

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Lana S. Putić

**Modifikacija funkcionalnih svojstava  
tekstilnih membrana**

doktorska disertacija

Beograd, 2023

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Lana S. Putić

**Modification of functional properties of  
textile membranes**

Doctoral Disertation

Belgrade, 2023

Mentori:

---

dr Snežana Stanković, red. prof. Univerziteta u  
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Jasna Stajić-Trošić, naučni savetnik Univerziteta  
u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i  
metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja za  
Republiku Srbiju

Članovi komisije:

---

dr Mirko Stijepović, van. prof. Univerziteta u  
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Vladan Čosović, naučni savetnik Univerziteta u  
Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i  
metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja za  
Republiku Srbiju

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## ZAHVALNICA

*Doktorska disertacija „Modifikacija funkcionalnih svojstava tekstilnih membrana“ urađena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu i u Centru za materijale i metalurgiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju.*

*Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije urađena su pod rukovodstvom **prof. dr. Snežane Stanković**, redovnog profesora Univerziteta u Beogradu Tehnološko-metalurškog fakulteta kojoj se zahvaljujem na ukazanoj pomoći i smernicama tokom izrade doktorske disertacije, kao i na velikoj pomoći i neprocenjivom stečenom znanju tokom svih faza dosadašnjeg studiranja i*

***dr. Jasne Stajić-Trošić**, naučnog savetnika, rukovodioca Centra za materijale i metalurgiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, kojoj se neizmerno zahvaljujem na pomoći prilikom definisanja teme i izrade disertacije, pomoći pri rešavanju svakog problema na koji sam tokom izrade disertacije nailazila, kao i na ukazanom poverenju i korisnim savetima i sugestijama tokom dosadašnjeg istraživačkog rada.*

*Dr. Vladanu Ćosoviću, naučnom savetniku, Univerziteta u Beogradu Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju zahvaljujem se na nesebičnoj pomoći, podršci, zalaganju i korisnim sugestijama tokom celog procesa izrade disertacije,*

*Dr. Mirku Stijepoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu dugujem veliku zahvalnost na pomoći ukazanoj pri razvoju matematičkog modela.*

*Dr. Branki Pilić, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta Novi Sad, Univerziteta u Novom Sadu zahvaljujem se na mogućnosti pristupa uređaju za elektropredenje, čije korišćenje je bilo od velikog značaja za izradu disertacije.*

*Istraživanje je u najvećem obimu sprovedeno u Centru za materijale i metalurgiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, i ovom prilikom se zahvaljujem svim kolegama i saradnicima koji su mi bili velika pomoć i podrška tokom svake faze izrade doktorske disertacije.*

*Najveću zahvalnost dugujem mojoj porodici kojom se ponosim i na koju se ceo život ugledam . Beskrajno sam im zahvalna na njihovoj ljubavi, podršci, razumevanju, strpljenju koje mi bezrezervno pružaju, kroz svaku dosadašnju životnu fazu, kao i na svim vrednostima kojima su me kroz život učili. Zahvalna sam na tome što su svaku moju bitnu želju u životu ispunili i pustili me da sama nadjem svoj put, kao i na tome što su u životu bili moj oslonac, pomoć i savet i što su uvek nalazili rešenja i za nerešive probleme. Neizmerno cenim njihovu podršku od prvog dana studiranja, pa sve do završne faze izrade doktorke disertacije i najsrećnija sam što se ponose svakim mojim uspehom.*

## Modifikacija funkcionalnih svojstava tekstilnih membrana

### REZIME

Prevazilaženje izazova u vezi sa unapređenjem postojećih i razvojem novih membranskih sistema, kao energetske efikasne, ekološki prihvatljive i široko primenljive tehnologije separacije, zahteva multidisciplinarni pristup koji uključuje hemijske tehnologije, nauku o materijalima, tekstilno inženjerstvo i matematičko modelovanje. Shodno tome su i osmišljena sprovedena istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, čiji je fokus bio na modifikovanju površine tkanih i netkanih tekstilnih materijala procesom elektropredenja.

U prvom delu su teorijski razmatrani separacioni procesi, metoda elektropredenja, materijali za izradu membrana, metode površinske modifikacije i metode za karakterizaciju i testiranje.

Eksperimentalni deo uključuje sintezu membrana deponovanjem poliamidnih nanovlakana mreža na površinu različitih komercijalnih tkanih i netkanih polimernih nosača. Variranjem parametara sinteze, dobijene su mikroporozne dvoslojne membrane sa različitim svojstvima, morfologijom, osnovnim strukturnim parametrima i performansama. Karakterizacija je izvedena primenom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom, skenirajuće elektronske mikroskopije, difrakcione skenirajuće kalorimetrije i ispitivanjem fizičko-hemijskih svojstava (kapilarnost, kvašenje, udeo vlage i sposobnost zadržavanja vode). Dodatno su ispitana i mehanička svojstva membrana i njihova permeabilnost.

U trećem delu je razvijen adaptibilan matematički model baziran na solution-diffusion teoriji koji uključuje različite parametre procesa reverzne osmoze. Model omogućava testiranje i brzo međusobno poređenje separacionih karakteristika novorazvijenih i komercijalnih membrana i uspešno je primenjen na tri različite studije slučaja, pri čemu je dobijeno dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.

Ključne reči: membrane, netkani tekstilni materijali, polimerne tkanine, elektropredenje, separacija, matematičko modelovanje

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Tekstilno inženjerstvo

## **Modification of functional properties of textile membranes**

### **ABSTRACT**

Overcoming the challenges related to the improvement of existing and the development of new membrane systems as an energy-efficient, environmentally friendly, and widely applicable separation technology requires a multidisciplinary approach that includes chemical technologies, materials science, textile engineering, and mathematical modeling. The research carried out within this doctoral dissertation was planned accordingly, and the focus was placed on the modification of the surface of woven and non-woven textile materials by the electrospinning process. In the first part, separation processes, the electrospinning method, membrane materials, methods of surface modification, and methods for characterization and testing are discussed theoretically. The experimental part includes the synthesis of membranes by depositing polyamide nanofiber nets on the surface of various commercial woven and nonwoven polymer supports. By varying the synthesis parameters, microporous double-layer membranes with different properties, morphology, basic structural parameters, and performance were obtained. The characterization was carried out using FT-IR, SEM, DSC, and examination of physical and chemical properties (capillarity, wettability, moisture content, and water retention capacity). Additionally, the mechanical properties of the membranes and their permeability were examined.

In the third part, an adaptable mathematical model based on solution-diffusion theory was developed, which includes various parameters of the reverse osmosis process. The model enables testing and rapid intercomparison of the separation characteristics of newly developed and commercial membranes and has been successfully applied to three different case studies, obtaining good agreement with experimental results.

**Keywords:** membranes, nonwoven textile materials, polymer fabrics, electrospinning, separation, mathematical modeling

**Scientific field:** Technological engineering

**Narrower scientific field:** Textile engineering

## SPISAK SLIKA I TABELA

### Spisak slika

- Slika 2.1.** Filtracija mehanizmom površinskog zatezanja [15]
- Slika 2.2.** Filtracija dubinskim naprežanjem [11]
- Slika 2.3.** Mehanizam dubinske filtracije [16]
- Slika 2.4.** Mehanizam kolač filtracije [17]
- Slika 2.5.** Šematski prikaz dvofaznog sistema separacije pomoću membrane [22]
- Slika 2.6.** Membranska separacija direktnim protokom [28]
- Slika 2.7.** Membranska separacija unakrsnim protokom [28]
- Slika 2.8.** Osnovni princip poroznog membranskog procesa [27]
- Slika 2.9.** Izotropne mikroporozne membrane [30]
- Slika 2.10.** Neporozne guste membrane [30]
- Slika 2.11.** Električno napunjene membrane [30]
- Slika 2.12.** Anizotropne membrane tankim filmom [30]
- Slika 2.13.** Potporna tečna membrana [20]
- Slika 2.14.** Opseg primene različitih separacionih procesa zasnovan na veličini čestica [27]
- Slika 2.15.** Površinski filteri [20]
- Slika 2.16.** Dubinski-„Depth“ filteri [20]
- Slika 2.17.** Filtracija unakrsnim i direktnim protokom [20]
- Slika 2.18.** „Bubble point“ - tačka ključanja test merenje a)bočni pogled na filter držač; b) test aparatura; c) tipični proizvedeni „bubble“ oblici [20]
- Slika 2.19.** Šematski prikaz aparature za dobijanje vlakana
- Slika 2.20.** Formiranje mlaza rastvora tokom procesa elektrospredjenja [76]
- Slika 2.21.** Šematski prikaz aparature za elektrospredjenje a) vertikalno postrojenje b) horizontalno postrojenje
- Slika 2.22.** Uređaj za elektrospredjenje
- Slika 2.23.** Formiranje Taylor-ovog konusa
- Slika 2.24.** SEM fotografije koje prikazuju tipične strukture polimera za elektrospredjenje različitih molekularnih masa:a)9.000-10.999g/mol, b) 13.000-23.000 g/mol, c) 31.000-50.000 g/mol (koncentracija rastvora 25 wt.%)
- Slika 2. 25.** Uticaj viskoznosti na proces formiranja nanovlakana
- Slika 2.26.** Različite konstrukcije kolektora koji se koriste u elektrospining procesu: a) pločasti kolektor, b) paralelne elektrode, c) rotirajući disk, d) rotirajući valjak i e) mrežasti kolektor

**Slika 2.27.** Poređenje porasta naučnih radova u periodu od 1994-2002. godine

**Slika 2. 28.** Procentualna zastupljenost naučnih radova u svetu do 2002.

**Slika 2.29.** Formiranje nanomreže procesom elektropredenja na materijalima dobijenim različitim metodama

**Slika 2.30.** Šematski prikaz primene membrane dobijenih elektropredenjem

**Slika 4.1.** Šematski prikaz SEM-a

**Slika 4.2.** Šematski prikaz interakcije elektronskog snopa

**Slika 4.3.** Šema FTIR procesa

**Slika 4.4.** Opšta kriva napon-deformacija

**Slika 4.5.** a) Elektromehanička kidalica tipa MARK10 - ESM301LE i b) digitalni merač sile M5-500

**Slika 4.6.** Oblik kapi na površini tekstilnog materijala

**Slika 4.7.** Položaj kapi na površini tekstilnog materijala [129]

**Slika 4.8.** Određivanje ugla kvašenja [124]

**Slika 4.9.** Teorijska analiza ugla kvašenja

**Slika 4.10.** Šematski prikaz uređaja za membransku separaciju

**Slika 4.11.** Zavisnost fluksa od pogonske sile

**Slika 5.1.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike ispitivanih komercijalnih PP/PE potpora za membrane: a) Novatexx 2430, b) Novatexx 2465 i c) Novatexx 2473

**Slika 5.2.** – FESEM snimci na dva različita uveličanja i pripadajuće FFT obrađene slike površine modifikovanih potpora za membrane prevučeni mrežom nanovakana: a) Novatexx 2430, b) Novatexx 2465 and c) Novatexx 2473

**Slika 5.3.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike površine polazne PES 40 potpore i modifikovanih površina nakon različitih vremena deponovanja mreže PA nanovlakana: a) polazna nemodifikovana tkanina i veće uveličanje kao umetak, b) 10 min deponovanja, c) 10 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, d) 20 min deponovanja e) 20 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, f) 30 min deponovanja g) 30 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika

**Slika 5.4.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike površine polazne PES 51 potpore i modifikovanih površina nakon različitih vremena deponovanja mreže PA nanovlakana: a) polazna nemodifikovana tkanina i veće uveličanje kao umetak, b) 10 min deponovanja, c) 10 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, d) 20 min deponovanja e) 20 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, f) 30 min deponovanja g) 30 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika

**Slika 5.5.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike površine polazne PES 60 potpore i modifikovanih površina nakon različitih vremena deponovanja mreže PA nanovlakana: a) polazna nemodifikovana tkanina i veće uveličanje kao umetak, b) 10 min deponovanja, c) 10 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, d) 20 min deponovanja e) 20 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, f) 30 min deponovanja g) 30 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika

**Slika 5.6.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike površine polazne potpore od tkanih staklenih vlakana i modifikovanih površina nakon različitih vremena deponovanja mreže PA nanovlakana: a) polazna nemodifikovana tkanina i veće uveličanje kao umetak, b) 10 min



deponovanja, c) 10 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, d) 20 min deponovanja e) 20 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, f) 30 min deponovanja g) 30 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika

**Slika 5.7.** – DSC kriva odabrane Novatexx 2430 komercijalne PP/PE potpore za membranu

**Slika 5.8.** – DSC kriva odabrane PES40 komercijalne potpore za membranu

**Slika 5.9.** – DSC kriva odabrane komercijalne tkanine od staklenih vlakana

**Slika 5.10.** – DSC kriva Novatexx 2430 PP/PE membrane prevučene PA nanovlaknima

**Slika 5.11.** – DSC kriva PES40 membrane prevučene PA nanovlaknima

**Slika 5.12.** – FTIR spektar ispitivane Novatexx 2430 komercijalne PP/PE potpore za membranu

**Slika 5.13.** – FTIR spektar Novatexx 2430 PP/PE membrane prevučene PA nanovlaknima

**Slika 5.14.** ATR-FTIR spektri poliestarske membrane pre i posle modifikovanja sa poliamidom procesom elektropredenja (10, 20 i 30 min)

**Slika 5.15.** ATR-FTIR spektri membrane od staklenih vlakana pre i posle modifikovanja sa poliamidom procesom elektropredenja (10, 20 i 30 min)

**Slika 5.16.** Dijagram napon – deformacija za tri ispitivane membrane

**Slika 5.17.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku Novatexx 2430

**Slika 5.18.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku Novatexx 2465

**Slika 5.19.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku Novatexx 2473

**Slika 5.20.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku PES40

**Slika 5.21.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku PES51

**Slika 5.22.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku PES60

**Slika 5.23.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku tkanine od staklenih vlakana

**Slika 5.24.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku tkanine od staklenih vlakana u trajanju od 10h.

**Slika 5.25.** Kapilarno napredovanje tečnosti na tkanini od staklenih vlakana u funkciji vremena

**Slika 5.26.** – Digitalne fotografije korišćene za određivanje kontaktnog ugla metodom ležeće kapi vode za odabrane komercijalne membrane: a) Novatexx 2430, b) Novatexx 2465, c) Novatexx 2473, d) PES40, e) PES51, f) PES60 i g) staklena vlakna

**Slika 5.27.** Uprošćen šematski prikaz uređaja za membransku separaciju (a) i dobijene krive zavisnosti pritisak-vreme za membrane na bazi Novatexx netkanih potpora (b-d)

**Slika 6.1.** Prikaz profila pritiska i koncentracija

**Slika 6.2.** Poređenje između dobijenih izlaznih pritisaka slane vode (eksperimentalno naspram modela)

**Slika 6.3.** Poređenje između dobijenih vrednosti koncentracije NaCl u struji slane vode (eksperimentalno naspram modela)

**Slika 6.4.** Poređenje između dobijenih vrednosti zapreminskog protoka toka slane vode NaCl (eksperimentalno naspram modela)

**Slika 6.5.** Poređenje između dobijenih vrednosti pritiska na izlazu slane vode za NaCl (eksperimentalno u odnosu na model)

**Slika 6.6.** Poređenje između dobijene koncentracije hlorfenola u struji permeata (eksperimentalno u odnosu na model)

**Slika 6.7.** Poređenje dobijenog zapreminskog protoka toka slane vode (eksperimentalno u odnosu na model)

**Slika 6.8.** Poređenje između dobijenih koncentracija Bora u struji permeata (eksperimentalno naspram modela) za RE4040-SR

**Slika 6.9.** Poređenje između dobijenih koncentracija Bora u struji permeata (eksperimentalno naspram modela) za RE4040-SH

**Slika 6.10.** Poređenje između dobijenog zapreminskog protoka permeata (eksperimentalno u odnosu na model) za RE4040-SR

**Slika 6.11.** Poređenje između dobijenog zapreminskog protoka permeata (eksperimentalno u odnosu na model) za RE4040-SH

**Slika 6.12.** Poređenje između odbacivanja soli (eksperimentalno u odnosu na model) za RE4040-SR

**Slika 6.13.** Poređenje između odbacivanja soli (eksperimentalno u odnosu na model) za RE4040-SH

## Spisak tabela

**Tabela 2.1.** Primena komercijalno dostupnih MF, UF, NF i RO membrana, kao i materijali koji se uglavnom koriste za njihovo dobijanje [20,39,40]

**Tabela 5.1.** Vrednosti dobijene sa dijagrama napon-deformacija za tri ispitivane membrane

**Tabela 5.2.** – Rezultati merenja sadržaja vlage

**Tabela 5.3.** – Rezultati ispitivanja sposobnosti zadržavanja vode

**Tabela 5.4.** Tehnički podaci od proizvođača o korišćenim Novatexx podlogama

**Tabela 6.1.** ROGA 4000 Karakteristike modula membrane

**Tabela 6.2.** Procenjeni parametri za slučaj 1

**Tabela 6.3.** prikazuje ulazne eksperimentalne podatke za slučaj 1

**Tabela 6.4.** Karakteristike membranskog modula za slučaj 2

**Tabela 6.5.** Procenjeni parametri za slučaj 2

**Tabela 6.6.** Karakteristike membranskog modula za slučaj 3

**Tabela 6.7.** Procenjeni parametri za slučaj 3

**Tabela 6.8.** Ulazni eksperimentalni podaci za studiju slučaja 3, koristeći tipove membrane RE4040-SR i RE4040-SH

## SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKA RAZMATRANJA	3
2.1.	Filtracija	3
2.1.1.	Definicija filtracije i separacije	3
2.1.2.	Faze separacije	4
2.1.3.	Parametri i mehanizmi separacije	5
2.1.4.	Tipovi filtracije	7
2.2.	Membranski sistemi filtracije	13
2.2.1.	Istorija membrana	13
2.2.2.	Definicija i mehanizam rada membrana	13
2.2.3.	Primena membrana	14
2.2.4.	Tipovi membrana	17
2.2.5.	Membranski procesi	19
2.2.5.1.	Mikrofiltracija	21
2.2.5.2.	Ultrafiltracija	24
2.2.5.3.	Nanofiltracija	26
2.2.5.4.	Reversna osmoza	27
2.2.6.	Dizajniranje membranskog procesa i primena membrane	28
2.3.	Nanovlakna i njihova primena u membranskim sistemima filtracije	29
2.3.1.	Definicija i dobijanje nanovlakana	29
2.3.2.	Karakteristike i primena nanovlakana	29
2.4.	Površinska modifikacija membrana za filtraciju	31
2.5.	Elektropredenje	34
2.5.1.	Istorija elektropredenja	34
2.5.2.	Proces elektropredenja	36
2.5.3.	Parametri procesa elektropredenja	37
2.5.3.1.	Parametri rastvora	38
2.5.3.2.	Procesni parametri	39
2.5.3.3.	Ambijentalni parametri	41
2.5.4.	Polimeri korišćeni pri procesu elektropredenja i uticaj parametara procesa na finalni proizvod	41
2.5.5.	Nanokompozitni materijali	43
2.5.6.	Primena modifikovanih membrana	44
2.5.7.	Prednosti i mane procesa elektropredenja	44
2.6.	Razvoj modela	45
2.6.1.	Univerzalni model prenosa za sistem reversne osmoze	45
3.	CILJEVI RADA	46
4.	EKSPERIMENTALNI DEO	47
4.1.	Materijali i metode	47
4.1.1.	Materijali	47
4.1.2.	Metode	47
4.1.2.1.	Metode nanošenja nanomreže na polaznu membranu	47
4.2.	Metode karakterizacije materijala	48
4.2.1.	Morfološka karakterizacija materijala	48
4.2.1.1.	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	48
4.2.1.2.	Mikroskop atomskih sila (AFM)	50
4.2.2.	Ispitivanje hemijskih interakcija u materijalima	50

4.2.3. Ispitivanje termičkih svojstava materijala	52
4.2.3.1. Termogravimetrijska analiza-TGA	53
4.2.3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija-DSC	54
4.2.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava materijala	56
4.2.4.1. Zatezna čvrstoća materijala	56
4.2.5. Ispitivanje ugla kvašenja i kapilarnog kvašenja materijala	59
4.3. Uređaj za membransku separaciju	63
<b>5. REZULTATI I DISKUSIJA</b>	<b>66</b>
5.1. Morfološke karakteristike polaznih i modifikovanih materijala	66
5.2. DSC i FTIR analiza polaznih i modifikovanih materijala	73
5.2.1. DSC analiza pre modifikacije – polazne membrane	73
5.2.2. DSC analiza posle modifikacije i nanošenja prevlake od nanovlakana PA	75
5.2.3. FTIR analiza pre modifikacije – polazne membrane	76
5.2.4. FTIR analiza posle modifikacije i nanosenja prevlake od nanovlakana PA	77
5.3. Rezultati ispitivanja na zatezanje	81
5.4. Rezultati kapilarnog kvašenja	83
5.5. Ugao kvašenja ispitivanih membrana	87
5.5.1. Sorpciona svojstava (sadržaj vlage i sposobnost zadržavanja vode) ispitivanih materijala	89
5.6. Rezultati testiranja membrana na laboratorijskom postrojenju	92
<b>6. RAZVOJ MODELA</b>	<b>95</b>
6.1. Teorijske osnove	95
6.2. Razvoj modela za transport kroz membranu	98
6.3. Razvoj modela za separaciju reversnom osmozom	102
6.3.1. Materijalni i energetski balans	102
6.3.2. Koncentracija polarizacije (CPP)	105
6.3.3. Pad pritiska u membranom modulu	106
6.4. Studija slučaja	107
6.4.1. Studija slučaja 1	108
6.4.2. Studija slučaja 2	111
6.4.3. Studija slučaja 3	114
<b>7. ZAKLJUČAK</b>	<b>119</b>
<b>8. LITERATURA</b>	<b>122</b>
<b>BIOGRAFIJA</b>	<b>133</b>
Изјава о ауторству	134
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада	135
Изјава о коришћењу	136

# 1. UVOD

Savremeni svet se suočava sa velikim brojem izazova u vezi sa klimatskim promenama, zagađenjem životne sredine, povećanjem populacije i raspoloživim životnim i energetske resursima. Nedovoljna količina vode za piće predstavlja samo jedan od ovih globalnih izazova. Otuda se potrebe za jeftinim i efikasnim metodama za prečišćavanje vode svakoga dana uvećavaju. Sa druge strane se javljaju i sve veći zahtevi za povećanjem energetske efikasnosti industrijskih sistema, kao i za smanjenjem njihovog negativnog uticaja na prirodu.

Polazeći sa stanovišta potrošnje energije membranski sistemi filtracije su povoljniji od većine komercijalnih sistema za separaciju, a takođe imajući u vidu da nije potrebno korišćenje dodatnih hemikalija, ekološki su prihvatljiviji. Istraživanja u ovoj oblasti su zato vrlo aktuelna. Metode membranske separacije su efikasne, relativno jeftine i lake za upotrebu. Separacija u ovim sistemima se u suštini postiže tako da barijera koju pravi membrana omogućava transport i selektivnu propustljivost jedne od tečnih komponenti smeše. Membrane koje se danas najčešće mogu naći u upotrebi su uglavnom na bazi polimernih materijala (acetat celuloza, polipropilen, polietilen, poli(vinil-fluorid), poliamid, polisulfon, poli(etar sulfon), itd.). Veličine njihovih pora su u rasponu od 0.02 do 0.5 mikrona. Služe za uklanjanje bakterija, koloida, neorganskih i organskih jona kao i ostalih zagađivača.

Kako su osnovni nedostaci membranske filtracije visoki troškovi čišćenja i zamene membrana, tako su i glavni pravci istraživanja u ovoj oblasti fokusirani upravo na razvoj materijala za membrane koji bi imali dovoljno dobra mehanička svojstva, hemijsku, biološku i termičku otpornost, a u isto vreme i omogućili adekvatna funkcionalna svojstva same membrane. U cilju dobijanja sistema za filtriranje visokih performansi, a istovremeno vodeći računa o ekonomskoj strani procesa, veoma su aktuelna istraživanja koja uključuju modifikaciju same membrane radi unapređenja njenih funkcionalnih svojstava, počevši od izbora materijala i postupka sinteze. Pregledom postojeće literature utvrđeno je da bi se ekonomski prihvatljivije rešenje moglo dobiti odgovarajućom modifikacijom površine tkanih i netkanih tekstilnih membrana, koje same po sebi imaju niže cene po jedinici površine od konvencionalnih polimernih membrana i pružaju mogućnost postizanja većih vrednosti protoka pri filtraciji.

Jedan od perspektivnih načina dobijanja sistema za filtriranje visokih performansi predstavlja postupak modifikovanja površine tekstilnih membrana nanošenjem nanovlakana u procesu elektropredenja. Ova metoda pruža široke mogućnosti modifikacije površine jer se pažljivim odabirom procesnih uslova i parametara rastvora polimera može uticati na morfologiju vlakana i njihovu orijentaciju. Takođe se odabirom vrste materijala kao i različitih aditiva koji se deponuju u vidu vlakana može izvršiti funkcionalizacija površine membrane, povećati njena otpornost na specifičnu sredinu i unaprediti mehanička svojstva.

Kako su distribucija i veličina pora važan faktor funkcionalnosti membrane kontrolom ovih parametara prilikom modifikacije/sinteze može se uticati na finalna svojstva membrane. Otuda su gustina i debljina, kao i homogena depozicija nanomreže bitni parametri sinteze koji mogu značajno uticati na poroznost i hrapavost površine, kao na mehanička svojstva same membrane.

Prevažodni cilj sprovedenih ispitivanja je da se verifikuju mogućnosti modifikacije i poboljšanja funkcionalnih svojstava tkanih i netkanih tekstilnih membrana za filtraciju dostupnih na tržištu upotrebom postupka elektropredenja. Izvršena je karakterizacija polaznih komercijalnih netkanih tekstilnih materijala različitih debljina i veličina pora, na bazi mešavine polipropilena (PP) i polietilena (PE) tipa Novatexx, zatim poliestarskih tkanina (PES) sa različitim veličinama otvora mreže, kao i takne od staklenih vlakana. Definisana su njihova strukturna, mehanička, termička i fizičko-hemijska svojstva.

U okviru izvedene modifikacije postupkom elektropredenja su na površinu ispitivanih tekstilnih membrana nanešena nanovlakna na bazi poliamida 6 (nylon 6). Paralelno je ispitivana struktura, morfologija, poroznost i hrapavost površine dobijenih dvoslojnih membrana, zatim je razmatran uticaj nanomreže na mehanička svojstva tkanih i netkanih tekstilnih membrana, ispitana je njihova permeabilnost, kao i termijska i fizičko-hemijska svojstva. Zadatak je bio da se utvrdi da li modifikacijom površine standardne tekstilne membrane dolazi do očekivanog poboljšanja svojstava ovako modifikovane membrane, odnosno prevashodno smanjenja veličine pora i kakav uticaj ima modifikacija na hrapavost površine. Shodno tome su i optimizovani radni uslovi postupka elektropredenja za nanošenje nanomreže na površinu membrane.

## 2. TEORIJSKA RAZMATRANJA

### 2.1. Filtracija

#### 2.1.1. Definicija filtracije i separacije

Savremeno doba odlikuju bežične komunikacije, softverske aplikacije, visoka tehnologija, digitalizacija i maksimalno korišćenje obnovljivih izvora energije. Sve ove tehnologije mogu se primeniti u procesu dobijanja čistog vazduha, zdrave zemlje i nezagađene vode. Jedna od obećavajućih metoda, sa ekonomskog i tehnološkog aspekta je separacija. Separacija hemijskih vrsta je neizostavni deo velikog broja procesa kojim se proizvode fabrikati i polufabrikati. Destilacija, kristalizacija, parcijalna kondenzacija i vaporizacija su procesi kojima se vrši razdvajanje hemijskih vrsta upotrebom toplotne energije. Razdvajanje hemijskih vrsta u navedenim procesima zasnovano je na razlikama u temperaturi ključanja ili kristalizaciji hemijskih vrsta u smeši. Za odvijanje ovih procesa potrebna je velika količina toplotne, a u nekim slučajevima i znatna količina električne energije, kao u slučaju kriogenih destilacija i kristalizacija. Pored navedenih separacionih procesa, ekstrakcija i absorpcija su separacioni procesi koji su zasnovani na razlici u rastvorljivosti hemijskih vrsta u smeši. Nakon absorpcije željene hemijske vrste iz smeše, potrebno je razdvojiti od absorpcionog ili ekstrakcionog medijuma pri čemu je potrebno primeniti jedan od procesa koji koriste toplotnu energiju. Toplotna energija potrebna za separaciju generiše se sagorevanjem fosilnih goriva. Sve veća novčana vrednost fosilnih goriva utiče na povećanje operativnih troškova procesa. Emisija ugljen-dikoksida koji je označen kao jedna od glavnih komponenata koja uzrokuje efekat staklene bašte, direktno je povezana sa potrošnjom fosilnih goriva. Potrebno je napomenuti da gore navedeni procesi zahtevaju znatna kapitalna ulaganja, pri čemu su ulaganja sve veća u slučajevima kada je temperatura ključanja hemijskih vrsta u smeši niska i kada su temperature ključanja hemijskih vrsta u smeši bliske. Svetsko tržište membranskih sistema u 2012. godini procenjeno je na 15.6 milijardi USD, a od tada tržište membranskih sistema raste za oko 8% na godišnjem novu uz blage fluktuacije. Treba napomenuti da će razvoj i inovacije u oblasti materijala i procesne tehnologije doprineti još većem povećanju udela membranskih sistema na tržištu separacionih tehnologija.

Savremeni uslovi istraživanja i praktične primene separacionih tehnologija zahtevaju da se procesi usmere u pravcu održivog razvoja. Održivi razvoj zahteva simultano razmatranje ekonomskih i ekoloških aspekata proizvodnog procesa [1-5]. Iz tog razloga nameće se potreba za novim separacionim tehnologijama koje bi smanjile troškove proizvodnje, i koje bi znatno smanjile uticaj na životnu sredinu.

Membranska separaciona tehnologija je glavni kandidat da zameni navedene separacione procese, pre svega zbog razlike u pogonskoj sili i fizičko-hemijskim principima na kojima je zasnovana separacija u ovim sistemima. Na primer, prehrambeni proizvodi ili medicinska sredstva koje koristimo u svakodnevnom životu su u određenoj fazi proizvodnje prošli kroz proces separacije. [6]

Godine 1975. bilo je oko 4 milijarde stanovnika na planeti Zemlji, 2005. oko 6,5 milijardi, a danas je svetska populacija premašila broj od 8 milijardi ljudi, te su zahtevi za prirodnim resursima, kao i potrebe za tretmanom gradskih i industrijskih otpadnih voda višestruko povećani. [6,7]

Kao glavni „alat“ za obezbeđivanje adekvatne životne sredine koristi se separacija, tj. separacioni procesi jer bez separacije ne bi bilo uslova za dobijanje zdravijih i čistijih proizvoda i okoline. [6,8]



Promene koje su se dogodile u svetu dotakle su i separacione procese, prvenstveno filtere koji se danas koriste u industriji i nauci, a koji su trenutno pristupačniji, dugotrajniji i efikasniji nego što su bili sredinom XX-og veka. [1,2] Do ovih promena je došlo usled zahteva industrije za boljim i adekvatnijim performansama filtera radi povećanja filtracione efikasnosti koja podrazumeva bolji protok, selektivnost, kao i bolje mehaničke karakteristike samog filtera (istezanje). [7] Kako su potrebe industrije sa razvojem novih tehnologija i proizvodnih procesa baziranih na filtracionim procesima postale zahtevnije, tako je došlo i do potrebe za još većim razumevanjem separacione tehnologije. [9]

Uopšteno, filter je u osnovi „uređaj“ za separaciju jedne supstance od druge, pa se samim tim filtracija može smatrati fizičkom ili mehaničkom operacijom, koja služi za separaciju čvrste materije od fluida (tečnost ili gas) pomoću medijuma koji se nalazi između njih i koji dopušta samo fluidima da prođu, što automatski proširuje obim filtracije izvan upotrebe filtera kao takvog. [8, 9]

Filtracija se može definisati i kao proces separacije dispergovanih čestica iz dispergovanog fluida pomoću poroznog medijuma. [10]

Najjednostavnija filtracija uključuje separaciju dve faze (čvrste i tečne) iz suspenzije, dok filter predstavlja jezgro za većinu čvrsto/tečnih separacija. [11]

Filtracija se koristi u mnogim procesima sa jednim ili više ciljeva:

- izdvajanje čvrstih komponenti,
- izdvajanje tečnosti,
- izdvajanje tečne i čvrste faze. [11]

### **2.1.2. Faze separacije**

Svaki dizajn sistema za čvrsto/tečnu separaciju mora se sastojati iz više faza koje uključuju predtretman, separaciju čvrstih materija i post tretman. [11]

*Predtretman* može biti hemijski ili fizički i prvenstveno se koristi kod materija koje je teško filtrirati, radi olakšanja samog procesa. Poteškoće vezane za filtraciju su uslovljene svojstvima čestica koje se filtriraju, a koje mogu biti fine, sa tendencijom blokiranja ulaza u pore filter medijuma, ili je koncentracija čestica mala što dovodi do površinskog blokiranja filter medijuma. Predtretman uključuje hemijsku ili fizičku promenu prirode suspendovanih čestica, ili dodavanje čvrstih materija u suspenziju, pri čemu dodate čvrste materije služe za povećanje propustljivosti „kolača“ koji se formira tokom filtracije. [11]

Neki od predtretmanskih procesa, pogotovo oni koji uključuju hemijsku promenu mogu dovesti do promene svojstava suspendovane tečnosti. [11]

*Separacija čvrstih materija* uključuje korišćenje filtera, koji mogu biti klasifikovani na više načina. [11]

*Post-tretman* uključuje poboljšanje svojstava dobijenog proizvoda u tečnom ili čvstom stanju.

Zavisno od stanja u kome se proizvod filtracije nalazi, kao post-tretman koriste se operacije poliranja, uklanjanje jona i makromolekula, jonske izmene, termalno sušenje. [11]

### 2.1.3. Parametri i mehanizmi separacije

Postoje tri tipa parametara koji u potpunosti mogu da objasne sistem za čvrsto/tečnu separaciju i uključuju *primarna svojstva*, izmerena nezavisno od ostalih komponenti sistema, fizička svojstva čvrstih supstanci i tečnosti: veličinu, distribuciju veličine i oblik čestica, kao i površinska svojstva čestica u rastvoru. Ova svojstva određuju na koji način će se čestice ponašati i kakav će biti rezultat filtracije. *Stanje sistema* u koje spadaju poroznost ili koncentracija i homogenost u kombinaciji sa primarnim svojstvima služe za kontrolu *makroskopskih svojstava sistema* [11]

Mehanizmi separacije jedne vrste supstance od druge u procesu filtracije mogu se podeliti na:

1. Fizičke mehanizme separacije
  - a) Mehanička filtracija- uz pomoć određenog medijuma vrši se razdvajanje jedne vrste supstance od druge tako što se jedna od supstanci zadržava na površini ili unutar filter medijuma, dok druga supstanca prolazi kroz medijum
  - b) Električna filtracija- uz pomoć električnih izvora
  - c) Magnetna filtracija- uz pomoć magnetnih izvora
2. Hemijske mehanizme separacije (doziranjem hemikalija) i
3. Biološke mehanizme separacije (doziranjem živih organizama). [12]

Jedan od najčešće korišćenih mehanizama filtracije je fizički mehanizam separacije jedne ili više komponenti iz suspenzije ili rastvora u tečnosti, prolaskom te tečnosti kroz ili preko barijere (filter medijum) koja je propustljiva za samo neke od komponenti, dok preostale komponente ostaju zadržane na ili u filter medijumu. Proces filtracije je skoro u potpunosti okarakterisan veličinom čestica, kapi ili molekula koji se izdvajaju, a osnovni element ovog procesa je barijera odnosno filter medijum. [13,14]

*Filtration, Dictionary and Glossary* definisao je filter medijum kao bilo koji propustljivi materijal koji se koristi u filtraciji i na kome se ili u okviru koga se čvrste materije deponuju. [13] Poboļšana definicija predhodne glasi „Filter medijum je bilo koji propustljivi materijal na kome ili u okviru koga su deponovane čvrste supstance procesom filtracije“. Međutim, ni ta definicija nije potpuna, pa se danas kompletnom definicijom filter medijuma smatra: „*Filter medijum je bilo koji materijal koji je pod uslovima rada filtera propustljiv za jednu ili više komponenata iz mešavine, rastvora ili suspenzije, a nepropustljiv je za preostale komponente*“. Zadržane komponente mogu biti čestice čvrste materije, kapi tečnosti, koloidni materijali ili molekularne ili jonske vrste u rastvoru, dok će permeat (filtrat) u normalnim slučajevima biti suspendovana tečnost ili rastvarač, zajedno sa nekim drugim komponentama. [13]

Bilo koji materijal sa svojstvima dobre propustljivosti može se koristiti kao filter medijum.

Neki od materijala koji se koriste za dobijanje filter medijuma su:

- Neorganski minerali,
- Ugljenik i ugalj,
- Staklo,
- Metal,

- Metalni oksidi,
- Prirodna organska vlakna i
- Sintetička organska vlakna. [13]

Zadatak filter medijuma je da maksimizira mogućnost sudara i kasnije zadržavanje suspendovanih čestica pomoću fibrozne strukture, pri čemu je potrebno da se minimizira gubitak energije sistema. [8]

Kvalitetan filter medijum trebalo bi da poseduje sledeća svojstva: dobru hemijsku otpornost, dobre mehaničke osobine, dobru sposobnost kvašenja i veliku filtracionu sposobnost.

