважений зразок спалювали за $1000\ ^\circ C$, а залишок знову зважували. Пористу структуру мембран досліджували методом адсорбції – десорбції азоту за допомогою приладу AUTOSORB NOVA-6B (Quantochrome Instruments, США).

ТЕМ-дослідження активного шару мембрани ПА-ГДЦ проводили за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу JEOL JEM 1230 (Jeol, Японія). Попередньо активний шар було видалено з поверхні

мембрани та подрібнено. Змочування мембран водою досліджували за допомогою тензіометра Attension Theta Lite Tensiometer (Biolin Scientific, США). Пористість за змочуванням визначали просочуванням зважених зразків водою та нонаном (ідеально змочуючою рідиною) за 25 °С. Об'єм заповнених пор розраховували за збільшенням маси мембрани з урахуванням густини рідини за вказаної температури.

Тестування мембран проводили у фільтрувальній комірці з тангенціальним потоком рідини. Потік рідини (J) оцінювали як відношення кумулятивного об'єму (V) пермеату на виході з комірки впродовж часу фільтрації (τ) до площі мембрани. На основі вивчення пропускання води в стаціонарному стані було розраховано проникність мембрани (L) згідно з рівнянням [29]:

$$J = L\Delta P, \quad (1)$$

де ΔP – перепад тиску. Традиційно проникність виражають у несистемних одиницях $\text{л м}^{-2}\text{год}^{-1}\text{атм}^{-1}$.

Як модельні об'єкти тестування мембран було обрано комерційні гербіциди («Укравіт», Україна) з активними діючими речовинами дикамба (похідна бензойної кислоти) та нікосульфурон (похідна сульфоналсечовини). Ці речовини досить добре розчинні у воді – їхня розчинність становить 1.3 (дикамба) та 7.5 (нікосульфурон) г дм^{-3} . Попередньо комерційні препарати розводили водою у 1000 разів. Концентрація діючих речовин у модельних розчинах становила 125 та 45 мг дм^{-3} . Іншими словами, отримані рідини являли собою істинні розчини.

В усіх випадках фільтрування здійснювали при 1 атм. Розчин нікосульфурону пропускали через мембрану ПА-ГДЦ, для видалення залишку пестициду отриманий перме-

ат фільтрували з використанням мембрани ПАН-ГДЦ. Пермеат, одержаний таким чином, пропускали через адсорбційну колонку, заповнену біовугіллям, яке отримували з лактози окисленням концентрованою сірчаною кислотою [13]. Діаметр колонки становив 0,8 см, об'єм шару біовугілля – 5 см^3 , швидкість руху рідини – 0,15 $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$.

У випадку дикамби проведено 2 серії експериментів: (i) послідовне пропускання розчину через мембрану ПА-ГДЦ та адсорбційну колонку, (ii) фільтрування через мембрану ПАН-ГДЦ із подальшим пропусканням пермеату через колонку. В усіх випадках вміст діючої речовини у вихідному розчині становив 125 мг дм^{-3} .

Зразки пермеату та концентрату аналізували за допомогою рідинного хроматографа Agilent 1290 із потрійним квадрупольним детектором Agilent 6400 (Agilent, США).

Морфологія мембран на основі ПА

Результати СЕМ-досліджень вихідних та модифікованих мікрофільтраційних мембран наведено на рис. 1а, б. Для мембрани на основі ПА спостерігаємо пори неправильної форми, їхній розмір становить 100–500 нм. Щодо мембрани ПА-ГДЦ, то її пори мають круглу або близьку до неї форму, а розмір пор – переважно 50–300 нм. Глобули на поверхні мембрани відповідають полімеру. ТЕМ-зображення активного шару показує наявність агрегованих наночастинок HZD (рис. 1в), розмір яких становить 10–100 нм, а найбільші частинки мають зазубрені краї. Таким чином, скоріш за все, ці утворення складаються з первинних наночастинок, тобто являють собою агрегати. Інкорпоровані частинки утворюють так звану *вторинну пористість*, яка може бути відповідальною за розділову здатність мембран.

