



Membrane distillation of pesticide solutions using hydrophobic track-etched membranes

Arman B. Yeszhanov^{1,2} · Ilya V. Korolkov^{1,2} · Yevgeniy G. Gorin^{1,2} · Saule S. Dosmagambetova¹ · Maxim V. Zdorovets^{1,2,3}

Received: 26 March 2020 / Accepted: 24 April 2020
© Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences 2020

Abstract

In connection with the widespread use of pesticides, the question arose of their possible danger to humans and the environment. The danger of using pesticides can be associated with the presence of residues in food products, with the pollution of water bodies, soil and other objects. Therefore, water treatment from pesticides is a major environmental task. In this study, the hydrophobic poly(ethylene terephthalate) (PET) track-etched membranes (TeMs) obtained by graft polymerization of triethoxyvinylsilane (TEVS) and covalent attachment of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorododecyltrichlorosilane (PFDTs) were tested in the water treatment from a pesticide (carbendazim) using direct contact membrane distillation. Hydrophobic PET TeMs were characterized by scanning electron spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, liquid entry pressure analysis. The hydrophobization of PET TeMs led to a rapid increase in the contact wetting angle and reached to 134°. The efficiency of water purification from carbendazim was evaluated by water-flux measurements and ultraviolet–visible (UV–Vis) spectroscopy. The carbendazim solution was used at a concentration of 5, 10 and 20 mg/l. The largest permeate flux of hydrophobized membranes was 214 g/m² h. Concentration of carbendazim in permeate solution was less than 100 µg/l.

Keywords Carbendazim · Water treatment · Direct contact membrane distillation · UV-induced graft polymerization · Track-etched membranes

Introduction

At the current level of agricultural development using intensive technologies, the role of pesticides is growing significantly (Glynn et al. 1995). These are complex of chemicals designed to protect crops from diseases, pests and weeds and thereby produce higher yields. However, the widespread use of pesticides leads to environmental pollution and negatively

affects human health. Pesticides adversely affect the environmental, surface and groundwater intended for consumption (Alletto et al. 2010; Nasrabadi et al. 2011). Daily use of pesticide-infected water leads to increase the risk of disease of central nervous system, reproductive system and cardiovascular system (Nicolopoulou-Stamati et al. 2016; Taha et al. 2014). Therefore, water treatment from pesticides is an important and urgent problem around the world (Kim and Kabir 2017). The most common groups of pesticides are herbicides, insecticides and fungicides (de Souza et al. 2020). Carbendazim (methyl 2-benzimidazole carbamate) is the most affordable and widely used fungicide (Merel et al. 2018).

Nowadays, various methods for treating pesticides from wastewater, such as coagulation (Saini and Kumar 2016), chemical oxidation (Qi et al. 2018), carbon adsorption (Moussavi et al. 2013), ozonation process (Cruz-Alcalde et al. 2018) are known. Membrane technologies are also effective methods for water treatment which are widely used in industry. Nano- (Nikbakht Fini et al. 2019; Plakas and Karabelas 2012) and ultrafiltration processes (Mukherjee

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01173-7>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Arman B. Yeszhanov
a.yeszhanov@inp.kz

¹ L.N.Gumilyov Eurasian National University, Satpaev Str., 5, 010008 Astana, Kazakhstan

² The Institute of Nuclear Physics, Ibragimov Str., 1, 050032 Almaty, Kazakhstan

³ Ural Federal University, Mira Str. 19, Ekaterinburg, Russia 620002

et al. 2018), as well as reverse osmosis (Fujioka et al. 2020; Mehta et al. 2015; Nikbakht Fini et al. 2020, 2019; Plakias and Karabelas 2012) have found their application in the treatment of drinking water from pesticides. Recently, a promising method of membrane distillation (MD) is being studied as a water treatment from pesticides (Nthunya et al. 2019; Plattner et al. 2018).

The essence of MD is based on the separation of the liquid due to the difference in temperature and pressure on both sides. Water evaporates on the hot side, and vapor passes through a hydrophobic membrane and condenses on the cold side (Bei et al. 2019; Delavari et al. 2019; Gao et al. 2018). Compared to other membrane processes, MD has high energy efficiency, and the process takes place at a relatively low temperature (~ 85 °C on the hot side and ~ 10 °C on the cold side) (Alsebaei and Ahmad 2020; Chamani et al. 2020; Deshmukh et al. 2018; Du et al. 2020a). The movement of vapor from the hot to the cold part is due to convection. However, when vapor passes through the membrane, it partially transfers heat to the material, thereby reducing the temperature gradient. Therefore, the membranes for MD should have low thermal conductivity (Chew et al. 2019; Du et al. 2020b; Hubadillah et al. 2019; Jiang et al. 2020; Siyal et al. 2019; Swar et al. 2020; Yao et al. 2020). Various types of polymers, for instance, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyamide (PA), polypropylene (PP), PET and other can be used in MD (Tang et al. 2010; Yang et al. 2011; Zhu et al. 2013). In recent years, there has been a significant amount of interest for use of TeMs in MD (Gancarz et al. 2015; Korolkov et al. 2018a). A unique feature of TeMs is the control of the number of pores per unit area, which significantly expands fields of their application in nano-, ultra-, microfiltration, catalysis, sensors and others (Bessbousse et al. 2011; Korolkov et al. 2017; Kutuzau et al. 2019a, b; Mashentseva et al. 2019; Yeszhanov et al. 2018; Zdorovets et al. 2019). Nowadays, various types of polymers are known, intended as a material for TeMs. Among them, polycarbonate (PC) and PET are the most significant. PET films have high thermal and chemical resistance, transparency, high-tensile strength. At the same time, for the application MD process, PET-based membranes require a significant expansion of its hydrophobic characteristics. One of the effective methods of hydrophobization is graft polymerization, including plasma graft polymerization (Toufik et al. 2002), radiation graft polymerization (Soto Espinoza et al. 2014) and photoinitiated graft polymerization (Yang and Yang 2005). Hydrophobized PET TeMs were used for concentration of juices (Gancarz et al. 2015) desalination (Korolkov et al. 2018a, b) and liquid low-level radioactive wastes treatment (Korolkov et al. 2019; Zdorovets et al. 2020) by DCMD.

In this paper, UV-induced graft polymerization of triethoxyvinylsilane (TEVS) with addition of N-vinylimidazole

(VIM) and covalent binding of perfluorododecyltrichlorosilane (PFDTs) were used to increase hydrophobic properties of the surface and inner pore walls of PET TeMs. The covalent binding method allows to modify both inner pore walls and the surface of PET TeMs, while UV-graft polymerization method led to modification only the surface and entrance of the channels. Prepared membranes were tested in DCMD for treatment of pesticide solutions.

Experimental part

Materials

Benzophenone 99% from Sigma-Aldrich was used as an initiator for graft polymerization. Dimethylformamide was purchased from Sigma-Aldrich and used as a solvent in the preparation of carbendazim standard solution. Dichloroethane was intended as a solvent in the graft polymerization. Monomers such as TEVS and VIM, which were further purified from stabilizers by passing through an alumina in chromatographic column, were purchased from Sigma-Aldrich. *O*-xylene was further distilled before use. 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorododecyltrichlorosilane (PFDTs) was also used as a modifying agent. Carbendazim with a purity of 97%, 2,2-Bipyridyl, ferric chloride (III) and orthophosphoric acid were obtained from Sigma-Aldrich. Deionized water (18.2 M Ω) was used in all experiments.

Manufacturing and improvement of hydrophobic properties of the membranes

Manufacturing of PET TeMs was gone in the following way. Samples of 10×15 cm in size were previously irradiated by DC-60 accelerator (Astana branch of Institute of Nuclear Physics) with an energy of 1.8 MeV/nucleon by $^{84}\text{Kr}^{15+}$ ions and ion fluence of $1 \cdot 10^8$ ion/cm 2 . Then, membranes were photosensitized for 30 min on both sides and were chemically treated in 2.2 M NaOH at certain time to obtain membranes with different pore sizes.

In order to increase hydrophobic properties of the membranes, two methods of surface modification were considered in comparison. First, modification of PET TeMs was carried out by photoinduced graft polymerization of TEVS. Membranes with pore sizes of $d \sim 200$ and 300 nm were ultrasonicated in water in order to remove interfering substances on the membrane surface. Then, the samples were placed in a solution of the initiator (benzophenone) as it described in Kutuzau et al. (2019a). Further, the samples were immersed in a solution of dichloroethane and TEVS in a concentration range from 5 to 30% and VIM (0.3–6.6%). The resulting solution was irradiated under a UV-lamp Ultra Vitalux E27 by OSRAM (UVA—315–400 nm—W = 13.6 W,

UVB—280–315 nm—W = 3.0 W) within 15–160 min on both sides.

The second method of hydrophobization of PET TeMs was achieved by soaking into *o*-xylene solution of PFDTS at different concentration range and time (1–24 h). After that, membranes were washed and dried. Scheme of membrane modification is presented in Fig. 1.

Membrane characterization

The surface morphology of pristine and modified PET TeMs was examined using JSM-7500F scanning electron microscope (SEM) (JEOL, Japan).

To determine the functional groups before and after modification, Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded using FTIR spectrometer Agilent Cary 600 with Single Reflection Diamond ATR accessory (GladiATR, PIKE). Spectra were recorded in the range from 4000 to 400 cm^{-1} with a resolution of 4.0 cm^{-1} . Each sample was measured 32 scans at the room temperature. Agilent Resolution Pro software was applied for spectrum analysis.

The contact wetting angle (CA) of pristine and modified PET TeMs was measured by using Digital Microscope with 1000 \times magnification using static drop method at room temperature. Measurements were taken from different points of the polymer, and the average result was calculated.

Liquid entry pressure (LEP) was measured to determine the minimum pressure necessary for the liquid to pass through the hydrophobic membrane pores. LEP was

evaluated using deionized water on the equipment of water flow measurements according to recommendations described in García-Payo et al. (2000). A round sample with the radius of 1.25 cm was compressed inside the hermetically sealed chamber, and a test was run with air at gradually increasing pressure. The LEP was recorded as the pressure corresponding to the point of initial passage of flow through the membrane using capillary with the diameter of 0.7 mm. According to the recommendation, the LEP should be > 2.5 bar for a successful application in MD (Chew et al. 2017).

UV-spectrophotometric determination of carbendazim

Concentration of carbendazim before and after DCMD was analyzed using ultraviolet–visible (UV–Vis) spectroscopy according to method described in Purushotham Naidu et al. (2011). First, a standard solution of carbendazim in dimethylformamide with a concentration of 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ was prepared. Next, a series of aliquots with a volume of 10–60 $\mu\text{g}/\text{ml}$ was prepared and poured into a 10 ml glass tube. 1 ml of 0.2% 2,2-Bipyridil and 0.2% ferric chloride (III) solution were also added to each tube. The resulting solution was heated in a glycerin bath for 15 min at a temperature of 100 $^{\circ}\text{C}$, and then, it was removed and cooled in cold water. After cooling, 2 ml of 0.1 N orthophosphoric acid was added to the solution. The glass tube was made up to 10 ml with deionized water. UV results were recorded on double-beam spectrophotometer Specord 200 Plus (Analytic Jena, Germany) with using quartz cuvettes. The obtained orange solution was measured on a spectrophotometer at 512 nm. Results were carried out by using WinASPECT PLUS software.

Water transport in membrane distillation process

Direct contact membrane distillation (DCMD) was used to purify water from carbendazim dissolved in it using modified PET TeMs. The mechanism of the process was described earlier in the papers (Korolkov et al. 2018a). Deionized water with concentration of carbendazim 5–20 mg/l was tested.