Sva ova svojstva, koja kvalifikuju materijal za primenu kao medijum za filtraciju mogu se svrstati u tri osnovne kategorije:

1. Mašinski orijentisana svojstva – ova svojstva filter medijuma su posebno orijentisana na mehaničku implementaciju samog filtera i odnose se na krutost, snagu, otpornost na istezanje, otpornost na abraziju.
2. Aplikacijski orijentisana svojstva – ova svojstva kontrolišu kompatibilnost medijuma sa procesnom okolinom i odnose se na hemijsku, biološku, toplotnu i dinamičku stabilnost, kao i na sposobnost kvašenja i elektrostatičke karakteristike.
3. Filtraciona specifična svojstva – određuju sposobnost medijuma da dosegne zadate filtracione zadatke kao što su zadržavanje manjih čestica, efikasnost zadržavanja, poroznost, propustljivost, struktura filter medijuma, oblik čestica, filtracioni mehanizam. [13]

Karakteristike filter medijuma mogu biti promenjene naknadnim deponovanjem čvrstih supstanci ili površinskog sloja na medijum radi dobijanja manje poroznog medijuma. Ovaj površinski sloj služi kao prevencija suviše velikog protoka kroz filter medijum u početnoj fazi filtracije ili kao prevencija prolaska neželjenih materijala kroz filter. Ova vrsta površinskog sloja često se naziva i „filter support“. [13]

#### 2.1.4. Tipovi filtracije

Sam proces filtracije zavisi od filter medijuma koji se koristi kao i konfiguracije protoka. Iz ovih razloga postoji više tipova filtracije i to su:

1. Kolač filtracija (*Cake filtration*)
2. Površinska filtracija (*Surface filtration*)
3. Dubinska filtracija (*Depth filtration*)
4. Unakrsno protočna filtracija (*Cross-flow filtration*)
5. Aerosol filtracija (*Aerosol filtration*)
6. Tečna filtracija (*Water/liquid filtration*)
7. Vlaknasta filtracija (*Fibrous filtration*) i
8. Membranska filtracija (*Membrane filtration*). [14]

Hermans i Bredee (1935) postavili su postulat koji se naziva i Zakon filtracije i u kome se klasifikuju filtracioni procesi prema različitom mehanizmu zadržavanja čestica.

Dopunjenu i izmenjenu verziju ovog zakona dao je Hermia 1982. godine po kojoj postoje četiri mehanizma zadržavanja čestica na filtracionom medijumu i to:

1. Potpuno blokiranje (svaka zadržana čestica blokira poru medijuma),
2. Intermedijarno blokiranje (postoji mogućnost da zadržane čestice blokiraju pore medijuma)
3. Standardno blokiranje (zadržane čestice zauzimaju mesto u medijumu što dovodi do sužavanja pora medijuma) i
4. Kolač filtracija (zadržane čestice formiraju kolač na površini medijuma).

Dinamika filtracije se prema Zakonu filtracije može prikazati sledećom jednačinom (jednačina 2.1)

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left( \frac{dt}{dV} \right)^k \quad (2.1)$$

gde je:

V- kumulativna zapremina filtrata po površini medijuma ( $m^3m^{-1}$ ) u vremenu

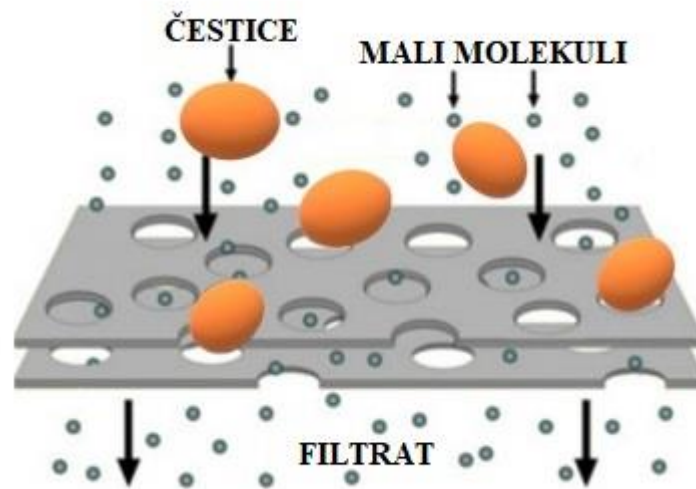
(t) i na uslovima konstantnog pritiska.

K- konstanta i

k- koeficijent čija vrednost zavisi od mehanizma zadržavanja čestica na filtracionom medijumu. [14]

U zavisnosti od toga na koji način su čestice zarobljene u filter medijumu i uklonjene iz tečnosti razlikujemo četiri osnovna mehanizma filtracije.

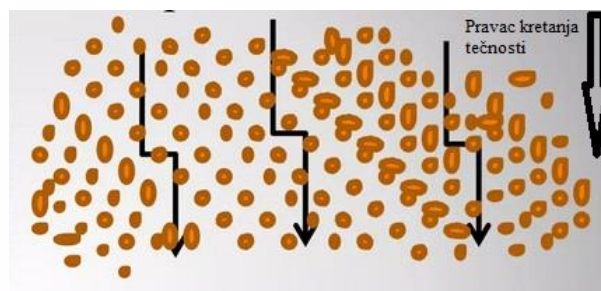
1. Površinsko zatezanje (*surface straining*) pri kome čestice koje su veće od veličine pora medijuma na koji se deponuju ostaju na površini medijuma dok se ne uklone, a čestice koje su manje od veličine pora medijuma prolaze kroz njega. (Slika 2.1.)



**Slika 2.1.** Filtracija mehanizmom površinskog zatezanja [15]

Ovaj mehanizam predstavlja glavni mehanizam kada su u pitanju ravne, tkane strukture membranskih medijuma, pa iz tih razloga predstavlja osnovni sistem filtracije kada je u pitanju membranska filtracija. [12]

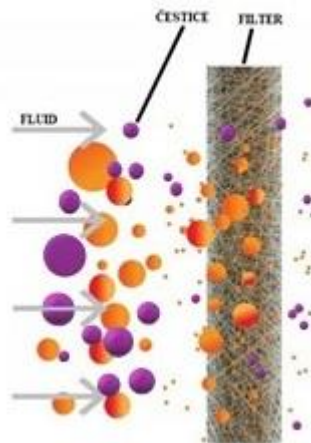
2. Dubinsko naprezanje (*Depth straining*) koristi se u slučajevima kada je debljina medijuma veća u odnosu na prečnik pora medijuma. Tada čestice prolaze kroz pore medijuma do mesta suženja pora, pri čemu pore postaju manje od prečnika čestica i u tom slučaju čestice ostaju zarobljene na tom mestu. (Slika 2.2.)



**Slika 2.2.** Filtracija dubinskim naprezanjem [11]

Ovaj mehanizam koristi se kada su u pitanju filc i drugi netkani materijali. [13]

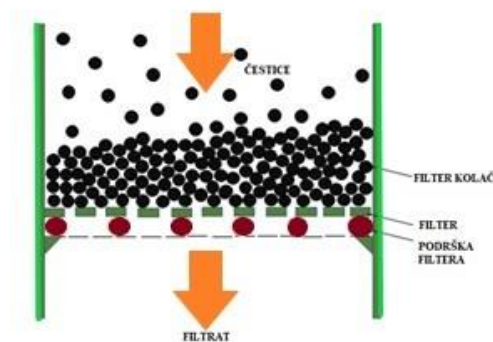
3. Dubinska filtracija (*Depth filtration*) predstavlja mehanizam gde čestice mogu biti zarobljene u dubini medijuma čak i ako je njihov prečnik manji od prečnika pora. Kada čestice dođu u kontakt sa zidom pora pomoću inercijalnih ili hidrauličnih sila ili pomoću Braunovog kretanja čestica, zakače se za zid pora ili se pomoću Van der Valsovih ili nekih drugih površinskih sila zakače za česticu koja je već zakačena za zid pora i na taj način ostaju zarobljene. Opseg i efikasnost ovih sila može biti ugrožena promenom određenih parametara kao što su koncentracija i vrsta jona u vodenom rastvoru, ili vlažnost gasa. (Slika 2.3.)



**Slika 2.3.** Mehanizam dubinske filtracije [16]

Ovaj mehanizam je veoma važan za većinu medijuma, ali specijalno za vazdušne filtere visoke efikasnosti. [12]

4. Kolač filtracija (*Cake filtration*) je mehanizam filtracije kada se tanak sloj „kolač“ čestica akumulira na površinu medijuma i ponaša kao filter medijum za dalju filtraciju. Ukoliko su čestice ili bar neke od njih veće od veličine pora medijuma onda se prvobitno javlja površinsko naprezanje, ali se kolač filtracija može javiti i u slučajevima kada su čestice manje od pora medijuma. Ovo se dešava premošćavanjem čestica preko ulaza u pore radi formiranja baze na kojoj će kolač rasti. (Slika 2.4.) [13]



**Slika 2.4.** Mehanizam kolač filtracije [17]

Svaki od filtracionih procesa uglavnom uključuje kombinaciju dva ili više napred pomenuta mehanizma, a koji od mehanizama ili kombinacija kojih će se koristiti u određenoj situaciji zavisi od karakteristika medijuma i suspenzije koja se filtrira. [13]

Napred pomenuti mehanizmi predstavljaju varijante glavnih grupa filtracionih procesa u kojima fluid teče kroz medijum ostavljajući izdvojene materije u ili na medijumu. Ova vrsta filtracije poznata je kao „dead-end“ filtracija i predstavlja jedan od tradicionalnih mehanizama filtracije. Postoje i alternativni procesi u kojima je glavni protok fluida direktan na površinu medijuma, pri čemu samo deo fluida prolazi pod pravim uglom na glavni tok kroz medijum. Materijali deponovani na površini se uklanjaju pomoću protoka fluida. Ovaj mehanizam filtracije naziva se „cross-flow“ filtracija, poznata kao paralelna ili tangencijalna filtracija. [13]

Sa fenomenološke tačke gledišta, proces filtracije karakterišu sledeći parametri:

*Pad pritiska filtera* ( $\Delta p$ ) (jednačina 2.2)

$$\Delta p = p_1 - p_2 \quad (2.2)$$

gde je:

$p_1$ - pritisak gasa pre filtera

$p_2$ - pritisak gasa posle filtera

Dobijena vrednost ( $\Delta p$ ) zavisna je isključivo od upotrebljenog fluida, kao i od strukture poroznog medijuma koji se koristi kao filter.

Kako se filtracija nastavlja, pad pritiska ( $\Delta p$ ) postaje zavistan i od svojstava čestica koje su deponovane na ili u filteru. Ukoliko je  $G_1$  fluks čestica kroz filter,  $G_2$  fluks čestica u filteru, a  $G_3$  količina čestica zadržanih u filteru u jedinici vremena, onda se može reći da je prema zakonu konverzije  $G_1 = G_2 + G_3$ . Kada su u pitanju monodisperzni sistemi čestica, *efikasnost filtera* ( $E$ ) se određuje pomoću sledeće jednačine (jednačina 2.3)

$$E = \frac{G_3}{G_1} = \frac{G_3 - G_2}{G_1} = \frac{G_3}{G_3 + G_2} \quad (2.3)$$

gde prva jednakost definiše ( $E$ ) u smislu zarobljenih čestica i čestica koje nailaze, druga jednakost definiše ( $E$ ) u smislu nadolazećih i odlazećih čestica, a treća jednakost definiše efikasnost filtera ( $E$ ) u smislu zarobljenih i odlazećih čestica.

Količine  $G_1$ ,  $G_2$  i  $G_3$  mogu biti izražene u smislu brojeva, težine, aktivnosti.

Još jedan od bitnih parametara je *penetracija filtera* ( $P$ ) (jednačina 2.4)

$$E + P = 1 \quad (2.4)$$

*Kapacitet filtera* definiše se kao količina deponovanih čestica koje je filter sposoban da akumulira pre nego što dostigne određeni pad pritiska. Kapacitet filtera je približno jednak količini čestica akumuliranih na filteru između pre regeneracije filtera.

Još jedan bitan parametar procesa filtracije predstavlja i *hemijski sastav filtera* i njegova fizička i hemijska svojstva. Za poređenje različitih filtera koristi se parametar  $Q^*$  koji definiše kvalitet filtera (jednačina 2.5)

$$Q^* = \frac{-\ln P}{\Delta p} \quad (2.5)$$

gde je:

$Q^*$  - parameter koji služi za definisanje kvaliteta filtera i njihovo poređenje

$P$ - penetracija filtera i

$\Delta p$ - pad pritiska filtera

Bolji filteri okarakterisani su višim vrednostima parametra  $Q^*$ . Jedina mana ove vrste karakterisanja filtera je ta što je parametar  $Q^*$  nedimenzionalna veličina. [10]

Efikasnost filtracije uslovljena je poroznošću filter medijuma kao i propustljivošću materijala. [8] Poroznost filter medijuma definiše se kao površina praznina u vlaknastom materijalu u odnosu na površinu koju taj materijal zauzima. Ukupna poroznost vlaknastog materijala ( $R$ ) određuje se na sledeći način (jednačina 2.6)

$$R = 100 - P_T, (\%) \quad (2.6)$$

gde je:

$P_T$  –procenat pokrivenosti materijala [18]

Propustljivost predstavlja sposobnost poroznog materijala da propusti fluide. Sa porastom poroznosti materijala raste i propustljivost. [8]

Definicija filter medijuma ne uključuje i definiciju prirode samih filtera. Pod filterom se može smatrati bilo koji materijal koji se koristi za separaciju i postiže razdvajanje komponenata suspenzije ili rastvora, u fluidu koji može biti tečnost ili gas, gde je separacija izazvana mehanički (upotrebom mehaničkih ili električnih sila), bez uključivanja promene faza (bez topljenje čvrstih materija ili evaporacije tečnosti). Postoje i neki separacioni procesi koji uključuju i promenu faza. [13]

Filtere možemo podeliti na više načina, u zavisnosti od toga da li su pokretni ili fiksirani delimo ih na:

- a. Stacionarne filtere,
- b. Pokretne filtere,



U zavisnosti od mehanizma filtracije delimo ih na:

- c. Dubinske filtere,
- d. Površinske filtere,
- e. Gravitacione filtere i
- f. Mehaničke filtere. [8,11]

Procesi separacije pomoću filter medijuma mogu se grupisati na sledeće načine:

- Čvrsto-gasna separacija,
- Čvrsto-tečna separacija,
- Tečno-tečna separacija i
- Čvrsto-čvrsta separacija. [9]

Potreba za korišćenjem procesa separacije uvećava se svakodnevno kao i potreba za filterima koji bi zadovoljili više različitih namena. Ne postoji jedna vrsta filter medijuma koja bi zadovoljavala različite namene. Iz tih razloga odabir materijala za filter medijume je važan korak u konstrukciji membranskih sistema.

Odabir filter medijuma zavisi od prirode samog materijala koji se filtrira. Materijali koji se izdvajaju po svojim specifičnim svojstvima su tekstilni materijali (tkani ili netkani) koji zbog svoje „komplikovane“ strukture i mogućnosti da se projektuje debljina materijala zadatim procesnim parametrima obezbeđuju visoku filtracionu efikasnost kada se ovakvi materijali koriste za filtracione medijume.

Tekstilni materijali se koriste za filtraciju vazduha i tečnosti kao veoma efikasni materijali. [8]

Prednosti netkanih filter materijala u odnosu na tkane su njihova velika propustljivost, velika filtraciona efikasnost, kao i odsutnost klizanja pređe, što je često slučaj kod tkanih materijala. [8]

Odabir vlakana koji se koriste za dobijanje filter medijuma vrši se na osnovu njihovih karakteristika kao i na osnovu uslova eksploatacije (temperatura, abrazija, hemijski uslovi) radnog okruženja koje treba da izdrže bez promene početnih svojstava. [3] Iz ovih razloga, upotreba sintetičkih vlakana u ove svrhe je češća u odnosu na upotrebu prirodnih vlakana zato što sintetička vlakna imaju manju težinu, veću snagu, lakše rukovanje, veću otpornost na truljenje, veću filtracionu stopu, veću otpornost na zamor, dobru dimenzionu stabilnost, veliku termičku otpornost kao i bolju abrazionu, korozionu i hemijsku otpornost, pa su samim tim i adekvatnija za upotrebu ovog tipa. [8]

Pri dizajniranju filtera treba uzeti u obzir faktore kao što su:

- Brzina protoka,
- Pritisak unutar filtracionog sistema,
- Veličinu i koncentraciju čestica koje se filtriraju,
- Poreklo i hemijski sastav suspenzije koja se filtrira. [8]

## 2.2. Membranski sistemi filtracije

### 2.2.1. Istorija membrana

Prve studije vezane za fenomen membrane datiraju još iz XVIII veka. Abbe Nolet je davne 1748. godine osmislio proces osmoze da bi objasnio način propuštanja vode kroz dijafragmu. Kroz XIX i početkom XX-og veka membrane nisu imale komercijalnu ili industrijsku primenu, već su korišćene kao laboratorijski „alat“ radi razvijanja hemijsko/fizičkih teorija. 1907. godine Bechhold je razvio tehniku pripreme nitrocelulozne membrane sa profilisanom veličinom pora koju je odredio pomoću „bubble test“-a. Kasnije je Bechhold-ova tehnika unapređena i već početkom 1930-e god. mikroporozne koloidne membrane su korišćene u komercijalne svrhe. Tokom narednih dvadeset godina ova rana mikrofiltraciona membranska tehnologija proširena je i na druge polimere, korišćenjem celuloze-acetata, a membrane su svoju prvu značajnu ulogu našle u filtraciji vode za piće. [19]

Do razvoja prvih modernih mebrana došlo je 60-ih godina XIX veka, ali su one bile korišćene samo u nekoliko laboratorija i za male specijalizovane industrijske primene. U to vreme nije postojala značajna membranska industrija i zbog svojih nedostataka membrane su retko korišćene u separacionim procesima. Nedostaci koji su ih činili neodgovarajućim za primenu su se odnosili na njihovu veliku nepouzdanost, neselektivnost, cenu koštanja, kao i na to što su usporavale sam proces. [20]

Rešenje ovih problema pronađeno je u prethodnih četrdeset godina i danas membrane zauzimaju značajno mesto za primenu u separacionim procesima, kao i u hemijskoj industriji, a primena im raste i u drugom širokom obimu aplikacija. Glavno svojstvo koje membrane čini pogodnim za razne primene je njihova sposobnost kontrolisanja propuštanja hemijskih vrsta kada dođu u kontakt sa njima. [19,20]

### 2.2.2. Definicija i mehanizam rada membrana

Na slici 2.5. prikazana je šema procesa separacije pomoću membrane.



**Slika 2.5.** Šematski prikaz dvofaznog sistema separacije pomoću membrane [22]

Adekvatnu, kompletnu i preciznu definiciju membrana koja obuhvata sve njihove aspekte je teško dati. Jedna od definicija membrana glasi: „*Membrane predstavljaju srce svakog membranskog procesa i mogu se smatrati selektivnom barijerom između dve faze*“. [21,22]

Membrane se takođe mogu definisati i kao semi propustljive barijere koje su sposobne da izvrše separaciju supstanci u slučajevima kada su pokretačke sile primenjene kroz membranu. Transport kroz membranu se vrši zahvaljujući razlikama u potencijalu do kojih dolazi zbog razlike u temperaturi, pritisku, koncentraciji ili električnom potencijalu. Transport je vrlo često zavistan i od morfoloških karakteristika membrana kao što su gustina i poroznost. [23,24]

Kako se transport kroz membrane dešava kao rezultat pokretačkih sila koje deluju na komponentu, može se reći da je u većini slučajeva vrednost propuštanja kroz membranu proporcionalna vrednostima pokretačkih sila. Ova veza može se objasniti sledećom linearnom jednačinom [22] (jednačina 2.7)

$$J = -A \frac{dX}{dx} \quad (2.7)$$

gde je:

A - fenomenološki koeficijent

dX/dx- pokretačke sile izražene preko gradijenta X (temperature, koncentracija, pritisak)

duž koordinate x koja je normalna na barijeru. [22]

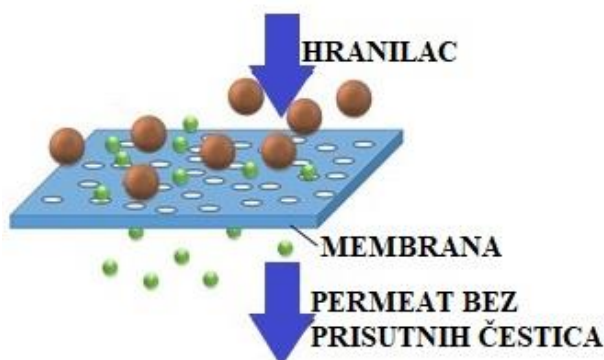
### 2.2.3. Primena membrana

Nauka o membranama predstavlja multidisciplinarno polje u kome se sreću inženjerstvo, nauka o materijalima i hemija, a sve u cilju proizvodnje membrana sa karakteristikama koje im obezbeđuju široku primenu. Danas membrane svoju primenu uglavnom nalaze u separacionim procesima zbog njihove velike selektivnosti, velike površine u odnosu na zapreminu kao i zbog mogućnosti kontrolisanja kontakta između dve faze. [23,25] Značajan razlog njihove primene predstavlja i relativno jednostavan proces i niska cena u poređenju sa drugim konkurentnim procesima, kao što su centrifugalna separacija ili vakum filtracija. Membranski procesi imaju visoku efikasnost u smislu separacije, sa odličnim ekonomskim impaktom. [26]

Velika primena membranskih procesa u odnosu na druge konvencionalne procese rezultat je i činjenice da je separacija u ovom slučaju zasnovana na fizičkim mehanizmima i ne dolazi do hemijskih, bioloških ili toplotnih promena uključenih komponenti. [27]

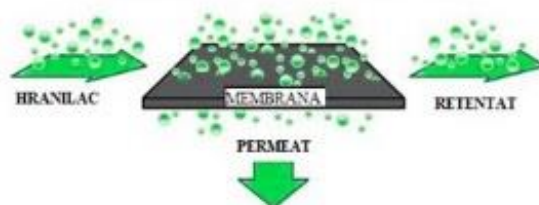
U slučajevima kada su separacioni procesi usmereni, membranska filtracija se može obavljati na dva načina: *Dead-end* (direktan protok) ili *Tangential flow* (unakrsni protok).

*Dead-end* filtracija je uvek proces „nagomilavanja“ koji komponente koje su odbijene membranom zadržava na površini. (Slika 2.6.)



**Slika 2.6.** Membranska separacija direktnim protokom [28]

*Tangential flow* filtracija obezbeđuje kretanje (protok) obogaćenog rastvora paralelno sa membranom, dakle normalno na protok filtrata, obezbeđujući zadržanim česticama prožimanje duž površine membrane. (Slika 2.7.)



**Slika 2.7.** Membranska separacija unakrsnim protokom [28]

U odnosu na *dead-end* filtraciju, *tangential flow* poboljšava protok procesa i redukuje pravljenje kolač formacije. U ovom procesu mlaz koji prolazi kroz membranu naziva se permeat, dok se ostatak naziva retentat. [23, 29]

Separacija u membranskim procesima je rezultat razlika u brzini transporta hemijskih mlazeva kroz membransku međufazu. [21] Jedno od najvažnijih svojstava membrana je njihova sposobnost da kontolišu brzinu propuštanja različitih mlazeva. Postoje dva modela koja služe za opisivanje mehanizma propuštanja i to su *pore-flow* model i *solution-diffusion* model. U slučaju *pore-flow* modela permeati se pomoću pokretačkog konvektivnog protoka transportuju kroz sitne pore. Do separacije dolazi zato što se neki permeati isključuju (filtriraju) iz nekih pora membrane, kroz koje se drugi permeati kreću. U slučaju *solution-diffusion* modela permeat se rastvara u membranskom materijalu i širi se kroz membranu smanjujući gradijent koncentracije. Do separacije permeata dolazi zbog razlika u njihovoj rastvorljivosti u membrani i zbog razlika u brzini kojom se šire kroz membranu. [20]

Difuzija predstavlja osnovu *solution-diffusion* modela i to je proces u kome se permeati transportuju iz jednog dela sistema u drugi pomoću gradijenta koncentracije. Individualni molekuli permeate u membranskom medijumu su u konstantnom nasumičnom molekulskom pokretu, ali u izotropnom medijumu individualni molekuli nemaju prioritetni pravac kretanja. Iako se prosečno rasejavanje molekula sa početne tačke može izračunati posle određenog vremena, ništa se ne može reći o pravcu u kom će se svaki individualni molekul kretati. Ipak, ako se koncentracioni gradijent permeata formira u medijumu, jednostavna statistika pokazuje da će se transport materije kroz membranu odvijati iz područja veće koncentracije ka području manje koncentracije. [20]

Npr. kada se dva susedna zapreminska elementa sa malim razlikama u koncentraciji permeata separatišu pomoću međufaze, onda se zbog razlike u broju molekula svakog zapreminskog elementa, kretanje molekula pomera u pravcu od strane veće koncentracije na stranu manje koncentracije i ceo sistem se pomera na drugu stranu. Ovu vrstu mehanizma prvi je definisao Fick, koji je i formulisao rezultate u vidu jednačine (jednačina 2.8) koja se danas naziva Fikov zakon difuzije

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.8)$$

gde je:

$J_i$ - brzina prenosa komponente  $i$  ili fluksa

$dc_i/dx$ - koncentracioni gradijent komponente  $i$

$D_i$ - difuzioni koeficijent koji služi za merenje mobilnosti individualnih molekula. Predznak

(-) prikazuje da je smer difuzije niz koncentracioni gradijent [20]

Difuzija je u suštini veoma spor proces, pa se u praktičnim difuziono- kontrolisanim separacionim procesima korisni fluks kroz membranu dobija pravljenjem veoma tanke membrane i velikih koncentracionih gradijenata u membrani. [20]

Osnovu *pore-flow* modela čini konvektivni protok pod pritiskom i najčešće se koristi da opiše protok u kapilari poroznog medijuma. Osnovna jednačina (jednačina 2.9) koja se odnosi na ovaj tip transporta predstavlja Darsijev zakon

$$J_i = K' c_i \frac{dp}{dx} \quad (2.9)$$

gde je:

$dp/dx$ - gradijent pritiska koji postoji u poroznom medijumu

$c_i$ - koncentracija komponente  $i$  u medijumu

$K'$ - koeficijent koji prikazuje prirodu medijuma. [20]

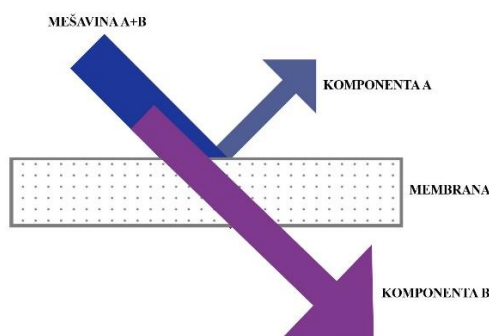
Razlika između dva mehanizma o kojima je bilo reči je u relativnoj veličini i učestalosti pora. [20]

## 2.2.4. Tipovi membrana

Membrane se uopšteno mogu podeliti na porozne i neporozne, a dalja podela podrazumeva:

1. *Izotropne* (mikroporozne, neporozne/guste, električno napunjene membrane),
2. *Anizotropne* i
3. *Keramičke, metalne i tečne membrane.*

Na slici 2.8. prikazan je osnovni sistem procesa separacije kada su u pitanju porozne membrane. Prikazana je idealna separacija, koja u praksi nije moguća jer uvek postoje čestice koje ostaju zajedno sa tečnostima, i tečnosti koje ostaju sa čvrstim materijama. [11, 27]



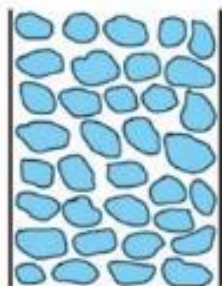
**Slika 2.8.** Osnovni princip poroznog membranskog procesa [27]

*Izotropne (mikroporozne) membrane* (Slika 2.9.) su po svojoj strukturi i funkcionalnosti veoma slične konvencionalnim filterima. Ove vrste membrana imaju krutu, veoma šuplju strukturu sa nasumično distribuiranim porama koje su veoma male u odnosu na pore kod konvencionalnih filtera. Njihove dimenzije kreću se u opsegu od 0.01-10 $\mu$ m u prečniku. Sve čestice koje su veće od najveće pore se automatski odbijaju pomoću membrane, čestice koje su manje od najveće pore, ali veće od najmanje pore se parcijalno odbijaju, prema distribuciji veličina pora membrane, dok čestice koje su manje od najmanje pore prolaze kroz membranu. Može se zaključiti da je separacija pomoću mikroporoznih membrana u funkciji veličine molekula i distribucije veličina pora. [20]

*Izotropne (neporozne/guste) membrane* (Slika 2.10.) sadrže gusti film kroz koji se permeat transportuje difuzijom pod pokretačkom silom pritiska, koncentracije ili električno potencijalnog gradijenta. Separacija različitih komponenti povezana je direktno sa njihovom relativnom brzinom transporta kroz membranu, koja se određuje pomoću njihove difuzivnosti i rastvorljivosti u membranskom materijalu. Neporozne, guste membrane vrše separaciju permeata sličnih veličina ukoliko se koncentracija permeata u membranskom permeatu značajno razlikuje. [20]

*Izotropne (električno napunjene) membrane* (Slika 2.11.) mogu biti guste ili mikroporozne, ali su uglavnom fine mikroporozne koje na zidovima pora nose fiksno pozitivno ili negativno napunjene jone. Membrane sa fiksno pozitivno napunjenim jonima nazivaju se i anjonske membrane, a membrane koje sadrže negativno napunjene jone nazivaju se katjonske membrane. U slučaju ovih membrana separacija je pod uticajem punjenja i koncentracije jona u rastvoru. [20]

*Anizotropne membrane* (Slika 2.12.) sastoje se iz ekstremno tankog površinskog sloja koji je podržan još tanjom poroznom strukturom. Površinski sloj i struktura ispod površinskog sloja mogu se formirati u pojedinačnim procesima, ali je njihovo formiranje moguće i kao zajednički proces. Kod kompozitnih membrana, slojevi su često formirani od različitih polimera. Separaciona svojstva i brzina propuštanja ovog tipa membrana određena su performansama površinskog sloja, jer se struktura podloge ponaša kao mehanička podrška. [20]



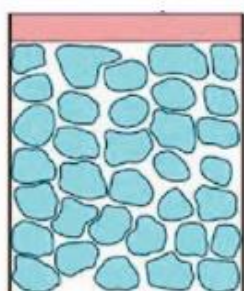
**Slika 2.9.** Izotropne mikroporozne membrane [30]



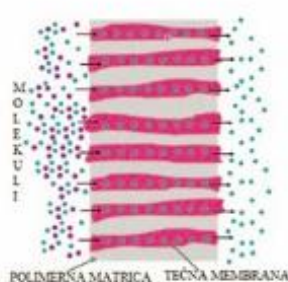
**Slika 2.10.** Neporozne guste membrane [30]



**Slika 2.11.** Električno napunjene membrane [30]



**Slika 2.12.** Anizotropne membrane sa tankim filmom [30]



**Slika 2.13.** Potporna tečna membrana [20]

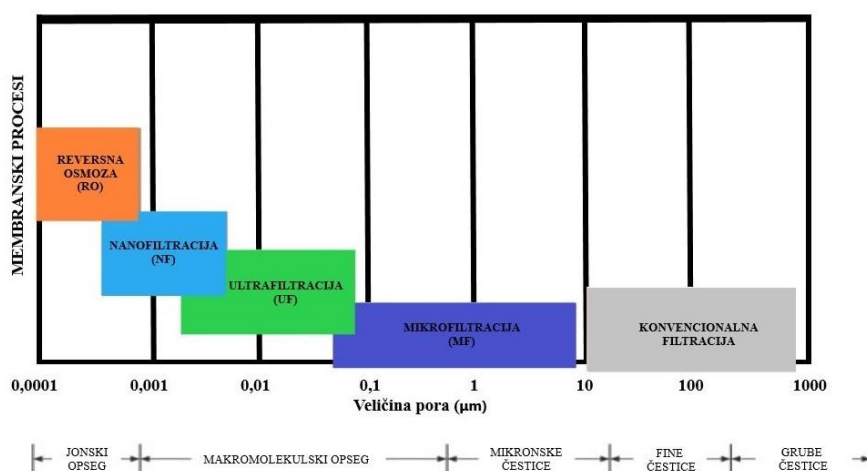
*Keramičke, metalne i tečne membrane* (Slika 2.13.) predstavljaju novu vrstu membrana izrađenih od manje konvencionalnih materijala. Keramičke membrane predstavljaju specijalnu klasu mikroporoznih membrana i svoju primenu nalaze u ultrafiltracionim i mikrofiltracionim procesima za koje je potrebna dobra otpornost prema rastvaraču kao i termička stabilnost. Guste metalne membrane koriste se za separaciju vodonika iz gasnih mešavina, a tečni potporni filmovi proizvedeni su radi olakšanja procesa transporta. [20]

## 2.2.5. Membranski procesi

Iako membranski procesi predstavljaju relativno novi tip separacione tehnologije, postoje četiri glavna membranska procesa koji se u velikoj meri primenjuju u industriji, a podeljeni su na osnovu veličine pora membrana i zahtevanog trans membranskog pritiska. [27]

1. Mikrofiltracija (0.1-10  $\mu\text{m}$ , 1-10 bar),
2. Ultrafiltracija (1-100 nm, 1-10 bar),
3. Nanofiltracija (0.5-10 nm, 10-30 bar) i
4. Reversna osmoza (<0.5 nm, 35-100 bar). [27]

Na slici 2.14. prikazana je klasifikacija primene različitih membranskih separacionih procesa zasnovana na veličini čestica ili molekula. [27]



**Slika 2.14.** Opseg primene različitih separacionih procesa zasnovan na veličini čestica [27]

Procesi mikrofiltracije, ultrafiltracije i reversne osmoze su konceptualno slični procesi, ali zbog razlike u prečniku pora dolazi do značajnih razlika u načinu na koji se membrane koriste. [20]

Jednostavan model protoka tečnosti kroz membrane opisuje membrane kao seriju cilindričnih kapilarnih pora sa prečnikom  $d$ . Protok tečnosti kroz pore ( $q$ ) dat je pomoću *Poison*-ovog zakona i glasi: (jednačina 2.10)

$$q = \frac{\pi d^4}{128\mu l} \times \Delta p \quad (2.10)$$

gde je:

$\Delta p$  – razlika u pritisku kroz pore,  
 $\mu$  – viskoznost tečnosti,  
 $l$  – dužina pore.



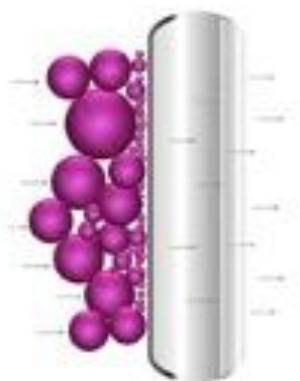
Protok po jedinici membranske površine predstavlja sumu svih protoka kroz individualne pore i dat je jednačinom 2.11

$$J = N \times \frac{\pi d^4}{128 \mu l} \times \Delta p \quad (2.11)$$

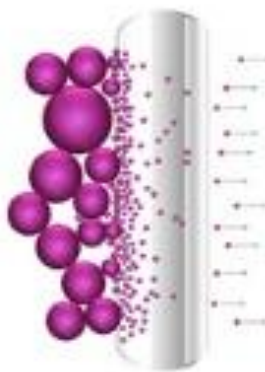
gde je:

N- broj pora po kvadratnom centimetru membrane. [20]

Mikroporozne ultrafiltracione i mikrofiltracione membrane koriste se za filtraciju čestica iz tečnosti, a mehanizam koji se koristi za filtraciju može se podeliti u dve kategorije. Prvu kategoriju predstavljaju površinski ili „screen“ filteri koji se koriste kod membrana koje imaju manje površinske pore u odnosu na čestice koje treba ukloniti. U ovom slučaju često se koriste anizotropne membrane. Čestice u propusnom fluidu su zarobljene i akumuliraju se na površini membrane, a čestice koje su dovoljno male da prođu kroz površinske pore se uglavnom ne zadržavaju u unutrašnjosti membrana.



**Slika 2.15.** Površinski filteri [20]



**Slika 2.16.** Dubinski- „Depth“ filteri [20]

Većina ultrafiltracionih membrana su „screen“ filteri. (Slika 2.15.) Drugu kategoriju predstavljaju „depth“ filteri koji zarobljavaju čestice da bi bile uklonjene u unutrašnjosti membrane. „Depth“ filteri su uglavnom izotropni i imaju sličnu strukturu pora kroz celu membranu. Većina mikrofiltracionih membrana su „depth“ filteri. (Slika 2.16.)

### 2.2.5.1. Mikrofiltracija

Mikrofiltracija predstavlja filtracioni proces koji pomoću poroznih membrana vrši separaciju suspendovanih čestica prečnika od 0.1-10  $\mu\text{m}$ . Mikrofiltracione membrane nalaze se po svojim karakteristikama između ultrafiltracionih membrana i konvencionalnih filtera. Kada su u pitanju mikrofiltracione membrane, pokretačka sila za transport kroz membranu je gradijent pritiska. [20,31]

Difuzija čestica i razlike osmotskog pritiska između obogaćenog rastvora i filtrata su zanemarljivo male, pa se maseni fluks kroz mikrofiltracione membrane može izračunati pomoću jednačine 2.12 [31]

$$J_V = \sum_i J_i \bar{V}_i \cong L_v \frac{\Delta p}{\Delta z} \quad (2.12)$$

gde je:

$J_V$  - zapreminski fluks kroz membranu

$v$  i  $i$  - „indeksi“ koji se odnose na zapreminu i komponente u rastvoru

$\bar{V}$  - parcijalna molarna zapremina,

$p$  – pritisak

$L_V$  - fenomenološki koeficijent koji se odnosi na hidrodinamičku propustljivost membrane

$\Delta p$  - razlika pritiska između obogaćenog i filtracionog rastvora i

$\Delta z$  - debljina membrane.

Maseni transport kod mikrofiltracionih membrana dešava se pomoću viskoznog protoka kroz pore, a čvrsta membranska matrica može se smatrati kompletno nepropustljivom. Iz ovih razloga hidrodinamička propustljivost se može iskazati preko veličine pora membrana i poroznosti, a prema *Hagen-Poiseuille* zakonu (jednačina 2.13) [31]

$$J_V = \frac{\varepsilon r^2 \Delta p}{8\mu\tau \Delta z} \quad (2.13)$$

gde je:

$J_V$  - zapreminski fluks kroz membranu

$\varepsilon$  - poroznost membrane

$r$  - prečnik pora

$\tau$  - faktor tortuoznosti

$\Delta p$  - razlika u pritisku kroz membranu i

$\Delta z$  - debljina membrane.