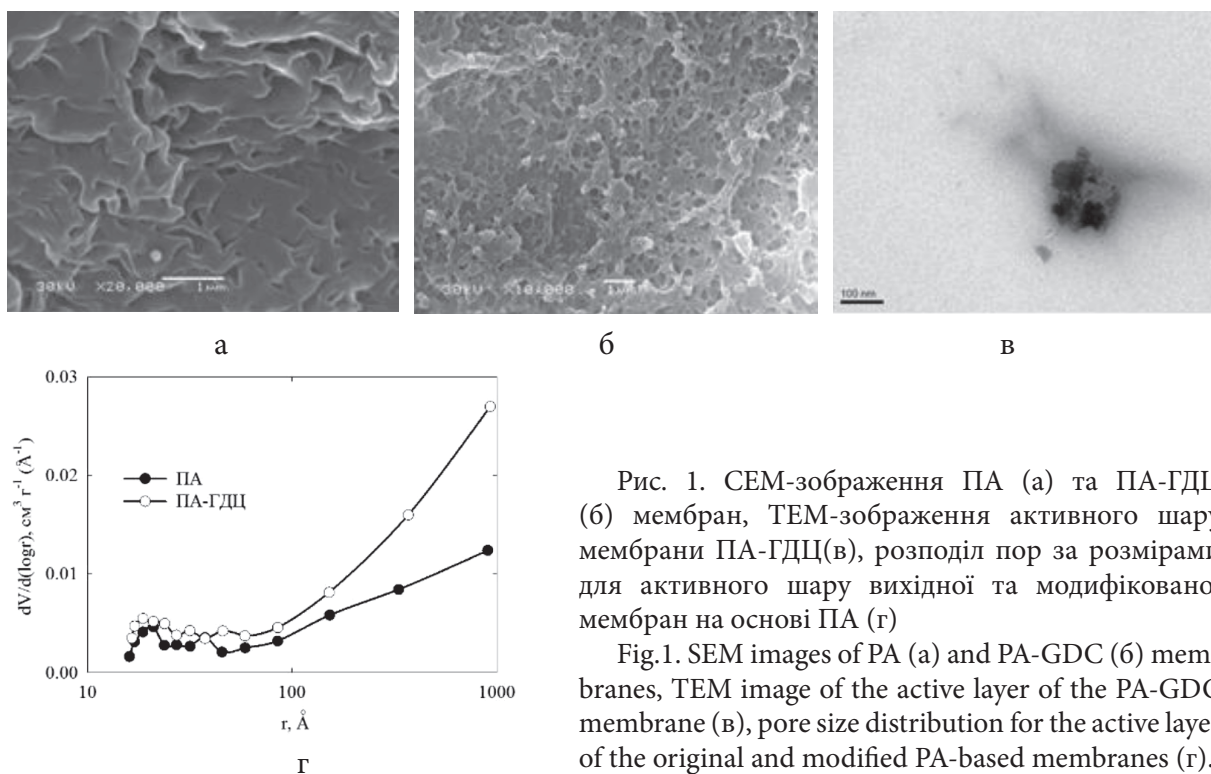


Рис. 1. СЕМ-зображення ПА (а) та ПА-ГДЦ (б) мембран, ТЕМ-зображення активного шару мембрани ПА-ГДЦ(в), розподіл пор за розмірами для активного шару вихідної та модифікованої мембран на основі ПА (г)

Fig.1. SEM images of PA (a) and PA-GDC (б) membranes, TEM image of the active layer of the PA-GDC membrane (в), pore size distribution for the active layer of the original and modified PA-based membranes (г).

Модифікування призводить до збільшення об'єму пор в області радіусів 1–10 нм (рис. 1г), що може свідчити про появу додаткових пор у цьому діапазоні за рахунок трансформації активного шару (за рахунок частинок ГДЦ). У більшому діапазоні радіусів зміна пористої структури може бути зумовлена розтягуванням полімеру та екрануванням пор полімеру неорганічною складовою.

Морфологія мембран на основі ПАН

СЕМ-зображення мембран на основі ПАН наведено на рис. 2. Видно, що зовнішня поверхня вихідної мембрани ПАН сформована блоками полімеру (рис. 2 а), також на поверхні спостерігаємо глобули полімеру. Між блоками помітні щілиноподібні отвори, максимальна ширина яких стано-

вить ≈ 50 нм. На зображенні поперечного перерізу модифікованої мембрани видно макропористу підкладку, яка складається зі щільно упакованих волокон, розмір пор між ними досягає кілька десятків мікрон. На підкладці розташовано активний шар, товщина якого становить до 500 нм (рис. 2 б). Деякі утворення еліптичної форми в підкладці, скоріш за все, являють собою полімер. Модифікування призводить до розширення пор на поверхні активного шару, вони стають більш протяжними (рис. 2 в). Крім того, деякі полімерні блоки склеюються. Як видно зі зображень, на поверхні активного шару не спостерігаємо жодних дефектів. Однак фокусування електронного пучка на окремих ділянках активного шару призводить до його розтріскування (рис. 2 б).