The water flux was calculated by formula, described in Li et al. (2018):

$$J = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \quad (1)$$

where J —water flux ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ h}$), Δm —water mass in permeate side (kg) per unit time Δt (h) and effective area of membrane A (m^2).

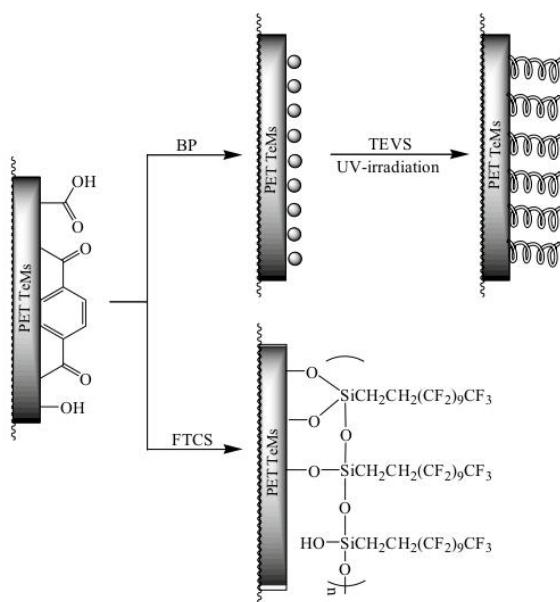


Fig. 1 Scheme of PET TeMs modification

Results and discussion

Modification of PET TeMs and characterization

Hydrophobization of PET TeMs was carried out in two ways: by UV-induced graft polymerization of TEVS and covalent bonding of PFDTS. First method can be controlled by time of grafting, concentration of monomer, distance to UV-source and concentration of additives. Effect of these parameters on grafting degree and hydrophobic properties was evaluated, and results are presented in Fig. 2. Since TEVS has a low tendency to graft polymerization (Hayakawa et al. 1977), VIM in concentration range from 0.3 to 3.3% (v/v) was used as additive to increase grafting degree of TEVS. VIM concentration of 3.3% is optimal to get the most hydrophobic membrane, a further increase in concentration leads to a decrease in hydrophobic properties, caused by the hydrophilic properties of VIM with higher content.

Figure 1a shows dependence of the time of irradiation on the degree of grafting. With increasing time of UV-irradiation, the grafting degree is also gradually increased. An increase in the irradiation time of more than 1 h led to the appearance of a gel-like mass, indicating the presence of a homopolymer on the membrane surface. Figure 2b represented the degree of grafting depending on the concentration of the TEVS. The graph clearly demonstrates

that at a concentration of 20%, the grafting degree reaches maximum value and a subsequent increase in concentration leads to a decrease in grafting degree. Figure 2c shows an effect of the grafting degree on the distance to the UV-source (TEVS concentrations of 20% and VIM 3.3% at irradiation time of 1 h). It is worth noting that increasing distance of the UV-source to the sample leads to decrease in grafting degree rapidly. At the same time, distance of 5 cm led to the formation of gel and membrane contaminations.

Thus, the most suitable parameters for the modification of PET TeMs were found: concentration of a TEVS of 20% with a VIM concentration of 3.3%, distance to UV-source—10 cm, time of irradiation—60 min. Hydrophobized PET TeMs were analyzed by contact angle (CA). The measurements of CA were carried out from different places of the sample, and the average value was calculated (drop images are presented in Figure S1). It can be seen, the CA of the initial PET TeMs increases significantly from 58 to 89° for PET TeMs-g-TEVS.

The second modification method is based on the soaking of PET TeMs in a solution of *o*-xylene with PFDTS. The principle of the interaction of PFDTS with *o*-xylene is the high hydrolysis ability of the Si–Cl bond, which is able to easily interact with the surface of PET TeMs.

Figure 3a shows the dependence of the concentration of PFDTS on the value of the CA. As can be seen, at an optimal monomer concentration of 20 mM the CA reaches a

Fig. 2 Grafting degree of TEVS onto PET TeMs at variation of time (a) and concentration of monomer (b), distance to UV-lamp (c) and concentration of VIM (d) (pore diameter of initial PET TeMs is 200 nm)

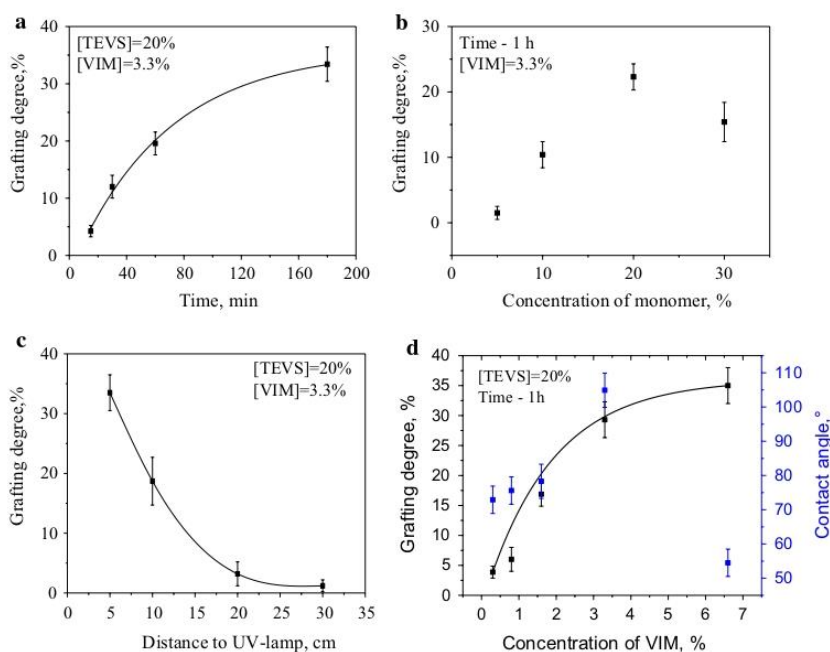


Fig. 3 Contact angle of modified PET TeMs at various concentration of PFDTS (a) and reaction time (b) (pore diameter of initial PET TeMs is 200 nm)

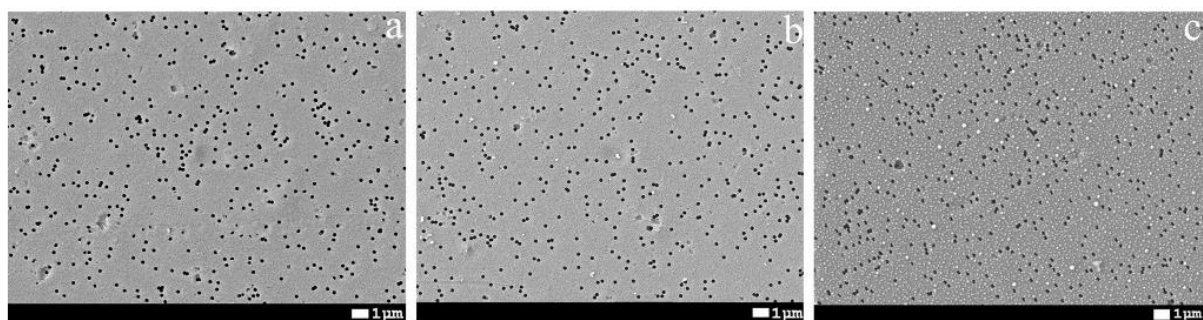
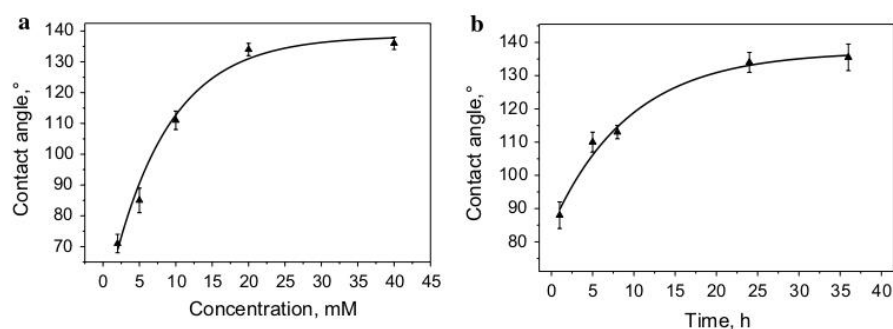


Fig. 4 SEM images of initial PET TeMs (a), PET TeMs-g-TEVS (b), PET TeMs—PFDTS (c) with magnification of ×5000

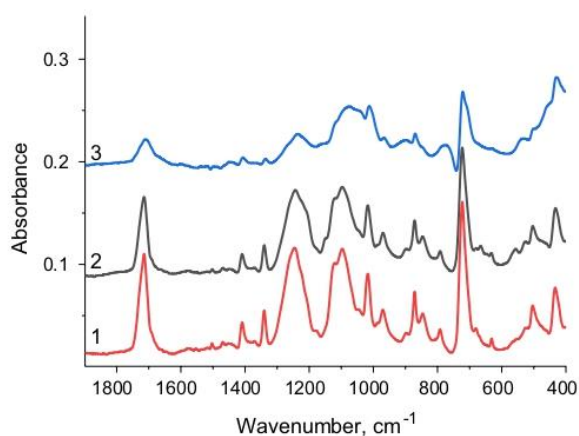


Fig. 5 FTIR spectra of PET TeMs (1), PET TeMs- PFDTS (2), PET TeMs-g-TEVS (3)

maximum value. A further increase in concentration does not lead to a significant change in the CA. The dependence of the holding time in the reaction on the CA was considered. The results are shown in Fig. 3b. The largest CA (134°) was reached after 24 h. A further increase in time did not significantly affect the value of the CA.

Hydrophobized PET TeMs were analyzed by methods of SEM, FTIR spectroscopy and gas permeability test. Results are presented in Figs. 4 and 5.

SEM images of surface initial and modified PET TeMs are presented in Fig. 3. Pictures with high magnification are also shown in Figure S2. Modification of PET TeMs has led to a reduction in pore size from 220 ± 8 for initial PET TeMs to 216 ± 4 nm for PET TeMs-g-TEVS and to 174 ± 4 nm for PET TeMs – PFDTS. The decrease in pore size is due to the formation of polymers within the pores. Also, it should be noted that modification by UV-induced graft polymerization of TEVS led to modification of only the top surface and entrance of the channels, since PET TeMs with small pore size (200–300 nm) are used and UV-light cannot penetrate inside the pores. While covalent bonding of PFDTS led to modification both top surface and inner pore walls of the membranes because the solution can easily penetrate into the pores.

To identify the characteristic absorption bands of initial and hydrophobized PET TeMs, FTIR analysis was performed. The use of an ATR accessory made it possible to study the surface of the initial and modified PET TeMs samples with a depth of about 1 μm. FTIR-ATR spectra of pristine and modified PET TeMs are shown in Fig. 4. Initial PET TeMs are characterized by absorption bands at 3400 cm^{-1} , which corresponds to the absorption of the OH

groups, 2900–2980 cm^{-1} are aliphatic and benzene CH_3 rings. The $\text{C}=\text{O}$ double bond was observed at an absorption of 1720 cm^{-1} . Pulsation vibrations of the carbon skeleton were found at 1420, 1480, 1612 cm^{-1} . The $\text{C}(\text{O})-\text{O}$ and $\text{O}-\text{CH}_2$ bonds were detected at 1220 and 970 cm^{-1} , respectively. Grafting of TEVS led to appearance of new peaks at 1260, 801 cm^{-1} and 1100–1000 cm^{-1} which is related to $\text{Si}-\text{CH}_3$ and $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ vibrations, respectively. Moreover, absorbance bands with low intensity and shape of shoulders were found at 1649 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ def.), 1497 and 1085 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ def.) related to VIM. Covalent bonding of PFDTS led to appearance of new peaks at 1060, 1127 cm^{-1} , as well as peaks of low intensity at 577, 602 and 628 cm^{-1} related to the $\text{C}-\text{F}$ bond.