Faktor tortuoznosti ( $\tau$ ) ili zakrivljenost pora definiše se kao odnos između stvarne dužine pora u odnosu na debljinu membrane, uzimajući u obzir da je dužina pora u nekom trenutku duža u odnosu na poprečni presek membrane. Faktor tortuoznosti je uvek veći od 1, dok je poroznost ( $\varepsilon$ ) uvek manja od 1. [31]

Fluks kroz mikrofiltracionu membranu koji se često odnosi na filtracionu brzinu objašnjen je u predhodnoj jednačini i predstavlja jedan od bitnih parametara kada je u pitanju praktična primena mikrofiltracionih membrana. Drugi bitan parametar predstavljaju separacione karakteristike membrane koje su uglavnom okarakterisane zadržavanjem ili odbijanjem čestica određene veličine, a prikazane su jednačinom 2.14

$$R_i = \left(1 - \frac{c_i^p}{c_i^f}\right) \quad (2.14)$$

gde je:

$R$ - koeficijent odbijanja

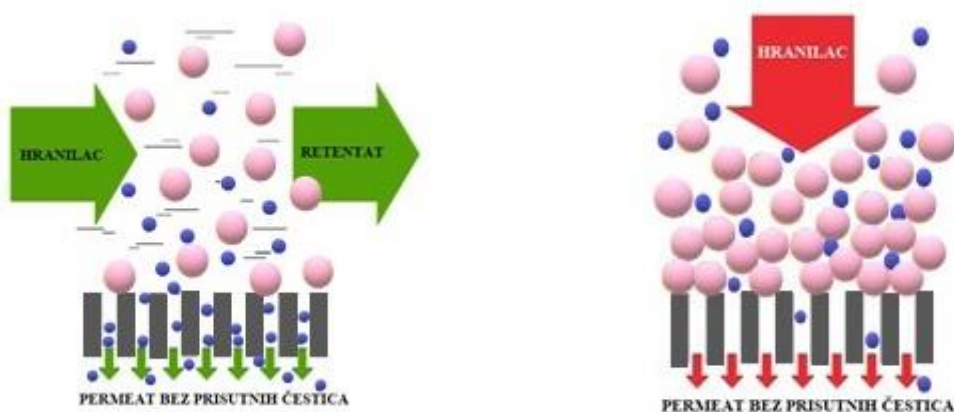
$c$ - koncentracija

$i$ - „indeks“ koji se odnosi na komponente u „feed“-u i permeatu

$f$  i  $p$ - „indeksi“ koji se odnose na obogaćen rastvor i talog ili filtracioni rastvor

Koeficijent odbijanja ( $R$ ) je uvek manji ili jednak jedinici i u funkciji je čestica i veličine pora kao i distribucije pora. [31]

Postoje tri tipa procesnog dizajna koja se uglavnom koriste kod mikrofiltracije. Prvi tip naziva se „*dead-end*“ ili „*in-line*“ filtracija i pri ovom procesu protok fluida je prisiljen da prolazi kroz membranu pod dejstvom pritiska. Kako se čestice akumuliraju na površini membrane ili u njenoj unutrašnjosti, tako raste pritisak koji je potreban da zadovolji zadati protok. U nekom trenutku membrana se mora zameniti jer membrana gubi svoju funkciju, protok opada kroz membranu. Oprema potrebna za ovaj tip procesnog dizajna je jednostavna, ali zadržane čestice zapušavaju membranu relativno brzo.



Slika 2.17. Filtracija unakrsnim i direktnim protokom [20]

Imajući u vidu činjenicu da „*dead-end*“ filtracija ne zadovoljava sve potrebe, 70-ih godina dizajniran je alternativni proces „*cross-flow*“ filtracija u kojoj obogaćen rastvor cirkuliše preko površine filtera i proizvodi dva „mlaza“. Jedan je čisti permeat bez prisutnih čestica, a drugi je koncentrovani retentat koji sadrži čestice. Oprema koja se koristi za ovaj proces je kompleksnija i skuplja u odnosu na „*dead-end*“ filtraciju, ali je i životni vek membrana u ovom slučaju duži. (Slika 2.17.)

Za „*dead-end*“ filtraciju se uglavnom koriste „*depth*“ filteri, dok se za „*cross-flow*“ filtraciju uglavnom koriste „*screen*“ membranski filteri jer prikupljaju zadržane čestice na površini membrane i omogućavaju filteru da ostane čist. U poslednjih nekoliko godina dizajniran je treći tip procesa „*semi-dead-end*“ filtracija. U ovom sistemu membranske jedinice se ponašaju kao „*dead-end*“ filteri dok pritisak potreban da zadovolji protok kroz filter ne dostigne maksimalni nivo. U ovoj tački filter se ponaša kao „*cross-flow*“ filter dok se istovremeno vraća sa vazduhom ili permeatom rastvora. Posle kratkog vremena provedenog u „*cross-flow*“ stanju radi uklanjanja materijala deponovanih na membrani, sistem se ponovo ponaša kao „*dead-end*“ filter. [20]

Za polja primene mikrofiltracionih membrana, pre svega u oblasti medicine ili farmacije prodiranje bilo koje čestice bakterija kroz membranu može biti kritično i ugrožava postupak filtracije. Takođe, je i membranski integritet (odsustvo membranskih defekata ili prevelikih pora) veoma važan pa se iz tih razloga koristi nekoliko testova za karakterizaciju veličine pora membrana i distribuciju veličine pora kako bi se utvrdio kvalitet same membrane.

Jedan od najčešće korišćenih testova je „*Bubble Point Test*“ koji je jednostavan, brz i pouzdan. Kod ovog testa membrana se prvo pokvasi pogodnom tečnošću (vodom kada su u pitanju hidrofилne membrane ili metanolom u slučaju hidrofobnih membrana), a zatim se postavi u držač sa slojem tečnosti na površini. Vazduh se dovodi sa donje strane membrane, a pritisak polako raste dok ne dođe do pojave prvih vazdušnih balona na površini membrane. Ovaj pritisak naziva se „*bubble point*“ pritisak i predstavlja karakteristično merenje prečnika najveće pore u membrani. [20]

„*Bubble point*“ pritisak ( $\Delta p$ ) može biti u korelaciji sa prečnikom pora ( $r$ ) preko jednačine 2.15

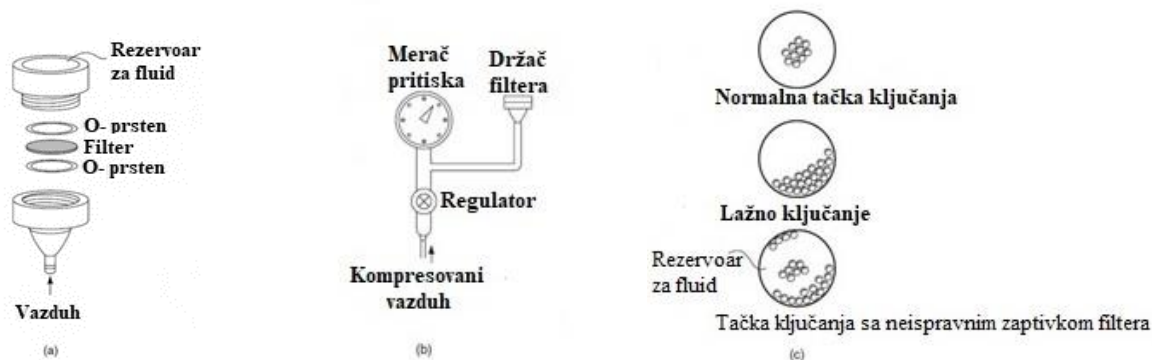
$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (2.15)$$

gde je:

$\gamma$ - površinska tenzija fluida,  
 $\theta$ - kontaktni ugao čvrsto/tečno [20]

Mikrofiltracione membrane su heterogene strukture, što znači da imaju strogo definisanu uniformnu raspodelu ili distribuciju veličine pora. U slučaju kada je pritisak mnogo veći od pritiska potrebnog za dostizanje „*bubble point*“ sve pore su u potpunosti napunjene tečnošću tako da gas jedino može da prođe kroz membrane difuzijom kroz tečni film. Direktno ispod „*bubble point*“ pritiska tečnost počinje da odlazi iz najvećih pora i tada brzina difuzije počinje da raste sve dok tečnost u potpunosti ne izađe iz najvećih pora, pri čemu dolazi do formiranja balona gasa na membranskoj površini. Kako pritisak gasa nastavlja da raste, tako dolazi do odlaska tečnosti i iz drugih pora i tada se javlja konvektivni protok gasa kroz membranu. Ovo se nekada naziva i „*foam all over preassure*“ i služi za merenje prosečne veličine pora membrane. [20]

Aparatura koja se koristi za ovu vrstu karakterizacije membrana prikazana je na slici 2.18 i predstavlja najjednostavniju aparaturu za merenje „bubble point“ –a. Iako se ovaj test vrlo često koristi zbog svoje brzine i lakoće, on je subjektivan i različiti operateri mogu dobiti različite rezultate testa. [20]



**Slika 2.18.** „Bubble point“ - tačka ključanja test merenje a)bočni pogled na filter držač; b) test aparatura; c)tipični proizvedeni „bubble“ oblici [20]

Iako je životni vek ovog tipa membrana veoma kratak, one zbog svoje niske cene nalaze primenu u farmaceutskoj industriji, za sterilizaciju piva i vina, kao i u elektronskoj industriji. [20]

### 2.2.5.2. Ultrafiltracija

Ultrafiltracija koristi fino porozne membrane za separaciju vode iz makromolekula i koloida. Ovom vrstom filtracije mogu se filtrirati čestice čiji je raspon prečnika od 1- 100 nm. Prve sintetičke membrane proizvedene su ranih 1900-ih godina i proizveo ih je Bechhold koristeći nitrocelulozu. On je prvi na ovim membranama izmerio „bubble point“. Do 1963-e godine ova vrsta membrana korišćena je samo u laboratorijske svrhe i nije imala industrijsku primenu dok Loeb i Sourirajan nisu proizveli anizotropnu celuloza-acetat membranu. Kasnije su Michaels i njegovi saradnici proizveli sličnu anizotropnu ultrafiltracionu membranu iz celuloze-acetata i sličnih polimera kao što su poliakrilonitril i njegovi kopolimeri, aromatični poliamidi, polisulfon. Ova vrsta polimera i danas se često koristi za dobijanje ultrafiltracionih membrana. U tom periodu svi ultrafiltracioni sistemi su radili u „cross-flow“ režimu, ali kod ovog tipa membrana javljao problem njihovog propadanja ili prljanja. [32,33,34,35]

Propadanje (prljanje) membrane je proces koji rezultira gubljenjem sposobnosti membrane usled deponovanja suspendovanih ili rastvorenih supstanci na njenu površinu i predstavlja jedno od glavnih ograničenja za postizanje uspešne filtracije. [27]

Postoji nekoliko parametara koji utiču na prljanje membrane i to su: priroda i koncentracija rastvora i rastvarača, tip membrane, distribucija veličine pora i površinske karakteristike i vrsta membranskog materijala. [27]

Kao jedno od rešenja za kontrolisanje propadanja membrana bilo je održavanje konstantnog fluksa, koje je u velikoj meri poboljšalo ranija loša svojstva ultrafiltracionih membrana. Tokom procesa održavanja konstantnog fluksa, konstantan protok promenjive pritisne pumpe koristi se da povuče rastvor sa strane membrane gde se permeat nalazi. Pumpa stvara negativan pritisak i permeat prolazi kroz membranu. Tokom vremena, kako se membrana prlja, raste pritisak potreban da zadovolji konstantni fluks. U nekom trenutku pritisak doseže do konačne (kritične) tačke i tada se membranske jedinice sklanjaju i čiste. Ukoliko je fluks kroz membrane podešen na niske vrednosti, vreme između čišćenja može biti veoma dugo, pogotovo ako se operacija konstantnog fluksa kombinuje sa nekim drugim tehnikama radi održavanja membrane čistom. [32,33,34,35]

Ultrafiltracione membrane su uglavnom anizotropne strukture i dobijene su pomoću Loeb-Sourirajan procesa.

Membrane proizvedene Loeb-Sourirajan procesom sastoje se iz jednog membranskog materijala, ali se poroznost i veličina pora menjaju u različitim slojevima mebrane. [20] Ove vrste membrana imaju fini porozni površinski sloj koji izvodi separaciju i deblji sloj koji kao potpora gornjem sloju ima mnogo otvorenije mikroporozne strukture i služi da obezbedi mehaničku čvrstoću membrane. [20]

Kod ultrafiltracije se kao pokretačka sila koristi gradijent pritiska, a transport mase dešava se pomoću konvekcije kroz pore. Ove vrste membrana su asimetrične strukture i imaju značajno manje veličine pora u odnosu na mikrofiltracione membrane. Pošto ultrafiltracione membrane zadržavaju neke rastvore niske molekulske mase, razlike osmotskog pritiska između „*feed-a*“ i filtrata u ovom slučaju mogu biti značajne i difuzioni fluksevi rastvora kroz membranu nisu više zanemarljivi. Fluks individualne komponente u ultrafiltraciji može se izraziti u funkciji hidrostatičkog pritiska i razlike u hemijskom potencijalu različitih komponenti između „*feed-a*“ i filtracionog rastvora. Zapreminski fluks ( $J_v$ ) dat je jednačinom 2.16 [31]

$$J_v = \sum_i J_i \bar{V}_i = \sum_i \bar{V}_i L_i \frac{d\mu_i}{dz} + L_v \frac{dp}{dz} = \sum_i \bar{V}_i L_i \frac{d}{dz} (\bar{V}_i p + RT \ln \alpha_i) + L_v \frac{dp}{dz} \quad (2.16)$$

gde je:

$J$ - fluks

$L$ - fenomenološki koeficijent koji se odnosi na interakciju komponentata permeata sa membranskom matricom

$\bar{V}$ - parcijalna molarna zapremina

$\mu$ - hemijski potencijal

$p$ - hidrostatički pritisak

$z$ - direkcionalna koordinata

$a$ - aktivnost

$v$  i  $i$  – „indeksi“ koji se odnose na zapreminski protok i individualne komponente [31]

Prvi deo jednačine 2.16 označava difuzione flukseve svih komponenti u porama membrane, a drugi deo jednačine odnosi se na zapreminski fluks.

Kod ultrafiltracije ukupan zapreminski fluks razblaženog rastvora može se iskazati prvom aproksimacijom fluksa rastvarača gde je  $J_v \approx J_w$ , a aktivnost rastvarača u rastvoru  $a_w$  može se izraziti preko osmotskog pritiska.

Uzimajući u obzir linearnu vezu pritiska i gradijenta aktivnosti kroz membranu, integracija predhodne jednačine daje fluks kroz ultrafiltracione membrane u funkciji razlika pritiska između „*feed-a*“ i rastvora permeata, hidrodinamičke propustljivosti za viskozni protok, razlike osmotskog pritiska između „*feed-a*“ i rastvora permeata i fenomenološkog koeficijenta koji određuje difuzioni protok vode kroz pore membrane. (jednačina 2.17) [31]

$$J_v \cong J_w = \bar{V}_w 2L_w \frac{\Delta p - \Delta\pi}{\Delta z} + L_v \frac{\Delta p}{\Delta z} \quad (2.17)$$

gde su:

$J_v$  i  $J_w$ - totalna zapremina i fluks rastvarača

$\Delta p$  i  $\Delta\pi$ - hidrostatički i osmotski gradijent pritiska kroz membranu

$L_v$ - hidrodinamička propustljivost

$L_w$ - difuziona propustljivost rastvarača

$\Delta z$ - debljina selektivne barijere membrane [31]

Za dobijanje ultrafiltracionih membrana danas se koristi ograničen broj materijala, prvenstveno poliakrilonitril, polivinilhloride, polisulfon, kao i neki aromatični poliamidi i celuloza acetat. [36]

### 2.2.5.3. Nanofiltracija

Nanofiltracija predstavlja relativno nov proces membranske filtracije takozvanu „*cross-flow*“ filtracionu tehnologiju i nalazi se između ultrafiltracije i reversne osmoze. Nominalna veličina pora ovih membrana je uglavnom 1 nm, ali se one uglavnom karakterišu preko molekulskog ostatka, češće nego preko veličine pora. Kod ove vrste membrana zahtevano je da trans-membranski (pad pritiska kroz membranu) pritisak bude niži nego kod membrana za postupak reversne osmoze (RO membrane), što u velikoj meri smanjuje troškove samog procesa. [8]

#### 2.2.5.4. Reversna osmoza

Reversna osmoza predstavlja proces desalinizacije vode korišćenjem membrana koje su propustljive za vodu, ali su nepropustljive za soli. [20]

Reversna osmoza je skoro potpuno limitirana na vodene tretmane, ali se u poslednje vreme radi na proizvodnji sličnih membranskih procesa koji će vršiti separaciju rastvora iz organskih rastvarača. Ova tehnologija naziva se hiper filtracija i dalje je u većini slučajeva zastupljena samo u laboratorijama. [20]

Kod reversne osmoze, pokretačka sila je takođe razlika u hidrostatičkom pritisku. Membrane koje se koriste za ovaj tip filtracije su asimetrične strukture i poseduju gusti sloj koji predstavlja barijeru. Pretpostavlja se da su u ovom sloju individualne komponente transportovane difuzijom i da je viskozni protok kroz pore zanemarljiv. [31]

Sistem za reversnu osmozu sastoji se iz membrane i dvokomponentnog rastvora hranioca (rastvor i rastvarač), pa se dva nezavisna fluksa javljaju pri korišćenju membrane (jednačina 2.18)

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k (i, k = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (2.18)$$

gde je:

$J$ - fluks različitih komponenti

$L$ - fenomenološki koeficijent

$X$ - pokretačka sila

$i$  i  $k$ - „indeksi“ koji se odnose na komponente [31]

Veliki broj membranskih materijala i tehnika pripreme membrana koristi se za dobijanje RO membrana. Celuloza acetat je prvi materijal koji je korišćen za dobijanje RO membrana. I danas se membrane na bazi celuloza acetata koriste zbog svoje lake izrade, otpornosti na degradaciju oksidantima, kao i zbog mehaničke žilavosti, ali u mnogo manjoj meri. [20]

RO mebrane mogu se podeliti u tri glavne kategorije:

1. Desalinacione membrane za morske i slane vode
2. Nanofiltracione membrane niskog pritiska i
3. Hiperfiltracione membrane koje služe za separaciju rastvora iz organskih rastvarača [20]

Kako i kod ultrafiltracionih membrana tako i kod RO membrana prljanje membrana predstavlja jedan od glavnih problema i nedostataka membrane. Uzrok i prevencija prljanja prvenstveno zavise od načina na koji je voda kao hranilac tretirana kao i od kontrolisanja same procedure. Kod RO membrana kontrola prljanja predstavlja bitan faktor i uključuje predtretman vode da bi se u što većoj meri smanjilo zagušenje membrane. Kod ovog tipa membrana prljanje se javlja i kao posledica deponovanja mulja, bioprljanja (rast bakterija na membranskoj površini) i organskim prljanjem (pojava ulja ili masti na površini membrane). [20]



## 2.2.6. Dizajniranje membranskog procesa i primena membrane

Pri dizajniranju membranskog procesa postoje neke osnovne karakteristike koje treba uzeti u obzir i to su:

-*Selektivnost membrane* koja je određena distribucijom veličine pora, ali je takođe i pod uticajem površinskih svojstava membrane,

-*Protok filtera* koji je pod uticajem dva fenomena: prljanje membrane i koncentracija polarizovanih efekata što rezultira vrednostima fluksa znatno nižim u poređenju sa vrednostima za potpuno čistu membranu

-*Kapacitet sistema* predstavlja zapreminu hranioca koji može biti obrađen pojedini membrane površine, pre nego što membrana mora biti regenerisana ili zamenjena. Kapacitet se često definiše kao tačka na kojoj brzina protoka filtrata pada najmanje 10% u odnosu na inicijalnu vrednost. [37,38]

**Tabela 2.1.** Primena komercijalno dostupnih MF, UF, NF i RO membrana, kao imaterijali koji se uglavnom koriste za njihovo dobijanje [20,39,40]

Tip membrana	Primena	Materijali koji se uglavnom koriste za proizvodnju membrana
MF	-Tretmani vode za piće -Sterilna filtracija	-Celuloza acetat -Poliamidi -Poliolefini -Najlon
UF	-Desalinacija -Sterilna filtracija -Biomolekulski oporavak	-Kopolimeri poliakrilonitrila -Aromatični poliamidi -Polisulfoni
NF	-Desalinacija -Separacija soli -Tretmani otpadnih voda	-Aromatični poliamidi -Celuloza acetat
RO	-Proizvodnja ultra čiste vode -Desalinacija -Tretmani otpadnih voda	-Celuloza acetat -Poliamid

## **2.3. Nanovlakna i njihova primena u membranskim sistemima filtracije**

### **2.3.1. Definicija i dobijanje nanovlakana**

Poslednjih godina nanovlakna imaju široki spektar primene zahvaljujući njihovim specifičnim svojstvima kao što su velika površina u odnosu na masu, mala gustina, velika zapremina pora, mala poroznost, kao i zbog svoje velike zatezne čvrstoće u odnosu na konvencionalna vlakna. Nanovlakna su sposobna da formiraju veoma poroznu mešavinu, a njihova velika površina u odnosu na zapreminu u velikoj meri utiče na poboljšanje performansi potrebnih za različite primene. Porozne strukture koje nastaju od nanovlakana predstavljaju dinamičan sistem u kom se veličina i oblik pora mogu menjati, što nije slučaj kod konvencionalnih poroznih struktura. [41,42]

Nanovlaknima se smatraju vlakna čiji je prečnik manji od 1000 nm ili 1  $\mu\text{m}$  i dobijaju se različitim postupcima: procesom topljenja, procesom polimerizacije na granici faza, faznom separacijom ili procesom elektropredenja. Polimerna nanovlakna se uglavnom dobijaju procesom elektropredenja. Metodom elektropredenja dobijaju se netkani materijali. Netkani materijali predstavljaju tekstilne materijale koji su međusobno povezani vlaknima, bez ikakvog pletenja. Netkana nanovlakna predstavljaju jednu od prvih alternativa za tradicionalni tekstil, imaju primenu kao filteri, energetska skladišta, kao tekstil za higijenu i zdravstvenu negu, toplotni i izolacioni materijal, ekološki materijal, materijal za gradnju, kao geotekstil i kao automobilski tekstil. [43,44,45]

Metoda elektropredenja izdvojila se od ostalih metoda zbog mogućnosti korišćenja najraznovrsnijih polimera za dobijanje nanovlakana kao i zbog mogućnosti kontrolisanja prečnika morfologije i fibrozne strukture, kao i lake modifikacije dodavanjem različitih rastvorljivih supstanci ili nanomaterijala u rastvor. [46,47]

Najvažnije morfološko svojstvo vlakana koja su dobijena metodom elektropredenja predstavlja njihov prečnik, koji ujedno predstavlja i glavni parametar za kontrolu kvaliteta. Razni faktori koji uključuju parametre procesa, svojstva polimernog rastvora, kao i parametri okoline, utiču na morfološke karakteristike dobijenih vlakana. [48]

### **2.3.2. Karakteristike i primena nanovlakana**

Najvažnije karakteristike nanovlakana:

- Velika specifična površina,
- Fleksibilnost površine,
- Bolja mehanička svojstva (krutost, zatezna čvrstoća) u odnosu na druge vrste materijala
- Velika poroznost,
- Mala veličina pora i
- Opseg prečnika pora (50-1000) nm. [49,50]

Najčešće korišćeni materijali za dobijanje nanovlakana:

- Polimerni rastvori,
- Različiti polimeri, koji uključuju polietilen oksid, DNA, poliaramide i polianiline,
- Organski (najlon, poliestar, akril) i biološki (kolagen, proteini) polimeri i
- PVA, PS, PAN, celuloza. [50]

Najčešća primena nanovlakana:

- Vazдушna filtracija,
- Vodena filtracija,
- Poboljšanje performansi materijala za izradu odevnih predmeta (vodoodbojnost, provodljivost vazduha, prenos vlage, otpornost na vetar i otpornost na habanje). [51]

Mogućnost korišćenja nanovlakana za određenu primenu zavisi od svojstava materijala od kojih je izrađena nano mreža, kao što su površina i veličina pora. Iz tih razloga i individualna nanovlakna i nanomreža dobijena od nanovlakana zahtevaju preciznost u smislu veličine prečnika, uniformnosti, dužine, gustine pakovanja vlakana, brzine proizvodnog procesa, kao i debljine, strukture i veličine mreže.

*Prečnik nanovlakana* u većini slučajeva proces elektropredenja dovodi do formiranja vlakana sa opsegom prečnika od 500nm do 50nm. Za određene polimerne sisteme postoje poteškoće pri dobijanju vlakana manjeg prečnika. U slučajevima kada je potrebno dobiti veći prečnik ili formirati neravnine ili druge strukture postoji mogućnost dodavanja tercijalnih polimera radi promene morfologije nano mreže.

*Uniformnost nanovlakana* u većini slučajeva se definiše u smislu standardne devijacije prečnika vlakna kroz nano mrežu. Zavisno od metode kojom se nanovlakna dobijaju može doći do varijacija, ali se kod mnogih metoda dobija prečnik vlakana standardne devijacije manje od 20%. Za primene za koje je uniformnost vlakana od velikog značaja mreža nanovlakana se namerno pravi iz široke disperzije veličine vlakana tj. iz heterogene mreže.

*Dužina nanovlakana* uglavnom se izražava u denima, koji se određuju kao težina u gramima kroz 9 000m dužina. Za nanovlakna uobičajna je dužina od 0,01 den, ali može i varirati zavisno od polimera koji se koristi za dobijanje nanovlakna.

*Gustina pakovanja vlakana*- broj vlakana po određenoj regiji računa se kao metar vlakna po  $\text{cm}^2$ . Za određene primene gustina pakovanja vlakana predstavlja bitniju karakteristiku nego debljina.

*Brzina proizvodnje* van laboratorije može se meriti na više načina. U slučajevima kada se mere za prečnik vlakana i uniformnost vlakana drže konstantim, sposobnost proizvodnje nanovlakana se uglavnom bazira na  $\text{m}^2$  materijala proizvedenim tokom godine. U slučajevima adekvatno konfigurisane opreme, moguće je proizvesti 40 miliona  $\text{m}^2$  PA6 godišnje. [52]

## **2.4. Površinska modifikacija membrana za filtraciju**

Polimerne membrane su veoma efikasne kao sredstvo za filtraciju i samim tim prečišćavanje tečnih fluida. Nedostatak primene ovih vrsta membrana je brza zaprljanost same membrane. Modifikacija površine membrane je jedan od načina da se smanji stepen zaprljanosti ili bar ublaži a time i održi produktivnost membrane. Neke do sada poznate tehnike modifikacije površine membrane uključuju površinsko premazivanje, hemijski tretman, UV zračenje i tretman plazmom. Bitna svojstva materijala za izradu membrana su dobra mehanička svojstva, toplotna stabilnost, hemijska otpornost i laka obradivost. Polimeri zadovoljavaju većinu ovih svojstava, uz veliku dostupnost i prihvatljivu cenu, predstavljaju materijal izbora za membrane za filtraciju vode. Veliki nedostatak ove vrste membrana je njihova površinska hidrofobnost koja održava integritet same strukture membrane, ali i prljanje tokom rada membrane može predstavljati veliki problem. Jedan od načina rešavanja ovog problema je modifikacija površine polimerne membrane. [53]

Prvi poznati primeri površinske modifikacije membrana za filtraciju govore o premazivanju porozne strukture membrane, nanošenjem rastvora kolodijuma na čistu površinu membrane, odnosno nitroceluloze koja je rastvorena u mešavini alkohola i etra ili pak rastvorom glacijalne kiseline i želatina. [54] Promene veličina pora zavisila je od koncentracije kolodijuma ili želatina u rastvoru kao i od debljine nanosene prevlake.

Novija istraživanja idu u pravcu sinteze membrana boljih karakteristika, ispitivanju efekta modifikacije membranske površine kao i ispitivanje uticaja svojstava površine na transportna svojstva membrane. Primena razblaženog rastvora želatina koja se nanosi na površinu membrane utiče na propustljivost membrane uz pojavu linearnog sniženja propustljivosti u zavisnosti od apsorbirane količine želatina. Ovo je posledica prodiranja želatina u samu membranu i formiranje filma unutar pora same membrane. [55]

Membrane koje se koriste u postupku reversne osmoze proizvedene su postupkom međufazne polimerizacije i na tako formiranu membranu, poroznu podlogu koja obezbeđuje mehaničku stabilnost membrane, nanet je tanki, gusti poliamidni barijerni sloj zahvaljujući kome se postiže izdvajanje soli iz morske vode i na taj način vrši desalinizacija. Najčešće se koristi za podlogu poliestarska tkanina. [56, 57]

Treba pomenuti i danas često korišćenu površinsku modifikaciju podloge nanošenjem tankog sloja polidopamina. Površine obložene polidopaminom postaju hidrofilne, prevlaka je tanka i ne menja geometriju membrane. Na taj način imamo hidrofobnu polimernu membranu sa modifikovanom hidrofilnom površinom. [58,59]

Pojava i razvoj polimera uticao je i na razvoj membranskih materijala. Poznate tehnike modifikacije površine su i ubacivanje različitih vrsta aditiva u sam rastvor polimera pre formiranja membrane, bez direktnog uticaja na samu površinu membrane. Dodati aditivi menjaju karakteristike površine jer aditivi koji se dodaju imaju hidrofilni karakter i težnju da migriraju na površinu ovako sintetisane membrane.

Premazivanje membrane nakon njene sinteze sa materijalima koji adsorbiraju na površinu membrane i veže za površinu sekundarnim vezama, Van der Valsovim ili elektrostatičkim interakcijama ili pak materijali koji se umreže na samoj površini membrane predstavljaju još jedan od načina modifikacije membrane. Umakanjem poliamidne membrane u 1% rastvor polietar-poliamid kopolimera dolazi do oblaganja membrane kopolimerom, membrana postaje hidrofilnija jer je adsorbirani polimer ispunio pore i hrapavu površinu membrane. Adsorpcija nanočestica TiO<sub>2</sub> na membranama od PES ublažava prljanje membrane i produžava njen radni vek. To se postiže namakanjem membrane u suspenziju nanočestica ili pak premazivanje površine sa rastvorenim nanočesticama u rastvoru polimera osnove membrane. [60]

Nedostatak procesa adsorbovanja premaza na površinu membrane je slaba veza premaza i membrane, te se često koriste tehnike umrežavanja premaza na samoj površini membrane, gde se formira hidrogel na površini membrane.

Plazma tretman ima široku primenu u modifikaciji površine polimera. Plazma predstavlja jonizovani gas proizveden jakim električnim pražnjenjem u uslovima niskog pritiska. Do promene površine dolazi interakcijom plazme sa površinom polimera, pri čemu se izazivaju elektronski pobuđena stanja u atomima polimera što kao rezultat daje cepanje homolitičke veze i stvaranja nezasićenih veza i slobodnih radikala.

Na ovaj način olakšana su umrežavanja unutar polimernih supstrata ili reakcije sa drugim molekulima koji se nalaze u neposrednoj blizini. Jedan od primera je i izlaganje vodi ili kiseoniku polimera koji je prethodno tretiran plazmom, gde dolazi do inkorporacije funkcionalnog kiseonika u polimer, a samim tim i do povećane hidrofobnosti površine čime se utiče na poboljšanu otpornost membrane. [61]

Imajući u vidu da postoji veliki broj različitih funkcionalnih površinskih delova polimera vršena su različita istraživanja koja se odnose na korelaciju između performansi membrane i uslova tretmana plazmom. Modifikacija površine membrane, procesi koji se odvijaju na granici plazma/membrana su u pravcu povećanja hidrofilitnosti površine membrane. Efikasnost modifikacije plazmom je u obrnutoj koleraciji sa količinom energije potrebnom za cepanje veza u polimerima i da je ovaj tretman jedan od načina za ugradnju hidrofilitnih OH, C-O, i C-Ox grupa u samu membranu. Na ovaj način lako se modifikuje površina PES I PSF membrana dok je modifikacija PE membrana otežana i ovako nastala hidrofilitnost površine PE membrana se lako gubi. [62, 63, 64]

Membrane tretirane plazmom pokazale su povećanje hidrofilitnosti, ali povećanje veličine pora i distribucije pora predstavljaju negativne strane ovog tretmana.

Tretmani plazmom se takođe mogu koristiti za formiranje sloja umreženih polimera na površini membrane. Kada se plazma koristi za površinske tretmane ili površinsku aktivaciju, interakcijom jonizovanog gasa molekula sa površinom membrane dolazi do stvaranja hidrofilitnih ili reaktivnih delova na površini same membrane, a ako se polimer sastoji iz monomera ili polimernih lanaca male molekulske težine, rekombinovanjem molekula može doći do stvaranja prevlake od umreženih polimera. [65]

Agensi koji modifikuju površinu membrane hemijskim putem u cilju poboljšavanja njenih karakteristika mogu uspostaviti kovalentne veze sa polimerima. U ovu svrhu upotrebljavaju se mali molekuli ili polimeri, a mehanizam njihovog povezivanja je različit i može biti ili klasičnim hemijskim reakcijama ili plazma i radijacionim tehnikama uspostavljanja veze.

Kada su u pitanje membrane za prečišćavanje vode, polimeri koji se najčešće koriste, mogu se različitim agensima hemijski modifikovati direktnim vezivanjem na aromatični prsten polimera, na primer sulfonovanjem. Na taj način dolazi do povećanja hidrofilitnih osobina u odnosu na nesulfonovani polimer. U zavisnosti od stepena sulfonovanja i usled povećanja hidrofilitnosti poboljšavaju se mehanička svojstva membrane. Sulfonovanje je jedan od najčešćih načina povećanja hidrofilitnosti inače više hidrofobnih polimera, bez opasnosti da u toku procesa dodje do degradacije.

U literaturnim podacima se opisuje više načina uvođenja sulfonske grupe u strukturu polimera. Tako su Higuchi i saradnici opisali površinsko sulfonovanje propan sulonom uz pomoc Friedel-Crafts katalize. [66,67,68,69,70]

Različite vrste zračenja koriste se za modifikaciju površine membrana. Ispitivanjem PSF membrana koje su podvrgnute modifikaciji UV zračenjem utvrđeno je da je došlo do povećanja protoka kroz membranu nakon samo par minuta izlaganja UV zračenju. Smatra se da je došlo do kidanja lanca polimera, slabljenja veza u matrici polimera kao i formiranja karboksilnih grupa reakcijom sa rastvorenim kiseonikom.

Prilikom korišćenja tretmana UV zračenjem dobijeni rezultati ukazuju i na povećanje hidrofилnosti površine membrane što se objašnjava zeta potencijalom koji je postao negativniji nakon 10 minuta zračenja. [71,72]

Sinteza membrana metodom elektropredenja je poznata i na ovaj način dobijaju se membrane velike poroznosti, gde parametri sinteze direktno karakterišu morfologiju i strukturu sintetisane membrane. Dobro kontrolisan proces sinteze, vodeći računa o svim parametrima procesa i njihovom uticaju na strukturu, svojstva a time i na funkcionalnost, daje membrane superiornih karakteristika, sa velikom površinom, velikim odnosom površine i zapremine, međupovezаноšću pora i ravnomernom raspodelom veličine pora. [73,74]

Korišćenje ove metode elektropredenja kao tehnike za modifikaciju već postojećih membrana, nanošenjem tankog sloja nanomreže na površinu membrane i njeno vezivanje na površini podloge ispitan je u eksperimentalnom delu ovog rada.

## 2.5. Elektropredenje

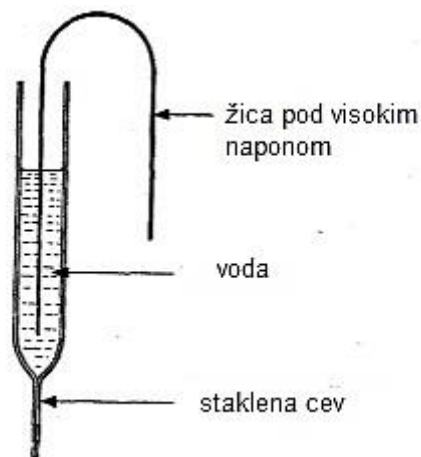
### 2.5.1. Istorija elektropredenja

Iako se sam termin elektropredenje ne koristi dugo (počinje da se pominje 1994 godine), sama ideja o ovom procesu datira više od 60 godina unazad.

Jedna od prvih ideja vezanih za elektropredenje dolazi od Formalasa i serije патената koji objašnjavaju osnovno podešavanje za proizvodnju polimernih filamenata korišćenjem elektrostatičkog polja.

Proces elektropredenja objašnjen je eksperimentalno, uvođenjem polimernog rastvora kao što je rastvor celuloza acetata u električno polje. Polimerni filamenti se formiraju iz rastvora, između dve elektrode, koje imaju suprotnu polarnost. Jedna od elektroda smeštena je u rastvor, a druga na kolektor. Polimerni rastvor prolazi kroz diznu metalnog šprica koji kontrolisano ispušta polimerni rastvor na kolektor formirajući vlakna. Ovim eksperimentima utvrđeno je da se različita vlakna formiraju u zavisnosti od viskoznosti i molekulske mase polimernog rastvora koji se koristi za dobijanje vlakana. Takođe je utvrđeno da i kada je rastojanje između šprica i kolektora malo, dobijena vlakna imaju tendenciju da se lepe na kolektor, kao i međusobno, zbog nepotpunog isparavanja rastvora. [75]

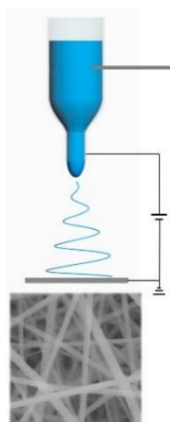
B. Vonnegut i R.L. Neubauer su 1952. godine uspeali da proizvedu mlazeve vrlo naelektrisanih uniformnih kapljica prečnika 0.1 mm primenom definisanog napona (5-10 kV). Za ovaj eksperiment korišćena je vrlo jednostavna aparatura prikazana na slici 2.19.



**Slika 2.19.** Šematski prikaz aparature za dobijanje vlakana

Staklena cev prikazana na slici 2.19. ima prečnik nekoliko desetina milimetara i napunjena je vodom ili nekom drugom tečnošću. Tečnost je povezana sa izvorom različitog napona pomoću žice koja se nalazi u cevi. Pre nego što se primeni napon, tečnost koja se nalazi u cevi, polako izlazi kroz kapilaru i formira kapi čiji je prečnik oko 1mm sa protokom dve do tri kapljice u toku jednog minuta koje ravnomerno padaju na kolektor.