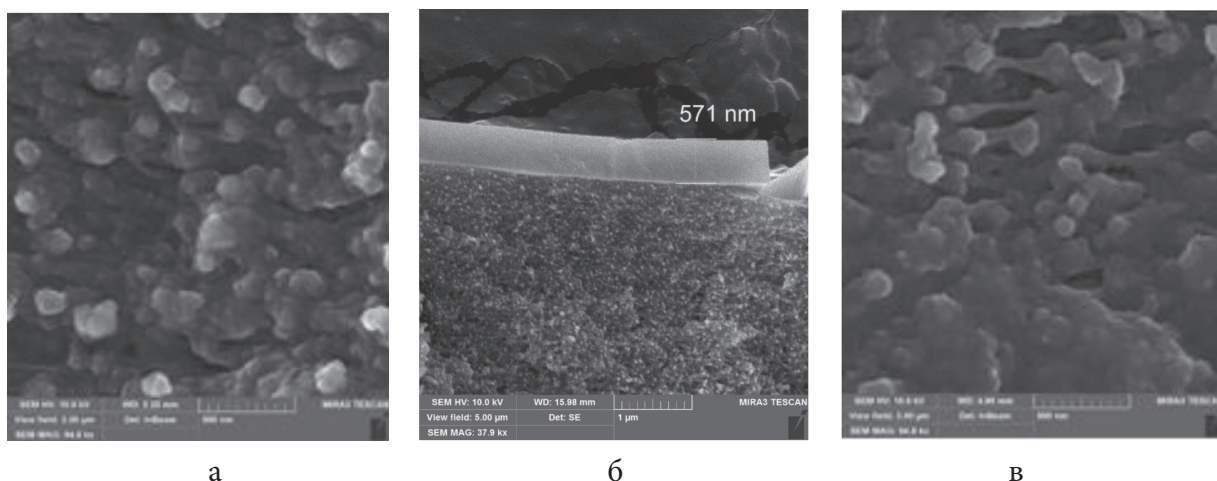


Рис. 2. СЕМ-зображення мембран ПАН (а) та ПАН-ГДЦ (б, в). Ділянки: зовнішня поверхня активного шару (а, в), поперечний переріз (б)

Fig. 2. SEM images of PAN membranes (a) and PAN-GDC (б, в). Sections: outer surface of the active layer (а, в), cross-section (б).

Хімічний склад мембран ПА-ГДЦ

Table 1.

Chemical composition of PA-GDC membranes.

Розташування	Вміст, ат. %			
	C	N	O	Zr
Перед фільтруванням				
Активний шар	49	2	16	33
Переріз	63	22	13	2
Після фільтрування води під тиском				
Активний шир	48	3	15	34
Переріз	61	23	13	3

Найбільша кількість модифікатора виявлена саме на зовнішній поверхні активного шару, ця область характеризується найменшим вмістом азоту (табл. 1). Безпосередньо під зовнішньою поверхнею

кількість ГДЦ значно менша, а вміст азоту вищий. Невелика втрата азоту зовнішньої поверхні (кількість вуглецю залишається практично без змін) зумовлена гідролізом ПАН як у кислому, так і в лужному середовищах під час модифікування [30] (кислоти та луги спричиняють також гідроліз і ПА). Оскільки ПАН та ПА трансформуються водночас з осадженням ГДЦ, то частинки неорганічної складової міцно закріплюються в полімерах, які виконують функцію зв'язуючого. Це забезпечує стійкість вбудованих частинок до дії тиску. З табл. 1 видно, що кількість цирконію на поверхні активного шару практично не змінюється після фільтрування.

Гідрофільні властивості мембран та фільтрування води

Модифіковані мембрани містять приблизно однакову кількість ГДЦ, який підвищує гідрофільність їхньої поверхні та пор (табл. 2).

Табл. 2.

Характеристики мембран

Table 2.

Membrane characteristics.

Мембрана	ПА	ПА-ГДЦ	ПАН	ПАН-ГДЦ
Макропориста основа	поліефір		Нетканый лавсан	
Вміст ZrO_2 , ваг. %	–	3.5	–	4.1
Крайовий кут змочування, градус	69.52	42.74	72.65	64.83
ϵ , вода, %	0.48	0.44	0.48	0.44
ϵ , нонан, %	0.56	0.48	0.52	0.46
L , л $m^{-2} год^{-1} атм^{-1}$	324	130	19	4
r , нм	51.5	33	9.5	4

Іншою причиною гідрофілізації може бути наявність карбоксильних груп, які утворюються при гідролізі полімеру під час модифікування. Загальна пористість, яка визначається за водою і нонаном, зменшується через екранування пор частинками ГДЦ, а також через трансформацію полімеру, спричинену гідролізом. Різниця між пористістю за водою та нонаном зменшується на 4% (ПА→ПА-ГДЦ) і 2% (ПАН→ПАН-ГДЦ), що свідчить про деяке зменшення вмісту гідрофобних пор (на відміну від іонообмінних мембран [32] мембрани ПА та ПАН практично не набухають у воді). Фактично всі пори, які змочуються водою, є доступними за перебігу баромембранного розділення. Модифікування також призводить до зменшення кута змочування водою; приклад для ПА та ПА-ГДЦ наведено на рис. 6.