Membranes with pore diameters of ≈ 200 nm were hydrophobized at optimal parameters by two methods. Liquid entry pressure (LEP) analysis (Table 1) showed that hydrophobized membranes with 200 nm can be used in MD in connection with the recommendations (Eykens et al. 2017). Hydrophobized PET TeMs have $\text{LEP} > 0.43$ MPa, while LEP of membranes with pore size of 300 nm is not enough for MD. Thus, subsequent experiments were carried out with hydrophobized membranes with a pore diameter of 200 nm.

Purification of carbendazim by DCMD

Hydrophobized PET TeMs with a pore diameter of $d \sim 200$ at optimal conditions (20 mM PFDTS during 24 h and

TEVS concentration of 20%, VIM—3.3%, distance to UV-source—10 cm during 60 min) were tested in the water treatment of carbendazim by DCMD.

Membrane distillation (MD) was carried out using a carbendazim solution with concentrations of 5, 10, 20 mg/L. Due to the low solubility of carbendazim in water, the solution was slightly acidified with HCl. The process of membrane distillation has already been described previously in the work (Mukherjee et al. 2018; Nasrabadi et al. 2011). During the experiment, a 50 ml of sample was taken every hour to detect traces of carbendazim.

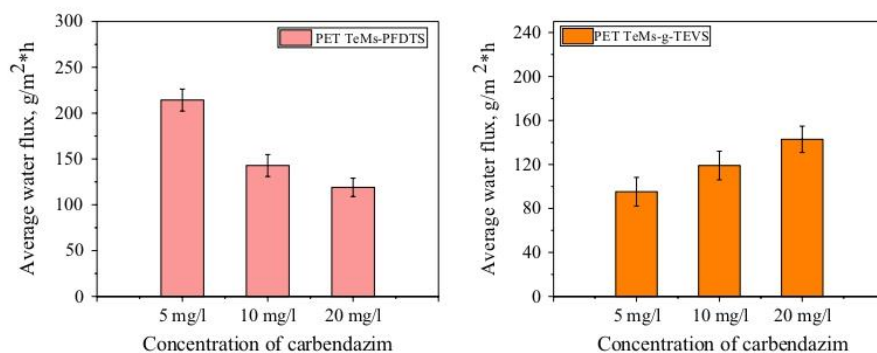
Figure 6 shows average water fluxes at different concentrations of carbendazim. PET TeMs-PFDTS has average water fluxes of 158 ± 50 $\text{g/m}^2 \text{ h}$, 214 $\text{g/m}^2 \text{ h}$ at a carbendazim concentration of 5 mg/L, 142 $\text{g/m}^2 \text{ h}$ and 119 $\text{g/m}^2 \text{ h}$ for concentrations of 10 mg/L and 20 $\text{g/m}^2 \text{ h}$, respectively. This can be explained by two factors: increasing partial pressure and viscosity of feed solution and membrane fouling (González et al. 2017; Khayet 2011). PET TeMs-g-TEVS showed less water fluxes: average water flux is 119 ± 15 $\text{g/m}^2 \text{ h}$. Flux changes in concentrations occur with the least differences. It can be associated with non-stability of temperature during DCMD as well as with more uniformity layer of grafted polymer on the surface.

Efficiency of DCMD was elucidated by UV-Vis spectroscopy according to the method (Purushotham Naidu et al. 2011). Concentration of carbendazim was measured at 512 nm. It turned out that the concentration of carbendazim

Table 1 Characteristics of PET TeMs before and after hydrophobization

Sample	Contact angle, $^\circ$ $\pm 4^\circ$	Effective pore size, nm	Pore size (from SEM analysis), nm	[Si], % (from EDX analysis)	[F], % (from EDX analysis)	LEP, MPa
Initial PET TeMs	58	198 ± 5	220 ± 8	—	—	0.12
PET TeMs-g-TEVS	89	167 ± 8	216 ± 3	1.5	—	>0.43
PET TeMs—PFDTS	134	148 ± 6	174 ± 4	2.2	11.46	>0.43
Initial PET TeMs	55	302 ± 8	310 ± 15	—	—	0.015
PET TeMs-g-TEVS	85	287 ± 10	292 ± 20	1.7	—	0.04
PET TeMs—PFDTS	115	274 ± 12	285 ± 18	2.3	13.51	0.04

Fig. 6 Water flux during continuous DCMD tests using hydrophobized PET TeMs for carbendazim solution with concentration of 5, 10 and 20 mg/L



in all cases is below the detection limits (100 µg/l) at all samples.

Based on the obtained results, methods of hydrophobization of PET TeMs showed good performance. The most preferred type of modification for membrane distillation is PET TeMs-PFDTS, due to its simplicity, high performance and efficiency.

Conclusions

In this research, the ability of modified PET TeMs in water treatment from a pesticide (carbendazim) was studied. Hydrophobized PET TeMs were obtained by graft polymerization of TEVS and covalent binding of PFDTS. Various characteristics of modifying agents on the grafting degree and CA were studied. Membranes with CA of 134° and 89° and LEP > 0.43 MPa were prepared and further used for DCMD of pesticide solutions. Maximum permeate flux of 214 g/m² h were achieved using PET TeMs-PFDTS. Concentration of carbendazim in permeate solution was less than 100 µg/l. Thus, such methods of membrane hydrophobization can be used in MD process for water purification from pesticide.

Acknowledgements The work was done within the project of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan titled "Preparation of track-etched membranes with specified properties for membrane distillation and forward osmosis" (Grant No. AP05132110).

Compliance with ethical standards

Conflict of interest On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

References

- Alletto L, Coquet Y, Benoit P, Heddad D (2010) Tillage management effects on pesticide fate in soils. *Agron Sustain Dev* 30:367–400. <https://doi.org/10.1051/agro/2009018>
- Alsebaei MK, Ahmad AL (2020) Membrane distillation: progress in the improvement of dedicated membranes for enhanced hydrophobicity and desalination performance. *J Ind Eng Chem*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.006>
- Bei P, Liu H, Yao H, Hu A, Sun Y, Guo L (2019) Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composite membranes etched by hydrochloric acid. *Environ Sci Pollut Res* 26:33607–33620. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06402-5>
- Bessbousse H, Nandhakumar I, Decker M, Barsbay M, Cuscito O, Lairez D, Clochard M-C, Wade TL (2011) Functionalized nanoporous track-etched β-PVDF membrane electrodes for lead(ii) determination by square wave anodic stripping voltammetry. *Anal Methods* 3:1351. <https://doi.org/10.1039/c1ay05038a>
- Chamani H, Yazgan-Birgi P, Matsuura T, Rana D, Hassan Ali MI, Arafat HA, Lan CQ (2020) CFD-based genetic programming model for liquid entry pressure estimation of hydrophobic membranes. *Desalination* 476:114231. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114231>
- Chew NGP, Zhao S, Loh CH, Permogorov N, Wang R (2017) Surfactant effects on water recovery from produced water via direct-contact membrane distillation. *J Membr Sci* 528:126–134. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.024>
- Chew NGP, Zhao S, Wang R (2019) Recent advances in membrane development for treating surfactant- and oil-containing feed streams via membrane distillation. *Adv Colloid Interface Sci* 273:102022. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102022>
- Cruz-Alcalde A, Sans C, Esplugas S (2018) Priority pesticide dichlorvos removal from water by ozonation process: reactivity, transformation products and associated toxicity. *Sep Purif Technol* 192:123–129. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.069>
- de Souza RM, Seibert D, Quesada HB, de Jesus Bassetti F, Fagundes-Klen MR, Bergamasco R (2020) Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: a review. *Process Saf Environ Prot* 135:22–37. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035>
- Delavari A, Breite D, Schulze A, Baltus RE (2019) Latex particle rejections from virgin and mixed charged surface polycarbonate track etched membranes. *J Membr Sci* 584:110–119. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.065>
- Deshmukh A, Boo C, Karanikola V, Lin S, Straub AP, Tong T, Waring DM, Elimelech M (2018) Membrane distillation at the water-energy nexus: limits, opportunities, and challenges. *Energy Environ Sci* 11:1177–1196. <https://doi.org/10.1039/c8ee00291f>
- Du R, Gao B, Men J (2020a) Cationization modification of polysulfone microfiltration membrane by graft-polymerization and subsequent polymer reaction. *Polym Technol Mater* 59:371–384. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1647241>
- Du R, Gao B, Men J (2020b) Preparation of cationic grafted-microfiltration membrane of PSF-g-QPDMAEMA and study on its adsorption and rejection performance for acid dye. *Polym Eng Sci*. <https://doi.org/10.1002/pen.25311>
- Eykens L, De Sitter K, Dotremont C, Pinoy L, Van der Bruggen B (2017) Membrane synthesis for membrane distillation: a review. *Sep Purif Technol* 182:36–51. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.035>
- Fujioka T, Kodamatani H, Yujue W, Yu KD, Wanjaya ER, Yuan H, Fang M, Snyder SA (2020) Assessing the passage of small pesticides through reverse osmosis membranes. *J Membr Sci* 595:117577. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117577>
- Gancarz I, Bryjak M, Kujawski J, Wolska J, Kujawa J, Kujawski W (2015) Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. *Mater Chem Phys* 151:233–242. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.059>
- Gao B, Zhang D, Li Y (2018) Constituting a special redox surface-initiating system and realizing graft-polymerization of GMA on polysulfone microfiltration membrane. *J Polym Res*. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1553-z>
- García-Payo MC, Izquierdo-Gil MA, Fernández-Pineda C (2000) Wet-ting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions. *J Colloid Interface Sci* 230:420–431. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7106>
- Glynn PW, Rumbold DG, Snedaker SC (1995) Organochlorine pesticide residues in marine sediment and biota from the northern Florida reef tract. *Mar Pollut Bull* 30:397–402. [https://doi.org/10.1016/0025-326x\(94\)00206-o](https://doi.org/10.1016/0025-326x(94)00206-o)
- González D, Amigo J, Suárez F (2017) Membrane distillation: perspectives for sustainable and improved desalination. *Renew Sustain Energy Rev* 80:238–259. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.078>
- Hayakawa K, Kawase K, Yamakita H (1977) Graft polymerization of triethoxyvinylsilane-styrene and triethoxyvinylsilane-methyl methacrylate binary monomers onto various silicates. *J Appl*