Kada se napon poveća za nekoliko hiljada volti, kapi postaju sve manje i manje. Na oko 5000 volti, kapi su veoma male, izlaze velikom brzinom iz dizne staklene cevi i na taj način formiraju fine linije (mlazeve) rastvora, kao što je prikazano na slici 2.20.



**Slika 2.20.** Formiranje mlaza rastvora tokom procesa elektropredenja [76]

Kapi u prikazanom mlazu imaju prečnik  $100\ \mu\text{m}$ , a iz kapilare ih izlazi oko 100 u sekundi. Zavisno od primenjenog napona, kao i od karakteristika kapilare, svojstva dobijenih filamenata koji očvršćavaju iz rastvora su različita. [77]

V.G. Drozin je 1955. godine ispitivao disperziju niza aerosola (rastvor čestica u vazduhu) pod visokim naponom. U svom eksperimentu V.G. Drozin je koristio staklenu cev koja se završava finom kapilaram, sličnu onoj koju su koristili B. Vonnegut i R.L. Neubauer. V.G. Drozin je otkrio da određene tečnosti, pod definisanim uslovima, izlaze iz kapilare kao visoko disperzni aerosoli koji sadrže kapi uniformne veličine. [75]

Simons je 1966. godine patentirao aparaturu za proizvodnju ultra tankih netkanih materijala male mase korišćenjem tehnike elektropredenja. Aparatura je sadržala pozitivnu elektrodu uronjenu u polimerni rastvor, a negativna elektroda je povezana za kaiš na kome se formirao netkani materijal. Simons je utvrdio da su vlakna dobijana iz rastvora manje viskoznosti kraća i finija, dok su vlakna dobijena iz rastvora veće viskoznosti relativno kontinuirana. [75]

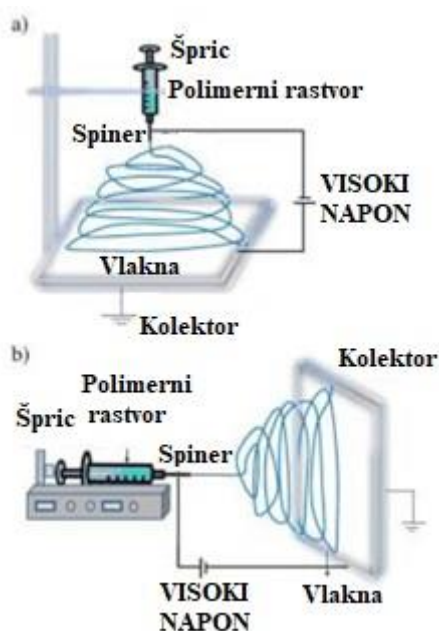
Baumgarten je 1971. godine napravio aparaturu za elektropredenje akrilnih vlakana prečnika  $0,05\text{-}1,1\ \mu\text{m}$ . Proces koji je Baumgarten koristio je najbližiji procesu koji se koristio 80-tih godina, a i onom koji se koristi i u poslednjih nekoliko godina. [75]



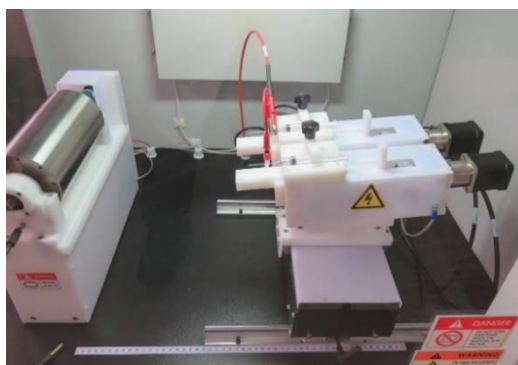
## 2.5.2. Proces elektropredenja

Danas elektropredenje predstavlja veoma efikasnu tehniku za dobijanje ultrafinih polimernih vlakana. Imajući u vidu prednosti ovog procesa kao što su cena, širok spektar primene i mogućnost korišćenja sintetičkih i prirodnih polimera ova metoda predstavlja jednu od vodećih kada je u pitanju proizvodnja nanovlakana. Sam proces elektropredenja zasniva se na efikasnoj proizvodnji kontinuiranih nanovlakana, velikog opsega prečnika korišćenjem visokog napona električnog polja. Nanovlakna dobijena na ovaj način imaju veću površinu, manje veličine pora i poroznija su u odnosu na konvencionalna vlakna. Prednost ovako dobijenih vlakana ogleda se i u mogućnosti kontrolisanja parametara pri proizvodnji vlakana što proširuje njihovu primenu na filtraciju, inženjerstvo tkiva, katalizu, senzore, kozmetiku. [78]

Šematski prikaz i aparatura koja se danas koristi za proces elektropredenja (slika 2.21, 2.22) sastoji se iz šprica napunjenog polimernim rastvorom, kolektora koji se koristi za deponovanje mreže nanovlakana i od prekidača za uspostavljanje visokog napona. Električno polje koje se javlja omogućava formiranje potrebnog mlaza rastvora. [79]



**Slika 2.21.** Šematski prikaz aparature za elektropredenje a) vertikalno postrojenje b) horizontalno postrojenje

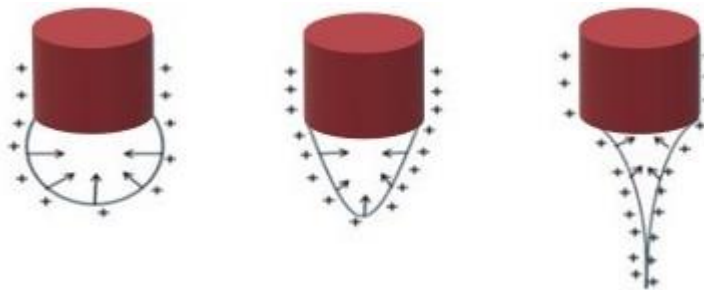


**Slika 2.22.** Uređaj za elektropredenje

Proces elektropredenja uključuje primenu visokog napona na kapilaru koja je povezana sa rezervoarom u kome se nalazi polimerni rastvor. Pod uticajem električnog polja kapljica polimernog rastvora na vrhu kapilare dobija kupasti oblik. U trenutku kada vrednost napona pređe kritičnu vrednost i savlada površinski napon kapi, formira se Taylor-ov konus i započinje formiranje nanovlakana (slika 2.23.). Na slici 2.23. šematski je prikazan način formiranja Taylorovog konusa.

Kada je jačina polja veća od površinskog napona tada elektrostatičke sile prouzrokuju izbacivanje tankog mlaza tečnosti. Mlaz prolazi kroz proces zgušnjavanja koji dovodi do formiranja ultratankih vlakana, kao rezultat isparavanja rastvarača. Ova vlakna, sa znatno smanjenim prečnikom, pod dejstvom električnog polja dalje putuju do uzemljenog provodnika i konačno se formiraju na kolektoru vidu dugačkih neprekidnih niti.

Na kolektoru se mogu postaviti materijali, kao podloge. i u tom slučaju novoformirana vlakna će se nanositi na postavljen materijal-podlogu, u obliku prevlake, što otvara polje novih istraživanja, a sve u cilju dobijanja novih materijala sa poboljšanim karakteristikama. [80]



**Slika 2.23.** Formiranje Taylor-ovog konusa

### 2.5.3. Parametri procesa elektropredenja

Parametri procesa elektropredenja u najvećoj meri određuju karakteristike dobijenih nanovlakana, pa je veoma bitno ustanoviti vezu između parametara procesa i dobijenih nanovlakana.

Pri procesu elektropredenja, bitni parametri mogu se podeliti u tri zasebne grupe i to su: parametri rastvora, procesni parametri i ambijentalni parametri.

### 2.5.3.1. Parametri rastvora

U parametre rastvora spadaju koncentracija, viskoznost, konduktivnost, molekulska masa, distribucija molekulske mase, površinski napon, polimerna struktura kao i svojstva rastvora.

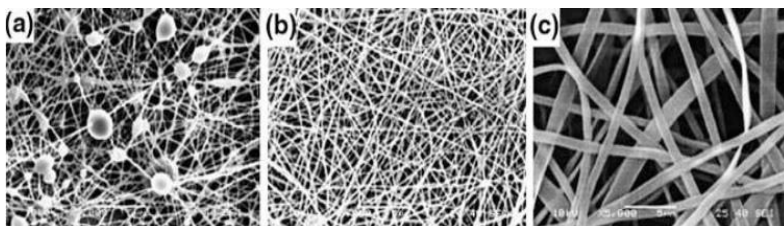
#### - Koncentracija

Kada čvrsti polimer disosuje u rastvaraču, viskoznost rastvora proporcionalna je koncentraciji polimera. Za proces elektropredenja i dobijanje nanovlakana bez defekata, veoma je bitno ustanoviti minimalnu potrebnu koncentraciju polimera. U slučajevima veoma niskih koncentracija rastvora usled male viskoznosti i velikog površinskog napona rastvora dešava se elektrosprej proces i dolazi do formiranja vlakana sa defektima. Kako koncentracija raste, tako se menja oblik defekata i dolazi do formiranja vlakana sa povećanim prečnikom. Pri prevelikoj koncentraciji ne može doći do proizvodnje kontinuiranih vlakana i iz tih razloga je određivanje optimalne koncentracije rastvora jedan od bitnijih parametara pri procesu elektropredenja. [81,82]

#### -Molekulska masa

Molekulska masa predstavlja još jedan od bitnih parametara kada je u pitanju proces elektropredenja imajući u vidu da molekulska masa utiče na viskoznost, površinski napon i konduktivnost, pa samim tim ima i veliki uticaj na morfologiju dobijenih nanovlakana. Ukoliko se koncentracija rastvora drži konstantnom uz korišćenje polimera koji imaju malu molekulsku masu, dolazi do formiranja vlakana sa defektima, dok polimeri veće molekulske mase formiraju procesom elektropredenja glatka vlakna sa velikim prečnicima. [83].

Struktura za različite molekulske mase prikazana je na slici 2.24.



**Slika 2.24.** SEM fotografije koje prikazuju tipične strukture polimera za elektropredenje različitih molekulskih masa a) 9.000-10.999 g/mol, b) 13.000-23.000 g/mol, c) 31.000-50.000 g/mol (koncentracija rastvora 25 wt.%)

#### -Konduktivnost

Konduktivnost rastvora određena je tipom polimera, korišćenim rastvaračem i prisustvom soli. Rastvori koji imaju veću konduktivnost dovode do formiranja nanovlakana sa manjim prečnikom. Dodavanjem soli polimernim rastvorima, raste njihova konduktivnost, kao i površinska gustina rastvora. [83, 84]

#### -Površinski napon

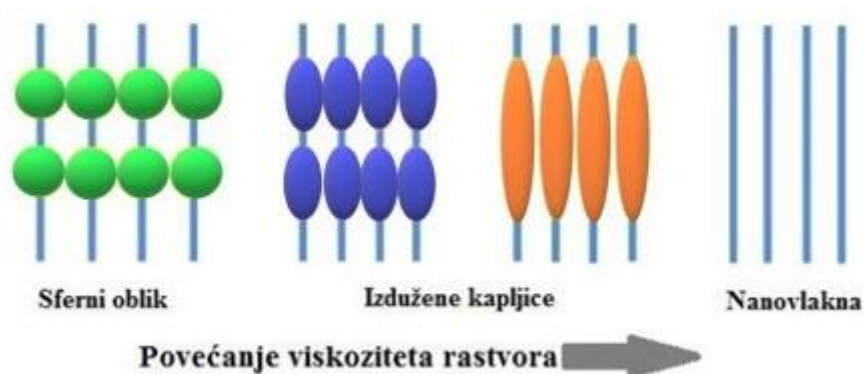
Korišćenjem različitih rastvarača dolazi do nastanka različitih površinskih napona. Smanjenje površinskog napona dovodi do formiranja nanovlakana bez defekata, ali i veoma niski površinski napon nije uvek zadovoljavajući za uslove elektropredenja. Da bi ostali parametri procesa ostali konstantni potrebno je ustanoviti gornju i donju granicu površinskog napona. Utvrđeno je da priroda rastvarača ima veliku ulogu u promeni površinskog napona. [84]

### -Viskoznost rastvora

Za dobijanje nanovlakana metodom eletropredenja zahteva se određena minimalna viskoznost rastvora. Viskoznost rastvora u velikoj meri utiče na morfologiju dobijenih vlakana. Pri veoma niskoj viskoznosti rastvora ne može doći do formiranja vlakana, dok je u slučajevima velike viskoznosti sam proces otežan jer polimerni rastvor ne može proći kroz diznu. Za svaki ispitivani rastvor mora se odrediti optimalan opseg parametara viskoznosti da bi se dobila nanovlakna potrebnih karakteristika. Viskoznost, koncentracija rastvora polimera i molekulska masa polimera su parametri koji su međusobno zavisni i variranjem ovih parametara utičemo na kvalitet formiranog nanovlakna tokom procesa eletropredenja.

Viskoznost rastvora može se prilagoditi promenom koncentracije rastvora polimera, a različite viskoznosti rastvora dovode do dobijanja različitih struktura.

Povećanje viskoznosti ili koncentracije rastvora dovodi do formiranja vlakana sa većim i uniformnijim prečnikom dok površinski napon predstavlja dominantan faktor kod niske viskoznosti jer dovodi do formiranja defekata. (slika 2.25.) [83]



**Slika 2. 25.** Uticaj viskoznosti na proces formiranja nanovlakana

### 2.5.3.2. Procesni parametri

U procesne parametre spadaju primenjeni napon, rastojanje između dizne i kolektora, brzina protoka, brzina punjenja i hidrostatički pritisak kapilare.

#### -Primenjeni napon

Primenjeni napon na rastvor tokom procesa eletropredena predstavlja jedan od bitnih parametara zato što do formiranja vlakana dolazi samo kada primenjeni napon nadmaši površinski napon koji je oko 1KV/cm i zavisi od vrste rastvora.

Primenjeni napon utiče na prečnik formiranog vlakana, ali prečnik samog vlakna zavisi i od drugih parametara kao što su koncentracija rastvora polimera i rastojanja između dizne i kolektora. Povećanje primenjenog napona dovodi do povećanja elektrostatičkih sila rastvora što dalje dovodi do redukcije prečnika vlakna, odnosno promenom primenjenog napona dolazi do promene oblika inicijalne kapi što dalje dovodi do promene strukture i morfologije vlakana. [85,86]

### -Brzina protoka i brzina punjenja

Brzina protoka polimera kroz diznu predstavlja još jedan od procesnih parametara koji direktno utiču na brzinu formiranja mlaza i samim tim na brzinu formiranja nanovlakana. Brzina punjenja rastvora predstavlja jedan od kritičnih faktora koji utiče na prečnik i morfologiju vlakana dobijenih procesom elektropredenja. U slučaju da brzina punjenja raste, gustina punioca se smanjuje što dalje dovodi do dobijanja vlakana manjeg prečnika. Iako se sa povećanjem brzine punjenja dobijaju vlakna manjeg prečnika, ukoliko je brzina punjenja prevelika, dolazi do formiranja vlakana sa defektima usled nedostatka vremena za isparavanje rastvarača. [87,88,89,90]

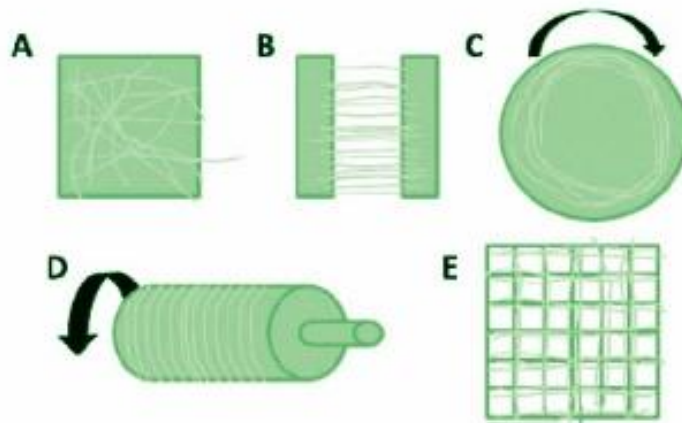
### -Distanca između dizne i kolektora

Distanca između dizne i kolektora predstavlja jedan od parametara koji utiče na svojstva formiranog nanovlakna. Pri procesu elektropredenja mora se odrediti optimalna udaljenost dizne od kolektora kako bi se omogućilo isparavanje rastvarača iz polimernog rastvora. U slučajevima kada je rastojanje veće od optimalnog dolazi do formiranja tankih vlakana, međutim, ukoliko je rastojanje između dizne i kolektora preveliko ili premalo može doći do formiranja vlakana sa defektima.

### -Kolektor

Kao kolektor se u većini slučajeva koristi aluminijumska folija, a sam oblik kolektora utiče na morfologiju dobijenih nanovlakana.

Postoje različiti tipovi kolektora čiji se oblik može menjati u zavisnosti od projektovanih funkcionalnih svojstava formiranog nanovlakna. Najčešće korišćeni kolektori su *pločasti kolektor* čijim korišćenjem se dobija mreža koja je neuredna, a vlakna su isprepletana i porozna i *rotacioni (valjak) kolektor* čije korišćenje dovodi do formiranja paralelnih nanovlakana koja imitiraju morfologiju glatkog mišićnog tkiva. (slika 2.26.).



**Slika 2.26.** Različite konstrukcije kolektora koji se koriste u elektrosponing procesu

- a) pločasti kolektor, b) paralelne elektrode, c) rotirajući disk, d) rotirajući valjak i
- e) mrežasti kolektor

### 2.5.3.3. Ambijentalni parametri

Ambijentalni parametri odnose se na vlažnost i temperaturu okoline, kao i na temperaturu rastvora i brzinu protoka vazduha.

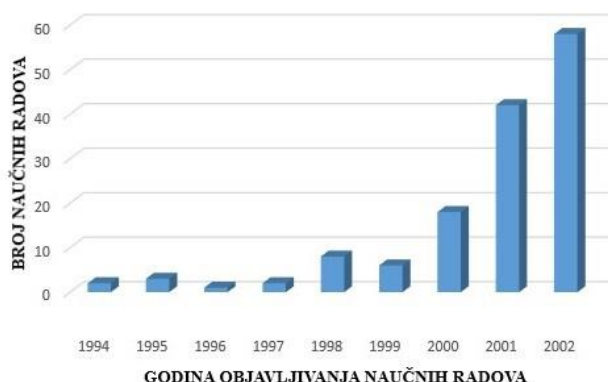
Ambijentalni parametri kao što su vlažnost i temperatura imaju uticaj na morfologiju i prečnik novoformiranih vlakana. Povećanjem temperature dolazi do formiranja vlakana smanjenog prečnika, dok manja vlažnost može dovesti do potpunog sušenja rastvarača. Povećanje vlažnosti dovodi do pojave malih pora na površini vlakna.

### 2.5.4. Polimeri korišćeni pri procesu elektropredenja i uticaj parametara procesa na finalni proizvod

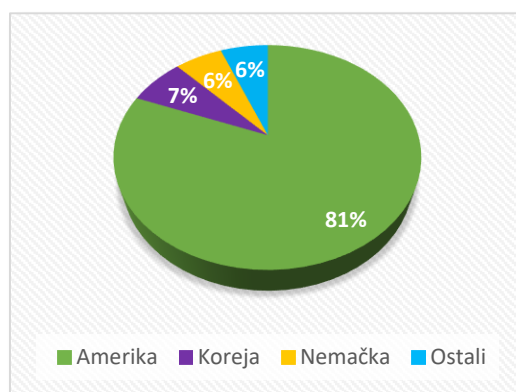
U današnje vreme se preko hiljadu različitih polimera koristi za dobijanje ultra tankih vlakana metodom elektropredenja. Polimeri koji se uglavnom koriste za dobijanje nanovlakana su: (PA-6.6)- Poliamid (najlon 6), (PU)- Poliuretan, (PBI)-Polibenzimidazol, (PC)- Polikarbonat, (PAN)- Poliakrilonitril, (PVA)- Polivinil alkohol, (PLA)- Polilaktička kiselina, (PEO)- Polietilen glikol, (PS)- Polistiren, (PET)- Polietilen teraftalat, (PVC)- Polivinil hlorid. [75]

Interesovanje za nanotehnologiju, kao i za ultrafina vlakna i vlaknaste strukture dobijene od različitih polimera sa prečnicima od nekoliko nanometara rezultiralo je povećanjem broja naučnih radova vezanih za metodu elektropredenja. Samo u periodu od 1994 godine pa do 2002 godine interesovanje nauke i porast broja istraživanja u oblasti primene procesa elektropredenja poraslo je preko 50 puta. Danas se radovi u ovoj oblasti mogu meriti hiljadama, sve zahvaljujući mogućnosti primene ove metode u mnogim oblastima, od hemije, biologije, biotehnologije, preko oblasti privrede, poljoprivrede, u oblasti životne sredine.

Na slici 2.27. grafički je prikazano poređenje porasta broja naučnih radova vezanih za ovu oblast u periodu od 1994-2002 godine. A na slici 2.28. prikazana je procentualna zastupljenost radova na ovu temu u svetu do 2002. godine. Možemo videti da su prva istraživanja na ovu temu vezana za oblast Amerike i da oni predstavljaju vodeće istraživače u ovoj oblasti.



**Slika 2.27.** Poređenje porasta naučnih radova u periodu od 1994-2002. godine



**Slika 2. 28.** Procentualna zastupljenost naučnih radova u svetu do 2002.

Postoje različiti parametri koji utiču na tok transformacije polimernih rastvora u nanovlakna metodom elektrospredjenja. S obzirom da svaka promena nekih od ovih parametara utiče na dobijena nanovlakna, različiti autori su se bavili promenom tih parametara u cilju razumevanja uticaja parametara na karakteristike dobijenih nanovlakana.

Idealne karakteristike nanovlakana dobijenih procesom elektrospredjenja korišćenjem različitih polimera odnose se pre svega na prečnik dobijenih vlakana. Prečnik formiranog vlakna trebalo bi da bude stalan i kontrolisan, površina vlakana bez defekata ili se defekti mogu kontrolisati. Tokom procesa elektrospredjenja ukoliko su projektovani parametri procesa optimalni očekuje se kontinuirana struktura formiranog nanovlakna.

Tokom projektovanja optimalnih parametara procesa sinteze elektrospredjenjem nije uvek moguće obezbediti sve neophodne uslove sinteze.

Imajući to u vidu, najbitniju karakteristiku dobijenih nanovlakana odnosno njihov prečnik koji zavisi od prečnika dizne kroz koju polimerni rastvor prolazi kao i od viskoznosti rastvora polimera, potrebno je definisati, kao i veličine koje imaju direktan uticaj na veličinu prečnika formiranog vlakna. Veća viskoznost rastvora dovodi do većih prečnika vlakana. [75]

Ispitivane su različite metode za dobijanje nanovlakana, ali je jedna od glavnih prednosti elektrospredjenja ta što se uz kontrolu i kalkulaciju, projektovanje parametara samog procesa, uslova sredine kao i početnih karakteristika polimera mogu dobiti vlakna željenih karakteristika. Dobijanje kompleksnih struktura je teže ili skoro nemoguće korišćenjem konvencionalnih metoda, zato se metoda elektrospredjenja pokazala kao metoda izbora.

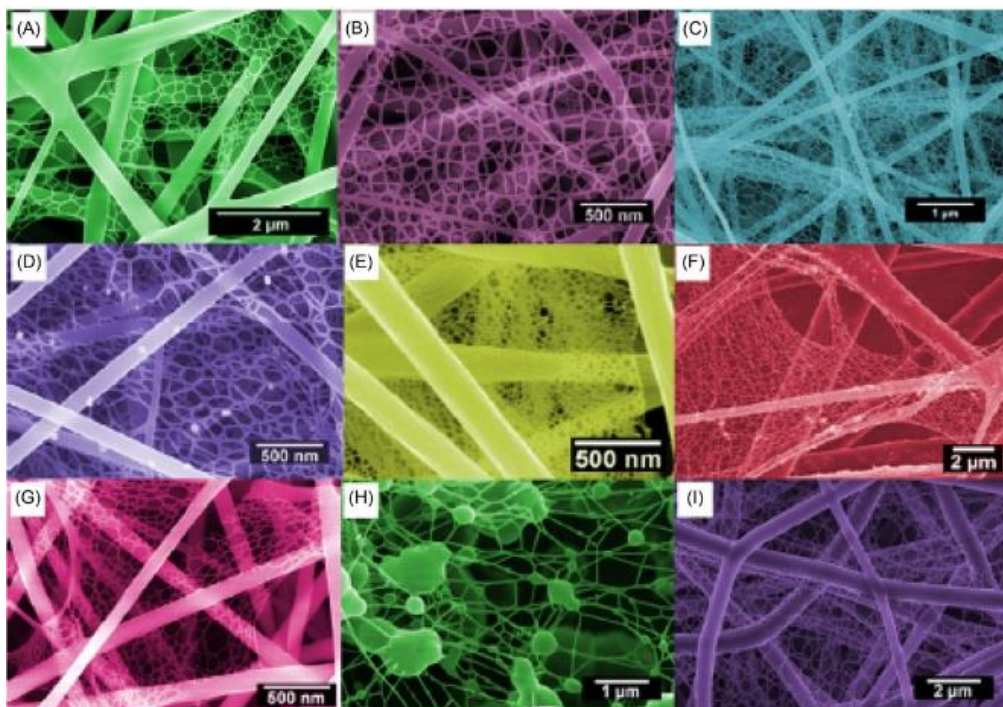
### 2.5.5. Nanokompozitni materijali

Nanokompozitni materijali predstavljaju materijale koji u današnje vreme imaju veliku primenu zbog svog potencijala i poboljšanih performansi u odnosu na konvencionalne materijale, ali i širokih mogućnosti njihove primene.

Jedna od metoda za poboljšanje karakteristika membrana dobijenih elektropredenjem je njihova površinska modifikacija odnosno nanošenje mreže nanovlakana na već dobijenu membranu. Formiranjem nanomreže na površini membrane menjaju se svojstva same membrane, membrana je manje porozna sa manjom veličinom pora. Ove mreže nazivaju se i riblje mreže ili pauk mreže i povezuju se sa nanovlaknastom strukturom, pri čemu membrane dobijene elektropredenjem služe kao osnova.

Nanošenjem nanomreže može se u velikoj meri promeniti struktura membrane, a time i bitne karakteristike membrane, što utiče na proširenja polja primene ove vrste membrana.

Na slici 2.29. prikazane su različite vrste nanomreža.



**Slika 2.29.** Formiranje nanomreže procesom elektropredenja na materijalima dobijenim različitim metodama



## 2.5.6. Primena modifikovanih membrana

Membrane dobijene modifikovanjem mogu imati veliki broj primena u različitim oblastima jer se naknadnom modifikacijom površine membrane, njena svojstva podešavaju u zavisnosti od buduće namene. Na slici 2.30. se može videti šematski prikaz primene membrana dobijenih elektropredenjem.



Slika 2.30. Šematski prikaz primene membrane dobijenih elektropredenjem

## 2.5.7. Prednosti i mane procesa elektropredenja

Određene prednosti procesa elektropredenja mogu se podeliti na strukturne i funkcionalne. Kada je u pitanju strukturni aspekt, on se odnosi na specifičnost morfologije dobijenih materijala koja je karakteristična za proces elektropredenja. Uzimajući u obzir dimenzije prečnika dobijenih nanovlakana, kao i mikroporoznu strukturu materijala, a uz mogućnost modifikacije unutrašnje strukture materijala kontrolisanjem srednjeg prečnika ili poroznosti, dolazi se do zaključka da su materijali dobijeni na ovaj način pogodni za modifikaciju u zavisnosti od željene primene. Funkcionalne prednosti procesa elektropredenja odnose se na mogućnost dobijanja nanovlakana iz širokog spektra polimernih rastvora, kao i dobijanje materijala kombinacijom prirodnih i sintetičkih polimera, pri čemu oba polimera zadržavaju svoja dobra svojstva. Kako u samom procesu elektropredenja nije potrebno korišćenje različitih opsega temperature, već se ceo proces obavlja u ambijentalnim uslovima, a imajući u vidu da zbog svoje strukture ovi materijali imaju odličan profil kontrolisanog otpuštanja aktivne komponente, materijali dobijeni ovom metodom takođe mogu biti i funkcionalni materijali koji sadrže termosenzitivne aktivne komponente.

Nedostaci procesa elektropredenja uglavnom se ogledaju u osetljivosti procesa na uslove sredine, što može rezultirati nemogućnošću dobijanja nanovlakana iz istog rastvora, pri istim procesnim parametrima, u slučaju kada su uslovi sredine različiti. Korišćenje velike količine organskih rastvarača pri samom procesu, koji isparavaju u atmosferu. Poslednjih godina ovi problemi su donekle rešeni uvođenjem automatizovanih sistema koji vrše kontrolu uslova sredine (temperatura, vlažnost vazduha...) unutar uređaja kao i korišćenjem rastvarača koji su ekološki prihvatljivi.

## **2.6. Razvoj modela**

### **2.6.1. Univerzalni model prenosa za sistem reversne osmoze**

Reversna osmoza je tehnologija separacije koja vrlo jednostavno može zameniti termalni proces separacije u mnogim primenama u industriji, pošto termalna tehnologija zahteva veću potrošnju energije od reversne osmoze (RO). U cilju projektovanja i gradnje efikasne i pouzdane RO jedinice, neophodan je kvalitetan matematički model koji opisuje takav sistem. Dva najpopularnija pristupa za razvoj matematičkog modela za transportni model RO su: i) fenomenološki i ii) mehanički pristup. Fenomenološki pristup se uglavnom bazira na principama nepovratne termodinamike. Sa druge strane, mehanički modeli uzimaju u obzir mehanizam transporta. [91,92]

Prva grupa modela su Solution-diffusion modeli (SD). SD model pretpostavlja da je membrana homogena i neporozna. Takođe, ovaj model pretpostavlja da se rastvarač i rastvorena supstanca rastvaraju u neporoznom sloju membrane i difunduju nezavisno kroz membranu bez međusobnih interakcija. Druga vrsta mehaničkih modela su takozvani “modeli prolaza kroz pore”, koji tretiraju membranu kao porozni medijum. Glavna pogonska sila za separaciju vode-rastvorene supstance je razlika pritiska koja se uspostavlja preko membrane. Treća grupa mehaničkih modela je bazirana na Maxwell-Stefanovom pristupu koji se bazira na interakcijama između supstanci koje difunduju i membrane. [93]

Sumirajući sve gore navedeno, glavno ograničenje Solution-diffusion pristupa (gore navedeno SD modeli) je to da on pretpostavlja da sve supstance koje prolaze kroz membranu reaguju jedino sa membranom, dakle model se uglavnom bazira na ideji da se svi molekuli transportuju nezavisnim mehanizmom (supstance koje difunduju kroz membranu ne reaguju međusobno nego jedino sa membranom). Treba istaći da su glavni nedostaci pristupa Stefan-Maxwella, povećanje broja parametara difuzije, koji predstavljaju interakciju između različitih supstanci koje difunduju, kao i između membrane i supstanci koje difunduju. Ovo je jedan od glavnih razloga zašto se uglavnom koristi Solution-diffusion pristup (SD modeli gore navedeni). [93]

Svi pristupi modelovanja koji su gore navedeni pretpostavljaju da se ravnoteža uspostavlja kada je koncentracija kroz membranu uniformna. Ova pretpostavka je jedino tačna u slučaju idealnih rastvora. Zato umesto koncentracije, hemijski potencijal kroz membranu treba da bude isti u ravnotežnom stanju. Ovo je vrlo važna činjenica koja se treba istaći, zato što se kolaps bilo kojeg transportnog modela u stanju ravnoteže dešava uglavnom ovde. Da bi izbegli ovo, gradijenti hemijskog potencijala treba da zamene gradijente koncentracije ili molskog udela. [94,95]

### 3. CILJEVI RADA

Tokom istraživanja u okviru ove doktorske disertacije razmatrala se mogućnosti izrade dvoslojnih membrana za separaciju tečnosti modifikacijom komercijalnih dostupnih membrana, nanošenjem mreže od nanovlakana na površinu tkanih i netkanih mikroporoznih podloga/potpore i njihova karakterizacija. Cilj istraživanja je bio sintetisati dvoslojnu membranu sa poboljšanim performansama modifikacijom njene površine metodom elektropredenja. Razvoj funkcionalnih membranskih materijala koji su nastali kao rezultat procesa odabira materijala, podloge i aktivnih komponenti za postupak modifikacije, optimizacija parametara elektropredenja kao metode modifikacije, karakterizacija materijala i analiza dobijenih rezultata su deo planiranih istraživanja realizovanih tokom izrade ove doktorske disertacije.

Prevladajući cilj sprovedenih ispitivanja je da se verifikuje mogućnosti modifikacije i poboljšanja funkcionalnih svojstava tkanih i netkanih tekstilnih membrana za filtraciju dostupnih na tržištu. Kako je oblast primene ove vrste dobijenih materijala oblast filtracije u membranskim separacionim procesima, definisana je oblast primene istraživanih materijala i forma proizvoda koji će se razvijati.

Na osnovu definisane oblasti primene, izabrani su polimerni materijali, a fokus obavljenih istraživanja je stavljen na modifikovanje klasičnih tkanih i netkanih tekstilnih membrana deponovanjem nanovlakana na površinu membrane, uzimajući u obzir i smanjenje troškova proizvodnje membrana, jer tekstilne membrane predstavljaju potencijalno ekonomski prihvatljivije rešenje i pružaju mogućnost postizanja većih vrednosti protoka pri separaciji.

Obavljeno je testiranje performansi u procesu membranske separacije na laboratorijskom postrojenju sintetisanih dvoslojnih membrana u cilju potvrde mogućnosti njihovog korišćenja postupkom filtracije. Razvoj funkcionalnog materijala do nivoa prototipa čija je aktivnost ispitana u laboratorijskim uslovima sa idejom da se u budućnosti izvrši transfer tehnologije sa laboratorijskog na industrijski nivo i ovi funkcionalni materijali nadju na tržištu kao adekvatna, kvalitetnija, isplativija i ekološki prihvatljivija zamena postojećih komercijalnih membrana već dostupnih na tržištu.

Sa stanovišta zaštite životne sredine razvoj ovakvih membrana bi znatno doprineo smanjenju štetnog uticaja postojećih tehnologija na životnu sredinu.

Razvoj matematičkog modela za predviđanje ponašanja celokupnog membranskog sistema, je dodatni doprinos napretku u oblasti tehnologije desalinizacije, koji nije bio definisan kao početni cilj istraživanja tokom planiranja izrade doktorske disertacije, ali sam tok ispitivanja ove vrste materijala je istraživanja usmerio ka razvoju novog modela koji je koncipiran tako da omogućava testiranje separacionih karakteristika novorazvijenih membrana, kao i komercijalnih membrana i daje mogućnost brzog međusobnog upoređivanja njihovih svojstava. Model se može jednostavno primeniti na ulazne smeše različitih sastava dajući vrlo tačne procene separacionih svojstava, kako za separaciju jedne komponente, tako i za veći broj komponenti. Nezavistan je od membranskog modula koji se analizira, pa se može primeniti za različite membranske module koje uključuju širok spektar karakteristika modula i samih membrana i ostavlja mogućnost nadogradnje koja podrazumeva da se pored postojećih korelacija za prenos mase i pad pritiska, koje su korišćene u ovoj tezi, može koristiti i za proračune drugih parametara.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1. Materijali i metode

#### 4.1.1. Materijali

Materijali korišćeni kao polazna nemodifikovana membrana za ovo ispitivanje su:

- komercijalne PP/PE netkane membrane proizvedene od strane Viledon- Freudenberg (Novatexx 2430, Novatexx 2465 i Novatexx 2473).
- komercijalne PES 40, PES 51 i PES 60 membrane proizvedene od strane Swiss Silk Bolting Cloth Mfg. Co. Ltd. Zurich i
- tkanine izrađene od staklenih vlakana proizvedena od strane Faserrverbundwerkstoffe Composite Technology.debljine 0,027 mm, težine 45 g/m<sup>2</sup>

#### 4.1.2. Metode

##### 4.1.2.1. Metode nanošenja nanomreže na polaznu membranu

Polazne nemodifikovane membrane modifikovane su nanošenjem mreže nanovlakana na njihovu površinu. Deponovanje nanomreže izvršeno je metodom elektropredenja pomoću komercijalnog uređaja za elektropredenje- Fluidnatek LE-10 (Bioinicia), pri standardnoj konfiguraciji sa kolektorom i špicem. Polimer korišćen za dobijanje nanomreže je NYLON 6 (*Sample ID NY6, Sigma Aldrich*).

Serijom prethodno urađenih eksperimenata na deponovanju nanovlakna iz rastvora polimera- Nylon 6, varirajući koncentraciju polimera u opsegu od 5-15 wt %, menjajući rastojanje dizne od kolektora od 8-18 cm, menjajući protok fluida od 200-300 µl/h uz konstantan napon od 20 kV definisali smo najpovoljnije uslove za sintezu nanovlakana.

Optimizacijom radnih i ambijentalnih parametara utvrđeno je da su najoptimalniji uslovi za dobijanje nanovlakana:

- koncentracija polimera- 10% wt. %
- rastojanje između dizne i kolektora- 15cm
- protok- 300 µl/h i
- primenjen napon- 20kV.

Deponovanje je vršeno sa zatvorenim vratima komore i pri ambijentalnoj temperature od 20-25°C, uz relativnu vlažnost vazduha između 55-65% u periodu od 10 minuta, do postizanja debljine nanomreže od oko 8 µm.

Serijski eksperimenata je urađena i na podlogama od PES-a (PES 40, PES 51, PES 60) i staklenih vlakana uz povećanje vremena deponovanja sa 10 min, 20 min, 30 min, za svaki uzorak.