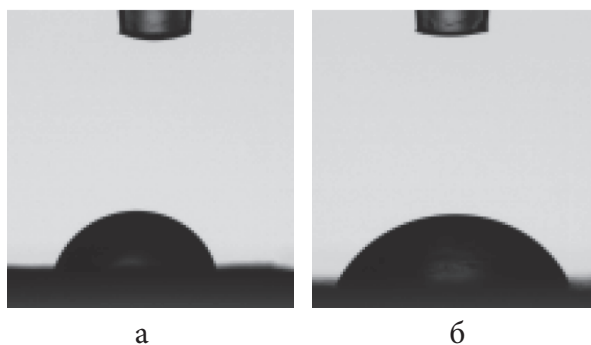


Рис. 3. Змочування ПА (а) та ПА-ГДЦ (б) водою

Fig. 3. Wetting of PA (a) and PA-GDC (b) with water.

Порівняно з вихідними модифіковані мембрани демонструють зменшення проникності за водою приблизно у 2.5 та 5 разів (див. табл. 2). Іншими словами, вбудовані частинки ГДЦ зменшують продуктивність мембран. Це може бути викликано трансформацією або макропористої основи, або активного шару, або обох цих складових. Водночас хімічний склад мембран залишається незмінним після фільтрування, що вказує на стабільність частинок модифікатора в мембрани під дією тиску. Порівняно з об'ємно модифікованими матеріалами [28], проникність мембран, у яких модифікованим є лише активний шар, є дещо вищою.

Проникнення води через мембрану визначається її пористістю (ϵ), з однієї сторони, та розміром пор – з іншої. Радіус пор можна оцінити за допомогою рівняння Хагена – Пуазейля [29]:

$$r = \sqrt{\frac{8\mu t \Delta x J}{\epsilon \Delta P}}. \quad (1)$$

Тут t – коефіцієнт звивистості ($t \approx 2$ [33]), Δx – товщина мембрани, μ – динамічна в'язкість.

Як свідчать дані табл. 2, введення частинок ГДЦ до активного шару призводить до зменшення пор, які визначають розділову здатність. Ультрафільтраційні мембрани характеризуються розміром пор у межах 0.001–0.1 мкм. Тому за цим показником модифіковану ПАН-ГДЦ мембрану можна віднести до нано- ультрапористої. Це дає можливість використовувати полімер-неорганічні матеріали для фільтрування розчинів пестицидів.

Фільтрування пестицидів

При пропусканні модельного розчину нікосульфурону через мембрану ПА-ГДЦ її проникність становила $9.4 \text{ л м}^{-2} \text{ год}^{-1} \text{ атм}^{-1}$, а концентрація цієї речовини у пермеаті знижувалася до 1 мг дм^{-3} . Порівняно з вихідним розчином вміст нікосульфурону зменшувався у 45 разів. За подальшого фільтрування отриманого пермеату з використанням мембрани з меншими порами (ПАН-ГДЦ) її продуктивність була меншою у ≈ 50 разів. Проте прийом послідовного фільтрування через мембрани з більшими та меншими порами дозволив знизити концентрацію діючої речовини у пермеаті до 0.009 мг дм^{-3} . Результатом подальшого застосування адсорбційного методу було зниження вмісту нікосульфурону у воді до $0.0005 \text{ мг дм}^{-3}$, що нижче рівня ГДК (0.001 мг дм^{-3}). Цей метод доцільно використовувати і для оброблення концентрату, який утворюється на другій стадії фільтрації і не має комерційної цінності. Варто особливо підкреслити, що мембрани ефективно затримують саме низькомолекулярну сполуку. Вочевидь це пов'язано з її зв'язуванням з іншими компонентами комерційного препарату, наприклад, з поверхнево-активними речовинами. В результаті мембрани затримують

саме колоїдні частинки, що містять пестициди.

Одним із факторів, який визначає швидкість фільтрування органічних речовин, є фаулінг мембран. Для його оцінки застосовано моделі блокування та звуження пор, а також осадотворення на поверхні активного шару [34]. Встановлено лінійний характер залежностей $\tau/V - V$, де τ – час (рис. 4). Це свідчить про те, що забруднення спричинено акумулюванням осаду саме на зовнішній поверхні мембрани, звідки забруднення може бути легко видалено зворотним потоком пермеату або гідродинамічними пульсаціями.