- Polym Sci 21:2921–2932. <https://doi.org/10.1002/app.1977.070211108>
- Hubadillah SK, Tai ZS, Othman MHD, Harun Z, Jamalludin MR, Rahman MA, Jaafar J, Ismail AF (2019) Hydrophobic ceramic membrane for membrane distillation: a mini review on preparation, characterization, and applications. *Sep Purif Technol* 217:71–84. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.014>
- Jiang L, Yun J, Wang Y, Yang H, Xu Z, Xu Z-I (2020) High-flux, anti-fouling dendrimer grafted PAN membrane: fabrication, performance and mechanisms. *J Membr Sci* 596:117743. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117743>
- Khayet M (2011) Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 164:56–88. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.005>
- Kim K-H, Kabir E (2017) Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci Total Environ* 575:525–535. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.09.009>
- Korolkov IV, Borgekov DB, Mashentseva AA, Güven O, Atıcı AB, Kozlovskiy AL, Zdorovets MV (2017) The effect of oxidation pretreatment of polymer template on the formation and catalytic activity of Au/PET membrane composites. *Chem Pap* 71:2353–2358. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0229-1>
- Korolkov IV, Gorin YG, Yeszhanov AB, Zdorovets MV (2018a) Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization. *Mater Chem Phys* 205:55–63. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.006>
- Korolkov IV, Yeszhanov AB, Gorin YG, Zdorovets MV, Khlebnikov NA, Serkov KV (2018b) Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation. *Mater. Res. Express*. 5:1–7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacc39>
- Korolkov IV, Yeszhanov AB, Zdorovets MV, Gorin YG, Güven O, Dosmagambetova SS, Khlebnikov NA, Serkov KV, Krasnoplyorova MV, Milts OS, Zheltov DA (2019) Modification of PET ion track membranes for membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes and salt solutions. *Sep Purif Technol* 227:115694. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115694>
- Kutuzau M, Kozlovskiy A, Borgekov D, Kenzhina I, Zdorovets M, Chernik A, Alisienok O, Shumskaya A, Kaniukov E (2019a) Optimization of PET ion-track membranes parameters. *Mater Today Proc* 7:866–871. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.086>
- Kutuzau M, Shumskaya A, Kaniukov E, Alisienok O, Shidlouskaya V, Melnikova G, Shemukhin A, Nazarov A, Kozlovskiy A, Zdorovets M (2019b) Photocatalytically active filtration systems based on modified with titanium dioxide PET-membranes. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B Beam Interact Mater Atoms* 460:212–215. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.01.028>
- Li F, Huang J, Xia Q, Lou M, Yang B, Tian Q, Liu Y (2018) Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants. *Sep Purif Technol* 195:83–91. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.058>
- Mashentseva AA, Shlimas DI, Kozlovskiy AL, Zdorovets MV, Rusakova AV, Kassymzhanov M, Borisenko AN (2019) Electron beam induced enhancement of the catalytic properties of ion-track membranes supported copper nanotubes in the reaction of the P-nitrophenol reduction. *Catalysts* 9:737. <https://doi.org/10.3390/catal9090737>
- Mehta R, Brahmabhatt H, Saha NK, Bhattacharya A (2015) Removal of substituted phenyl urea pesticides by reverse osmosis membranes: laboratory scale study for field water application. *Desalination* 358:69–75. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2014.12.019>
- Merel S, Benzing S, Gleiser C, Di Napoli-Davis G, Zwiener C (2018) Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water. *Environ Pollut* 239:512–521. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.040>
- Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A (2013) The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chem Eng J* 214:172–179. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.034>
- Mukherjee D, Bhattacharya P, Jana A, Bhattacharya S, Sarkar S, Ghosh S, Majumdar S, Swarnakar S (2018) Synthesis of ceramic ultrafiltration membrane and application in membrane bioreactor process for pesticide remediation from wastewater. *Process Saf Environ Prot* 116:22–33. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2018.01.010>
- Nasrabadi T, Nabi Bidhendi G, Karbassi A, Grathwohl P, Mehrdadi N (2011) Impact of major organophosphate pesticides used in agriculture to surface water and sediment quality (Southern Caspian Sea basin, Haraz River). *Environ Earth Sci* 63:873–883. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0757-2>
- Nicolopoulou-Stamati P, Maipas S, Kotampasi C, Stamatis P, Hens L (2016) Chemical pesticides and human health: the urgent need for a new concept in agriculture. *Front Public Health* 4:148. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2016.00148>
- Nikbakht Fini M, Madsen HT, Muff J (2019) The effect of water matrix, feed concentration and recovery on the rejection of pesticides using NF/RO membranes in water treatment. *Sep Purif Technol* 215:521–527. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.01.047>
- Nikbakht Fini M, Madsen HT, Sørensen JL, Muff J (2020) Moving from lab to pilot scale in forward osmosis for pesticides rejection using aquaporin membranes. *Sep Purif Technol* 240:116616. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.116616>
- Nthunya LN, Gutierrez L, Derese S, Nxumalo EN, Verliefe AR, Mamba BB, Mhlanga SD (2019) A review of nanoparticle-enhanced membrane distillation membranes: membrane synthesis and applications in water treatment. *J Chem Technol Biotechnol* 94:2757–2771. <https://doi.org/10.1002/jctb.5977>
- Plakas KV, Karabelas AJ (2012) Removal of pesticides from water by NF and RO membranes—a review. *Desalination* 287:255–265. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.08.003>
- Plattner J, Kazner C, Naidu G, Wintgens T, Vigneswaran S (2018) Removal of selected pesticides from groundwater by membrane distillation. *Environ Sci Pollut Res* 25:20336–20347. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8929-1>
- Purushotham Naidu K, Niranjana T, Naidu NVS (2011) Spectrophotometric determination of carbendazim in its formulations and environmental samples. *Int J Chem Tech Res* 3:1728–1733
- Qi H, Huang Q, Hung YC (2018) Effectiveness of electrolyzed oxidizing water treatment in removing pesticide residues and its effect on produce quality. *Food Chem* 239:561–568. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.144>
- Saini R, Kumar P (2016) Simultaneous removal of methyl parathion and chlorpyrifos pesticides from model wastewater using coagulation/flocculation: central composite design. *J Environ Chem Eng* 4:673–680. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.020>
- Siyal MI, Lee CK, Park C, Khan AA, Kim JO (2019) A review of membrane development in membrane distillation for emulsified industrial or shale gas wastewater treatments with feed containing hybrid impurities. *J Environ Manag* 243:45–66. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.105>
- Soto Espinoza SL, Arbeitman CR, Clochard MC, Grasselli M (2014) Functionalization of nanochannels by radio-induced grafting polymerization on PET track-etched membranes. *Radiat Phys Chem* 94:72–75. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSCH.2013.05.043>
- Swar S, Máková V, Horáková J, Kejzlar P, Parma P, Stibor I (2020) A comparative study between chemically modified and copper nanoparticle immobilized Nylon 6 films to explore their efficiency in fighting against two types of pathogenic bacteria. *Eur Polym J* 122:109392. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109392>
- Taha SM, Amer ME, Elmarsafy AE, Elkady MY (2014) Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. *J Environ Chem Eng* 2:2013–2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.001>

- Tang N, Jia Q, Zhang H, Li J, Cao S (2010) Preparation and morphological characterization of narrow pore size distributed polypropylene hydrophobic membranes for vacuum membrane distillation via thermally induced phase separation. *Desalination* 256:27–36. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.02.024>
- Toufik M, Mas A, Shkinev V, Nechaev A, Elharfi A, Schué F (2002) Improvement of performances of PET track membranes by plasma treatment. *Eur Polym J* 38:203–209. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00130-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00130-6)
- Yang B, Yang W (2005) Novel pore-covering membrane as a full open/close valve. *J Membr Sci* 258:133–139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.013>
- Yang X, Wang R, Shi L, Fane AG, Debowski M (2011) Performance improvement of PVDF hollow fiber-based membrane distillation process. *J Membr Sci* 369:437–447. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2010.12.020>
- Yao M, Tijing LD, Naidu G, Kim S, Matsuyama H, Fane AG, Kyong H (2020) A review of membrane wettability for the treatment of saline water deploying membrane distillation. *Desalination* 479:114312. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114312>
- Yeszhanov AB, Mashentseva AA, Korolkov IV, Gorin YG, Kozlovskiy AL, Zdorovets MV (2018) Copper nanotube composite membrane as a catalyst in Mannich reaction. *Chem Pap*. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0539-y>
- Zdorovets MV, Korolkov IV, Yeszhanov AB, Gorin YG (2019) Functionalization of PET track-etched membranes by UV-induced graft (co)polymerization for detection of heavy metal ions in water. *Polymers (Basel)* 11:1–16. <https://doi.org/10.3390/polym11111876>
- Zdorovets MV, Yeszhanov AB, Korolkov IV, Güven O, Dosmagambetova SS, Shlimas DI, Zhatkanbayeva ZK, Zhidkov IS, Kharkin PV, Gluchshenko VN, Zheltov DA, Kuklin IE (2020) Liquid low-level radioactive wastes treatment by using hydrophobized track-etched membranes. *Prog Nucl Energy* 118:103128. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103128>
- Zhu H, Wang H, Wang F, Guo Y, Zhang H, Chen J (2013) Preparation and properties of PTFE hollow fiber membranes for desalination through vacuum membrane distillation. *J Membr Sci* 446:145–153. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.06.037>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Очистка пестицидов гидрофобными трековыми мембранами методом мембранной дистиляции

Арман Б. Есжанов^{*1,2}, Илья В. Корольков^{1,2}, Евгений Г. Горин^{1,2}, Сауле С. Досмагамбетова¹,
Максим В. Здоровец^{1,2,3}

¹ Евразийский Национальный университет им Л.Н.Гумилева, ул Сатпаева, 5, 010008,
Астана, Казахстан

² Институт ядерной физики, 050032, ул. Ибрагимова 1, Алматы, Казахстан

³ Уральский федеральный университет, 620002, ул Мира 19, Екатеринбург, Россия

*Корреспонденция. E-mail – a.yeszhanov@inp.kz

Абстракт

В связи с широким применением пестицидов встал вопрос об их возможной опасности для человека и окружающей среды. Опасность применения пестицидов может быть связана с наличием остатков в пищевых продуктах, с загрязнением водоемов, почвы и других объектов. Поэтому очистка воды от пестицидов является важнейшей экологической задачей. В этом исследовании гидрофобные трековые мембраны (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полученные путем прививочной полимеризации триэтоксивинилсилана (ТЭВС) и ковалентного присоединения 1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтордодecilтрихлорсилана (ПФДТХС), были испытаны в очистке воды от пестицидов (карбендазима) методом прямой контактной мембранной дистиляции (МД). Гидрофобные ПЭТФ ТМ были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ), ИК спектроскопии, анализа критического давления проникновения (LEP). Гидрофобизация ПЭТФ ТМ приводила к увеличению краевого угла смачивания и достигала 134°. Эффективность очистки воды от карбендазима оценивали по производительности и УФ-спектроскопии. Раствор карбендазима использовали в концентрации 5, 10 и 20 мг/л. Наибольшее значение производительности гидрофобизированных мембран составило 214 г/м²·ч. Концентрация карбендазима в растворе пермеата не превышала 100 мкг/л.

Ключевые слова: карбендазим, очистка воды, мембранная дистиляция прямого контакта, фотоиницированная прививочная полимеризация, трековые мембраны.

1. Введение

При современном уровне развития сельского хозяйства с использованием интенсивных технологий роль пестицидов значительно возрастает (Глинн и др., 1995).

Это сложные химические вещества, предназначенных для защиты сельскохозяйственных культур от болезней, вредителей и сорняков и, таким образом, для получения более высоких урожаев. Однако широкое использование пестицидов приводит к загрязнению окружающей среды и негативно сказывается на здоровье человека. Пестициды отрицательно влияют на окружающую среду, поверхностные и подземные воды, предназначенные для потребления (Аллето и др., 2010; Насраби и др., 2011). Ежедневное употребление зараженной пестицидами воды приводит к увеличению риска заболеваний центральной нервной системы, репродуктивной системы и сердечно-сосудистой системы (Николополу-Стамати и др., 2016; Таха и др., 2014). Поэтому очистка воды от пестицидов является важной и актуальной проблемой во всем мире (Ким и др., 2017). Наиболее распространенными группами пестицидов являются гербициды, инсектициды и фунгициды (де Соуза и др., 2020). Карбендазим (метил-2-бензимидазолкарбамат) является наиболее доступным и широко используемым фунгицидом (Мерел и др., 2018).