## **4.2. Metode karakterizacije materijala**

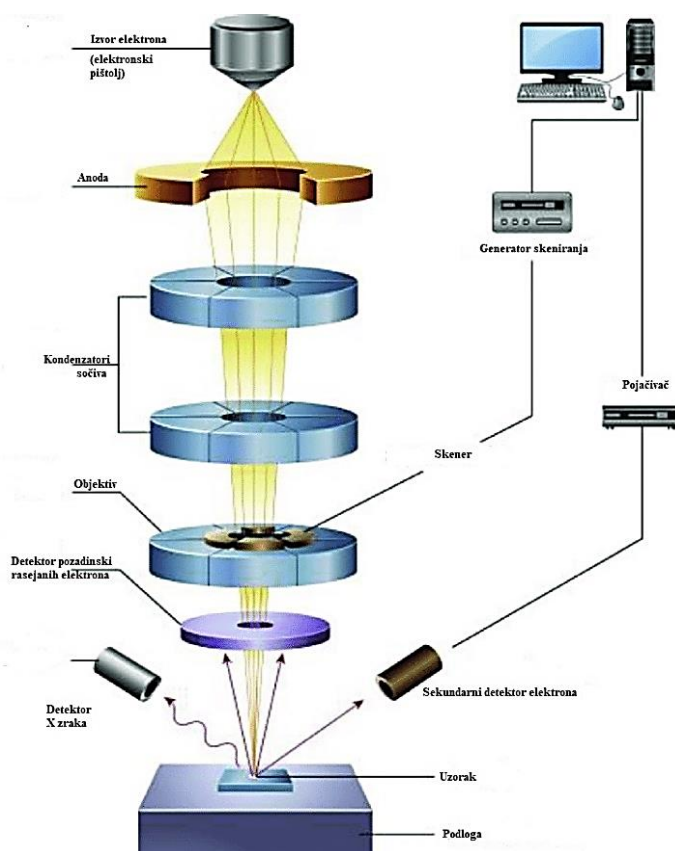
### **4.2.1. Morfološka karakterizacija materijala**

Za morfološku karakterizaciju materijala koriste se metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i metoda Mikroskopije atomske sile (AFM) kao vrsta skenirajuće mikroskopije sa sondom vrlo visoke rezolucije, reda frakcija nanometra.

#### **4.2.1.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)**

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) predstavlja jednu od najvažnijih tehnoloških inovacija dvadesetog veka vezanu za elektronski snop. Šezdesetih godina ovog veka prvi put se pojavio komercijalni instrument za SEM tehnologiju. Prvenstvena uloga SEM-a je bila dobijanje topografskih slika površine uzorka visoke rezolucije. Kasnije je utvrđeno da se pomoću ove vrste tehnologije mogu dobiti i informacije vezane za kontrastne režime preko čega se mogu dobiti informacije vazane za površinski napon. [96]

SEM koristi fokusiran snop elektrona visoke energetske vrednosti radi stvaranja različitih signala po površini uzorka u čvrstom stanju. Signali koji proizilaze iz interakcije elektron-uzorak otkrivaju informacije o uzorku koje uključuju morfološke karakteristike (tekstura), hemijski sastav, kristalnost strukture i orijentaciju materijala koji sačinjavaju uzorak. U najvećem broju slučajeva podaci se prikupljaju preko izabrane površine uzorka i dobijaju se 2D slike koje predstavljaju prostorne varijacije ovih svojstava. [97] Na slici 4.1. prikazan je konvencionalni dizajn SEM uređaja.



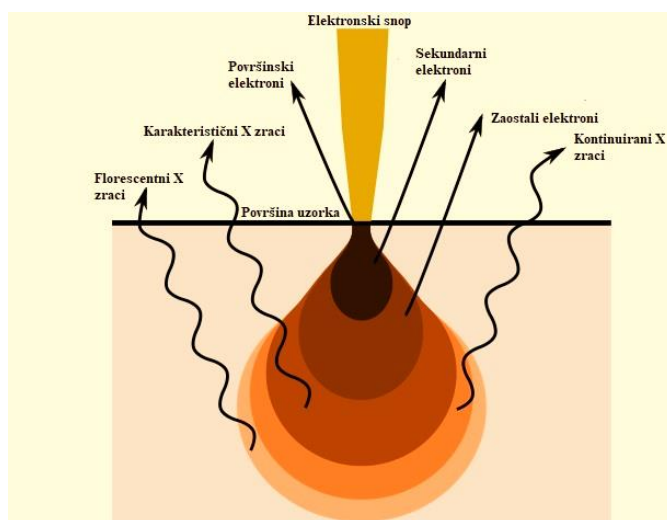
**Slika 4.1.** Šematski prikaz SEM-a

SEM se sastoji iz elektronskog pištolja, dva kondenzatora sočiva, objektiva, sistema za detektovanje elektrona i seta štitnika. Elektronski pištolj obezbeđuje izvor elektrona i zatim ih ubrzava do energije u opsegu 1-30 keV. Najmanji presek zraka na izvoru naziva se „skretnica“ i on se zatim demagnetiče sa tri faze sistema elektronskog sočiva, tako da jedan elektron prečnika 1-10 nm nosi struju od 1-100 pA koja se formira na površini uzorka. Detektori elektrona služe da sakupe različite vrste signala dobijenih primarnom interakcijom zraka i uzorka. Kako primarni zrak prodire kroz površinu uzorka, i ostali elektroni se rasejavaju po površini, prebacujući se sa nižih elektronskih nivoa ka površini. Rasejani elektroni koji se pojavljuju na površini uzorka predstavljajući sekundarne elektrone i nastaju neelastičnim sudarima. Elektroni koji se rasejavaju sa nižih elektronskih nivoa nazivaju se pozadinsko rasejani elektroni i generišu se sa više elastičnih sudara. Sekundarni i pozadinsko rasejani elektroni prave dva najvažnija signala koja se koriste za dobijanje SEM fotografija. [96] SEM se uglavnom koristi za dobijanje slika oblika i objekata visoke rezolucije, kao i za prikazivanje prostorne varijacije u hemijskim sastavima. [97]

Potreba za novom vrstom mikroskopa, u odnosu na optičke mikroskope nastala je radi dobijanja preciznijih podataka vezanih za strukturu materijala. U slučaju sloja nanovlakana koji je deponovan na ispitivanu membranu, za karakterizaciju se mora koristiti elektronska mikroskopija radi potpunije karakterizacije uzorka. U ovom slučaju skenirajući elektronski mikroskop skenira fokusirani elektronski snop na površini uzorka radi formiranja slike. Elektroni u snopu su u interakciji sa uzorkom i proizvode različite signale koji se kasnije mogu koristiti radi dobijanja informacija o topografiji površine i kompozicije.

Glavne komponente SEM uređaja su izvor elektrona, kolona kroz koju elektroni putuju sa magnetnim sočivima, detektor elektrona, komora za uzorak, kompjuter i displej na kome se formira slika ispitivanog uzorka. Elektroni koji se proizvode na vrhu kolone, ubrzano prolaze kroz kombinaciju sočiva i proizvode fokusiran snop elektrona koji pogađa površinu uzorka.

Elektroni u interakciji sa uzorkom proizvode sekundarne elektrone, pozadinske elektrone i karakteristične X- zrake. Ovi signali se kolektuju na jednom ili više detektora i na taj način proizvode sliku koja se prikazuje na monitoru kompjutera. Kada elektronski snop pogodi površinu uzorka, on prolazi kroz njegovu površinu u dubinu od nekoliko mikrona. Ova dubina zavisi od primenjenog napona i gustine samog uzorka. Mnogi signali, kao što su sekundarni elektroni ili X zraci nastaju kao rezultat interakcije unutar uzorka. (Slika 4.2.) Sekundarni detektor elektrona predstavlja standardnu opremu za sve SEM uređaje, ali je velika retkost da jedan uređaj ima detektor svih signala.



**Slika 4.2.** Šematski prikaz interakcije elektronskog snopa

U tipičnom SEM-u, elektronski snop se emituje pomoću elektronskog pištolja napunjenog Volfram filamentnom katodom. [98] Volfram se uglavnom koristi u termičkim pištoljima jer od svih metala ima najvišu tačku topljenja i najniži pritisak pare čime se obezbeđuje električno zagrevanje za emisiju elektrona. Prednost korišćenja Volframa je i njegova niska cena. Drugi tipovi emitera elektrona uključuju lanthanum hexaboride (LaB6) katode. [99]

Maksimalna rezolucija dobijena SEM-om zavisi od više faktora kao što su veličina elektronskog snopa i interakcija zapremine elektronskog snopa sa uzorkom. Iako ne mogu obezbediti atomske rezolucije, neki SEM-ovi mogu dostići rezolucije ispod 1nm. Moderne verzije SEM uređaja obezbeđuju rezolucije između 1-20 nm. [100]

#### **4.2.1.2. Mikroskop atomskih sila (AFM)**

Mikroskop atomskih sila ili skenirajući mikroskop sila predstavlja uređaj visoke rezolucije koji pripada porodici mikroskopa sa skenirajućom sondom. Informacije koje AFM uređaj daje, rezultat su kretanja i dodirivanja sonde po površini ispitivanog uzorka. AFM koristi se za dobijanje kvalitativnih i kvantitativnih podataka zasnovanih na različitim svojstvima, kao što su morfologija, veličina, hrapavost i tekstura. [96] Sam princip rada sastoji se od toga da se pomoću oštre sonde skenira uzorak kroz površinu, a meri se sila između sonde i površine materijala. Sonda je zakačena za nosač i odbija se tokom interakcije pri čemu se ovo odbijanje meri refleksijom laserskog zraka pomoću nanokonzole uređaja. Glavna prednost ove metode ogleda se u tome što se pomoću AFM-a mogu napraviti slike bez predtretmana površine uzorka. [101,102]

#### **4.2.2. Ispitivanje hemijskih interakcija u materijalima**

FTIR- infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), analiza ispituje hemijsku strukturu materijala, u ovom istraživanju korišćena je da se ispita hemijska struktura komercijalnih membrane kao i membrane sa modifikovanom površinom. Za ovu vrstu ispitivanja koristi se uređaj koji se naziva FTIR spektrometar. Princip rada uređaja zasniva se na merenju apsorpcije odnosno transmisije IC zračenja kroz uzorak, i na osnovu dobijenih rezultata određuje se koncentracija traženih parametara. Prednosti ove metode su tačnost, preciznost i brzina analiziranja uzoraka. [103,104]

FTIR je tehnika koja se koristi za dobijanje infracrvenog spektra apsorpcije ili emisije čvrstih supstanci, tečnosti i gasova i predstavlja nedisperzivnu metodu infracrvene spektroskopije. Potreba za FTIR-om rodila se zato što su infracrveni spektroskopi bili disperzivni, što znači da su pomoću određenih instrumenata odvajane frekvencije energije emitovane od infracrvenih izvora pomoću prizme ili rešetke. Posle prolaženja kroz uzorak, određena količina energije svake frekvencije merena je pomoću detektora i rezultati su predstavljali spektar intenziteta u odnosu na frekvenciju. Ova vrsta metode oduzima previše vremena. FTIR meri sve infracrvene frekvencije simultano korišćenjem interferometra. Uzorak može da se analizira ili pomoću određivanja prozračnosti ili pomoću refleksije. FTIR spektrometar simultano čuva podatke visoke rezolucije iz širokog opsega što mu daje značajnu prednost u odnosu na disperzivne spektrometre koji mere intenzitet preko uskog opsega talasnih dužina u vremenu. [105,106]

Korišćenjem FTIR-a može se:

- Identifikovati nepoznati materijal,
- Odrediti kvalitet ili konzistencija materijala i
- Odrediti količina komponenti u mešavini. [107]

Celokupan proces obuhvata više komponenata koje podrazumeva analitički postupak FTIR.

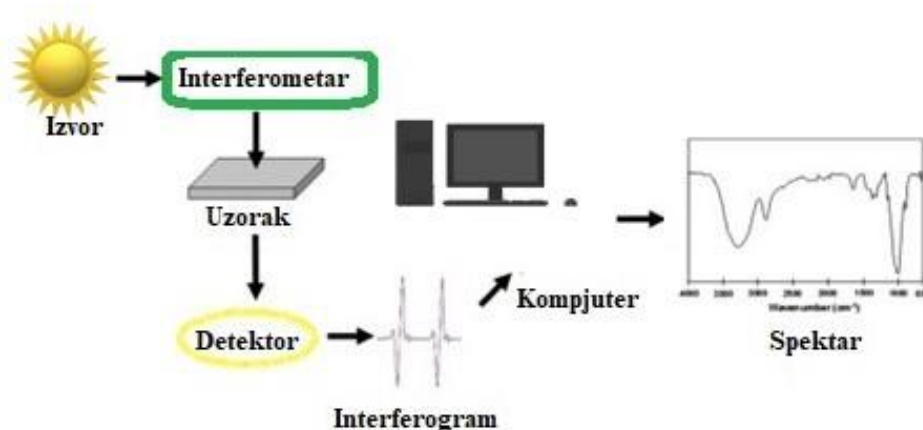
**Izvor** (infracrvena energija emituje se od svetlećeg crnog izvora. Ova svetlost prolazi kroz otvor koji kontroliše količinu energije prisutnu u uzorku, i na kraju prolazi do detektora).

**Interferometar** (zrak svetlosti ulazi u interferometar pri čemu „spektralne koordinate“ zauzimaju mesto. Dobijeni interferogramski signal tada izlazi iz interferometra).

**Uzorak** (zrak svetlosti ulazi u deo u kom se nalazi uzorak, zatim se transmituje ili reflektuje o površinu uzorka, zavisno od tipa analize koji se koristi. U ovom delu se absorbuje specifična frekvencija energije, koja služi za određivanje jedinstvenih karakteristika materijala).

**Detektor** (zrak svetlosti prolazi kroz detektor radi finalnih merenja. Detektori koji se koriste u ove svrhe su specijalno dizajnirani, kako bi bili u mogućnosti da izmere specifičan interferogramski signal).

**Kompjuter** (Izmereni signal je digitalizovan i šalje do komputera, gde se odigrava Furijeva transformacija. Finalni infracrveni spektar se tada predstavlja korisniku i omogućava mu dalje tumačenje i manipulaciju). Zbog potrebe za relativnom skalom intenziteta apsorbicije, mora se izvršiti i merenje pozadinskog spektra. Ovo merenje vrši se bez uzorka na koji deluje zrak svetlosti. (Slika 4.3.) [107]



Slika 4.3. Šema FTIR procesa



Neke od prednosti korišćenja FTIR tehnologije:

- Brzina,
- Osetljivost,
- Mehanička jednostavnost i
- Unutrašnje kalibrisanje.

Ove prednosti, kao i mnoge druge čine rezultate dobijene pomoću FTIR –a veoma preciznim. FTIR predstavlja vrlo pouzdanu tehniku za pozitivnu identifikaciju skoro svih uzoraka. Ova metoda omogućava i identifikaciju i najmanjih zagađivača, pa se i iz tih razloga u velikoj meri koristi za kontrolu kvaliteta i za analiziranje nepoznatih zagađivača. Pored toga, osetljivost i tačnost FTIR detektora zajedno sa širokim spektrom softverskih algoritama u velikoj meri su povećali praktičnu upotrebu infracrvenih zraka za kvantitativne analize.

Na kraju, može se zaključiti da je FTIR tehnika donela značajne praktične prednosti infracrvenoj spektroskopiji. Omogućen je razvoj novih tehnologija uzorkovanja koje su dizajnirane tako da mogu da reše određene probleme koje je bilo nemoguće rešiti korišćenjem ranijih tehnologija. Ova tehnika omogućila je skoro neograničene mogućnosti primene infracrvene analize. [107]

#### 4.2.3. Ispitivanje termičkih svojstava materijala

Termičke analize predstavljaju grupu tehnika pri kojima se određuje jedno ili više svojstava uzorka, dok se uzorak nalazi pod kontrolisanim temperaturnim uslovima. Svaka termička metoda ispituje i meri svojstva uzorka u funkciji temperature. Ispitivana svojstva mogu da uključuje sva fizička i hemijska svojstva ispitivanog uzorka. [108]

Kada su u pitanju termičke analize, rezultati ispitivanja zavise od uslova u kojima su pripremljeni uzorci, instrumentalnih parametara koji su pri procesu korišćeni, kao i od mogućih hemijskih reakcija. Pri poređenju različitih uzoraka, vrlo je bitno da su uzorci pripremljeni na isti način i pod istim uslovima. [108]

U termičke analize spadaju:

- Termogravimetrijska analiza, masa-TGA,
- Diferencijalna termička analiza, temperaturne razlike- DTA,
- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, toplotne razlike- DSC,
- Termomehanička analiza, deformacija- TMA i
- TGA pod pritiskom, promena mase u funkciji pritiska- PTGA. [109,110]

#### 4.2.3.1. Termogravimetrijska analiza-TGA

Termičke analize uglavnom služe za određivanje faznih dijagrama, ispitivanje termičke stabilnosti, modula elastičnosti, određivanje toplotnih kapaciteta i za ispitivanje zapaljivosti i brzine sagorevanja. [111]

Termogravimetrijska analiza (TGA) predstavlja metodu termalne analize u kojoj se masa uzorka meri u funkciji vremena sa promenom temperature. Ova vrsta merenja obezbeđuje informacije o fizičkim promenama kao što su fazna tranzicija, apsorpcija i desorpcija, kao i o hemijskim promenama koje uključuju hemisorpciju, termalnu dekompoziciju i čvrto-gasne reakcije (oksidaciju i redukciju). [112]

Termogravimetrija (TG) predstavlja eksperimentalnu tehniku koja se koristi za kompletnu procenu i interpretaciju rezultata termogravimetrijske analize (TGA). TGA analiza se po ICTAC-u (Internacionalna konfederacija za termičku analizu i kalorimetriju) definiše kao tehnika promene mase supstance u funkciji od temperature, dok je supstanca izložena kontrolisanom temperaturnom režimu. Temperaturni režimi moraju biti takvi da drže uzorak na konstantnoj temperaturi, koja je različita od ambijentalne, pri čemu se promena mase uzorka meri u odnosu na protok vremena. Gubitak mase se uočava kada pri procesu nestane isparljiva komponenta. Može se desiti da ne dođe do gubitka mase i u tom slučaju se uzorak podvrgava drugim metodama analize, kao što su DSC i DTA. [108]

U današnje vreme uređaji koji se koriste za TGA sastoje se iz:

- ✓ Osetljive analitičke vage,
- ✓ Peći,
- ✓ Uređaja za kontrolu i merenje temperature,
- ✓ Sistema za kontrolu atmosfere u kojoj se uzorak nalazi i Uređaja za automatsko snimanje promene mase i temperature. [111]

TGA uređaj sastoji se iz tase na kome se nalazi uzorak, a tas je deo analitičke vage. Uzorak se stavlja u peć i počinje zagrevanje prema već zadatom režimu. U toku određenog vremena masa materijala se konstantno meri i proces se izvodi u atmosferi najčešće inertnog gasa. U zavisnosti od vrste uzorka gas može biti inertan ili reaktivan. [113]

Faktori koji utiču na TGA mogu biti vezani za prirodu uzorka (hemijski sastav, toplotna provodljivost, masa, gustina pakovanja) kao i za instrument pomoću kog se analiza vrši (brzina zagrevanja uzorka, atmosfera, osetljivost uređaja). [111]

Primena TGA:

- Određivanje promene temperature i mase pri reakcijama razgradnje pri čemu se omogućava kvantitativna analiza sastava. Takođe se može koristiti za određivanje sadržaja vode,
- Omogućava analizu reakcija sa vazduhom, kiseonikom ili drugim reaktivnim gasovima,
- Može se koristiti za merenje isparavanja tečnih smeša,
- Omogućava određivanje Kirijeve temperature,
- Pomaže pri identifikovanju plastičnih i organskih materija,

- Može odrediti materijale koji se nalaze u hrani, kao što su silika gel ili titanijum dioksid,
- Može odrediti čistoću minerala, neorganskih jedinjenja i organskih materijala i
- Služi za razdvajanje mineralnih kompozicija kao što su borna kiselina i silika gelovi iz različitih minerala. [114]

TGA se može koristiti radi određivanja termalne stabilnosti materijala. Pri željenom termalnom rangu, ukoliko su uzorci toplotno stabilni neće doći do promene mase uzorka. Za zanemarljiv gubitak mase odgovoran je mali ili nepostojeći nagib na TGA krivoj. TGA nam daje i informacije o najvišim temperaturama kojima se materijal može izložiti bez posledica. Nakon ove temperature dolazi do degradacije materijala.

Ova metoda se može koristiti za analizu keramičkih i termalno stabilnih polimera. Keramika se obično topi pre dekompozicije, s obzirom da je termalno stabilna i na visokim temperaturama, dok se TGA metoda uglavnom koristi za ispitivanje termalne stabilnosti polimera. Za većinu polimera do topljenja ili degradacije dolazi na temperaturama nižim od 200 stepeni celzijusa. Postoji i grupa termalno stabilnih polimera koji su u stanju da izdrže i temperature od 300 stepeni C u vazduhu ili 500 stepeni C u inertnim gasovima bez strukturnih promena ili gubitka čvrstoće. Ove vrste polimera takođe se detaljno mogu analizirati uz pomoć TGA metode. [115,116,117]

#### 4.2.3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija-DSC

Energija i ono što ona obezbeđuje predstavlja najbitniji deo svakodnevnog života, ne samo zbog proizvodnje svetla i toplote, već i u svrhu funkcionisanja svih uređaja i postrojenja koji rade na struju i koriste se na dnevnom nivou. Imajući to u vidu, nije nikakvo iznenađenje da merenje energije, tj. merenje protoka energije kroz materijal predstavlja značajnu i važnu oblast analiza, onih koje pokrivaju širok spektar različitih materijala, od hrane i farmacije, polimera i kompozita do gline i minerala.

Uređaj koji se koristi za merenje protoka energije naziva se DSC- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (eng. *Differential Scanning Calorimetry*, a merenje koje se vrši je protok toplote izražen u mW (milivati).

Energija koja protiče kroz materijal odgovorna je za promenu temperature i to je zapravo ono za šta je DSC dizajniran: on greje ili hladi materijal u kontrolisanim uslovima i meri protok energije. Sve promene koje se dešavaju u materijalu u određenom temperaturnom opsegu kao i temperatura na kojoj dolazi do hemijskih ili fizičkih promena registruju se primenom ove metode.

DSC predstavlja dobro poznatu metodu za analizu materijala. Sama metoda zasniva se na simultanom dovođenju toplote u ispitivani i referentni uzorak. Kako uzorak materijala prolazi kroz različite fizičke i hemijske promene, kao što su kristalizacija, topljenje, zamrzavanje i oksidacija, tako dolazi i do promena temperature uzorka koja je zavisna od promena unutrašnje energije. Temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala se beleže i iz dobijenih podataka određuje se promena unutrašnje energije koja se desila u uzorku. [118]

Izraz DSC koristi se da opiše instrument koji direktno meri energiju i omogućava precizno merenje toplotnog kapaciteta, a prvi put se kao metoda u literaturi pominje 1964. godine dok su teorijske osnove ove metode objavljene kasnije. [119,120,121]

Rezultat DSC eksperimenta je DSC kriva toplotnog fluksa u funkciji temperature ili vremena. U ovom slučaju javljaju se dve različite konvekcije: egzotermna reakcija u uzorku prikazana je pozitivnim ili negativnim pikom na krivoj koja se koristi za izačunavanje entalpije tranzicije integriranjem pika odgovornog za tranziciju.

Entalpija tranzicije može se prikazati sledećom jednačinom (jednačina 4.1)

$$\Delta H = KA \quad (4.1)$$

gde je:

$\Delta H$  entalpija tranzicije

K-kalorimetrična konstanta

A- oblast ispod krive

Kalorimetrična konstanta (K) varira od instrumenta do instrumenta i može se odrediti analizom dobro karakterizovanog uzorka sa poznatom entalpijom tranzicije. [122]

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija koristi se za merenje karakterističnih svojstava uzorka i korišćenjem ove tehnike moguće je odrediti tačku zemperature topljenja i temperature kristalizacije, kao i temperaturu staklastog stanja ( $T_g$ ). [122,123,124]

Princip izvođenja eksperimenta zasniva se na metodi gde se uzorak i referentni uzorak stavljaju na tas vage sa dva termopara koja su vezana diferencijalno pri čemu jedan od njih meri temperaturu uzorka, a drugi temperaturu referentnog uzorka. Do pojave EMS-a između dva termopara dolazi onog trenutka kada u uzorku počne proces praćen promenom entalpije, pri čemu dolazi do pojave temperaturne razlike između uzorka i referentnog uzorka. [125,126]

Najveću primenu DSC ima kod polimernih materijala za određivanje njihove termalne tranzicije. Posmatrana termalna tranzicija može biti korišćena za detekciju materijala, iako sama termalna tranzicija ne identifikuje definitivno sastav materijala. Sastav nepoznatih materijala može biti potvrđen korišćenjem komplementarnih tehnika kao što je IR spektroskopija. Za većinu polimera su tačka topljenja i temperature staklastog stanja bitne karakteristike koje opisuju sam material, a DSC može utvrditi degradaciju polimera, ili pak sniženje tačke topljenja, ( $T_m$ ). Imajući u vidu da  $T_m$  zavisi od molekulske mase polimera i toplotne istorije, vrlo lako se može utvrditi o kom polimeru se radi u koliko je u pitanju ispitivanje nepoznatog materijala.

Stepen kristalnosti polimera može se odrediti iz kristalizacije/topljenje pikova sa DSC dijagrama. DSC se takođe može koristiti za određivanje toplotne degradacije polimera, korišćenjem OOT metode (eng. *Oxidative Onset Temperature/Time*) međutim postoji opasnost od zagađenja ćelije što može predstavljati problem. [125]

DSC predstavlja najčešće korišćenu tehniku termalne analize zbog svog lakog korišćenja, širokog spektra primene i mogućnosti merenja uzoraka u skoro svim agregatnim stanjima. Pažljivim izborom i varijacijom eksperimentalnih parametara može se koristiti kao snažan dodatak za interpretaciju podataka. [125]

Alternativna tehnika koja u velikoj meri podseća na DSC je DTA (diferencijalna termalna analiza). Kada je ova tehnika u pitanju, toplotni protok kroz uzorak i referentni uzorak je taj koji ostaje isti u odnosu na temperaturu. Kada se uzorak i referentni uzorak zagrevaju identično, promena faza i ostali termalni procesi dovode do razlika u temperaturi između uzorka i referentnog uzorka. I DSC i DTA daju slične informacije.

#### 4.2.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava materijala

Pojava velikog broja novih materijala među kojima su i polimerni kompozitni materijali dovela je do potrebe za razvojem standardnih postupaka njihovog ispitivanja koji imaju za cilj što preciznije određivanje svojstava u cilju efikasnijeg korišćenja materijala. Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pod dejstvom nekih spoljnih sila, tj. pri opterećenju. Ispitivanje materijala se u većini slučajeva vrši u cilju poboljšanja svojstava materijala, a ne samo radi utvrđivanja karakteristika materijala nakon proizvodnje. Podaci dobijeni ispitivanjem ocenjuju različita svojstva materijala i daju informacije o mogućnosti poboljšanja određenih karakteristika kako bi ispitivani materijal bio pogodan i za nova područja primene. [127]

##### 4.2.4.1. Zatezna čvrstoća materijala

Ispitivanje zatezne čvrstoće je najvažnija i najčešće korišćena metoda za ispitivanje materijala, a predstavlja maksimalnu količinu primenjenog zatezanje pre nego što dođe do pucanja materijala. [128]

Sam princip merenja sastoji se u tome da se ispitivani uzorak optereti silama pri čemu usled delovanja tih sila dolazi do razvlačenja materijala i njegovog kidanja. Za vreme opterećenja konstantno se mere sile koje deluju na uzorak i izduženje usled čega se dobijaju i podaci o čvrstoći i savitljivosti materijala.

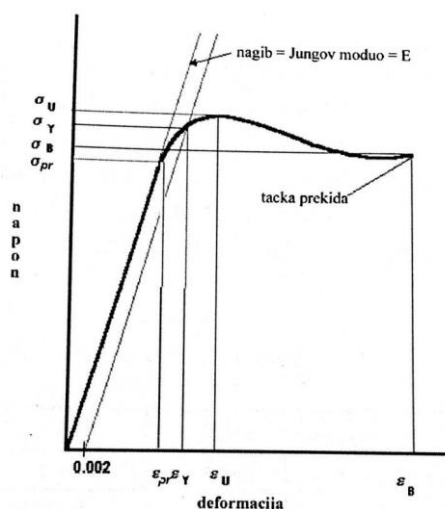
Ispitivanje uzorka vrši se na kidalici koja ima hidraulički pogon i poseban uređaj koji automatski registruje podatke.

Naprezanje u materijalu  $\sigma$  koje odgovara opterećenju dobija se iz jednačine 4.2.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (4.2)$$

gde je  $F$  sila koja se konstantno meri, a na dijagramu se iscrtavaju izduženja  $\Delta l$  koja zavise od sile  $F$ .

Na slici 4.4. prikazan je karakterističan dijagram napon-deformacija



Slika 4.4. Opšta kriva napon-deformacija

Na tipičnoj krivoj napon-deformacija prikazane su karakteristične tačke kao što su Jungov modul elastičnosti ( $E$ ), napon na početku istežanja ( $\sigma_y$ ), deformacija pri istežanju ( $\epsilon_y$ ), maksimalni napon ( $\sigma_u$ ), deformacija pri maksimalnom naponu ( $\epsilon_u$ ), napon pri kidanju ( $\sigma_b$ ) i deformacija pri naponu kidanja ( $\epsilon_b$ ).

Preko Jungovog modula elastičnosti ( $E = d_\sigma / d_\epsilon$ ) mogu se odrediti tip polimera i molekulska težina, dok tačka prekida sa dijagrama napon-deformacija predstavlja maksimalnu vrednost napona i deformacije koju materijal može izdržati pre pucanja. Krutost materijala predstavlja površina koja se nalazi ispod krive zatezanja i odraz je jačine udara. [129,130]

Veoma je bitno napraviti razliku između elastičnih i plastičnih deformacija jer se elastične deformacije odnose na opterećenje uzorka relativno malim naprežanjem, pri čemu se posle delovanja sila uzorak vraća u prvobitno stanje. Područje elastičnih deformacija dopire do granice elastičnosti koja predstavlja najveće naprežanje pri kome ne dolazi do trajnih deformacija. Do granice proporcionalnosti ( $\sigma_{pr}$ ) dijagram je linearan i u tom području važi Hukov zakon ( $\sigma = E \cdot \epsilon$ ) koji kaže da je rastežanje linearno proporcionalno naprežanju. Plastične deformacije nastaju iznad granice proporcionalnosti gde se deformacije povećavaju i nakon prestanka opterećenja materijal se ne vraća u prvobitno stanje. Granica plastičnosti ( $\sigma_v$ ) je granica preko koje materijal ne treba opteretiti i predstavlja naprežanje pri kome je plastična deformacija izvesna. Prikazana je jednačinom 4.3. [131]

$$\sigma_v = \frac{F_v}{A_0} \quad (4.3)$$

Zatezna čvrstoća ( $\sigma_M$ ) predstavlja maksimalno naprežanje u dijagramu napon-deformacija i definisana je sledećom jednačinom 4.4.

$$\sigma_M = \frac{F_{max}}{A_0} \quad (4.4)$$

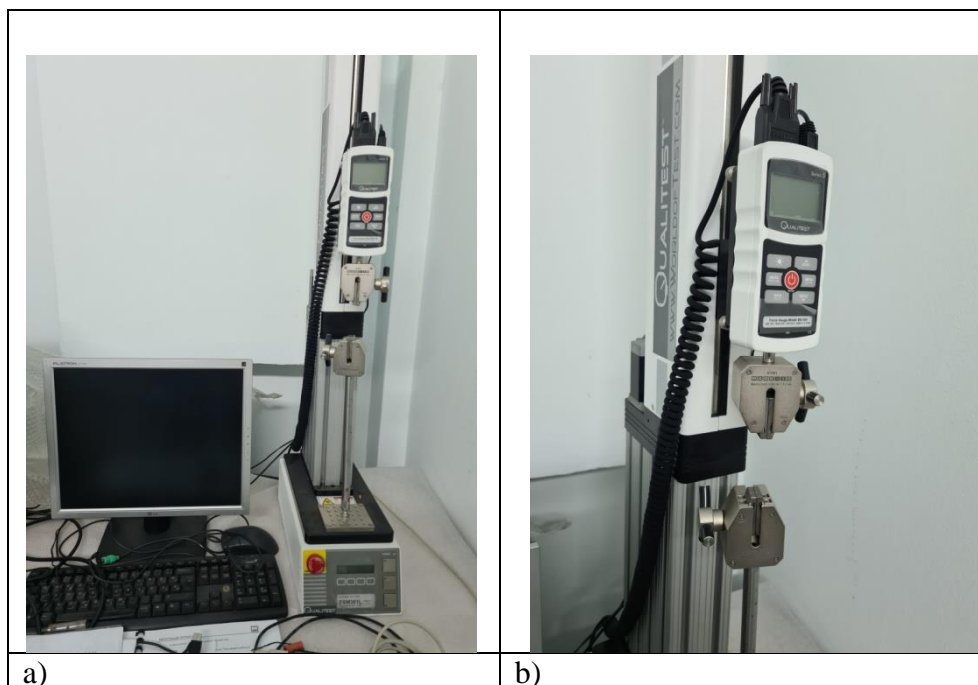
gde je:

$F_{max}$  maksimalna primenjena sila tokom ispitivanja, a

$A_0$  početni presek.

Zatezna čvrstoća se izračunava deljenjem maksimalnog opterećenja sa prvobitnim minimalnim poprečnim presekom uzorka. Rezultat se izražava kao sila po jedinici površine, najčešće u megapaskalima (MPa). Ova metoda se primenjuje za veoma tanke filmove, kao što su i ispitivane membrane. Može se primeniti na tanke trake za koje prekidno opterećenje možda nije proporcionalno sa površinom poprečnog preseka i čija se debljina određuje sa relativnom preciznošću. Tačnije, filmovi koji su laminarni zbog orijentacije strukture, koji imaju kožasti efekat, neujednačenu kristalnost, itd., imaju svojstva zatezanja nesrazmerna površini poprečnog preseka.

Ispitivanje na zatezanje je izvedeno korišćenjem MARK10 - ESM301LE uređaja - programabilnog motorizovanog zateznog test sistema opremljenog sa dodatnom opremom (slika 4.5.a). Uređaj je specijalizovan za ispitivanje mehaničkih performansi različitih polimernih kompozitnih materijala. Akvizicija podataka vrši se pomoću digitalnog merača sile (M5-500) koji je povezan sa uređajem i računarnom (Slika 4.5.b).



**Slika 4.5.** a) Elektromehanička kidalica tipa MARK10 - ESM301LE i b) digitalni merač sile M5-500

ESM301LE je konfigurabilan motorizovan uređaj za ispitivanje materijala na zatezanje sa aplikacijama za testiranje sile do 1.5 kN. Uređaj ESM301LE je konstruisan na jedinstvenom modularnom postolju koji omogućava korisniku da napravi sopstvenu konfiguraciju za ispitivanje zatezne, odnosno kompresivne čvrstoće uzorka. Sastavni deo uređaja čini i dodatna oprema: nastavak (dvanaestoinčni) kolone (ESM002-02), specijalni alat za montažu (ESM-003), multifunkcionalni kabl (09-1162), serijski kabl (09-1056), adapter RS 232 za USB (RSU100), digitalni merač sile (M5-500), kleme (čeljusti) tipa 5/16-18F (G1061), softver za analizu i akviziciju podataka (5-1004).

Zatezna čvrstoća  $\sigma_m$  istraživanih uzoraka membrana je izračunata prema jednačini 4.5. [132]:

$$\sigma_m = \frac{F_{max}}{b \cdot d} \quad (4.5)$$

gde je:

- $\sigma_m$  - Čvrstoća pri zatezanju, MPa;
- $F_{max}$  - maksimalna sila kidanja, N;
- $b$  - širina epruvete, mm; i
- $d$  - debljina epruvete, mm.

Zatezna čvrstoća je izračunata kao maksimalna sila po jedinici površine uzorka, odnosno to je napon pri kojem dolazi do kidanja ispitivane epruvete.

Modul elastičnosti  $E$  istraživanih uzoraka membrana može se odrediti pomoću izraza (4.6.) [132]:

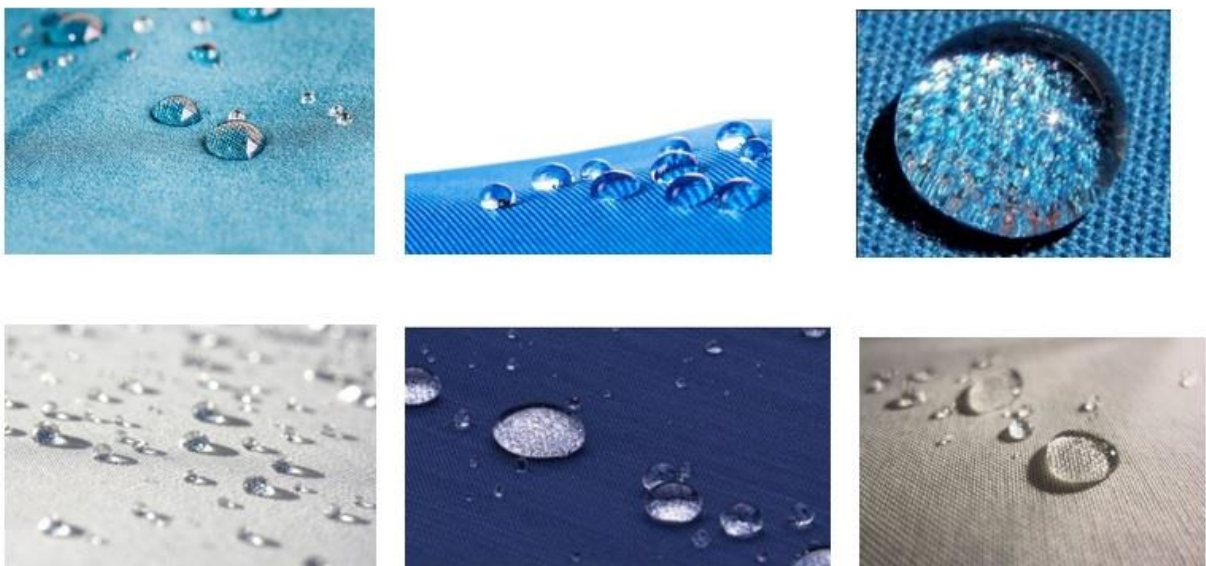
$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta F}{\Delta\varepsilon} \cdot \frac{1}{b \cdot d} \quad (4.6)$$

pri čemu je odnos  $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$  određivan metodom linearne regresije iz pravolinijskih delova krivih napon-deformacija, odnosno u regionu koji se podvrgava Hukovom zakonu.