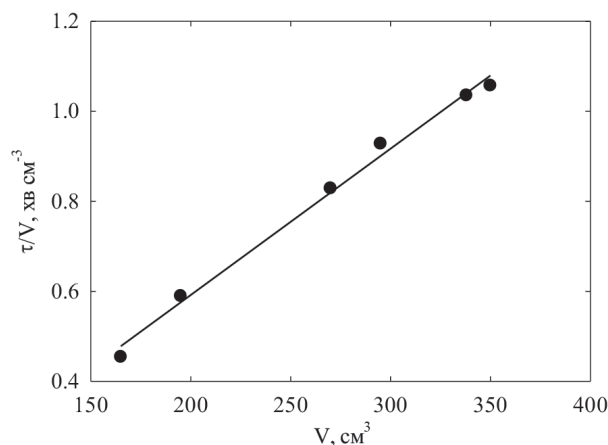


Рис. 4. Застосування моделі забруднення зовнішньої поверхні мембрани ПА-ГДЦ нікосульфуроном

Fig. 4. Application of the model of contamination of the outer surface of the PA-GDC membrane with nicosulfuron.

При фільтруванні розчину дикамби початкової концентрації 125 мг дм^{-3} через мембрану ПА-ГДЦ концентрація цієї сполуки у пермеаті зменшувалася до 2 мг дм^{-3} . Фільтрування розчину такої ж початкової концентрації через мембрану з

меншими порами призводить до більш суттєвого зниження вмісту дикамби в пермеаті (0.05 мг дм^{-3}). У подальшому адсорбція дозволяє знизити вміст пестициду до рівня ГДК (0.02 мг дм^{-3}) або навіть нижче (0.01 мг дм^{-3}) у випадку пермеату, отриманого при використанні мембран ПА-ГДЦ та ПАН-ГДЦ відповідно.

Фільтрування дозволяє сконцентрувати розчин дикамби у 10 разів, тобто збільшити її вміст до 1.25 г дм^{-3} . Згідно даних виробника, витрати комерційного препарату становлять $0.5 \text{ дм}^3 \text{га}^{-1}$. Для отриманого концентрату витрати становлять 1 дм^3 на 200 м^2 , що передбачає його застосування на малих земельних ділянках.

ВИСНОВКИ. Інкорпорування наночастинок ГДЦ до активного шару мікро- та ультрафільтраційних мембран призводить до збільшення об'єму пор у діапазоні 1–10 нм, що спричинено трансформацією активного шару мембран, який визначає розділову здатність. Іншою причиною є гідроліз полімерів (поліаміду та поліакрионітрилу) при перебігу модифікування. Більш того, гідролізований полімер виконує функцію сполучного, що запобігає втраті наночастинок під дією тиску. Неорганічна складова забезпечує не тільки високу розділову спроможність мембран, а й антифаулінгові властивості. Полімер-неорганічні мембрани рекомендовано застосовувати для очищення рідких відходів підприємств, які виробляють та розфасовують пестициди. Концентрат, що містить один або декілька пестицидів, можна використовувати як комерційний продукт для боротьби з бур'янами на невеликих земельних ділянках, між тротуарною плиткою тощо.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми НАН України «Розроблення мембран, модифікованих композитами на основі полімерів із неорганічними гідрофілізуючими та антибактеріальними добавками, для вилучення токсичних і цінних компонентів із водних розчинів», державний реєстраційний номер: 0122U001235.

NANOPOR POLYMER-INORGANIC FLAT MEMBRANES FOR PESTICIDE CONCENTRATION.

**L.M. Rozhdestvenska^{*1}, K.O. Kudelko¹,
O.V. Palchik¹, Y.S. Dzyazko¹, G.S. Bubela²**

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,*

32/34 Academic Palladin Avenue, 03141 Kyiv, Ukraine;

²*National University «Kyiv-Mohyla Academy»,
2 G. Skovoroda street, 04070 Kyiv, Ukraine*