В настоящее время используются различные методы очистки сточных вод от пестицидов, такие как коагуляция (Саини и Кумар, 2016), химическое окисление (Ки и др., 2018), адсорбция углерода (Моссави и др., 2013), процесс озонирования (Круз-Алкаде, 2018). Мембранные технологии также являются эффективными методами очистки воды, широко применяемыми в промышленности. Нано- (Никбахт Фини и др., 2019; Плакас и Карабелас, 2012) и ультрафильтрационные процессы (Мухерже и др., 2018), а также обратный осмос (Фужиока и др., 2020; Мехта и др., 2015; Никбахт Фин 2020, 2019; Плакас и Карабелас, 2012) нашли свое применение при очистке питьевой воды от пестицидов. В последнее время изучается перспективный метод мембранной дистилляции (МД) в качестве очистки воды от пестицидов (Нтхуня и др., 2019; Платтнер и др., 2018).

Суть мембранной дистилляции основана на разделении жидкости за счет разницы температуры и давления с обеих сторон. На горячей стороне вода испаряется, а пар проходит через гидрофобную мембрану и конденсируется на холодной стороне (Бей и др., 2019; Делавари и др., 2019; Гао и др., 2018). По сравнению с другими мембранными процессами, мембранная дистилляция имеет высокую энергоэффективность, процесс протекает при относительно низкой температуре ($\sim 85^{\circ}\text{C}$ на горячей стороне и $\sim 10^{\circ}\text{C}$ на холодной стороне) (Алсебай и Ахмад, 2020; Чамани и др., 2020; Дешмух и др., 2018; Ду и др., 2020a). Движение пара из горячей части в холодную происходит за счет конвекции. Однако, когда пар проходит через мембрану, он частично отдает тепло материалу, уменьшая тем самым температурный градиент. Поэтому мембраны для МД должны иметь низкую теплопроводность (Чью и др., 2019; Ду и др., 2020b; Хубадилла и др., 2019; Жианг и др., 2020; Сияял и др., 2019; Свар и др., 2020; Яо и др., 2020). Различные типы полимеров, например, политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиамид (ПА), полипропилен (ПП), ПЭТФ и другие могут использоваться в МД

(Танг и др., 2010; Янг и др., 2011; Жу и др., 2013). В последние годы наблюдается значительный интерес к использованию трековых мембран (ТМ) в МД (Гансарз и др., 2015; И.В. Корольков и др., 2018а). Уникальной особенностью трековых мембран является контроль количества пор на единицу площади, что значительно расширяет области их применения в нано-, ультра-, микрофльтрации, катализе, сенсорах и др. (Безбууз и др., 2011, Корольков и др., 2017; Кутузау и др., 2019а, 2019б; Машенцева и др., 2019; Есжанов и др., 2018; Здоровец и др., 2019). В настоящее время известны различные типы полимеров, предназначенных в качестве материала для трековых мембран. Среди них поликарбонат (ПК) и ПЭТФ являются наиболее значимыми. Пленки ПЭТФ обладают высокой термической и химической стойкостью, прозрачностью, высокой прочностью на растяжение. В то же время для применения в МД мембраны на основе ПЭТФ требуют значительного расширения ее гидрофобных характеристик. Одним из эффективных методов гидрофобизации является прививочная полимеризация, в том числе плазменная (Туфик и др., 2002), радиационная (Сото Эспиноза и др., 2014) и фотоиницированная (Янг и др., 2005). Гидрофобизированные ПЭТФ ТМ использовались для концентрирования соков (Гансарз и др., 2015), обессоливания (И.В. Корольков и др., 2018а; И.В. Корольков и др., 2018) и переработки жидких низкоактивных радиоактивных отходов (Корольков и др., 2019; Здоровец и др., 2020) методом мембранной дистилляции прямого контакта.

В данной работе для повышения гидрофобных свойств поверхности и внутренних стенок пор ПЭТФ ТМ использовали фотоиницированную прививочную полимеризацию триэтоксивинилсилана (ТЭВС) с добавлением N-винилимидазола (ВИМ) и ковалентное связывание перфтордодецилтрихлорсилана (ПФДТС). Метод ковалентного связывания позволяет модифицировать как внутренние стенки пор, так и поверхность ПЭТФ ТМ, в то время как метод фотоиницированной прививочной полимеризации приводит к модификации только поверхности и входа каналов. Полученные мембраны были испытаны в мембранной дистилляции для очистки растворов пестицидов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Бензофенон 99% производства Sigma Aldrich использовали в качестве инициатора прививочной полимеризации. Диметилформаид был приобретен у Sigma Aldrich и использован в качестве растворителя при приготовлении стандартного раствора карбендазима. Дихлорэтан предполагалось использовать в качестве растворителя при привитой полимеризации. Мономеры, такие как ТЭВС и ВИМ, которые были дополнительно очищены от стабилизаторов путем пропускания через хроматографическую колонку с оксидом алюминия, были приобретены у Sigma Aldrich. О-ксилол дополнительно перегоняли

перед использованием. В качестве модифицирующего агента также использовали 1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтордодецилтрихлорсилан (ПДТХС). Карбендазим чистотой 97%, 2,2-бипиридил, хлорид железа (III) и ортофосфорную кислоту получали от Sigma Aldrich. Во всех экспериментах использовалась деионизированная вода (18,2 МОм).

2.2. Получение и улучшение гидрофобных свойств мембран

Получение ПЭТФ ТМ проходило следующим образом. Образцы размером 10 x 15 см, предварительно облученные на ускорителе ДЦ-60 (Астанинский филиал ИЯФ) с энергией 1,8 МэВ/нуклон ионами $^{84}\text{Kr}^{15+}$ и флюенсом ионов $1 \cdot 10^8$ ион/см². Затем мембраны фотосенсибилизировали в течение 30 мин с обеих сторон и через определенное время подвергали химической обработке в 2,2 М NaOH для получения мембран с различным размером пор.

Для повышения гидрофобных свойств мембран были рассмотрены в сравнении два метода модификации поверхности. Сначала была проведена модификация ПЭТФ ТМ путем фотоиндуцированной прививочной полимеризации ТЭВС. Мембраны с размером пор $d \sim 200$ и 300 нм обрабатывали ультразвуком в воде для удаления мешающих веществ с поверхности мембраны. Затем образцы помещали в раствор инициатора (бензофенона) по методике, описанной в [30]. Далее образцы погружали в раствор дихлорэтана и ТЭВС в диапазоне концентраций от 5 до 30% и ВИМ (0,3-6,6%). Полученный раствор облучали под УФ-лампой Ultra Vitalux E27 фирмы OSRAM (UVA - 315-400 нм - $W = 13,6$ Вт, UVB - 280-315 нм - $W = 3,0$ Вт) в течение 15-160 минут с обеих сторон.

Второй способ гидрофобизации ПЭТФ ТМ достигается вымачиванием в растворе ПФДТС в *о*-ксилоле при разном диапазоне концентраций и времени (1-24 ч). После этого мембраны промывали и сушили. Схема модификации мембран представлена на рис. 1.

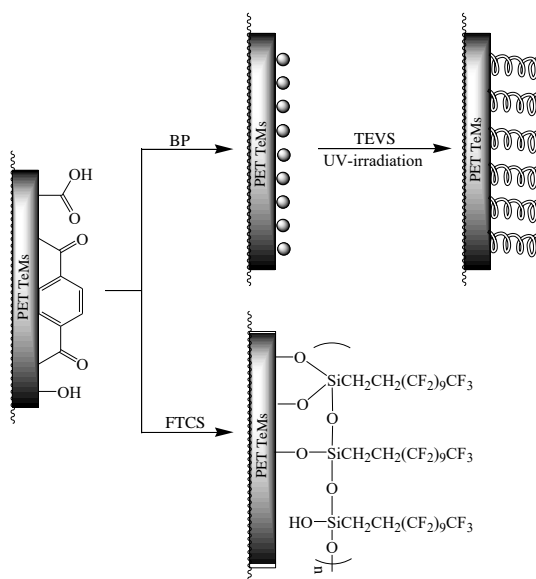


Рисунок 1 – Схема модификации ПЭТФ ТМ

2.3. Характеризация мембран

Морфологию поверхности исходных и модифицированных ПЭТФ ТМ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-7500F (JEOL, Япония).

Для определения функциональных групп до и после модификации ИК спектры были сняты с помощью ИК-спектрометра Agilent Cary 600 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения НПВО (GladiATR, PIKE). Спектры записывали в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ с разрешением 4,0 см⁻¹. Для каждого образца было измерено 32 сканирования при комнатной температуре. Программное обеспечение Agilent Resolution Pro использовалось для анализа спектра.

Контактный угол смачивания (КУС) исходных и модифицированных ПЭТФ ТМ измеряли с помощью цифрового микроскопа с 1000-кратным увеличением методом статической капли при комнатной температуре. Измерения проводились в разных точках полимера и рассчитывался средний результат.

Критическое давление проникновения (LEP) измеряли для определения минимального давления, необходимого для прохождения жидкости через поры гидрофобной мембраны. LEP оценивали с использованием деионизированной воды на оборудовании для измерения расхода воды в соответствии с рекомендациями, описанными в (Гарсия-Пайо и др., 2000). Образец круглой формы диаметром 1,25 см сжимали внутри герметично закрытой камеры и проводили испытание воздухом при постепенно возрастающем давлении. LEP регистрировали как давление, соответствующее точке начального прохождения потока через мембрану с помощью капилляра диаметром 0,7 мм. В соответствии с рекомендацией LEP должен быть >2,5 бар для успешного применения при МД (Чью и др., 2017).

2.4. УФ-спектроскопическое определение карбендазима

Концентрацию карбендазима до и после МД анализировали с помощью УФ-спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях (UV-vis) в соответствии с методом, описанным в (Пурушотам Найдун и др., 2011). Сначала готовили стандартный раствор карбендазима в диметилформамиде с концентрацией 100 мкг/мл. Далее готовили серию аликвот объемом 10-60 мкг/мл и заливали в стеклянную пробирку на 10 мл. В каждую пробирку также добавляли по 1 мл 0,2% 2,2-бипиридила и 0,2% раствора хлорида железа (III). Полученный раствор нагревали на глицириновой бане 15 минут при температуре 100°C, затем удаляли и охлаждали в холодной воде. После охлаждения к раствору добавляли 2 мл 0,1 н. ортофосфорной кислоты. Стеклообразную трубку наполняли деионизированной водой до 10 мл. УФ-результаты регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Specord 200 Plus (Analytic Jena, Германия) с использованием кварцевых кювет. Полученный оранжевый раствор измеряли на спектрофотометре при 512 нм. Результаты были получены с использованием программного обеспечения WinASPECT PLUS.

2.5. Мембранная дистилляция

Для очистки воды от растворенного в ней карбендазима использовали мембранную дистилляцию прямого контакта с использованием модифицированных ПЭТФ ТМ. Механизм процесса описан ранее в работах (Корольков И.В. и др., 2018а). Испытывалась деионизированная вода с концентрацией карбендазима 5-20 мг/л.