Praktično, modul elastičnosti je izračunat sa crteža napon-deformacija kao tangenta na početni linearni deo krive napona zatezanja.

#### 4.2.5. Ispitivanje ugla kvašenja i kapilarnog kvašenja materijala

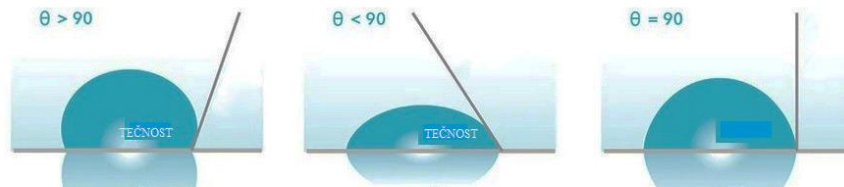
Stepen kvašenja membrana je u velikoj meri uslovljen ravnotežom između sila adhezije i kohezije. Sile adhezije između tečnosti i površine membranskog materijala omogućavaju da se kap tečnosti rasprostire po celoj površini materijala, dok su kohezivne sile unutar tečnosti zaslužne za "sferični" oblik kapi, pri čemu ne dolazi do kontakta kapi sa površinom materijala [133]. Kap tečnosti koja pada na materijal zauzima različit položaj i oblik na površini materijala u zavisnosti od svojstava materijala (slika 4.6.).



Slika 4.6. Oblik kapi na površini tekstilnog materijala



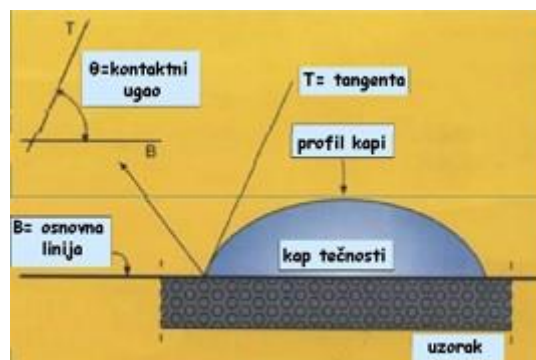
Određivanjem ugla kvašenja, mogu se dobiti različite informacije o sposobnosti i brzini kvašenja određenog materijala (slika 4.7.).



**Slika 4.7.** Položaj kapi na površini tekstilnog materijala [129]

Ugao kvašenja predstavlja kontaktni ugao ( $\theta$ ) koji se dobija povlačenjem tangente na ivicu kapi iz trojne tačke (čvrsto-tečno-gasovito). Mera za kvašenje čvrste površine je kosinus kontaktnog ugla ( $\theta$ ) (slika 4.8.) [134]:

- Pri potpunom kvašenju kontaktni ugao  $\theta = 0$  i  $\cos\theta = 1$
- Pri potpunom nekvašenju kontaktni ugao  $\theta = 180^\circ$  i  $\cos\theta = -1$ .



**Slika 4.8.** Određivanje ugla kvašenja [124]

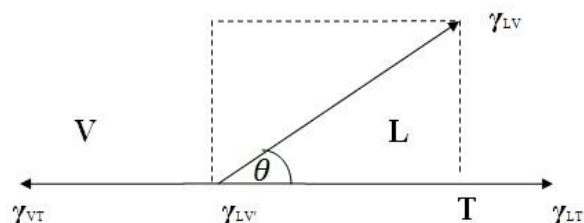
Ugao kvašenja takođe se može odrediti i preko Jungove jednačine (jednačina 4.7.) koja opisuje ravnotežu sila na granici faza ( $\gamma_{VT}$ ,  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{LT}$ ) kada kap tečnosti dođe u dodir sa površinom materijala (slika 4.9.).

$$\gamma_{VT} - \gamma_{LV} - \gamma_{LT} = 0$$

$$\gamma_{VT} = \gamma_{LT} + \gamma_{LV}$$

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad \gamma_{VT} = \gamma_{LT} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (4.7)$$

Na slici 4.9. šematski je prikazana teorijska analiza ugla kvašenja.



**Slika 4.9.** Teorijska analiza ugla kvašenja

Do kapilarnog kvašenja dolazi kada se tečnost nalazi na samoj površini vlakna, ali se ne apsorbira u njega. Fizički, kapilarno kvašenje predstavlja spontani protok tečnosti u poroznoj sredini, koji se pokreće kapilarnim silama. Ovakav tip protoka u poroznoj sredini prouzrokovan je kapilarnim delovanjem koje zavisi od svojstava tečnosti, interakcije tečnosti i površine i geometrijske konfiguracije pora. Svojstva tečnosti, kao što su površinski napon, viskoznost i gustina, kao i površinske sile kvašenja vlakana su poznate, ili se mogu odrediti dok je, međutim, određivanje geometrije pora materijala veoma komplikovano [135,136,137]. Spontani protok tečnosti ili kapilarno kvašenje nastaje usled razlike pritiska ili kapilarne akcije (kapilarnost) [138].

Da bi tečnost prodrla u porozni materijal, prvenstveno mora da pokvasi površinu materijala, pa tek onda da se apsorbira u njegovu unutrašnjost. Sile privlačenja između površine materijala i tečnosti omogućavaju da tečnost pokvasi materijal. Ove sile privlačenja zavise od svojstava površine vlaknastog materijala kao i od svojstava tečnosti koja ga kvasi. Način na koji tečnost prolazi kroz pore materijala određen je fenomenom kapilarnosti.

Kapilarnost se može definisati kao makroskopsko kretanje ili protok tečnosti pod uticajem sopstvene površine i međufaznih sila. Kapilarnost membranskih materijala karakteriše sposobnost kvašenja materijala kada se oni potope u tečnost [136]. Kapilarnost opisuje pojavu pri kojoj se tečnost u uskim cevima, pukotinama i prazninama (porama) kreće pod uticajem površinskog napona tečnosti. Ova pojava uzrokovana je međumolekulskim silama adhezije i kohezije. Ako su sile adhezije između tečnosti i kapilarne cevi veće od sila kohezije između molekula tečnosti, doći će do kapilarnog kretanja koje je izazvano razlikama u pritisku. Pravac protoka tečnosti je takav da smanji razliku u pritisku. Protok tečnosti prestaje kada razlika pritisaka postane jednaka nuli [138].

Za određivanje karakteristika kapilarnog kvašenja, u obzir treba uzeti dva faktora, kapilarni pritisak i propustljivost. Kapilarni pritisak je odgovoran za kretanje tečnosti kroz materijal. U kapilarama, tečnost raste pod dejstvom pokretačke sile ( $\Delta P$ ) preko tečno-čvrste površine, pri čemu je ( $\delta$ ) gustina tečnosti, ( $g$ ) je gravitaciono ubrzanje i iznosi  $980,7 \text{ cm/s}^2$ , a ( $h$ ) predstavlja visinu tečnosti u cm (jednačina 4.8.).

$$\Delta P = P - \delta \cdot g \cdot h \quad (4.8)$$

Kapilarni pritisak ( $P$ ) može se opisati kao količnik unutrašnje sile kvašenja ( $F_{wi}$ ) i površine poprečnog preseka kapilare ( $\pi r_i^2$ ) i objašnjen je La Place-ovom jednačinom (jednačina 4.9.):

$$P = \frac{F_{wi}}{\pi r_i^2} = \frac{2\pi r_i \cdot \gamma \cos \theta}{\pi r_i^2} = \frac{2\gamma \cdot \cos \theta}{r_i} \quad (4.9)$$

gde je:

$\gamma$  - površinski napon tečnosti,

$r_i$  - poluprečnik kapilare  $i$

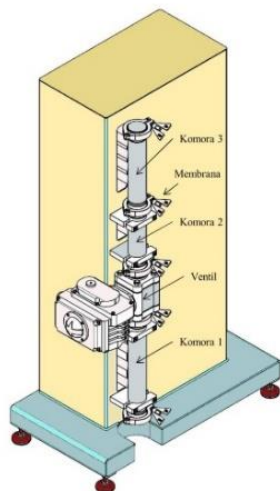
$\theta$  - kontakti ugao (ugao kvašenja).

Na osnovu jednačine 4.9. proizilazi da, kada je kapilarni pritisak ( $P$ ) veći od mase tečnosti ( $\delta \cdot g \cdot h$ ), pokretačka sila ( $\Delta P$ ) pokreće tečnost na gore. Nakon dostizanja ravnotežnog stanja ( $P = \delta \cdot g \cdot h_{eq}$ ), pokretačka sila ( $\Delta P$ ) postaje jednaka nuli. Na ravnotežnoj visini ( $h_{eq}$ ) tečnost prestaje da se podiže [131].

Prema zakonima kapilarnosti, protok tečnosti je brži kada se u sistemu nalaze kapilare sa većim poluprečnikom, u odnosu na sistem u kome dominiraju kapilare sa manjim poluprečnikom. Kada se govori o visini koju dostiže tečnost, manji poluprečnik kapilara obezbeđuje provođenje tečnosti na veće visine, što se može objasniti mehanizmom kapilarnosti. Mehanizam kapilarnosti odgovoran je za kretanje tečnosti od pora većeg poluprečnika ka porama manjeg poluprečnika, kako se visina povećava. Ovaj mehanizam ukazuje na činjenicu da se tečnost kreće iz područja niskog kapilarnog pritiska ka području visokog kapilarnog pritiska [138].

### 4.3. Uređaj za membransku separaciju

Princip rada uređaja za membransku separaciju zasniva se na promeni pritiska u komorama uređaja. Na slici 4.10. šematski je prikazan uređaj za membransku separaciju koji se sastoji iz tri komore. Između prve i druge komore nalazi se ventil, dok su druge dve komore razdvojene membranom.



**Slika 4.10.** Šematski prikaz uređaja za membransku separaciju

Prednosti ovog uređaja su te što se može koristiti i za određivanje permeabilnosti, mehanizma prenosa i za gasove i tečnosti pri čemu se može koristiti za ispitivanje širokog spektra različitih vrsta membrana. Samo postavljanje membrane i dovođenje fluida u sistem je veoma jednostavno, što ovaj uređaj čini multifunkcionalnim.

U slučaju kada se u uređaj uvodi gas, ventil između prve dve komore je zatvoren, u prvu komoru se dovodi gas koji se ispituje, a pritisak u toj komori je viši nego u druge dve komore. U sve tri komore postavljeni su transmiteri pritiska koji su povezani sa sistemom za akviziciju podataka. Ovaj sistem u realnom vremenu prati promenu pritiska u sve tri komore i onog trenutka kada se pritisak u svim komorama ustali, otvara se ventil između prve dve komore, što dovodi do razlike u koncentraciji (pritisaku) i gas koji se nalazi u prvoj komori počinje da se kreće ka drugoj komori. U tom trenutku ukoliko postoji difuzija gasa kroz membranu počinje i maseni prenos gasa iz komore dva u komoru tri. Transmiteri pritiska koji se nalaze u sve tri komore šalju podatke vezane za promenu pritiska "online" sistemu za akviziciju podataka.

Promena pritiska u komorama na osnovu jednačine stanja realnog gasa (jednačina 4.10.) proporcionalna je promeni broja molova u komorama:

$$P_i \cdot V_i = Z(P_i, V_i, n_i)n_iRT \quad (4.10)$$

gde je:

$P_i$  – pritisak u komori  $i$ ,

$V_i$  – zapremina komore  $i$ ,

$n_i$  – broj molova u komori  $i$ ,

$R$  – univerzalna gasna konstanta,

$T$  – temperatura u sistemu,

$Z$  – faktor kompresibilnosti

Diferenciranjem jednačine 4.10. po vremenu pri čemu je zapremina komora  $V_i$  i temperatura sistema konstantna vrednost, dobijamo jednačinu 4.11. koja dovodi u direktnu vezu promenu pritiska sa vremenom i promenu broja molova u komori  $i$ .

$$V_i \frac{dP_i}{dt} = Z(P_i, V_i, T, n_i) \frac{dn_i}{dt} RT \quad (4.11)$$

U jednačini 4.11. promena pritiska sa vremenom je eksperimentalna vrednost. Faktor kompresibilnosti može se odrediti primenom odgovarajuće jednačine stanja. Vrednosti zapremina komora i temperatura su poznate. Sada se iz jednačine 4.11. mogu odrediti promene molova u komori  $i$  sa vremenom ( $dn_i/dt$ ).

Nakon određivanja promene broja molova u svakoj od komora, pristupa se određivanju fluksa prenosa mase između komora. Fluks prenosa mase između komora definisan je jednačinama 4.12. i 4.13:

- Fluks prenosa mase između komora 1 i 2

$$\Phi_1 = \frac{1}{A_1} \left( - \frac{dn_1}{dt} \right) \quad (4.12)$$

- Fluks prenosa mase između komora 2 i 3

$$\Phi_1 = \frac{1}{A_2} \left( \frac{dn_3}{dt} \right) \quad (4.13)$$

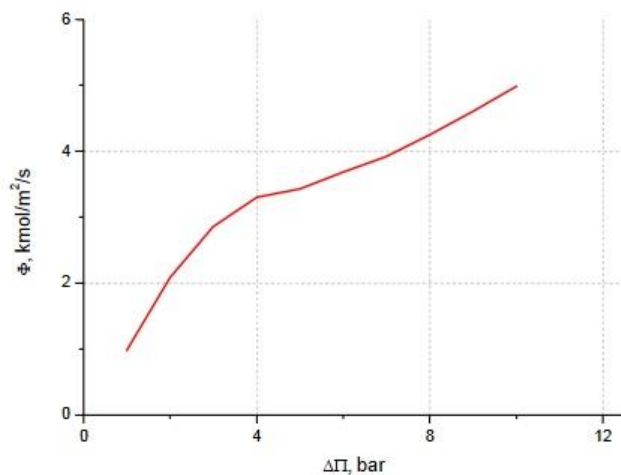
gde su:

$A_1$  i  $A_2$  površine poprečnog preseka cevi između komora 1 i 2, i komora 2 i 3, respektivno.

Upoređivanjem vrednosti masenog fluksa između komora moguće je utvrditi otpor prenosu mase kroz membranu u zavisnosti od pogonske sile.

U slučaju kada se u uređaj dovodi tečni fluid, on se dovodi u komoru 1 na vrhu uređaja, dok se membrana postavlja između komore 1 i 2. U ovom slučaju pod uticajem vazdušnog pritiska tečni fluid iz komore 1 prelazi u komoru 2. Kada se u komori 1 dostigne pritisak od 2,5 bara, ulazni ventil je zatvoren. Promene pritiska u komori 1 i 2 se beleže dok ne dođe do stabilizacije pritiska. U ovom slučaju komora 3 se ne koristi za dobijanje rezultata. [139]

Nakon određivanja masenog fluksa između komora dva i tri potrebno je odrediti funkcijsku zavisnost između pogonske sile koja se javlja između komora dva i tri i masnog fluksa (Slika 4.11.).



**Slika 4.11.** Zavisnost fluksa od pogonske sile

U graničnom slučaju, zavisnost masenog fluksa od pogonske sile je pravolinijska i permeabilnost je konstantna vrednost, što ukazuje da je u ovom slučaju mehanizam prenosa difuzioni mehanizam. U opštem slučaju zavisnost nije pravolinijska što ukazuje na različite mehanizme prenosa npr. viskozni tok sa površinskom difuzijom.

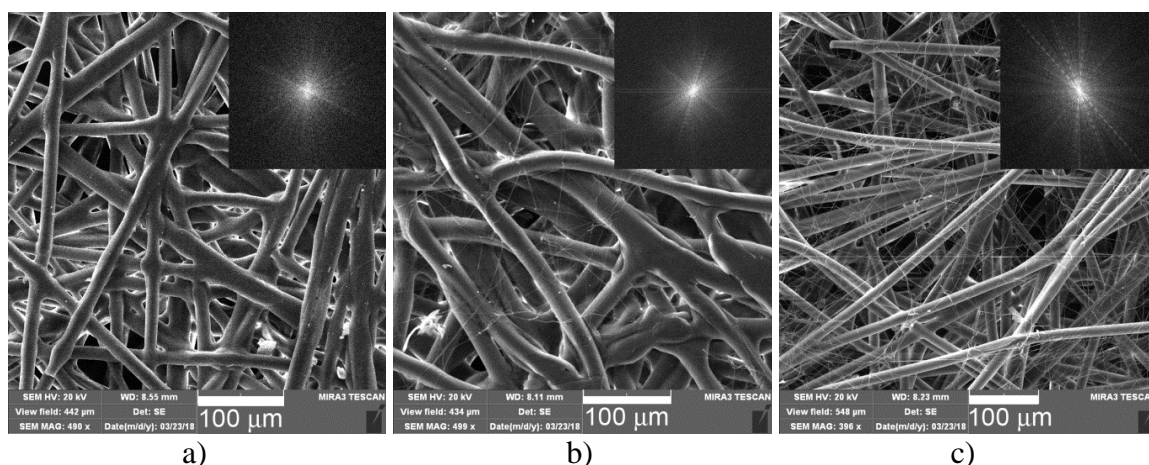
Na osnovu zavisnosti koju dobijamo možemo odrediti dominantan mehanizam po kojem se prenos odvija.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. Morfološke karakteristike polaznih i modifikovanih materijala

Rezultati FESEM mikrostrukturne i morfološke analize ilustruju strukturu odabranih potpora (netkanih tekstilnih materijala) za membrane koje se sastoje od mreže slučajno orijentisanih i međusobno isprepletenih vlakana. Sa prikazanih slika se može videti da ispitivane strukture karakterišu postojanje višestruko povezanih kanala i pora, koje omogućavaju protok fluida.

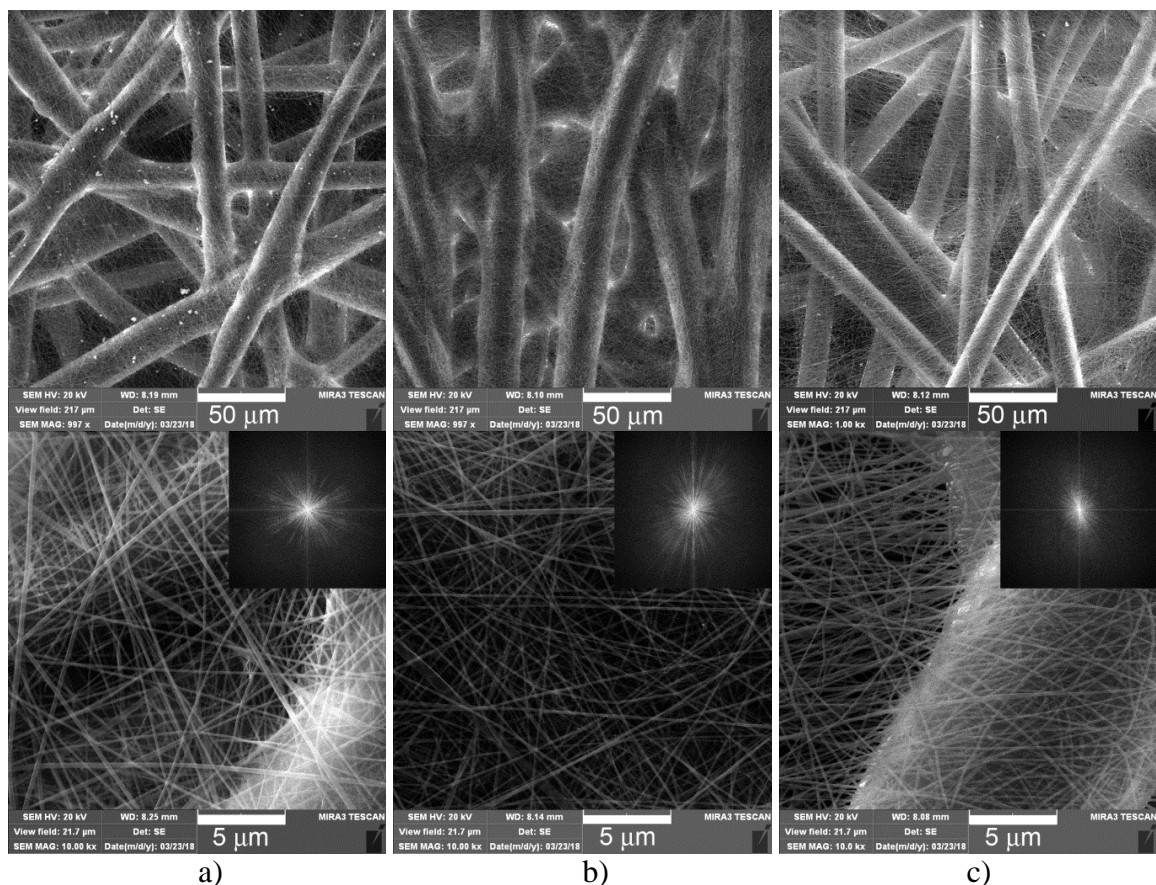
Pored toga, može se uočiti i vrlo blaga preferencijalna orijentacija vlakana, naročito na slikama 5.1.b,c. Ova pojava je dodatno ilustrovana i na pripadajućim slikama dobijenim brzom Furijeovom transformacijom (FFT) prikazanih FESEM snimaka, koje su date kao umetci na slici 5.1.



**Slika 5.1.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike ispitivanih komercijalnih PP/PE potpora za membrane: a) Novatexx 2430, b) Novatexx 2465 i c) Novatexx 2473

Imajući u vidu da šablon raspodele piksela nijansi sive u okviru generisane FFT slike odgovara stepenu uređenosti (pravilne orijentacije) u analiziranoj FESEM slici [140], donekle elipsasta raspodela sivih piksela u okviru dobijene FFT slike ukazuje na postojanje određenog stepena uređenosti orijentacije vlakana u analiziranom materijalu [141].

Kako bi se dobile funkcionalne dvoslojne membrane, površina odabranih netkanih potpora je modifikovana deponovanjem mreže ultratankih vlakana od poliamida (PA, NAYLON 6) primenom postupka elektropredenja. Mikrostruktura i površinska morfologija membrana prevučeni mrežom nanovakana je ilustrovana FESEM snimcima prikazanim na slici 5.2.



**Slika 5.2.** – FESEM snimci na dva različita uveličanja i pripadajuće FFT obrađene slike površine modifikovanih potpora za membrane prevučene mrežom nanovlakana: a) Novatexx 2430, b) Novatexx 2465 and c) Novatexx 2473

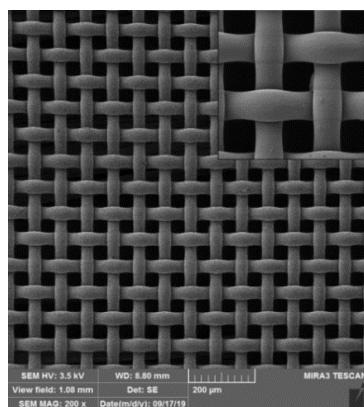
Dobijeni rezultati pokazuju da je na površini netkanih potpora uspešno formirana i homogeno deponovana gusta mreža nanovlakana. Rezultujuće FFT slike odgovarajućih FESEM snimaka, koje su date kao umetci (slika 5.2.), ukazuju na to da je dobijena prilično dobra slučajna orijentacija vlakana. To se naročito može videti u slučaju uzoraka Novatexx 2430 i Novatexx 2465 (slika 5.2. a,b), a nešto manje na uzorku Novatexx 2473 (slika 5.2. c).

Prilikom davanja ovakvih procena, treba ipak uzeti u obzir da je zbog velikog uveličanja FESEM snimka analizirana oblast uzorka u stvari jako mala, te da ne mora da bude potpuno reprezentativna u odnosu na celu površinu. Može se takođe videti i da je pod primenjenim procesnim uslovima dobijena mreža nanovlakana prečnika oko 100nm sa veoma malim brojem defekata koji potiču od aglomeracije polimera u mreži, uzrokovanim deponovanjem materijala u istoj tački. Dodatno, korišćenjem horizontalnog rasporeda (setapa) opreme za elektropredenje izbegnuta je mogućnost da dođe do stvaranja rupa u mreži zbog kapljanja rastvarača na kolektor sa deponovanim mrežom.

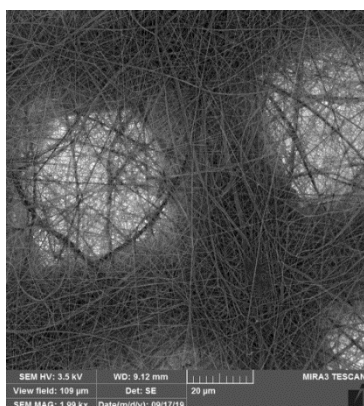
Pored netkanih materijala, kao potencijalne potpore za membrane ispitani su i tkani tekstilni materijali (platno prepletaj) na bazi poliestarskih (PES 40, PES 51 i PES 60) i staklenih vlakana. Površina odabranih tkanih potpora je na isti način i pod istim uslovima modifikovana, kao i netkane potpore, ali je dodatno ispitan i uticaj različitog vremena trajanja deponovanja PA nanovlakana postupkom elektropredenja.

Na slikama 5.3.-5.6. su prikazani FESEM snimci koji ilustruju mikrostrukturu i površinsku morfologiju polaznih tkanih potpora i modifikovanih membrana od poliestarskih (PES 40, PES 51 i PES 60) i staklenih vlakana, respektivno.

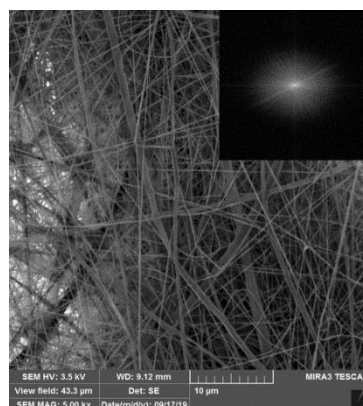




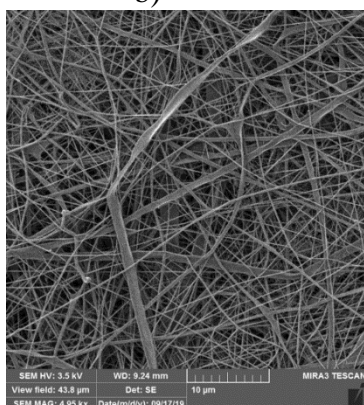
a)



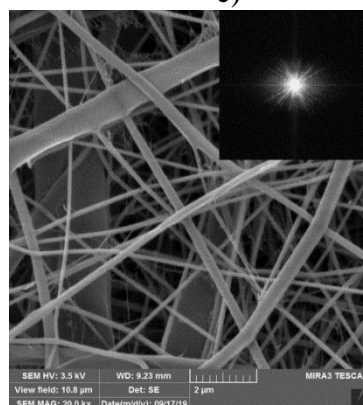
b)



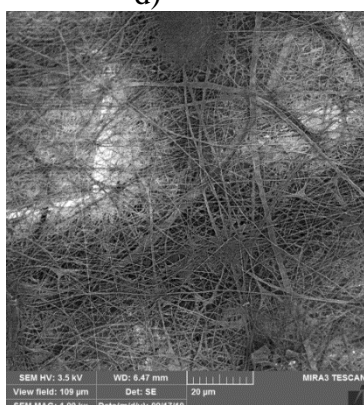
c)



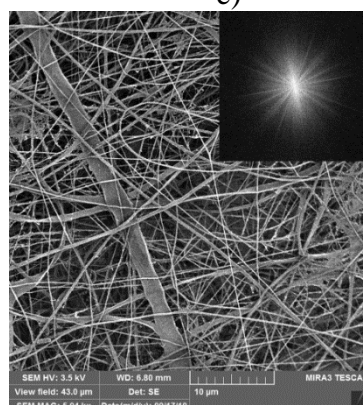
d)



e)

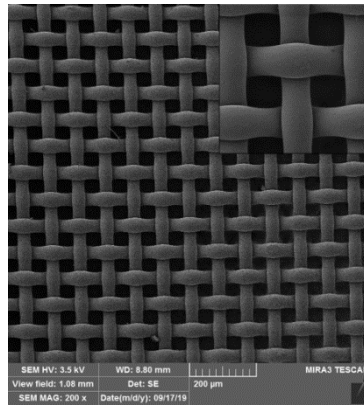


f)

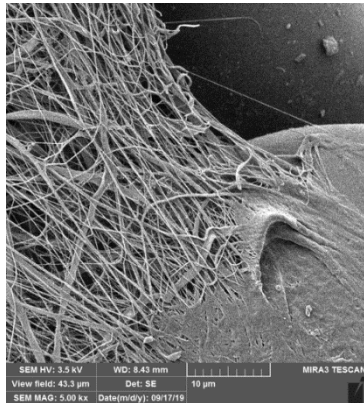


g)

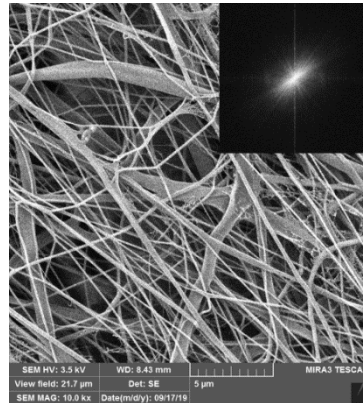
**Slika 5.3.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike površine polazne PES 40 potpore i modifikovanih površina nakon različitih vremena deponovanja mreže PA nanovlakana: a) polazna nemodifikovana tkanina i veće uveličanje kao umetak, b) 10 min deponovanja, c) 10 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, d) 20 min deponovanja e) 20 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, f) 30 min deponovanja g) 30 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika



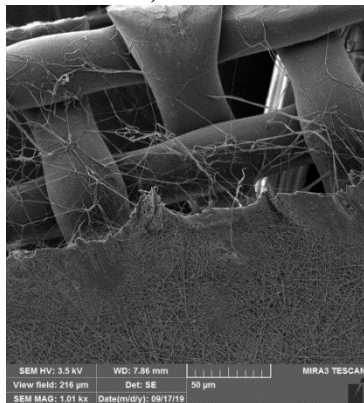
a)



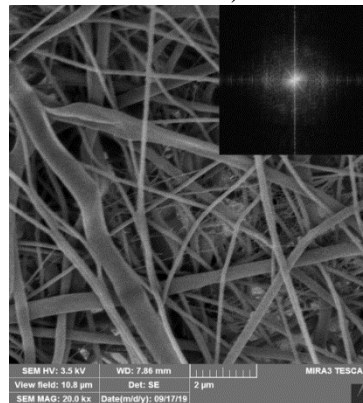
b)



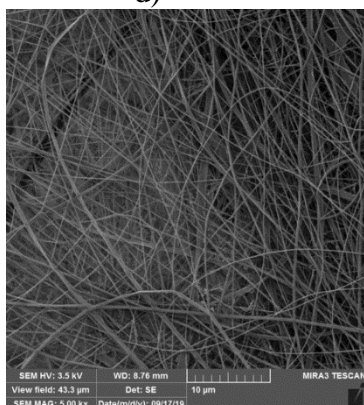
c)



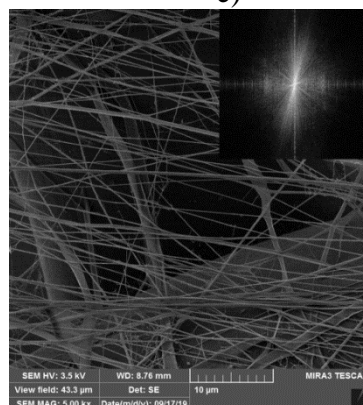
d)



e)

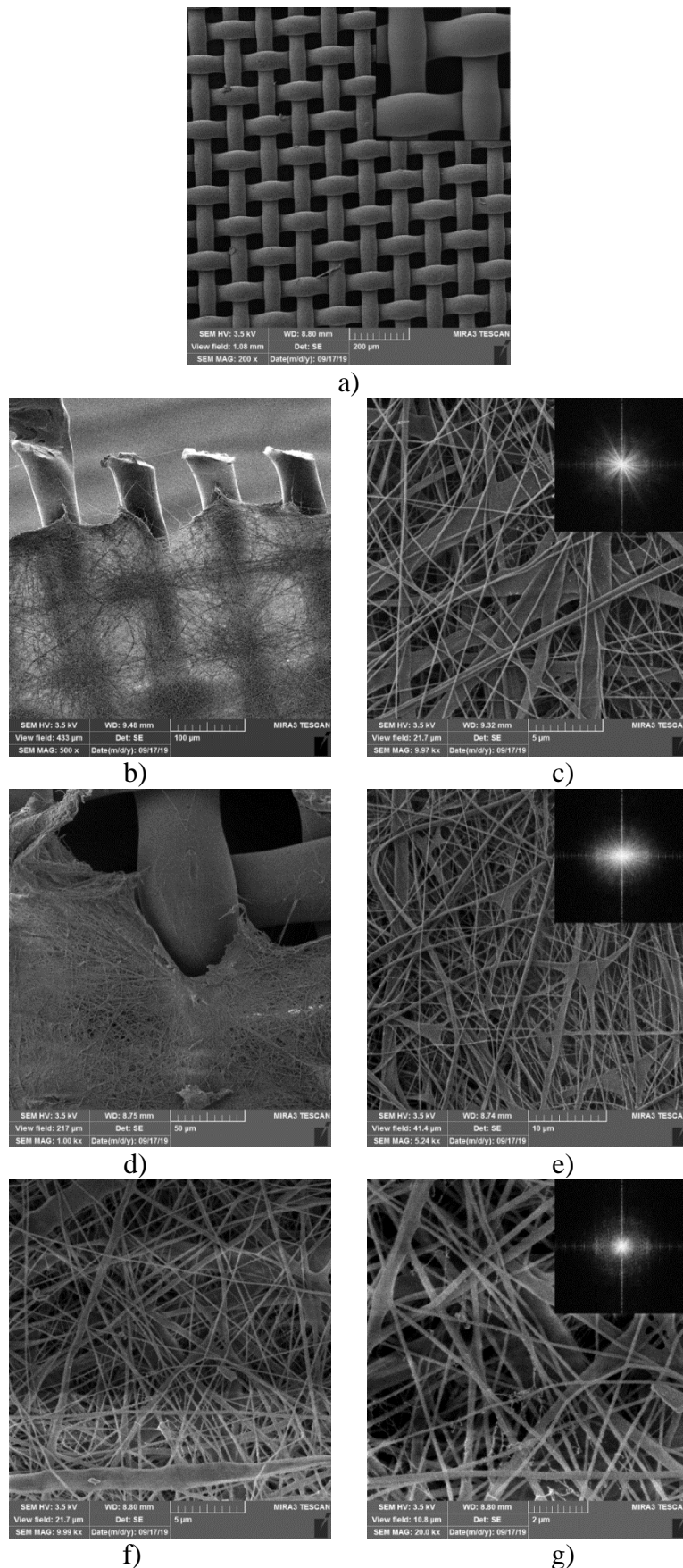


f)

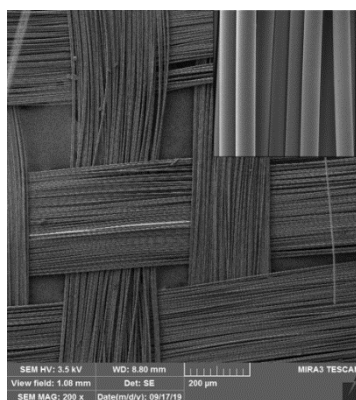


g)

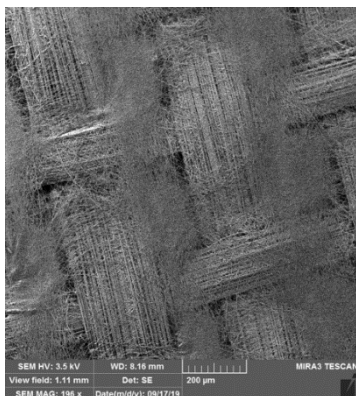
**Slika 5.4.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike površine polazne PES 51 potpore i modifikovanih površina nakon različitih vremena deponovanja mreže PA nanovlakana: a) polazna nemodifikovana tkanina i veće uveličanje kao umetak, b) 10 min deponovanja, c) 10 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, d) 20 min deponovanja e) 20 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, f) 30 min deponovanja g) 30 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika



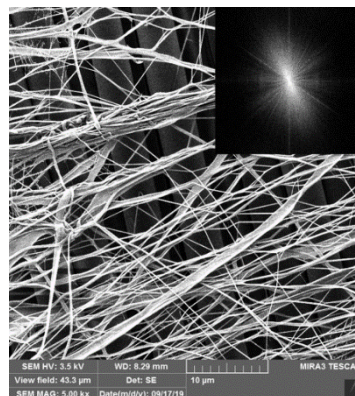
**Slika 5.5.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike površine polazne PES 60 potpore i modifikovanih površina nakon različitih vremena deponovanja mreže PA nanovlakana: a) polazna nemodifikovana tkanina i veće uveličanje kao umetak, b) 10 min deponovanja, c) 10 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, d) 20 min deponovanja e) 20 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, f) 30 min deponovanja g) 30 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika



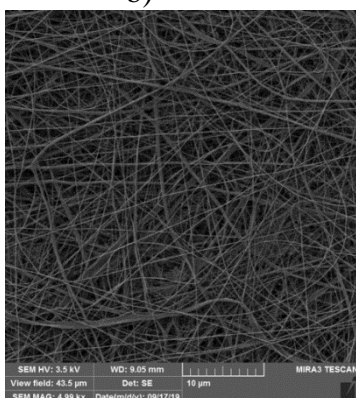
a)



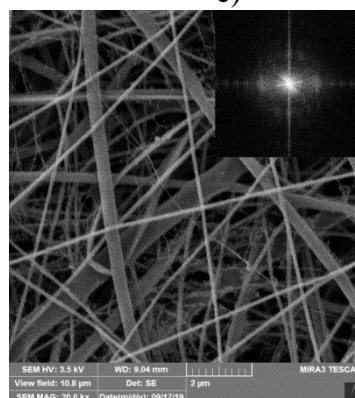
b)



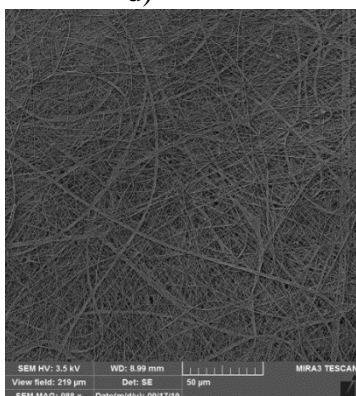
c)



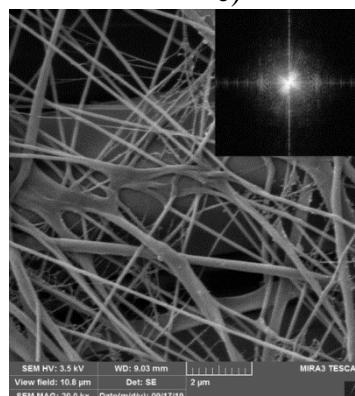
d)



e)



f)



g)

**Slika 5.6.** – FESEM snimci i pripadajuće FFT obrađene slike površine polazne potpore od tkanih staklenih vlakana i modifikovanih površina nakon različitih vremena deponovanja mreže PA nanovlakana: a) polazna nemonifikovana tkanina i veće uveličanje kao umetak, b) 10 min deponovanja, c) 10 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, d) 20 min deponovanja e) 20 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika, f) 30 min deponovanja g) 30 min deponovanja veće uveličanje i FFT slika

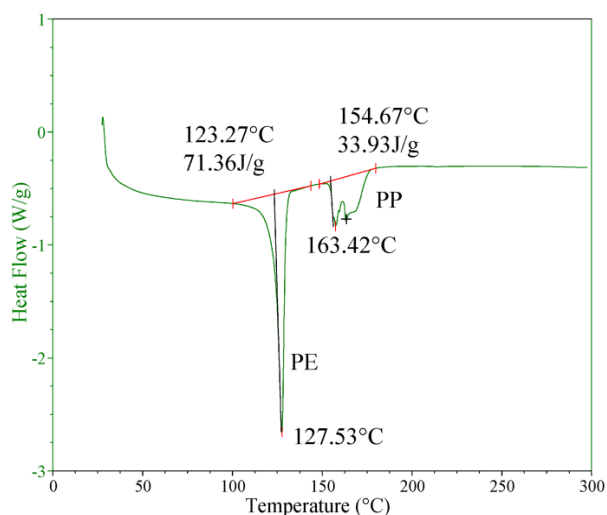
Slike 5.3.-5.6. pokazuju da je praktično u svim slučajevima uspešno deponovana mreža glatkih vlakana bez defekata u vidu zrnaca (kapljica). Sa druge strane, u skoro svim slučajevima se može uočiti formiranje i pojava izdvojenih znatno debljih vlakana u vidu traka skoro mikronskih veličina. Pojava ovih traka se može dovesti u vezu sa nepotpunim isparavanjem rastvarača i slabim rastezanjem (izvlačenjem) rastvora u toku preleta između vrha igle i metalnog kolektora, koji mogu biti posledica povećanja (variranja) protoka rastvora i/ili promene površinske gustine naelektrisanja [142-145] u toku odvijanja procesa elektropredenja.