**e-mail: ludar777@ukr.net*

Industrial pesticide plants wastewater poses a danger to the environment due to of the exceed of threshold limit value of concentration. It causes to fines and the loss of valuable commercial products. This work proposes a problem solution comprising the removal of pesticides from water by the baromembrane method. The advantages of this approach are obtaining a concentrate of pesticides by the non-destructive method. Polymer-inorganic membranes have been developed to remove pesticides from water. They were obtained by

modifying the active layer of commercial micro- and ultrafiltration membranes with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide (HZD) with size 10–100 nm. Modification changes the porous structure of active layer due to the formation of gaps between the incorporated nanoparticles as well the polymers hydrolysis. It was established the pore with size 4–33 nm determines the separation properties of the modified membranes. The modifier nanoparticles are located in the active layer. They provide secondary porosity that prevents irreversible contamination of the obtained materials. The membranes were tested with aqueous solutions of commercial pesticides that active ingredient are benzoic acid derivatives and sulfonylurea. It was found sequential filtration under low pressure (up to 2 atm) through polymer-inorganic membranes with larger and smaller pores and following adsorption by biochar reduces the content of pesticides in water below the threshold limit value concentrations. For example, the final content of the sulfonylurea derivative was 0.0005 g dm^{-3} . The obtained concentrate can be used as a commercial product.

Keywords: polymer-inorganic membrane, hydrated zirconiumdioxide, embedded nanoparticles, nanopores, microfiltration, ultrafiltration, pesticide.

ЛІТЕРАТУРА

1. Syafrudin M., Kristanti R.A., Yuniarto A. et al Pesticides in drinking water a review. *Int J Environ Res Public Health*. 2021. **18**. 2. P. 468.
2. Alengebawy A., Abdelkhalek S.T., Qureshi S.R. et al Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: ecological risks and human health implications. *Toxics*. 2021. **9**: P. 42.
3. Sharma A., Kumar V., Shahzad B. et al World-wide pesticide usage and its impacts on ecosystem. *Appl Sci*. 2019. **1**. P. 1446.
4. Mohafrash S.M., Mossa A.T. Disposal of expired empty containers and waste from pesticides. *Egypt J Chem*. 2024. **67**(4). P. 65–85.
5. Schleiffer M., Speiser B. Presence of pesticides in the environment, transition into organic food, and implications for quality assurance along the European organic food chain – A review. *Environ Pollut*. 2022. **313**. P. 120116.
6. Kim K.-H., Kabir E., Jahan S.A. et al Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci Total Environ*. 2017. **575**. P. 525–535.
7. Saleh I.A., Zouari N., Al-Ghouti M.A. Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches. *Environ Technol Innovat*. 2020. **19**. P. 101026.
8. Li R., Duan J., Saint C.P. et al. Impact of pre-chlorination on organophosphorus pesticides during drinking water treatment: Removal and transformation to toxic oxon byproducts. *Water Res*. 2016. **105**. P. 1–10.
9. Cruz-Alcalde A., Sans C., Esplugas S. Priority pesticides abatement by advanced water technologies: the case of acetamiprid removal by ozonation. *Sci Total Environ*. 2017. **599–600**. P. 1454–1461.
10. Lakshmipathy K., Sindhu S., Singh A. et al A review on pesticides degradation by using ultraviolet light treatment in agricultural commodities. *eFood*. 2024. **5**(1). P. 129.
11. Kudlek E. Identification of degradation by-products of selected pesticides during oxidation and chlorination processes. *Ecol Chem Eng S*. 2019. **26**(3). P. 571–581.
12. Ponnuchamy M., Kapoor A., Perumal S.K. et al. Sustainable adsorbents for the removal of pesticides from water: a review. *Environ Chem Lett*. 2021. **19**. P. 2425–2463.
13. Dzyazko Y.S., Palchik O.V., Ogenko V.M. et al. Nanoporous biochar for removal of toxic organic compounds from water. *Springer Pro-*