Производительность рассчитывалась по формуле, описанная в работе (Ли и др., 2018):

$$J = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \quad (1)$$

где J – производительность (кг/м²ч), Δm – масса воды на стороне пермеата (кг) в течении времени (ч) и эффективная площадь мембраны A (м²).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Модификация ПЭТФ ТМ и характеристика

Гидрофобизация ПЭТФ ТМ проводилась двумя способами: путем фотоиницированной прививочной полимеризации ТЭВС и ковалентного связывания ПФДТС. Первый метод может контролироваться временем прививки, концентрацией мономера, расстоянием до УФ-источника и концентрацией добавок. Было оценено влияние этих параметров на степень прививки и гидрофобные свойства, и результаты представлены на рисунке 2. Поскольку ТЭВС имеет низкую склонность к прививочной полимеризации (Хаякава и др., 1977), в качестве добавки для повышения степени прививки ТЭВС использовали ВИМ в диапазоне концентраций от 0,3 до 3,3% (об./об.). Концентрация ВИМ 3,3 % является оптимальной для получения наиболее гидрофобной мембраны, дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению гидрофобных свойств, обусловленному гидрофильными свойствами ВИМ.

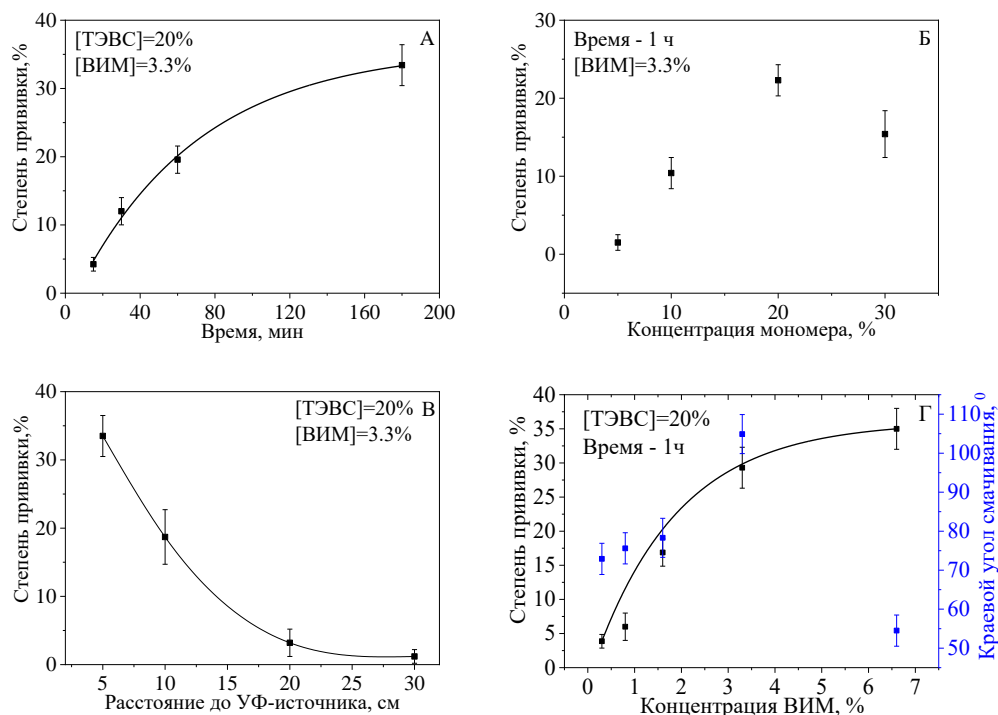


Рисунок 2 - Степень прививки ТЭВС на ПЭТФ ТМ при изменении времени (а) и концентрации мономера (б), расстояния до УФ-лампы (в) и концентрации ВИМ (г) (диаметр пор исходных ПЭТФ ТМ 200 нм)

На рисунке 2а представлена зависимость времени облучения от степени прививки. С увеличением времени УФ-облучения постепенно увеличивается и степень прививки. Увеличение времени облучения более 1 ч приводило к появлению гелеобразной массы, свидетельствующей о наличии гомополимера на поверхности мембраны. На рисунке 2(б) представлена степень прививки в зависимости от концентрации ТЭВС. На графике хорошо видно, что при концентрации 20% степень прививки достигает максимального значения, а последующее увеличение концентрации приводит к снижению степени прививки. На рисунке 2(в) показано влияние степени прививки на расстояние до источника УФ (концентрации ТЭВС 20% и ВИМ 3,3% при времени облучения 1 ч). Стоит отметить, что увеличение расстояния от источника УФ до образца приводит к быстрому снижению степени прививки. В то же время расстояние в 5 см приводило к образованию геля и других загрязнений.

Таким образом, были найдены наиболее подходящие параметры для модификации ПЭТФ ТМ: концентрация ТЭВС 20 % при концентрации ВИМ 3,3 %, расстояние до УФ-источника – 10 см, время облучения – 60 мин. Гидрофобизированные ПЭТФ ТМ анализировали по краевому углу смачивания (КУС). Измерения КУС проводились из разных мест образца и рассчитывалось среднее значение. При этом КУС значительно увеличивается с 58° для исходных ПЭТФ ТМ до 89° для ПЭТФ ТМ-ТЭВС.

Второй метод модификации основан на вымачивании ПЭТФ ТМ в растворе ПФДТС в *о*-ксилоле. Принцип взаимодействия ПФДТС с *о*-ксилолом заключается в высокой гидролизующей способности связи Si-Cl, способной легко взаимодействовать с поверхностью ПЭТФ ТМ.

На рис. 3а показана зависимость концентрации ПФДТС от величины КУС. Как видно, при оптимальной концентрации мономера 20 мМ КУС достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к существенному изменению КУС. Рассмотрена зависимость времени вымачивания от значения КУС. Результаты показаны на рисунке 3б. Наибольшее значение КУС (134°) было достигнуто через 24 часа. Дальнейшее увеличение времени существенно не повлияло на величину КУС.

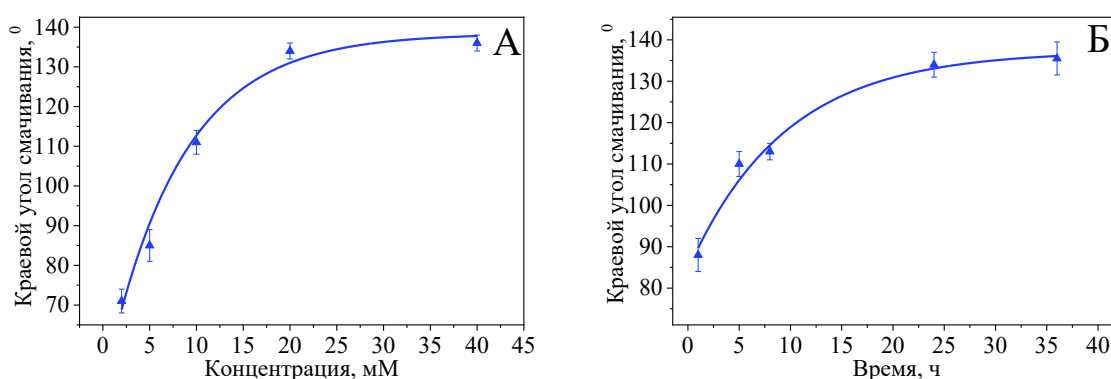


Рисунок 3 - Зависимость краевого угла смачивания модифицированной ПЭТФ ТМ при различной концентрации ПФДТХС (а) и времени реакции (б)

Гидрофобизированные ПЭТФ ТМ анализировали методами СЭМ, ИК-спектроскопии и испытания на газопроницаемость. Результаты представлены на рисунках 4 и 5.

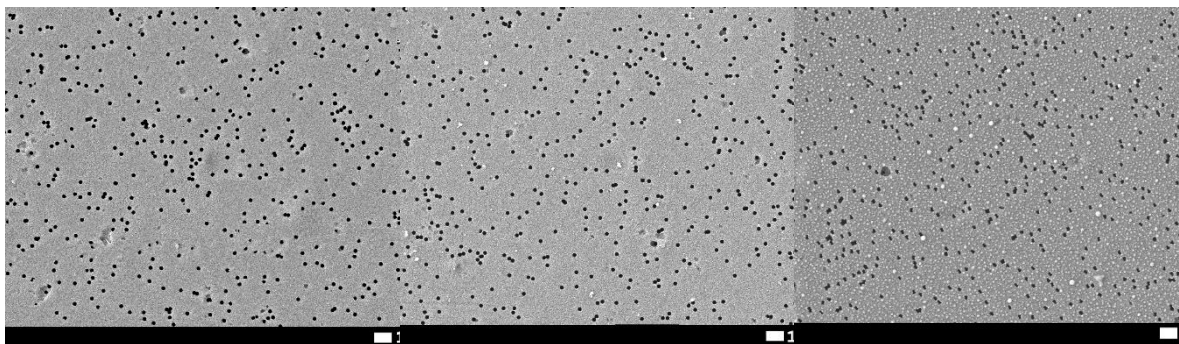


Рисунок 4 – Микрофотографии СЭМ поверхности исходной ПЭТФ ТМ (а), ПЭТФ-г-ТЭВС (б), ПЭТФ ТМ – ПФДТХС (в)

Микрофотографии СЭМ поверхности исходных и модифицированных ПЭТФ ТМ представлены на рисунке 3. Модификация ПЭТФ ТМ привела к уменьшению размера пор с

220±8 для исходных ПЭТФ ТМ до 216±4 нм для ПЭТФ ТМ-ТЭВС и до 174 ± 4 нм для ПЭТФ ТМ – ПФДТС. Уменьшение размера пор связано с образованием полимеров внутри пор. Также следует отметить, что модификация ТЭВС с помощью УФ-прививочной полимеризации привела к модификации только верхней поверхности и входа каналов, поскольку используются ПЭТФ ТМ с малым размером пор (200-300 нм), УФ-свет не может проникать внутри пор. В то время как ковалентное связывание ПФДТС привело к модификации как верхней поверхности, так и внутренних стенок пор мембран, поскольку раствор может легко проникать в поры.

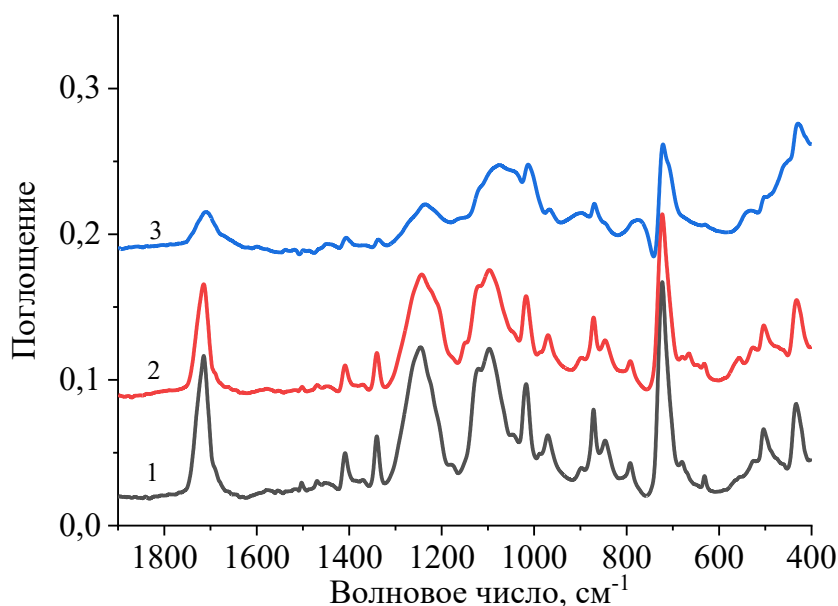


Рисунок 5 – ИК спектры исходной ПЭТФ ТМ (1), ПЭТФ ТМ-ПФДТХС (2), ПЭТФ ТМ-ТЭВС(3)

Для обнаружения и подтверждения колебаний химических групп ПФДТХС и ТЭВС в модифицированных ПЭТФ ТМ была проведена ИК-спектроскопия. На рисунке 5 изображены ИК-спектры исходной и модифицированной ПЭТФ ТМ. Как видно, прививка ТЭВС привела к появлению новых пиков при 1260, 1100-1000 и 801 см⁻¹, которые относятся к колебаниям групп Si-CH₃ и Si-O-Si соответственно. Кроме того, полосы поглощения с низкой интенсивностью при 1649, 1497 и 1085 см⁻¹ обусловлены деформационными колебаниями групп C=C и C-N, относящиеся к ВИМ.