Na prikazanim slikama 5.3.(b-g)-5.6.(b-g), kao i na osnovu rezultujućih FFT slika (slike 5.3.(c,e,g) – 5.6.(c,e,g)) se takođe može videti, da se sa povećanjem vremena trajanja procesa elektropredenja, odnosno deponovanja vlakana, pogotovo nakon 30 minuta, u različitom nivou javila preferencijalna orijentacija deponovanih vlakana u praktično svim slučajevima. Prema izgledu pripadajuće FFT slike uzorka PES 40 (slika 5.3.g) pomenuta pojava je možda najmanje izražena upravo kod ovog uzorka. Ipak, i jedno i drugo opažanje se donekle mora uzeti s rezervom, imajući u vidu da je FFT analiza rađena na osnovu FESEM snimaka dobijenih pri znatnom uveličanju, jer kao što je već pomenuto, analizirana oblast uzorka ne mora nužno da bude reprezentativna za celu površinu.

## 5.2. DSC i FTIR analiza polaznih i modifikovanih materijala

### 5.2.1. DSC analiza pre modifikacije – polazne membrane

Imajući u vidu da su sve tri ispitivane membrane istog sirovinskog sastava, otuda nije neočekivano da pokazuju skoro identično termičko ponašanje. Snimljeni DSC termogram za Novatexx 2430 komercijalnu PP/PE potporu za membranu je prikazan na slici 5.7.

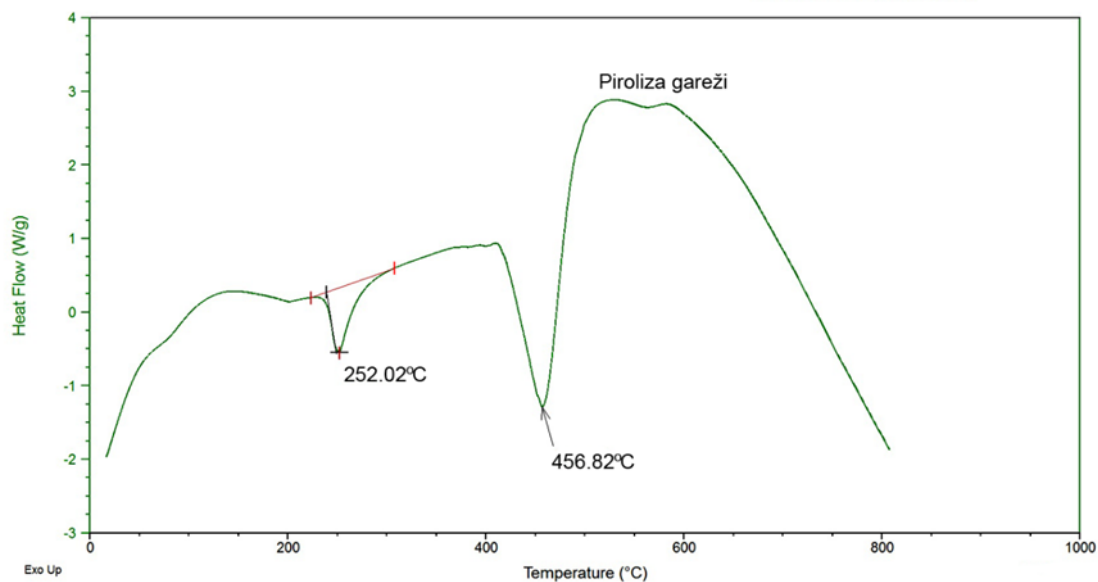


**Slika 5.7.** – DSC kriva odabrane Novatexx 2430 komercijalne PP/PE potpore za membranu

Dobijena DSC kriva (Slika 5.7.) je tipična za smešu polietilena i polipropilena (PE/PP) [146]. Kako su i PE i PP semikristalni termoplastični polimeri, njih karakterišu relativno jako izraženi termički efekti topljenja u relativno uskom temperaturnom intervalu. Kao što se može videti na slici 5.7., PE se topi u oblasti od 120-130°C, dok PP počinje da se topi na oko 155°C sa pikom na 163.42°C.

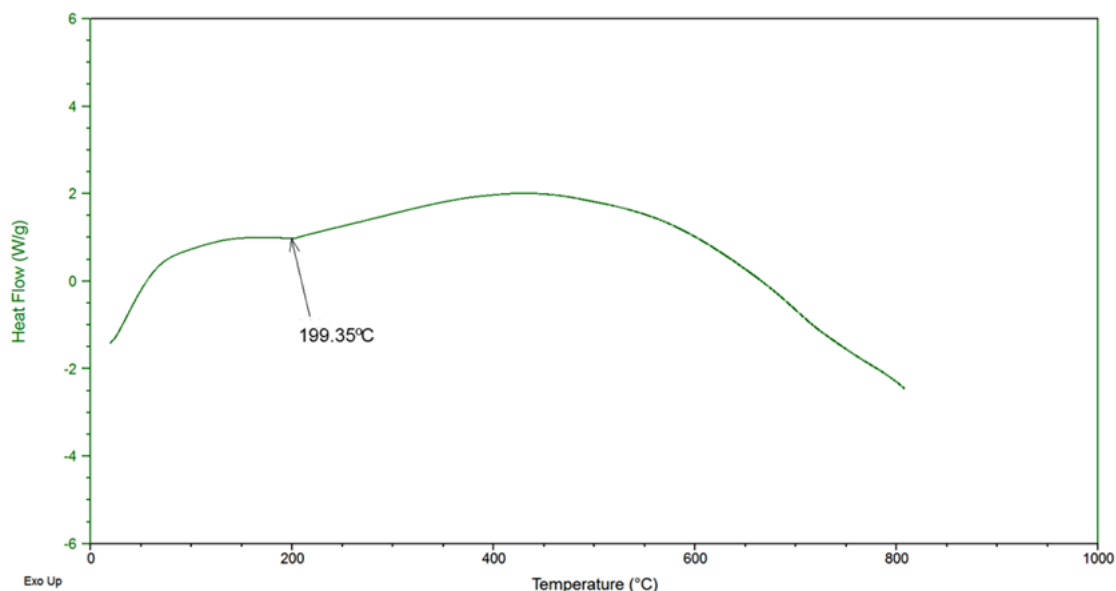
Karakterističan oblik DSC krive sa ostrim i izraženim pikom PE i znatno manjim pikom PP, sugeriše na mogućnost da se radi o razgranatom polimeru sa glavnim lancem (kičmom) od PE i sa nekoliko, vrlo moguće kratkih razgranatih bočnih lanaca PP [147]. Dodatno, imajući u vidu da različite strukture PE imaju različite temperature topljenja ( $T_m$ ), uočeni pik na 127.53°C ukazuje na mogućnost prisustva polietilena visoke gustine (HDPE), jer je njegova  $T_m$  oko 130°C, dok je  $T_m$  polietilena niske gustine (LDPE) oko 120°C [147].

S obzirom na to, da se i korišćene PES potpore za membrane takođe samo razlikuju po veličini otvora mreže, a ne po sastavu, primenjen je isti pristup za odabir uzoraka, odnosno ispitivanja su obavljena samo na uzorku PES40. Ova potpora je odabrana zbog najmanje veličine otvora mreže (40  $\mu\text{m}$ ), a time i najveće gustine PES vlakana. Na slici 5.8. je prikazana dobijena DSC kriva, na kojoj se jasno mogu uočiti dva vrlo izražena endotermna pika. Prvi pik sa maksimumom na 252.02°C odgovara temperaturi topljenja PES-a, dok se drugi pik sa maksimumom na 456.82°C može dovesti u vezu sa termičkom degradacijom PES-a [143]. U konačnoj fazi, sa daljim povećanjem temperature, na termičku degradaciju se nadovezuje piroliza gareži [148].



**Slika 5.8.** – DSC kriva odabrane PES40 komercijalne potpore za membranu

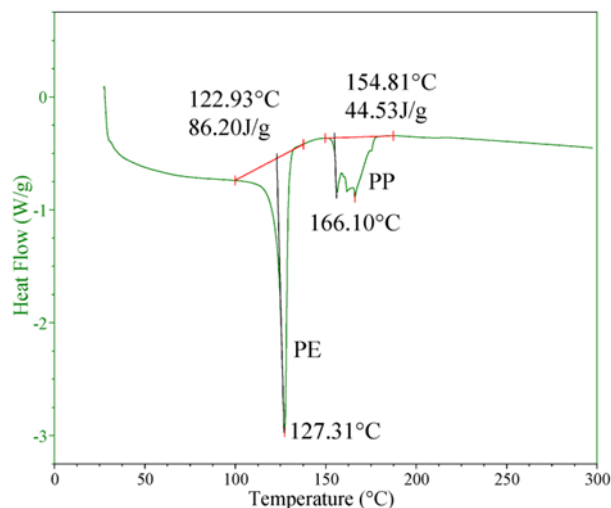
U slučaju ispitivane tkanine od staklenih vlakana, dobijena DSC kriva (Slika 5.9) ilustruje očekivano ponašanje materijala, odnosno u ispitivanom temperaturnom opsegu Tambijenta – 800°C, se ne mogu uočiti nikavi bitni termički efekti. S tim u vezi, evidentna je znatno veća termička stabilnost ovog materijala u poređenju sa ostalim analiziranim uzorcima. Blagi endotermni efekat sa maksimumom na 199.35°C se potencijalno može dovesti u vezu sa termičkom dekompozicijom vode [149].



**Slika 5.9.** – DSC kriva odabrane komercijalne tkanine od staklenih vlakana

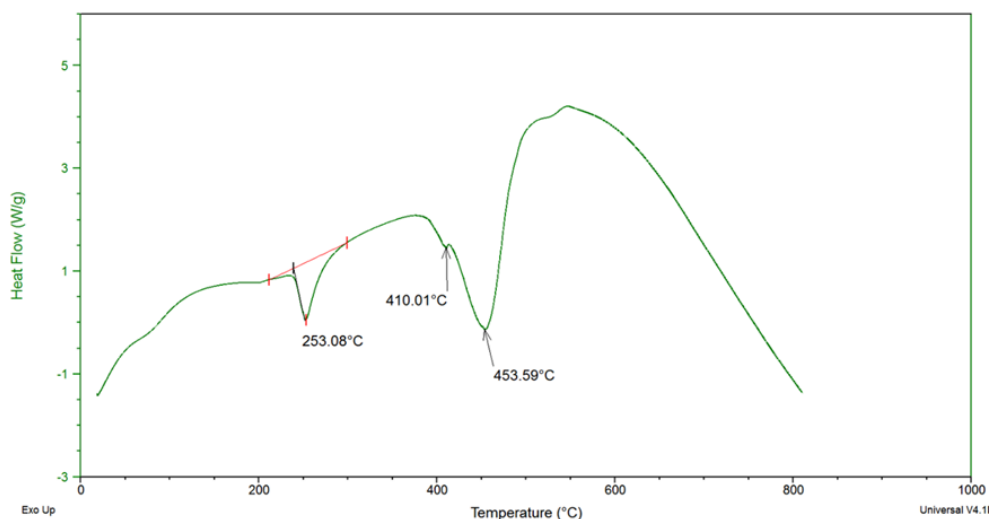
### 5.2.2. DSC analiza posle modifikacije i nanošenja prevlake od nanovlakana PA

DSC kriva dobijene Novatexx 2430/PA dvoslojne membrane (Slika 5.10.) je skoro identična krivoj za nemodifikovanu potporu za membranu (Slika 5.7.). Oba pika karakteristična za PP i PE su prisutna, dok se bilo kakav termički efekat u vezi sa prisustvom PA nanovlakana ne može uočiti. Evidentno je jedino to da je položaj PP pika blago pomeren ka višim temperaturama, odnosno u prvom slučaju (slika 5.7.) pik se nalazio na 163.42°C, a sada na 166.10°C. Ovakav rezultat se najverovatnije može pripisati tome da se mreža nanovlakana PA kojom je prevučena potpora membrane donekle odvojila od površine, pa stoga nije ni bila u kontaktu sa posudom i termoparom ili čak da je količina same prevlake od PA nanovlakana u ispitivanom uzorku bila suviše mala da bi proizvela dovoljno velik termički efekat, koji bi instrument mogao da registruje.



**Slika 5.10.** – DSC kriva Novatexx 2430 PP/PE membrane prevučene PA nanovlaknima

U slučaju ispitivanog uzorka kompozitne membrane PA/PES40, dobijena DSC kriva prikazana na slici 5.11, pored već identifikovanih pikova za temperaturu topljenja (253.08°C) i termičku degradaciju PES-a (453.59°C) [143], koji su prisutni i u nemodifikovanom uzorku, sadrži i blage termičke efekte u oblasti oko 60°C i oko 200°C, koji se najverovatnije mogu dovesti u vezu sa deponovanim nanovlaknima od poliamida, odnosno sa prelazom u staklasto stanje i temperaturom topljenja PA, respektivno [150]. Dodatno, za uočeni mali pik na oko 410°C se može pretpostaviti da najverovatnije potiče od termičke dekompozicije PA.



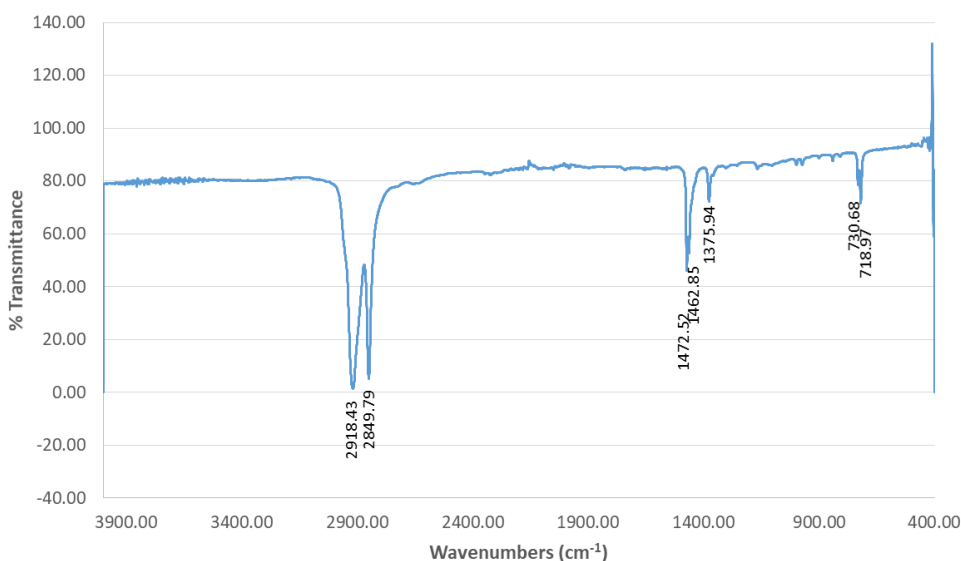
**Slika 5.11.** – DSC kriva PES40 membrane prevučene PA nanovlaknima



### 5.2.3. FTIR analiza pre modifikacije – polazne membrane

Rezultati FTIR analize sastava odabrane komercijalne potpore za membranu Novatexx 2430 su u saglasnosti i podržavaju rezultate DSC analize, jer je potvrđeno prisustvo najvećeg dela karakterističnih IR traka za PP i PE.

S obzirom na to da je prva od dve najizraženije apsorpcione trake na FTIR spektru (slika 5.12.) na  $2918.43\text{ cm}^{-1}$  vrlo bliska literaturnoj vrednosti od  $2915\text{ cm}^{-1}$  [146-150], može se pretpostaviti da ona najverovatnije potiče od C-H vibracije rastezanja u polipropilenu (PP), polietilenu visoke gustine (HDPE), polietilenu niske gustine (LDPE) ili u linearnom LDPE (LLDPE).

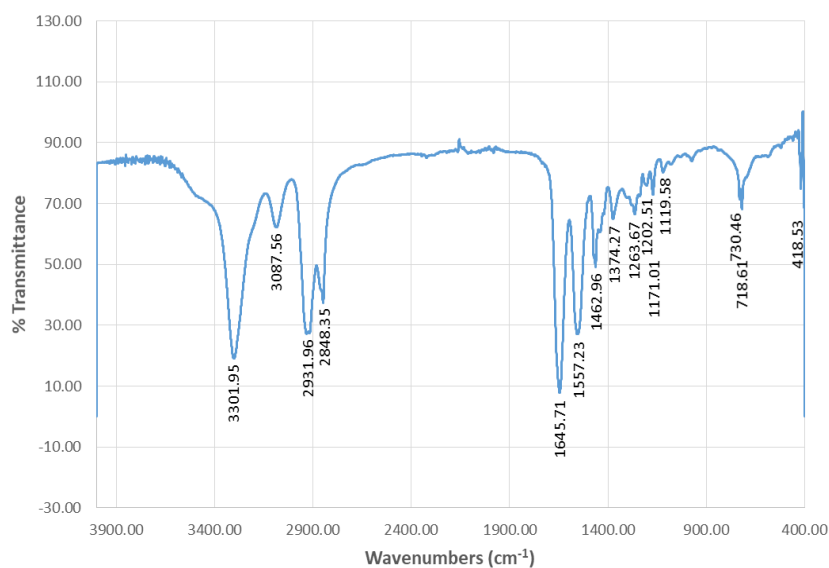


**Slika 5.12.** – FTIR spektar ispitivane Novatexx 2430 komercijalne PP/PE potpore za membranu

Druga najizraženija traka na  $2849.79\text{ cm}^{-1}$  se takođe može pripisati C-H rastezanju u HDPE, LDPE ili u LLDPE, s obzirom na to da je izmerena vrednost vrlo bliska literaturnoj vrednosti ( $2845\text{ cm}^{-1}$ ) [151-154]. Dve blisko pozicionirane trake na  $1472.52\text{ cm}^{-1}$  i  $1462.85\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju  $\text{CH}_2$  vibraciji savijanja u HDPE i HDPE, LDPE ili LLDPE, respektivno [151-154]. Prema literaturnim podacima [146-149], manja apsorpciona traka na  $1375.94\text{ cm}^{-1}$  se najverovatnije može dovesti u vezu sa  $\text{CH}_3$  savijanjem u PP, LDPE ili LLDPE. Za nešto odvojene, poslednje dve trake na  $730.68\text{ cm}^{-1}$  i na  $718.97\text{ cm}^{-1}$  se sa dovoljnom sigurnošću može pretpostaviti da potiču od  $\text{CH}_2$  ljuľjanja u HDPE, LDPE ili LLDPE [151-154].

## 5.2.4. FTIR analiza posle modifikacije i nanosenja prevlake od nanovlakana PA

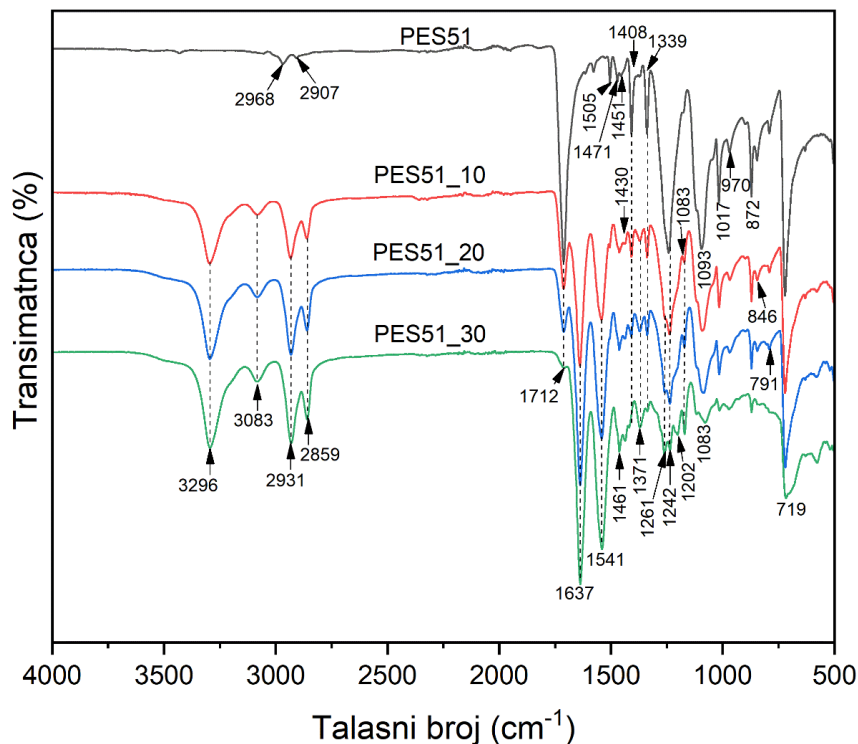
FTIR analiza je omogućila nešto bolji i precizniji uvid u hemijsku strukturu dobijenih (modifikovanih) membrana. Rezultati prikazani na slici 5.13. potvrđuju prisustvo prevlake od mreže nanovlakana PA, jer se na dobijenom spektru mogu uočiti neke od karakterističnih apsorpcionih traka PA. Prva od identifikovanih traka na  $3301.95\text{ cm}^{-1}$  najverovatnije potiče od N-H vibracije rastezanja u PA (Nylon – svi poliamidi) imajući u vidu da je izmerena vrednost vrlo bliska podatku iz literature  $3298\text{ cm}^{-1}$ , objavljenom u [151,153,155,156,157,158]. Druga uočena traka na  $3087.56\text{ cm}^{-1}$  nije definisana, ali se njeno prisustvo može uočiti i na FTIR spektru objavljenom u studiji M.R. Jung et al. [151], koja je korišćena za validaciju snimljenog FTIR spektra i identifikaciju prisutnih apsorpcionih traka. Traka na  $2931.96\text{ cm}^{-1}$  odgovara CH vibraciji rastezanja u PA (referentna literaturna vrednost  $2932\text{ cm}^{-1}$  [151,153,155,158]), dok traka na  $2848.35\text{ cm}^{-1}$  potiče od materijala korišćene komercijane potpore i to najverovatnije od C-H rastezanja u HDPE, LDPE ili LLDPE, s obzirom na to da je i ona vrlo bliska literaturnoj vrednosti ( $2845\text{ cm}^{-1}$ ) [151-154]. Naredne dve trake na  $1645.71\text{ cm}^{-1}$  i  $1557.23\text{ cm}^{-1}$  se mogu dovesti u vezu sa PA, iako donekle odstupaju od vrednosti objavljenih u literaturi, a odnose se na C=O rastezanje ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ) i NH savijanje i/ili C-N rastezanje ( $1538\text{ cm}^{-1}$ ), respektivno [151,153,155,158]. Apsorpciona traka na  $1462.96\text{ cm}^{-1}$  se može pripisati  $\text{CH}_2$  vibraciji savijanja, kako u HDPE, LDPE ili LLDPE (potpora membrane) [151-154], tako i u PA (prevlaka od nanovlakana) [151,153,155,158]. Naredna traka na  $1374.27\text{ cm}^{-1}$  takođe može da potiče od  $\text{CH}_2$  savijanja u PP, LDPE ili LLDPE ( $1377\text{ cm}^{-1}$ ) [146-150] i/ili u PA ( $1372\text{ cm}^{-1}$ ) [151,153,155,158], s obzirom da je vrlo bliska obema navedenim vrednostima.



**Slika 5.13.** – FTIR spektar Novatexx 2430 PP/PE membrane prevučene PA nanovlaknima

Uočena traka na  $1263.67\text{ cm}^{-1}$  se može pripisati vibracijama NH savijanja i/ili C-N rastezanja u PA ( $1274\text{ cm}^{-1}$ ), iako postoji znatna razlika između izmerenih i literaturnih vrednosti [151,153,155,158]. Odvojena apsorpciona traka na  $1202.51\text{ cm}^{-1}$  najverovatnije potiče od  $\text{CH}_2$  savijanja u PA, s obzirom na to da je vrlo bliska literaturnoj vrednosti  $1199\text{ cm}^{-1}$  [151,153,155,158]. Naredna traka na  $1171.01\text{ cm}^{-1}$  se može dovesti u vezu sa CH savijanjem,  $\text{CH}_3$  ljuljanjem i/ili C-C rastezanjem u PP ( $1166\text{ cm}^{-1}$ ) [151,153,155,158]. Manja traka na  $1119.58\text{ cm}^{-1}$  nije definisana, ali se može uočiti i na FTIR spektru publikovanom u [151]. Poslednje dve susedne trake na  $730.46\text{ cm}^{-1}$  i na  $718.61\text{ cm}^{-1}$  su u prethodnom slučaju (Slika 5.12.) već uočene i identifikovane da pripadaju materijalu polazne membrane (potpore). One se mogu pripisati  $\text{CH}_2$  vibraciji ljuljanja u HDPE, LDPE ili LLDPE (literaturne vrednosti  $730\text{ cm}^{-1}$  i  $717\text{ cm}^{-1}$ ) [151-154].

Da bi se dobile informacije o promenama u strukturi polazne poliestarske membrane nakon modifikacije procesom elektropredenja sa poliamidom (najlon 6) urađena je ATR-FTIR spektralna analiza. ATR-FTIR spektri uzorka pre i posle modifikacije prikazani su na slici 5.14.



**Slika 5.14.** ATR-FTIR spektri poliestarske membrane pre i posle modifikovanja sa poliamidom procesom elektropredenja (10, 20 i 30 min)

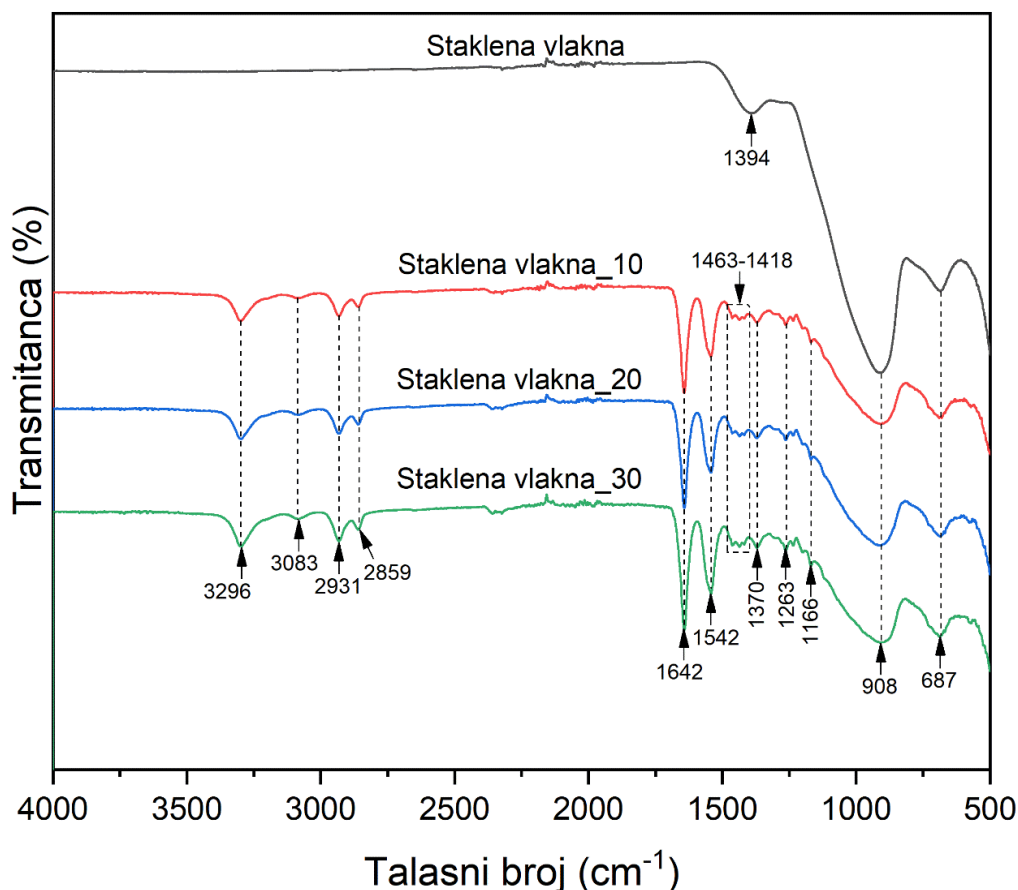
ATR-FTIR spektar poliestarske (PES) tkanine (polazne membrane), ukazuje da je na bazi poli(etilentereftalata) što se može zaključiti na osnovu pikova koji odgovaraju prisutnim funkcionalnim grupama u spektru. Trake na 2968 i 2907  $\text{cm}^{-1}$  pripisane su alifatskim C-H asimetričnim vibracijama istezanja metilenskih grupa, a intenzivna traka na 1712  $\text{cm}^{-1}$  potiče od valencione vibracije istezanja estarske karbonilne C=O veze prisutne u strukturi tereftalne kiseline. Dva pika na 1575 i 1505  $\text{cm}^{-1}$  potiču od vibracija istezanja C=C veza u fenilnom jezgru tereftalne kiseline. Trake uočene u oblasti 1471-1339  $\text{cm}^{-1}$  potiču od deformacionih vibracija metilenske ( $\text{CH}_2$ ) grupe. Intenzivne asimetrične i simetrične vibracione trake istezanja na 1242, 1093  $\text{cm}^{-1}$  kao i pik srednjeg inteziteta na 1017  $\text{cm}^{-1}$  potiču od valencione vibracije C-O veze. Dva oštra pika na 872 i 719  $\text{cm}^{-1}$  mogu se pripisati deformacionim vibracijama C-H veza u ravni i van ravni, redom, u aromatičnom prstenu tereftalne kiseline. [159]

ATR-FTIR spektri PES membrane modifikovane poliamidnim nanovlaknima primenom procesa elektropredenja, ukazuju da dolazi do potpunog prekrivanja strukture poliestra što se može zaključiti na osnovu spektra prikazanog na Slici 5.14. Prema dobijenim rezultatima, nakon modifikacije uočene su sledeće trake karakteristične za sekundarne amide: traka na 3296  $\text{cm}^{-1}$  pripisana N-H vibraciji istezanja amino grupe, slaba široka traka na 3083 i dva intenzivna apsorpciona pika na 1637 i 1541  $\text{cm}^{-1}$  ukazuju na amid I traku (C=O istezanje) i amid II traku (N-H savijanje u ravni kuplovana sa C-N vibracijom istezanja) [160]. Molekulske interakcije (elektrostatičke, vodonične, dipolne itd.) između funkcionalnih grupa prisutnih u strukturi poliamida (najlon 6) i grupa na površini PES membrane utiču na izgled spektra i doprinose pomeranju/smanjenju/povećanju oblika pojedinih traka. U vezi s tim, uočeno je malo pomeranje kao i povećanje intenziteta apsorpcionih traka alifatskih C-H vibracija istezanja  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  grupa na 2931 i 2859  $\text{cm}^{-1}$ .

Takođe u spektrima PES modifikovanih polamidom 6 u oblasti deforamacionih C-H vibracija uočava se novi pik na  $1371\text{ cm}^{-1}$ , kao i pomeranje pikova  $1471$  i  $1451\text{ cm}^{-1}$  prema manjim vrednostima talasnog broja na  $1461$  i  $1430\text{ cm}^{-1}$ , dok je na talasnim brojevima  $1408$  i  $1339\text{ cm}^{-1}$  uočeno smanjenje inteziteta pikova. Smanjenje intenzivnog pika na  $1712\text{ cm}^{-1}$  povezano je sa povećanjem količine deponovanja poliamida na površini PES membrane. Pored toga, smanjenje inteziteta apsorpcionih vrhova za C-O veze uz istovremeno pomeranje traka sa  $1093$  na  $1083$  i pojava novih pikova slabog inteziteta na  $1261$  (amid III, C-N istezanje),  $1202$  i  $1170\text{ cm}^{-1}$  (C-O valenciona vibracija) najverovatnije je posledica interakcije između N-H grupe prisutne u strukturi najlona 6 i estarske (O-C=O) grupe prisutne na površini PES membrane. Takođe, inteziteti pikova koji odgovaraju C-H vibraciji savijanja (pikovi u oblasti  $872\text{-}791\text{ cm}^{-1}$ ), su smanjenog inteziteta u svim modifikovanim materijalima. Osim toga, traka na  $719\text{ cm}^{-1}$  preklopljena je sa N-H vibracijom istezanja. Ove promene ukazuju da je proces deponovanja uspešno izveden.

FTIR metoda je korišćena i za proučavanje stepena pokrivenosti PES membrane sa PA u različitim vremenskim intervalima, praćenjem smanjenja inteziteta valencione vibracije istezanja estarske karbonilne C=O i amidne trake I u poliamidu. Stoga je u ispitivanom materijalu praćeno smanjenje inteziteta pika na  $1712\text{ cm}^{-1}$  u odnosu na intezitet pika na  $1637\text{ cm}^{-1}$  amidne trake sekundarnih amida u vremenskom intervalu 10-30 minuta. Pikovi amidnih traka na  $1637\text{ cm}^{-1}$  su se povećavali tokom vremena, pri čemu je najmanje povećanje za spektar nakon 10 minuta tretmana, a najveće nakon 30 minuta. Odnos promene inteziteta pikova amid I i C=O grupe nakon 10 minuta je iznosio 2,04, zatim je usledilo povećanje nakon 20 minuta na 4,92 i najveće povećanje je postignuto sa 55,46 vrednosti nakon 30 minuta. Takođe u oblasti  $1460\text{-}719\text{ cm}^{-1}$  primećeno je smanjenje pikova sto se može pripisati različitim tipovima interakcija u strukturi modifikovane PES membrane. Iz predstavljene FTIR analize može se videti uspešnost modifikacije površine PES membrane u primenjenom vremenskom intervalu od 10-30 minuta.

Pored modifikacije poliestarske membrane, najlon 6 je korišćen i za modifikaciju membrane od staklenih vlakana procesom elektropredenja, a informacije o prisutnim funkcionalnim grupama i njihovih mogućih interakcija u strukturi uzoraka analizirane su primenom ATR-FTIR spektroskopije. Dobijeni spektri prikazani su na slici 5.15.



**Slika 5.15.** ATR-FTIR spektri membrane od staklenih vlakana pre i posle modifikovanja sa poliamidom procesom elektropredenja (10, 20 i 30 min)

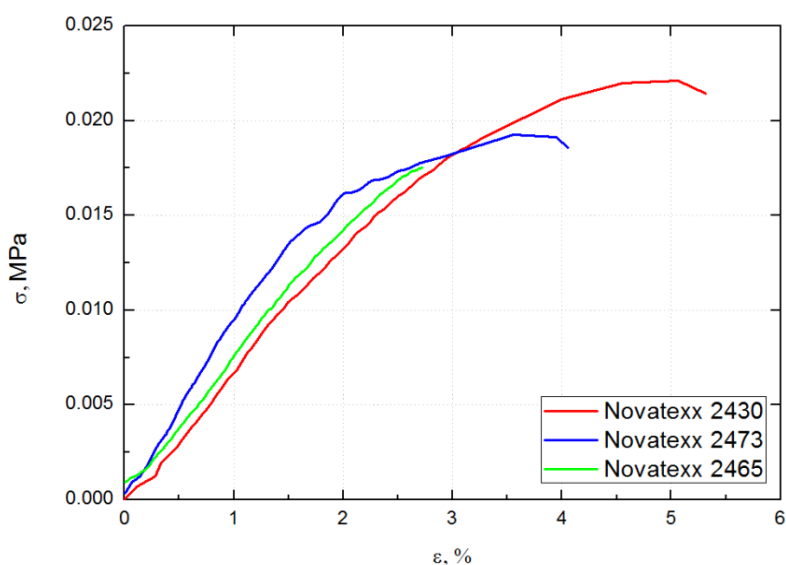
Asimetrična vibracija istezanja Si-O-Si veze pojavljuje se na  $908\text{ cm}^{-1}$ , a Si-O deformaciona vibracija na  $687\text{ cm}^{-1}$ . Tretmanom površine sa poliamidom postignuto je uvođenje funkcionalnih grupa karakterističnih za amide (trake u oblasti  $3296\text{--}2859\text{ cm}^{-1}$  i  $1642\text{--}1166\text{ cm}^{-1}$ ) ali i ne potpuno prekrivanje površine. Detaljna analiza apsorpcionih traka za amide data je u prethodnom delu. Pored toga, apsorpciona traka na  $1390\text{ cm}^{-1}$  je nestala a trake na  $908$  i  $687\text{ cm}^{-1}$  su se smanjile nakon procesa modifikacije površine. Ovo ukazuje na vezivanje poliamida na površinu staklenih vlakana procesom elektropredenja.