- ceedings in Physics*. 2019. **222**. P. 209–224.
14. Dzyazko Y.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Y. et al Composite adsorbents including oxidized graphene: effect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Him Fiz TehnolPoverhni*. 2019. **10** (4). P. 432–445.
 15. Cansado I.P.P., Mourão P.A.M., Castanheiro J.E.S.F. Performance of regenerated activated carbons on pesticides removal from the aqueous phase. *Processes*. 2023. **11**(8). P. 2496.
 16. Van der Bruggen B., Everaert K., Wilms D et al. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *J Membr Sci*. 2001. **193**(2). P. 239–248.
 17. Rodríguez-Alegre R., Pérez Megías L., Sanchis S. et al. Nanofiltration & reverse osmosis technical assessment for pesticides removal. *Discov Environ*. 2024. **2**. 52.
 18. Zheng L., Price W.E., McDonald J. et al. New insights into the relationship between draw solution chemistry and trace organic rejection by forward osmosis. *J Membr. Sci*. 2019. **587**. P. 117184.
 19. Zhang Y, Lu H, Wang B et al Removal of imidacloprid and acetamiprid from tea infusions by microfiltration membrane. *Int J Food Sci Technol*. 2015. **50**(6). P. 1397–1404
 20. Vaidyanathan VK, Kumar PS, George J. Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid)-coated poly(ether ether) sulfone ultrafiltration membranes augmented with silver nanoparticles for the removal of proteins and pesticides from aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res*. 2024. **63**(1). P. 275–287
 21. do Nascimento NN, Paraíso CM, Molina LCA et al Innovative trends in modified membranes: A mini review of applications and challenges in the food sector. *Membranes*. 2024. **14**(10). P. 209.
 22. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K. et al. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials (review). *Springer Proc Phys*. 2021. **263**. P. 151–174.
 23. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V. et al. Filtration membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium oxide–graphene oxide. *Springer Proc Phys*. 2020. **246**. P. 757–771.
 24. Trivedi P., Axe L. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ Sci Technol*. 2000. **34**. P. 2215–2223.
 25. Maltseva T.V., Pal'chik A.V., Kudelko E.O. et al. Impact of surface properties of hydrated compounds based on ZrO_2 on the value of ionic conduction. *J Water Chem Technol*. 2015. **37**. P. 18–24.
 26. Zmievskii Y., Dziazo Y., Myronchuk V. et al. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal*. 2016. **5**(4). P. 739–747.
 27. Rozhdestvenskaya L.M., Dzyazko Y.S., Kudelko E.O. et al. Desalination of glycerol-water solutions by electrodialysis using the organo-inorganic membranes. *J. Water Chem. Technol*. 2017. **39**(1). P. 26–32.
 28. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O. et al. Polymer-inorganic membranes for removal of pesticides from water using pressure-driven technique. *Him. Fiz. Tehnol. Pov'erhni*. 2024. **15**(4). P. 534–551.
 29. Mulder M. Basic principle of membrane technology. Springer, Dordrecht. 1996.
 30. Krentsel L.B., Kudryavtsev Y.V., Rebrov A.I., Litmanovich A.D., Plate N.A. Acidic hydrolysis of polyacrylonitrile: effect of neighboring groups. *Macromolecules*. 2001. **34**(16). P. 5607–5610.
 31. Lee J.Y., Kim K.-J. MEG effects on hydrolysis of polyamide 66/glass fiber composites and mechanical property changes. *Molecules*. 2019. **24**(4). 755 pp.
 32. Dzyazko Y., Volfkovich Y., Perlova O. et al. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (review). *Springer Proc Phys*. 2019. **222**. P. 235–253.
 33. Manickam S.S., Gelb J., McCutcheon J.R. Pore structure characterization of asymmetric

membranes: non-destructive characterization of porosity and tortuosity. *J. Membr. Sci.* 2014. **454**. P. 549–554.

34. Ho C.C., Zydney A.L. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *J. Colloid Interface Sci.* 2000. **232**. P. 389–399.