Ковалентное связывание ПФДТХС привело к появлению новых пиков при 1060, 1127 см⁻¹, а также пиков низкой интенсивности при 577, 602 и 628 см⁻¹, соответствующих связи C-F.

Мембраны с диаметром пор ≈200 нм гидрофобизовали при оптимальных параметрах двумя способами. Анализ критического давления проникновения (LEP) (таблица 1) показал,

что гидрофобизированные мембраны с размером 200 нм могут использоваться в МД по рекомендации (Эйкинс и др., 2017). Гидрофобизированные ПЭТФ ТМ имеют $LEP > 0,43$ МПа, в то время как LEP мембран с размером пор 300 нм недостаточен для МД. Поэтому последующие эксперименты проводились с гидрофобизированными мембранами с диаметром пор 200 нм.

Таблица 1 – Характеристика ПЭТФ ТМ до и после модификации

Образец	КУС, ° $\pm 4^\circ$	Эффективный диаметр пор, нм	Диаметр пор (СЭМ), нм	[Si],% (ЭДА анализ)	[F],% (ЭДА анализ)	LEP , МПа
ПЭТФ ТМ исх.	58	198 \pm 5	220 \pm 8	-	-	0.12
ПЭТФ ТМ-ТЭВС	89	167 \pm 8	216 \pm 3	1.5	-	>0.43
ПЭТФ ТМ- ПФДТС	134	148 \pm 6	174 \pm 4	2.2	11.46	>0.43
ПЭТФ ТМ исх.	55	302 \pm 8	310 \pm 15	-	-	0.015
ПЭТФ ТМ-ТЭВС	85	287 \pm 10	292 \pm 20	1.7	-	0.04
ПЭТФ ТМ- ПФДТС	115	274 \pm 12	285 \pm 18	2.3	13.51	0.04

3.2. Очистка воды от карбендазима методом мембранной дистилляции

Гидрофобизированные ПЭТФ ТМ с диаметром пор $d \sim 200$ нм при оптимальных условиях (20 мМ ПФДТХС в течение 24 ч и концентрация ТЭВС 20%, ВИМ - 3,3%, расстояние до источника УФ-излучения – 10 см в течение 60 мин) испытывали для очистки воды от карбендазима с помощью мембранной дистилляции.

Мембранную дистилляцию (МД) проводили с использованием раствора карбендазима с концентрацией 5, 10, 20 мг/л. Из-за низкой растворимости карбендазима в воде раствор слегка подкисляли HCl. В ходе эксперимента каждый час отбирали 50 мл пробы для обнаружения следов карбендазима.

На рис. 6 показаны производительность при различных концентрациях карбендазима. ПЭТФ ТМ-ПФДТХС показали производительность 158 \pm 50 г/м²·ч, 214 г/м²·ч при концентрации карбендазима 5 мг/л, 142 г/м²·ч и 119 г/м²·ч для концентрации 10 мг/л и 20 мг/л соответственно. Это можно объяснить двумя факторами: повышением парциального давления и вязкости исходного раствора и загрязнением мембраны (Гонзалес и др., 2017; Хайет, 2011). ПЭТФ ТМ-ТЭВС показал меньшие значения производительности: среднее значение составило 119 \pm 15 г/м²·ч. Эффективность МД определяли с помощью УФ-спектроскопии по методу (Пурушотам Найду и др., 2011). Концентрацию карбендазима измеряли при 512 нм. Оказалось, что концентрация карбендазима во всех случаях ниже пределов обнаружения (100 мкг/л) во всех пробах.

На основании полученных результатов методы гидрофобизации ПЭТФ ТМ показали хорошую эффективность. Наиболее предпочтительным типом модификации для мембранной дистилляции является ПЭТФ ТМ-ПФДТХС, что обусловлено ее простотой, высокой производительностью и эффективностью.

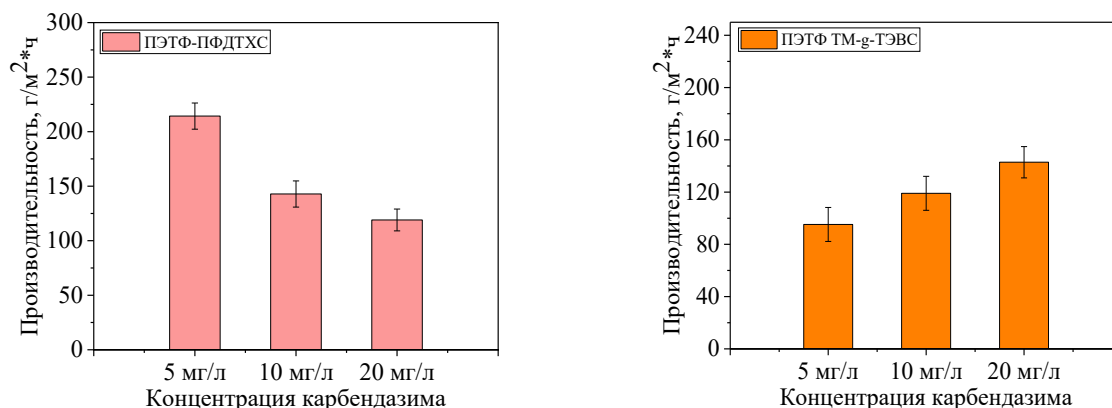


Рисунок 6 – Производительность пермеата с использованием модифицированных ПЭТФ ТМ, полученными различными способами при концентрации карбендазима 5, 10 и 20 мг/л

Выводы

В данном исследовании была изучена способность модифицированных ПЭТФ ТМ в очистке воды от пестицида (карбендазима). Гидрофобизированные ПЭТФ ТМ были получены путем прививочной полимеризации ТЭВС и ковалентного связывания ПФДТХС. Изучены различные характеристики модифицирующих агентов на степень прививки и КУС. Были изготовлены мембраны с КУС 134 и 89° и $LEP > 0,43$ МПа, которые в дальнейшем использовались для очистки раствора пестицида методом мембранной дистилляции. Максимальный поток пермеата 214 г/м²·ч был достигнут при использовании ПЭТФ ТМ-ПФДТХС. Концентрация карбендазима в растворе пермеата не превышала 100 мкг/л. Таким образом, такие методы гидрофобизации мембран могут быть использованы в процессе МД для очистки воды от пестицидов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан «Получение трековых мембран с заданными свойствами для мембранной дистилляции и прямого осмоса» (грант № AP05132110).

От имени всех авторов соответствующий автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

Alletto L, Coquet Y, Benoit P, Heddadj D (2010) Tillage management effects on pesticide fate in soils. Agron. Sustain. Dev. 30:367–400. <https://doi.org/10.1051/agro/2009018>

- Alsebaei MK, Ahmad AL (2020) Membrane distillation: Progress in the improvement of dedicated membranes for enhanced hydrophobicity and desalination performance. *J. Ind. Eng. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.006>
- Bei P, Liu H, Yao H, Hu A, Sun Y, Guo L (2019) Preparation and characterization of PVDF/CaCO₃ composite membranes etched by hydrochloric acid. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26:33607–33620. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06402-5>
- Bessbousse H, Nandhakumar I, Decker M, Barsbay M, Cuscito O, Lairez D, Clochard M-C, Wade TL (2011) Functionalized nanoporous track-etched β -PVDF membrane electrodes for lead(ii) determination by square wave anodic stripping voltammetry. *Anal. Methods* 3:1351. <https://doi.org/10.1039/c1ay05038a>
- Chamani H, Yazgan-Birgi P, Matsuura T, Rana D, Hassan Ali MI, Arafat HA, Lan CQ (2020) CFD-based genetic programming model for liquid entry pressure estimation of hydrophobic membranes. *Desalination* 476:114231. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114231>
- Chew NGP, Zhao S, Loh CH, Permogorov N, Wang R (2017) Surfactant effects on water recovery from produced water via direct-contact membrane distillation. *J. Memb. Sci.* 528:126–134. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2017.01.024>
- Chew NGP, Zhao S, Wang R (2019) Recent advances in membrane development for treating surfactant- and oil-containing feed streams via membrane distillation. *Adv. Colloid Interface Sci.* 273:102022. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102022>
- Cruz-Alcalde A, Sans C, Esplugas S (2018) Priority pesticide dichlorvos removal from water by ozonation process: Reactivity, transformation products and associated toxicity. *Sep. Purif. Technol.* 192:123–129. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.069>
- de Souza RM, Seibert D, Quesada HB, de Jesus Bassetti F, Fagundes-Klen MR, Bergamasco R (2020) Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. *Process Saf. Environ. Prot.* 135:22–37. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035>
- Delavari A, Breite D, Schulze A, Baltus RE (2019) Latex particle rejections from virgin and mixed charged surface polycarbonate track etched membranes. *J. Memb. Sci.* 584:110–119. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.065>
- Deshmukh A, Boo C, Karanikola V, Lin S, Straub AP, Tong T, Warsinger DM, Elimelech M (2018) Membrane distillation at the water-energy nexus: Limits, opportunities, and challenges. *Energy Environ. Sci.* 11:1177–1196. <https://doi.org/10.1039/c8ee00291f>
- Du R, Gao B, Men J (2020a) Cationization modification of polysulfone microfiltration membrane by graft-polymerization and subsequent polymer reaction. *Polym. Technol. Mater.* 59:371–384. <https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1647241>
- Du R, Gao B, Men J (2020b) Preparation of cationic grafted-microfiltration membrane of PSF-g-QPDMAEMA and study on its adsorption and rejection performance for acid dye. *Polym. Eng.*