REFERENCES

1. Syafrudin M., Kristanti R.A., Yuniarto A. et al Pesticides in drinking water a review. *Int J Environ Res Public Health.* 2021. **18**, 2: 468.
2. Alengebawy A., Abdelkhalek S.T., Qureshi S.R. et al Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: ecological risks and human health implications. *Toxics.* 2021. **9**: 42.
3. Sharma A., Kumar V., Shahzad B. et al World-wide pesticide usage and its impacts on ecosystem. *Appl Sci.* 2019. **1**:1446.
4. Mohafrash S.M., Mossa A.T. Disposal of expired empty containers and waste from pesticides. *Egypt J Chem.* 2024. **67**(4): 65–85.
5. Schleiffer M., Speiser B. Presence of pesticides in the environment, transition into organic food, and implications for quality assurance along the European organic food chain – A review. *Environ Pollut.* 2022. **313**: 120116.
6. Kim K.-H., Kabir E., Jahan S.A. et al Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci Total Environ.* 2017. **575**: 525–535.
7. Saleh I.A., Zouari N., Al-Ghouti M.A. Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches. *Environ Technol Innovat.* 2020. **19**: 101026.
8. Li R., Duan J., Saint C.P. et al. Impact of pre-chlorination on organophosphorus pesticides during drinking water treatment: Removal and transformation to toxic oxon byproducts. *Water Res.* 2016. **105**: 1–10.
9. Cruz-Alcalde A., Sans C., Esplugas S. Priority pesticides abatement by advanced water technologies: the case of acetamiprid removal by ozonation. *Sci Total Environ.* 2017. **599–600**: 1454–1461.
10. Lakshminpathy K., Sindhu S., Singh A. et al A review on pesticides degradation by using ultraviolet light treatment in agricultural commodities. *eFood.* 2024. **5**(1):129.
11. Kudlek E. Identification of degradation by-products of selected pesticides during oxidation and chlorination processes. *Ecol Chem Eng Sci.* 2019. **26**(3): 571–581.
12. Ponnuchamy M., Kapoor A., Perumal S.K. et al. Sustainable adsorbents for the removal of pesticides from water: a review. *Environ Chem Lett.* 2021. **19**: 2425–2463.
13. Dzyazko Y.S., Palchik O.V., Ogenko V.M. et al. Nanoporous biochar for removal of toxic organic compounds from water. *Springer Proceedings in Physics.* 2019. **222**: 209–224.
14. Dzyazko Y.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Y. et al Composite adsorbents including oxidized graphene: effect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Him Fiz TehnolPoverhni.* 2019. **10** (4): 432–445.
15. Cansado I.P.P., Mourão P.A.M., Castanheiro J.E.S.F. Performance of regenerated activated carbons on pesticides removal from the aqueous phase. *Processes.* 2023. **11**(8): 2496.
16. Van der Bruggen B., Everaert K., Wilms D et al. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *J Membr Sci.* 2001. **193**(2): 239–248.
17. Rodríguez-Alegre R., Pérez Megías L., Sanchis S. et al. Nanofiltration & reverse osmosis technical assessment for pesticides removal. *Discov Environ.* 2024. **2**: 52.
18. Zheng L., Price W.E., McDonald J. et al. New insights into the relationship between draw solution chemistry and trace organic rejection by forward osmosis. *J Membr. Sci.* 2019 **587**: 117184.
19. Zhang Y., Lu H., Wang B. et al. Removal of imidacloprid and acetamiprid from tea infusions by microfiltration membrane. *Int J Food Sci Technol.* 2015. **50**(6): 1397–1404.

20. Vaidyanathan V.K., Kumar P.S., George J. Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid)-coated poly(ether ether) sulfone ultrafiltration membranes augmented with silver nanoparticles for the removal of proteins and pesticides from aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res.* 2024. **63**(1): 275–287.
21. do Nascimento N.N., Paraíso C.M., Molina L.C.A. et al. Innovative trends in modified membranes: A mini review of applications and challenges in the food sector. *Membranes.* 2024. **14**(10): 209.
22. Dzyazko Y., Rozhdestvenska L., Kudelko K. et al. Membranes modified with advanced carbon nanomaterials (review). *Springer Proc Phys.* 2021. **263**: 151–174.
23. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V. et al. Filtration membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium oxide–graphene oxide. *Springer Proc Phys.* 2020. **246**: 757–771.
24. Trivedi P., Axe L. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ Sci Technol.* 2000. **34**: 2215–2223.
25. Maltseva T.V., Palchik A.V., Kudelko E.O. et al. Impact of surface properties of hydrated compounds based on ZrO_2 on the value of ionic conduction. *J Water Chem Technol.* 2015. **37**: 18–24.
26. Zmievskii Y., Dzyazko Y., Myronchuk V. et al. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal.* 2016. **5**(4): 739–747.
27. Rozhdestvenskaya L.M., Dzyazko Y.S., Kudelko E.O. et al. Desalination of glycerol-water solutions by electrodialysis using the organo-inorganic membranes. *J. Water Chem. Technol.* 2017. **39**(1): 26–32.
28. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O. et al. Polymer-inorganic membranes for removal of pesticides from water using pressure-driven technique. *Him. Fiz. Tehnol. Povirhni.* 2024. **15**(4): 534–551.
29. Mulder M. Basic principle of membrane technology. Springer, Dordrecht. 1996.
30. Krentsel L.B., Kudryavtsev Y.V., Rebrov A.I., Litmanovich A.D., Plate N.A. Acidic hydrolysis of polyacrylonitrile: effect of neighboring groups. *Macromolecules.* 2001. **34**(16): 5607–5610.
31. Lee J.Y., Kim K.-J. MEG effects on hydrolysis of polyamide 66/glass fiber composites and mechanical property changes. *Molecules.* 2019. **24**(4): 755.
32. Dzyazko Y., Volkovich Y., Perlova O. et al. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (review). *Springer Proc Phys.* 2019. **222**: 235–253.
33. Manickam S.S., Gelb J., McCutcheon J.R. Pore structure characterization of asymmetric membranes: non-destructive characterization of porosity and tortuosity. *J. Membr. Sci.* 2014. **454**: 549–554.
34. Ho C.C., Zydney A.L. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *J. Colloid Interface Sci.* 2000. **232**: 389–399.

Стаття надійшла 19.05.2024.