Sci. <https://doi.org/10.1002/pen.25311>

- Eykens L, De Sitter K, Dotremont C, Pinoy L, Van der Bruggen B (2017) Membrane synthesis for membrane distillation: A review. *Sep. Purif. Technol.* 182:36–51. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.035>
- Fujioka T, Kodamatani H, Yujue W, Yu KD, Wanjaya ER, Yuan H, Fang M, Snyder SA (2020) Assessing the passage of small pesticides through reverse osmosis membranes. *J. Memb. Sci.* 595:117577. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2019.117577>
- Gancarz I, Bryjak M, Kujawski J, Wolska J, Kujawa J, Kujawski W (2015) Plasma deposited fluorinated films on porous membranes. *Mater. Chem. Phys.* 151:233–242. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.059>
- Gao B, Zhang D, Li Y (2018) Constituting a special redox surface-initiating system and realizing graft-polymerization of GMA on polysulfone microfiltration membrane. *J. Polym. Res.* 25. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1553-z>
- García-Payo MC, Izquierdo-Gil MA, Fernández-Pineda C (2000) Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 230: 420–431. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7106>
- Glynn PW, Rumbold DG, Snedaker SC (1995) Organochlorine pesticide residues in marine sediment and biota from the northern Florida reef tract. *Mar. Pollut. Bull.* 30:397–402. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)00206-O](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)00206-O)
- González D, Amigo J, Suárez F (2017) Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80:238–259. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.078>
- Hayakawa K, Kawase K, Yamakita H (1977) Graft polymerization of triethoxyvinylsilane–styrene and triethoxyvinylsilane–methyl methacrylate binary monomers onto various silicates. *J. Appl. Polym. Sci.* 21:2921–2932. <https://doi.org/10.1002/app.1977.070211108>
- Hubadillah SK, Tai ZS, Othman MHD, Harun Z, Jamalludin MR, Rahman MA, Jaafar J, Ismail AF (2019) Hydrophobic ceramic membrane for membrane distillation: A mini review on preparation, characterization, and applications. *Sep. Purif. Technol.* 217:71–84. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.014>
- Jiang L, Yun J, Wang Y, Yang H, Xu Z, Xu Z-l (2020) High-flux, anti-fouling dendrimer grafted PAN membrane: Fabrication, performance and mechanisms. *J. Memb. Sci.* 596:117743. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117743>
- Khayet M (2011) Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 164:56–88. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.005>
- Kim K-H, Kabir E (2017) Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci. Total Environ.* 575:525–535. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.09.009>

- Korolkov IV, Borgekov DB, Mashentseva AA, Güven O, Atıcı AB, Kozlovskiy AL, Zdorovets MV (2017) The effect of oxidation pretreatment of polymer template on the formation and catalytic activity of Au/PET membrane composites. *Chem. Pap.* 71:2353–2358. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0229-1>
- Korolkov IV, Gorin YG., Yeszhanov AB, Zdorovets MV (2018a). Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization. *Mater. Chem. Phys.* 205:55–63. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.006>
- Korolkov IV, Yeszhanov AB, Gorin YG, Zdorovets, MV, Khlebnikov NA, Serkov KV (2018b) Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation. *Mater. Res. Express.* 5:1–7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacc39>
- Korolkov IV, Yeszhanov AB, Zdorovets MV, Gorin YG, Güven O, Dosmagambetova SS, Khlebnikov NA, Serkov KV, Krasnopyorova MV, Milts OS, Zheltov DA (2019) Modification of PET ion track membranes for membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes and salt solutions. *Sep. Purif. Technol.* 227:115694. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115694>
- Korolkov IV, Yeszhanov AB, Gorin YG, Zdorovets MV (2018) Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation. *Mater. Res. Express* 5:1–7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacc39>
- Kutuzau M, Kozlovskiy A, Borgekov D, Kenzhina I, Zdorovets M, Chernik A, Alisienok O, Shumskaya A, Kaniukov E (2019a). Optimization of PET ion-track membranes parameters. *Mater. Today Proc.* 7:866–871. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.086>
- Kutuzau M, Shumskaya A, Kaniukov E, Alisienok O, Shidlouskaya V, Melnikova G, Shemukhin A, Nazarov A, Kozlovskiy A, Zdorovets M (2019b) Photocatalytically active filtration systems based on modified with titanium dioxide PET-membranes. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 460:212–215. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.01.028>
- Li F, Huang J, Xia Q, Lou M, Yang B, Tian Q, Liu Y (2018) Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants. *Sep. Purif. Technol.* 195:83–91. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.058>
- Mashentseva AA, Shlimas DI, Kozlovskiy AL, Zdorovets MV, Russakova AV, Kassymzhanov M, Borisenko AN (2019) Electron beam induced enhancement of the catalytic properties of ion-track membranes supported copper nanotubes in the reaction of the P-nitrophenol reduction. *Catalysts.* 9:737. <https://doi.org/10.3390/catal9090737>
- Mehta R, Brahmabhatt H, Saha NK., Bhattacharya A (2015) Removal of substituted phenyl urea pesticides by reverse osmosis membranes: Laboratory scale study for field water application. *Desalination.* 358:69–75. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2014.12.019>

- Merel S, Benzing S, Gleiser C, Di Napoli-Davis G, Zwiener C (2018) Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water. *Environ. Pollut.* 239:512–521. doi:10.1016/j.envpol.2018.04.040
- Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A (2013) The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chem. Eng. J.* 214:172–179. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.034>
- Mukherjee D, Bhattacharya P, Jana A, Bhattacharya S, Sarkar S, Ghosh S, Majumdar S, Swarnakar S (2018) Synthesis of ceramic ultrafiltration membrane and application in membrane bioreactor process for pesticide remediation from wastewater. *Process Saf. Environ. Prot.* 116:22–33. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2018.01.010>
- Nasrabadi T, Nabi Bidhendi G, Karbassi A, Grathwohl P, Mehrdadi N (2011) Impact of major organophosphate pesticides used in agriculture to surface water and sediment quality (Southern Caspian Sea basin, Haraz River). *Environ. Earth Sci.* 63:873–883. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0757-2>
- Nicolopoulou-Stamati P, Maipas S, Kotampasi C, Stamatis P, Hens L (2016) Chemical pesticides and human health: the urgent need for a new concept in agriculture. *Front. Public Heal.* 4:148. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2016.00148>
- Nikbakht Fini M, Madsen HT, Muff J (2019) The effect of water matrix, feed concentration and recovery on the rejection of pesticides using NF/RO membranes in water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 215:521–527. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.01.047>
- Nikbakht Fini M, Madsen HT, Sørensen JL, Muff J (2020) Moving from lab to pilot scale in forward osmosis for pesticides rejection using aquaporin membranes. *Sep. Purif. Technol.* 240:116616. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.116616>
- Nthunya LN, Gutierrez L, Derese S, Nxumalo EN, Verliefde AR, Mamba BB, Mhlanga SD (2019) A review of nanoparticle-enhanced membrane distillation membranes: membrane synthesis and applications in water treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 94:2757–2771. <https://doi.org/10.1002/jctb.5977>
- Plakas KV, Karabelas AJ (2012) Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review. *Desalination.* 287:255–265. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.08.003>
- Plattner J, Kazner C, Naidu G, Wintgens T, Vigneswaran S (2018) Removal of selected pesticides from groundwater by membrane distillation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25:20336–20347. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8929-1>
- Purushotham Naidu K, Niranjana T, Naidu NVS (2011) Spectrophotometric determination of carbendazim in its formulations and environmental samples. *Int. J. ChemTech Res.* 3:1728–1733.
- Qi H, Huang Q, Hung YC (2018) Effectiveness of electrolyzed oxidizing water treatment in

- removing pesticide residues and its effect on produce quality. *Food Chem.* 239:561–568. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.144>
- Saini R, Kumar P (2016) Simultaneous removal of methyl parathion and chlorpyrifos pesticides from model wastewater using coagulation/flocculation: Central composite design. *J. Environ. Chem. Eng.* 4:673–680. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.020>
- Siyal MI, Lee CK, Park C, Khan AA, Kim JO (2019) A review of membrane development in membrane distillation for emulsified industrial or shale gas wastewater treatments with feed containing hybrid impurities. *J. Environ. Manage.* 243:45–66. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.105>
- Soto Espinoza SL, Arbeitman CR, Clochard MC, Grasselli M (2014) Functionalization of nanochannels by radio-induced grafting polymerization on PET track-etched membranes. *Radiat. Phys. Chem.* 94:72–75. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSICHEM.2013.05.043>
- Swar S, Máková V, Horáková J, Kejzlar P, Parma P, Stibor I (2020) A comparative study between chemically modified and copper nanoparticle immobilized Nylon 6 films to explore their efficiency in fighting against two types of pathogenic bacteria. *Eur. Polym. J.* 122:109392. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109392>
- Taha SM, Amer ME, Elmarsafy AE, Elkady MY (2014) Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water. *J. Environ. Chem. Eng.* 2:2013–2025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.001>
- Tang N, Jia Q, Zhang H, Li J, Cao S (2010) Preparation and morphological characterization of narrow pore size distributed polypropylene hydrophobic membranes for vacuum membrane distillation via thermally induced phase separation. *Desalination.* 256:27–36. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.02.024>
- Toufik M, Mas A, Shkinev V, Nechaev A, Elharfi A, Schué F (2002) Improvement of performances of PET track membranes by plasma treatment. *Eur. Polym. J.* 38: 203–209. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00130-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00130-6)
- Yang B, Yang W (2005) Novel pore-covering membrane as a full open/close valve. *J. Memb. Sci.* 258:133–139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.013>
- Yang X, Wang R, Shi L, Fane AG, Debowski M (2011) Performance improvement of PVDF hollow fiber-based membrane distillation process. *J. Memb. Sci.* 369:437–447. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2010.12.020>
- Yao M, Tijing LD, Naidu G, Kim S, Matsuyama H, Fane AG, Kyong H (2020) A review of membrane wettability for the treatment of saline water deploying membrane distillation. *Desalination.* 479:114312. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114312>
- Yeszhanov AB, Mashentseva AA, Korolkov IV, Gorin YG, Kozlovskiy AL, Zdorovets MV (2018) Copper nanotube composite membrane as a catalyst in Mannich reaction. *Chem. Pap.* 1–6.

<https://doi.org/10.1007/s11696-018-0539-y>

- Zdorovets MV, Yeszhanov AB, Korolkov IV, Güven O, Dosmagambetova SS, Shlimas DI, Zhatkanbayeva ZK, Zhidkov IS, Kharkin PV, Gluchshenko VN, Zheltov DA, Kuklin IE (2020) Liquid low-level radioactive wastes treatment by using hydrophobized track-etched membranes. *Prog. Nucl. Energy* 118:103128. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103128>
- Zdorovets MV, Korolkov IV, Yeszhanov AB, Gorin YG (2019) Functionalization of PET track-etched membranes by UV-induced graft (co)polymerization for detection of heavy metal ions in water. *Polymers (Basel)*. 11:1–16. <https://doi.org/10.3390/polym11111876>
- Zhu H, Wang H, Wang F, Guo Y, Zhang H, Chen J (2013) Preparation and properties of PTFE hollow fiber membranes for desalination through vacuum membrane distillation. *J. Memb. Sci.* 446:145–153. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.06.037>

Перевод выполнен в ИП «Агентство переводов «STAR Translations»», ИИН 970127451459, действующем на основании Талона №KZ79TQ01232561 от 16.10.2020 года, переводчиком Жеренковой Мадинай Ойратовной.
Республика Казахстан, город Нур-Султан.



Подпись:

Жеренкова Мадина Ойратовна

Республика Казахстан, город Астана, семнадцатое октября две тысячи двадцать второго года, я, Танкеева Салтанат Булатовна, нотариус города Астана, действующая на основании государственной лицензии №21022061 от 07.07.2021 года, выданной Министерством юстиции Республики Казахстан, свидетельствую подлинность подписи, сделанной переводчиком **гр.Жеренковой Мадинай Ойратовной, с английского языка на русский язык на тексте документа. Личность переводчика установлена, дееспособность и полномочия проверены.**



Зарегистрировано в реестре за №896
Взыскано, согласно ст.611 НК РК,
ст.30-1 Закона РК «О нотариате».

Нотариус:

Танкеева

НОТАРИУС

Танкеева

ТАНКЕЕВА



Зарплати неміригентен, тігілген, мермен бекітілген
Всего пронумеровано, прошито и скреплено
печатью на *18/ок 2023*



ES3806841221017210411U948892

Нотариаттық іс-әрекеттің бірегей нөмірі / Уникальный номер нотариального действия