FTIR spektri membrane od staklenih vlakana modifikovane sa poliamidom pokazali su da se za deset minuta postiže maksimalna prekrivenost staklenih vlakana a dalje produženje vremena nanošenja od 20 do 30 minuta ne pokazuje poboljšanje u smislu pokrivenosti membrane poliamidnim nanovlaknima.

### **5.3. Rezultati ispitivanja na zatezanje**

Ispitivanja na zatezanje membranskih materijala izvedena su prema standardu ASTM D-882-02 [160] koristeći geometriju tankih traka 100x2 mm. Dužina vrata uzorka koja se nalazi između klemna (hvataljki) je bila 250 mm (10 in.) kao što je definisano ASTM standardom [161]. Ova dužina vrata je neophodna da bi se efekti klizanja prilikom ispitivanja minimalizovali. Ispitivanja su vršena na sobnoj temperaturi na pet uzoraka po seriji za svaki ispitivani tip membrane.

Na osnovu podataka dobijenih sa uređaja odnosno sa krivih sila – izduženje, konstruisani su dijagrami napon - deformacija. Na Slici 5.16. prikazan je karakterističan dijagram napon-deformacija dobijen sa uređaja za tri ispitivana membranska materijala.



**Slika 5.16.** Dijagram napon – deformacija za tri ispitivane membrane

Sa Slike 5.16. jasno se uočava da su najveća sila zatezanja i najveće izduženje ostvareni za materijal Novatexx 2430. Prema podacima proizvođača, ovaj materijal na bazi PP/PE ima najmanje pore, odnosno protok vazduha od 150 l/s na 200 Pa, što je za 26 odnosno 14 puta manje nego za uzorke Novatexx 2460 i Novatexx 2473, respektivno. U skladu s tim, krive napona zatezanja za uzorke Novatexx 2460 i Novatexx 2473 pokazuju znatno manje vrednosti sile i izduženja u odnosu na uzorak Novatexx 2430 (Slika 5.16.).

U Tabeli 5.1 prikazane su sumarne vrednosti maksimalne zatezne čvrstoće, modula elastičnosti i deformacije epruveta koje su dobijene, odnosno preračunate sa dijagrama dobijenih sa uređaja.

**Tabela 5.1.** Vrednosti dobijene sa dijagrama napon-deformacija za tri ispitivane membrane

Uzorak	Maksimalni napon zatezanja, MPa	Elongacija pri maksimalnom naponu zatezanja, %	Maksimalno izduženje, %	Modul elastičnosti, MPa
Novatexx 2430	0,0221	5,033	5,322	0,61
Novatexx 2473	0,0193	3,596	4,053	0,89
Novatexx 2460	0,0175	2,707	2,707	0,67

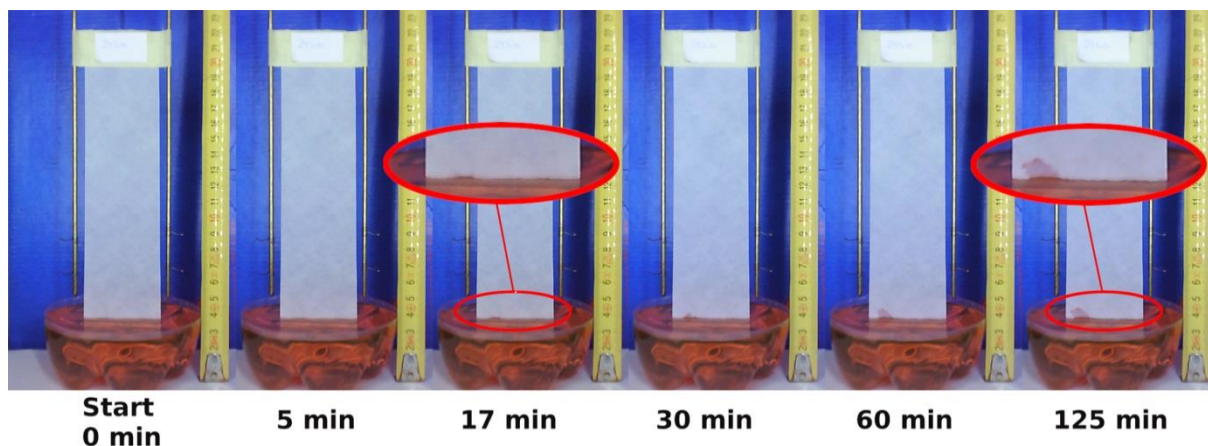
Prema podacima sa slike 5.16. i tabele 5.1. može se zaključiti da uzorak sa najvećom maksimalnom silom naprezanja nema i najveći modul elastičnosti. Najveći modul elastičnosti pokazuje Novatexx 2473. Vrednost Jungovog modula elastičnosti je parametar posebno bitan kada se analizira ponašanje materijala u uslovima delovanja promenljivog opterećenja. Uzorci Novatexx 2430 i Novatexx 2460 pokazuju približno slične vrednosti modula elastičnosti, što može biti pripisano i osetljivosti metode ispitivanja.

## **5.4. Rezultati kapilarnog kvašenja**

Za određivanje kapilarnosti polaznih membrana i odabranih nosača membrana, kao što je ranije pomenuto, radi boljeg uočavanja visine napredovanja tečnosti korišćen je 0,1% vodeni rastvor eozina, koji je narandžaste boje. Na prikazanim slikama 5.17. za uzorak Novatexx 2430, počevši od 17-tog minuta, može se uočiti pojava malog obojenja na beloj površini membrane, koje potiče od kapilarnog prodiranja rastvora eozina. Veličina i oblik ovog obojenja ukazuju na to da nije bilo nikakvog bitnog kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku tj. da se ono može zanemariti.

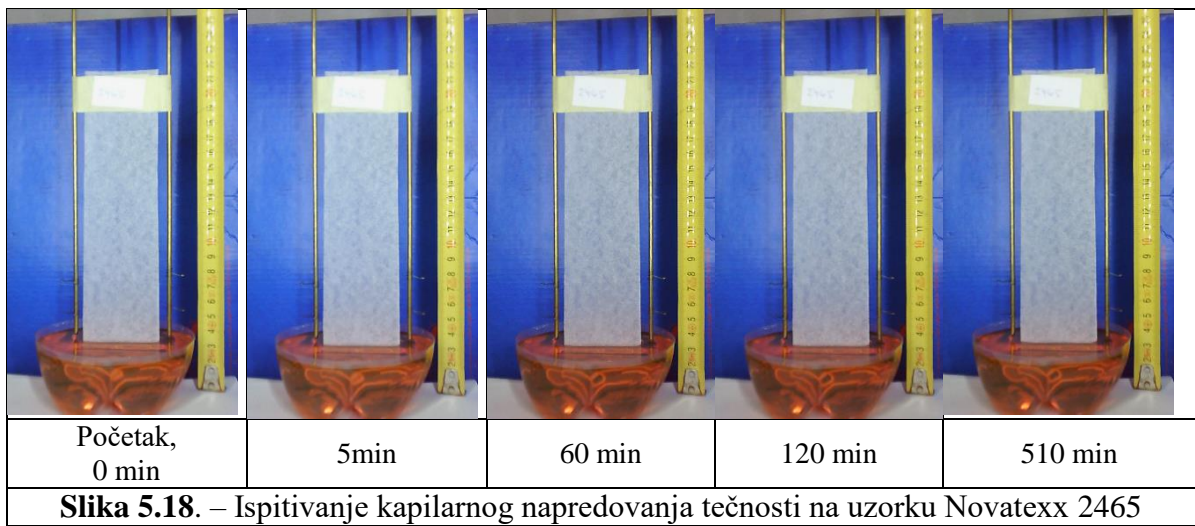
Ostala dva uzorka tipa Novatexx (Novatexx 2465 i Novatexx 2473), nisu pokazala apsorpciju vode putem kapilarnosti ni nakon 8,5h, odnosno 2h ispitivanja što je i ilustrovano na slikama 5.18. i 5.19. Ovakvo ponašanje sva tri uzorka se može smatrati očekivanim imajući u vidu veoma veliku hidrofobnost poliolefinskih vlakana. Slična opažanja se mogu naći i u literaturi. Istraživanja koja je sproveo Wang sa saradnicima [156], pokazuju da je kapilarno kvašenje PP netkanih tekstilnih materijala praktično jednako nuli, i nezavisno od vremena.

Dobijeni rezultati se donekle mogu dovesti i u vezu sa korišćenom tehnikom, u okviru koje su uzorci ispitivani u vertikalnom položaju. Ako se uzme u obzir uobičajen slučajaj raspored vlakana u netkanom tekstilnom materijalu, može se smatrati da se sistem pora u netkanom materijalu sastoji od pora različitih veličina, orijentacije i međusobne povezanosti (tzv. otvorene i zatvorene kapilare). Naime, raspored vlakana u netkanom tekstilnom materijalu je takav da izdužene pore (kapilare) između vlakana često bivaju zatvorene drugačije orijentisanim vlaknima, što bitno utiče na mogućnost vode da napreduje kroz materijal. Otuda se s pravom može pretpostaviti da bi kapilarno napredovanje vode kroz ovaj tip tekstilnih materijala bilo u nekoj meri značajnije u lateralnom pravcu (u pravcu debljine materijala).

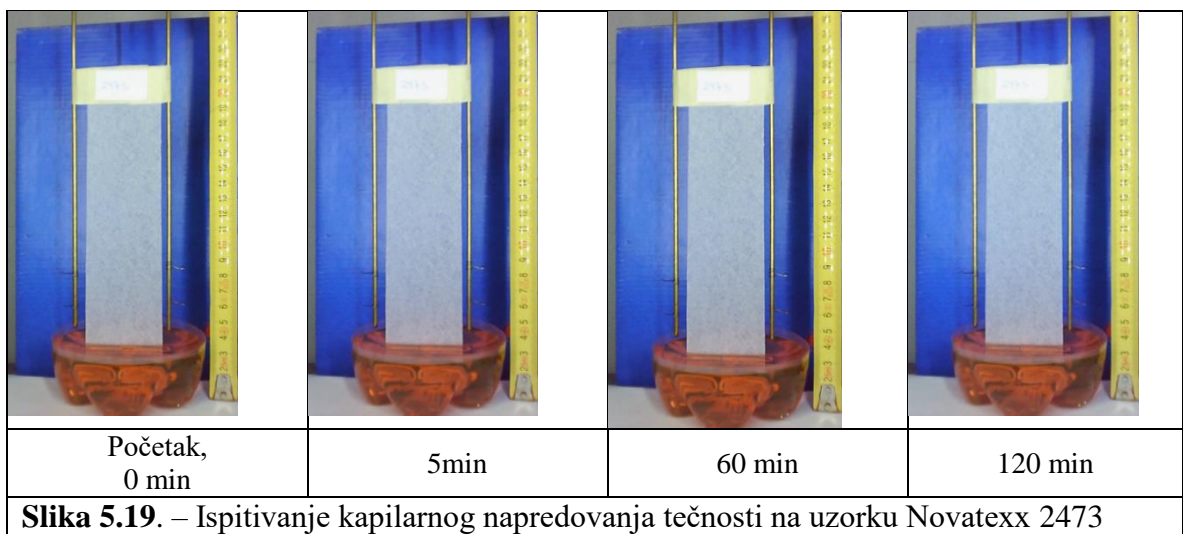


**Slika 5.17.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku Novatexx 2430

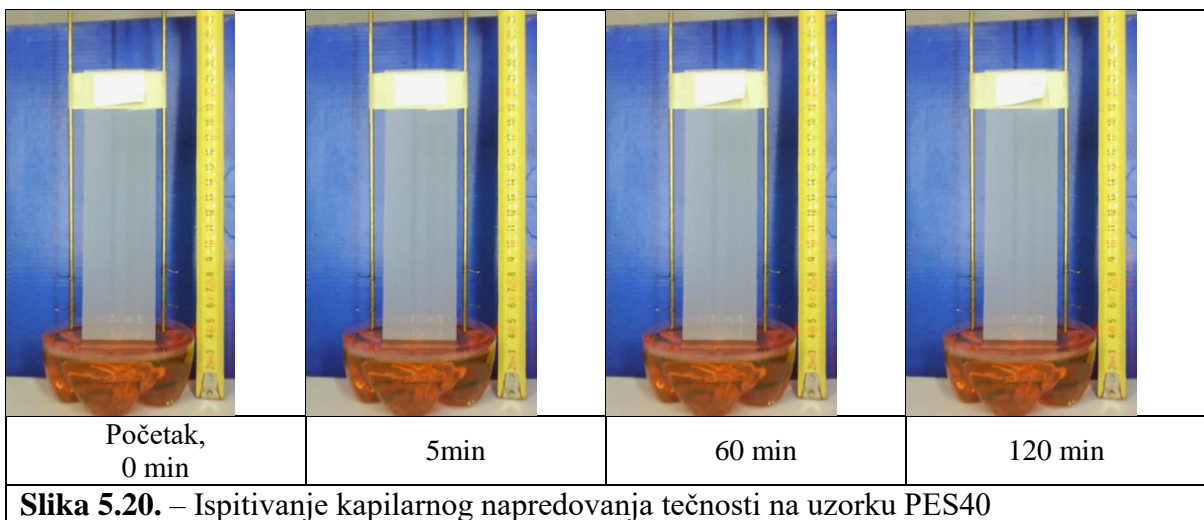




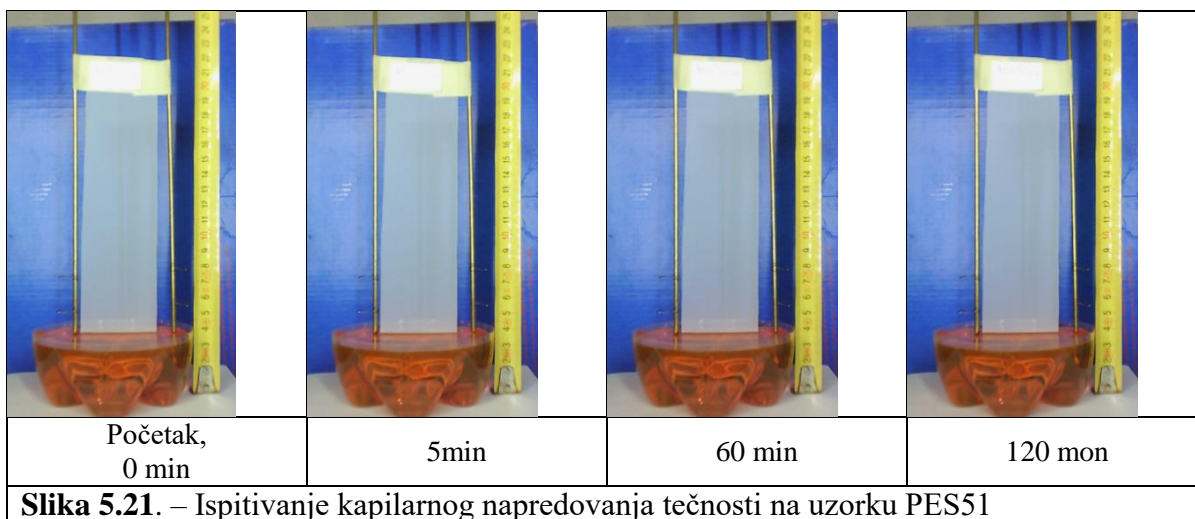
**Slika 5.18.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku Novatexx 2465



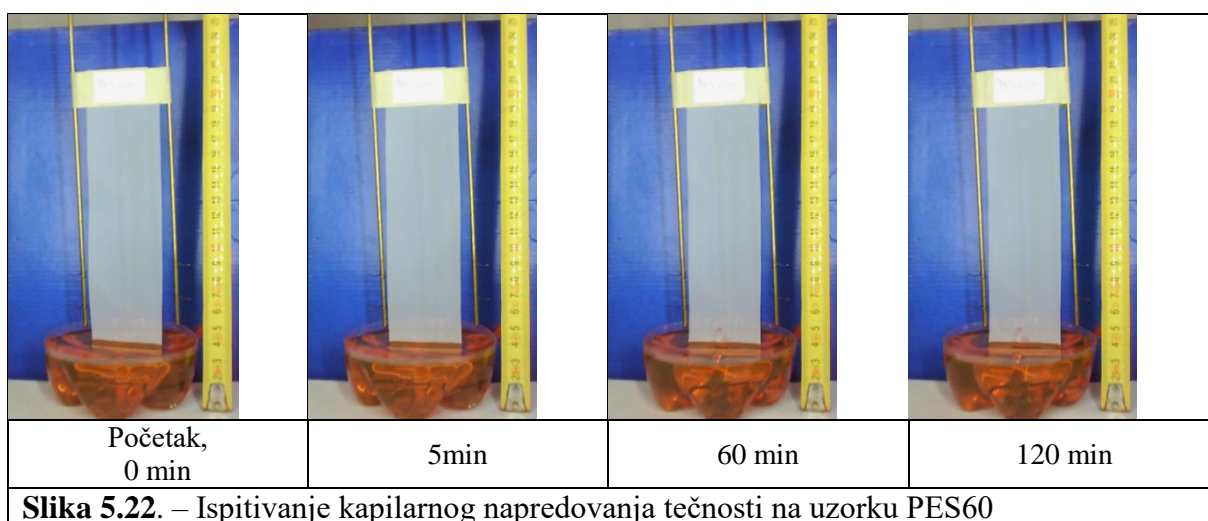
**Slika 5.19.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku Novatexx 2473



**Slika 5.20.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku PES40



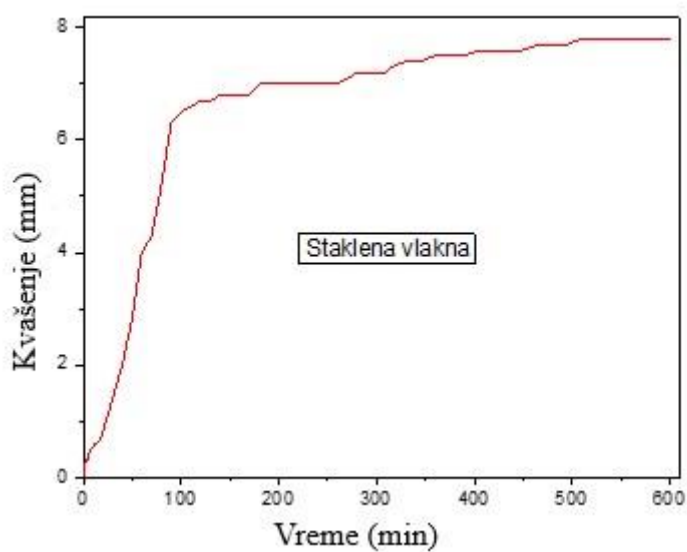
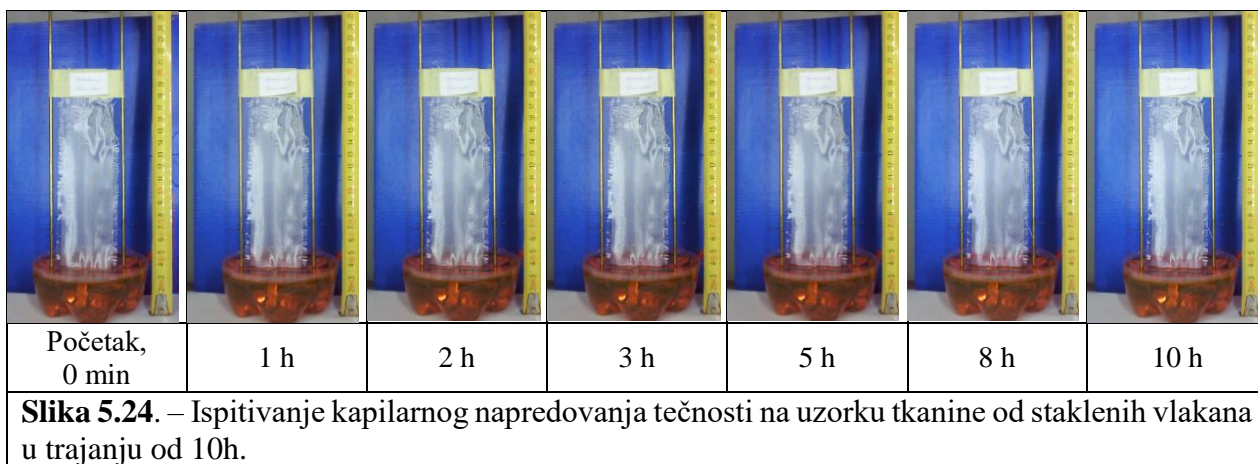
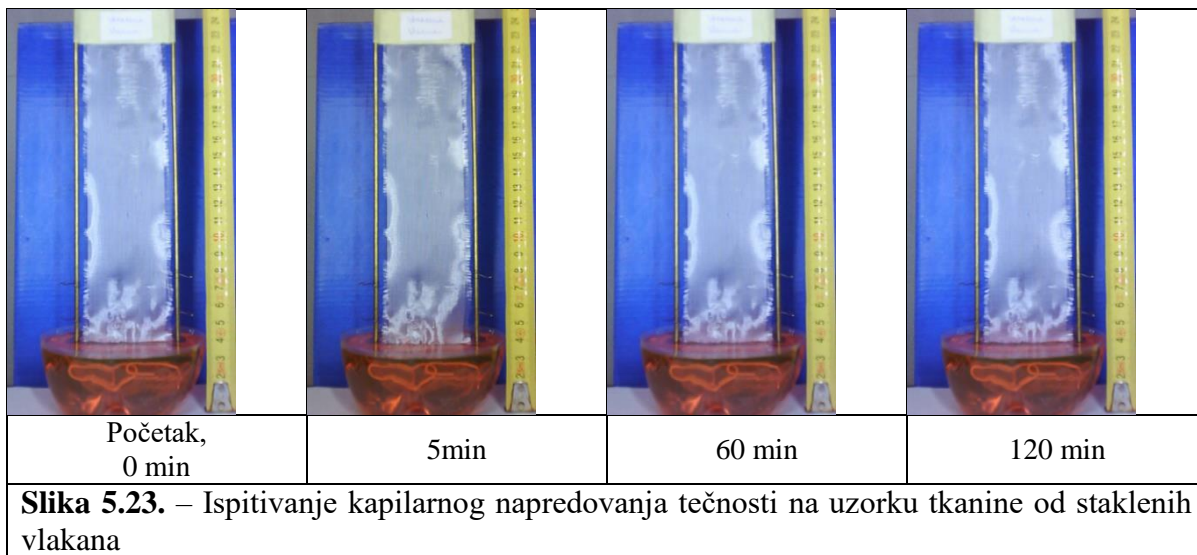
**Slika 5.21.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku PES51



**Slika 5.22.** – Ispitivanje kapilarnog napredovanja tečnosti na uzorku PES60

Kao što se može videti na slikama 5.20.-5.22, slično ponašanje su pokazali i uzorci od poliestarskih vlakana (PES40, PES51 i PES60). Ni kod jednog od ispitivanih uzoraka nije uočeno kapilarno napredovanje vode, što se može dovesti u vezu sa hidrofobnom prirodom poliestarskih vlakana [162,163].

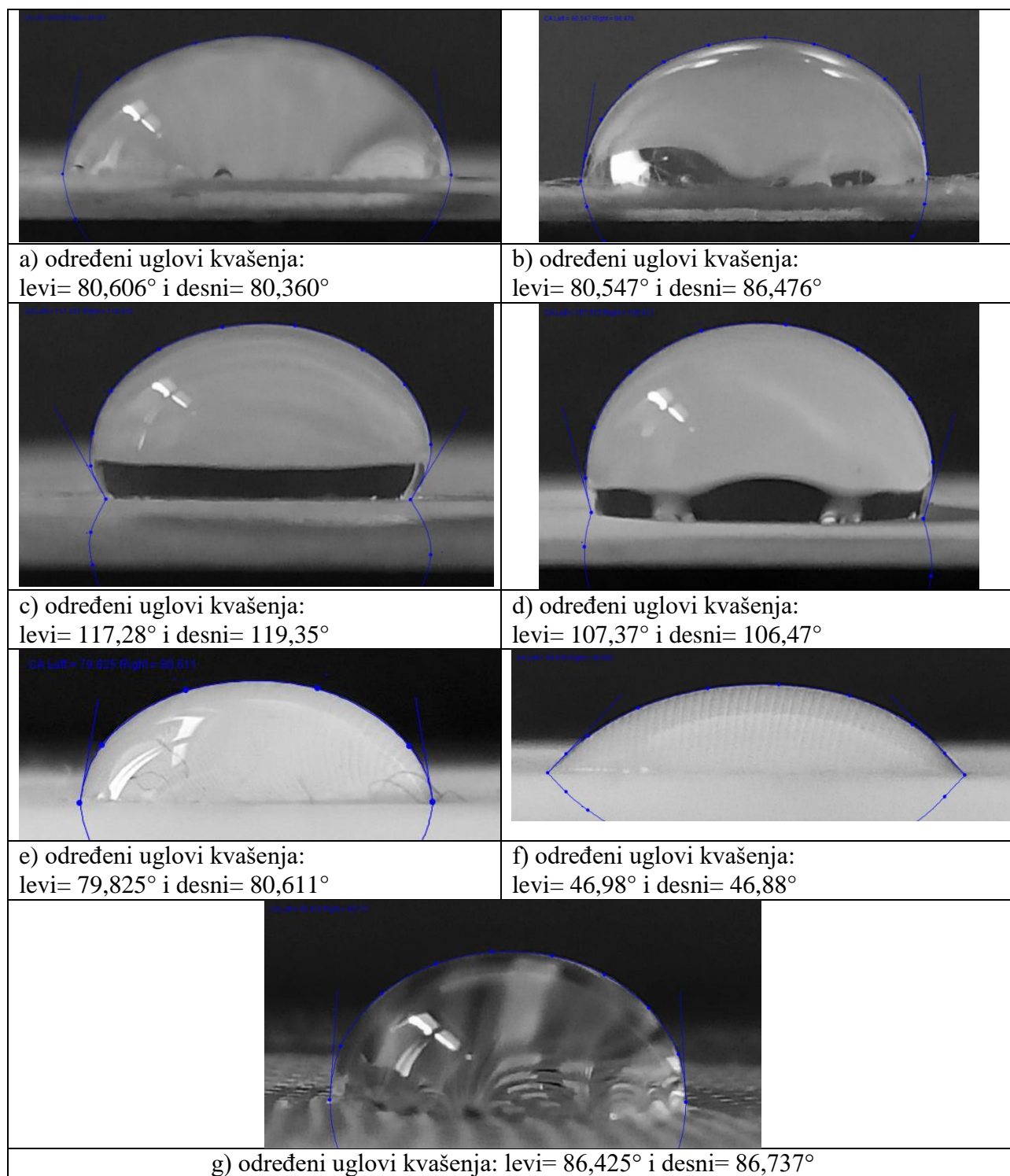
Opšte je poznato da sintetička polimerna vlakna, kao i staklena vlakna ne upijaju, ili upijaju vrlo malo vlage, međutim poznati su slučajevi kada su struktura tkanine i raspored pređa u njoj (uslovljeno prepletajem tkanine) takvi da omogućavaju apsorpciju znatne količine vode u odnosu na masu same tkanine. [163] S tim u vezi, uzorak tkanine od staklenih vlakana je pored testa u trajanju od 2,5h bio podvrgnut i ispitivanju u trajanju od 10 časova. Rezultati ispitivanja kapilarnog upijanja tečnosti u trajanju od 2,5h (slika 5.23.) ne pokazuju nikakve promene na materijalu i praktično su isti kao i za ostale uzorke. U drugom slučaju, nakon 10 časova merenja (slika 5.24.), zabeleženo je napredovanje tečnosti od svega 7,8 mm. Podaci o kapilarnom napredovanju tečnosti kroz uzorak tkanine od staklenih vlakana u funkciji vremena tokom 10h, dobijeni analizom video zapisa merenja, su prikazani na slici 5.25. U prvih oko 100 min kapilarnog upijanja tečnosti, zapaža se veći nagib krive koji ukazuje na veću brzinu kapilarnog upijanja tečnosti do visine napredovanja tečnosti od oko 6,5 mm, posle čega se nagib krive kvašenja značajno smanjuje formirajući plato na visini napredovanja tečnosti od 7,8 mm. Ova maksimalna visina kvašenja uravnotežena je sa gravitacionom silom.



**Slika 5.25.** Kapilarno napredovanje tečnosti na tkanini od staklenih vlakana u funkciji vremena

## 5.5. Ugao kvašenja ispitivanih membrana

Imajući u vidu da se kapilarno prodiranje tečnosti kroz tkane i netkane materijale javlja kao posledica površinskog napona tečnosti, obavljena su i dodatna ispitivanja kvašenja površine odabranih komercijalnih membrana merenjem kontaktnog ugla koji predstavlja meru sposobnosti čvrstog tela da se kvasi nekom tečnošću. Za merenje kontaktnog ugla, korišćena je metoda ležeće kapi vode, a fotografije koje su korišćene za određivanje ugla kvašenja za sve ispitane uzorke su prikazane na slici 5.26.



**Slika 5.26.** – Digitalne fotografije korišćene za određivanje kontaktnog ugla metodom ležeće kapi vode za odabrane komercijalne membrane: a) Novatexx 2430, b) Novatexx 2465, c) Novatexx 2473, d) PES40, e) PES51, f) PES60 i g) staklena vlakna

Kontaktni ugao određuju tri različite međufazne površine: tečnost/čvrsto, tečnost/gasovito i čvrsto/gasovito, dok samo kvašenje opisuje ravnotežu između ovih faza. Kontakti ugao (ili ugao kvašenja) je fizičko svojstvo i određuje se iz odnosa slobodne površinske energije na tri međufazne granice. Mali ugao kvašenja doprinosi razlivanju tečnosti po površini nosača membrane obezbeđujući joj kapilarno kvašenje. Sa druge strane, veliki ugao kvašenja ukazuje na slabo kvašenje površine nosača korišćenom tečnošću, koja se u tom slučaju lako odvaja od čvrste faze.

Određivanje ugla kvašenja za uzorke PES51, PES60 i tkanine od staklenih vlakana, bilo je moguće jedino u slučaju kad su uzorci bili „slobodni“, tj. bez podloge ispod uzoraka. U slučaju kada se ispod ovih uzoraka nalazila podloga, oni su se veoma brzo kvasili, pa određivanje ugla kvašenja nije bilo moguće. Na osnovu prikazanih fotografija na Slici 5.26. i izmerenih vrednosti uglova kvašenja može se videti da uzorak PES 60 pokazuje hidrofilna svojstva, dok uzorke Novatexx 2430 (80.483°), Novatexx 2465 (80.512°), PES 51 (80.218°) i tkaninu od staklenih vlakana (86.581°) voda može delimično da kvasi. Ugao kvašenja veći od 90° za uzorak PES 40 (106.92°) ukazuje na slabo kvašenje, odnosno hidrofobno ponašanje, dok se za površinu uzorka Novatexx 2473 (118.315°) može smatrati da je čak visoko hidrofobna.

Dobijeni rezultati se donekle moraju uzeti i sa rezervom, u smislu da treba imati u vidu da su ispitivani materijali veoma porozni, odnosno praktično mreže, pa se ne može sa sigurnošću isključiti uticaj potencijalno prisutnih vazdušnih džepova ispod kapljice vode, koji donekle mogu da utiču na izmerenu vrednost kontaktnog ugla.

### 5.5.1. Sorpciona svojstva (sadržaj vlage i sposobnost zadržavanja vode) ispitivanih materijala

Sadržaj vlage u odabranim nosačima membrana je ispitan pomoću infracrvenog analizatora vlage Sartorius MA35. Ispitivanje je obavljeno prema standardu (ASTM D 1776-74, 1974) [164], a pre merenja uzorci su 24h držani na standardnim atmosferskim uslovima ( $20 \pm 2$  °C,  $65 \pm 2\%$  relativne vlažnosti). Izmerene vrednosti za sve ispitivane uzorke su prikazane u tabeli 5.2.

**Tabela 5.2.** – Rezultati merenja sadržaja vlage

Uzorak	Sadržaj vlage, %	Srednja vrednost	STDEV	cV, %
Novatexx 2430	4,78	4,67	0,26	5,50
	4,86			
	4,38			
Novatexx 2465	4,34	5,33	1,23	23,12
	6,71			
	4,94			
Novatexx 2473	4,88	5,42	0,86	15,90
	6,41			
	4,96			
PES 40	2,97	4,62	1,48	32,02
	5,05			
	5,83			
PES 51	5,22	5,03	0,40	7,96
	4,57			
	5,3			
PES 60	6,11	5,38	1,44	26,66
	3,73			
	6,31			
Staklena vlakna	4,55	4,07	0,43	10,46
	3,94			
	3,73			

Prema rezultatima prikazanim u tabeli 5.2. može se videti da je sadržaj vlage u svim ispitivanim uzorcima prilično nizak, kao i da je najniži za uzorak tkanine od staklenih vlakana. Takođe se može uočiti da sadržaj vlage u uzorku u okviru iste grupe materijala opada sa smanjenjem veličine pora, pa za Novatexx netkane podloge opada u nizu: Novatexx 2473 > Novatexx 2465 > Novatexx 2430. Isto tako, za PES podloge opada u nizu: PES60 > PES51 > PES40.

Sposobnost zadržavanja vode (SZV) kod ispitivanih komercijalnih membrana ocenjena je na osnovu količine zadržane vode u uzorku koja je određena modifikovanom standardnom metodom za određivanje sposobnosti zadržavanja vlage tekstilnih vlakana uz pomoć centrifuge (modified standard centrifuge method) [165].

Primenjenom metodom dobijaju se informacije o količini vode koja se ne može ukloniti iz materijala primenom centrifugalne sile. Uzorci su pripremljeni prema standardnoj metodi u kojoj se ispitivanje vrši na  $0.5 \pm 0.05$ g uzorka pri standardnim uslovima temperature  $21 \pm 1$ °C i relativnoj vlažnosti vazduha  $65 \pm 2\%$ .

Posude u kojima će se nalaziti uzorci se prvo mere same, sa poklopcem, sa mogućnošću greške do 0.001g. i svaka od tih masa se beleži (T), zatim se svaki pripremljeni uzorak potapa u destilovanu vodu na 5 minuta, ili duže ukoliko je više vremena potrebno za kompletno vlaženje uzorka, pri čemu se registruje potrebno vreme. Nakon potpunog vlaženja, uzorak se vadi iz vode i dovodi u centrifugalnu cev gde se izlaže dejstvu centrifugalne sile u period od 5min±5 sekundi. Nakon završetka procesa, uzorci se vraćaju u posude sa poklopcem i meri se masa vlažnih uzoraka sa posudom (M), sa mogućnošću greške do 0.001g. Uzorci se zatim suše u posudama, 1-1,5h na temperature od 105-110°C. Nakon hlađenja, mere se suvi uzorci zajedno sa posudom(D), sa mogućnošću greške do 0.001g

Za određivanje SZV primenjuje se jednačina 5.1.

$$R = 100(M - D)(D - T) \quad (5.1)$$

gde je:

R- sposobnost zadržavanja vode, %

M- Masa vlažnog ispitivanog uzorka sa posudom, g

D- Masa suvog ispitivanog uzorka sa posudom, g

T- Masa posude, g [163]

Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 5.3.

**Tabela 5.3.** – Rezultati ispitivanja sposobnosti zadržavanja vode

Uzorak	m1, Masa suvog uzorka	m2, Masa uzorka nakon stajanja u vodi 1h	W, %	SZV, %	Srednja vrednost	STDEV	cV, %
Novatexx 2430	0,1153	0,127	4,67	15,54	15,97	0,37	2,32
	0,1096	0,1214	4,67	16,19			
	0,1144	0,1267	4,67	16,18			
Novatexx 2465	0,0964	0,1026	5,33	12,42	13,20	0,71	5,34
	0,1021	0,1096	5,33	13,39			
	0,097	0,1045	5,33	13,80			
Novatexx 2473	0,1012	0,1033	5,42	7,92	8,02	0,17	2,17
	0,1015	0,1036	5,42	7,92			
	0,1018	0,1042	5,42	8,22			
PES 40	0,1075	0,111	4,62	8,26	8,32	0,18	2,14
	0,1027	0,1063	4,62	8,52			
	0,1006	0,1038	4,62	8,18			
PES 51	0,1127	0,1141	5,03	6,60	6,97	0,78	11,18
	0,1023	0,1048	5,03	7,87			
	0,1097	0,1109	5,03	6,45			
PES 60	0,103	0,1039	5,38	6,61	6,62	0,04	0,54
	0,1046	0,1055	5,38	6,60			
	0,1082	0,1092	5,38	6,66			
Staklena vlakna	0,101	0,1019	4,07	5,17	5,00	0,44	8,78
	0,10095	0,1012	4,07	4,50			
	0,1057	0,1068	4,07	5,33			

Prikazani rezultati u tabeli 5.3. ukazuju na dva trenda smanjenja količine zadržane vode kod ispitivanih materijala. Prvi se odnosi na sam tip i prirodu vlakana od kojih su izrađene komercijalne membrane, pa se može videti da sposobnost zadržavanja vode, uz minimalno odstupanje, opada u nizu: PP/PE (Novatexx podloge) > poliester (PES podloge) > staklena vlakna. Drugi uočeni trend se odnosi na veličinu otvorenih pora kod ispitivanih tkanih materijala, kao i na veličinu pora u sistemu pora kod netkanih membrana. U okviru iste grupe materijala sposobnost zadržavanja vode opada sa povećanjem veličine pora, pa za PES podloge opada u nizu: PES40 > PES51 > PES60, a za Novatexx netkane podloge opada u nizu: Novatexx 2430 > Novatexx 2465 > Novatexx 2473.

Ispitivanje sposobnosti upravljanja tečnošću kod materijala od kojih se, ili na bazi kojih se, izrađuje membrana vrlo je važno budući da su ova svojstva značajna za performanse same membrane određujući njenu upotrebnu vrednost. Visoka hidrofilnost je poželjno i veoma važno svojstvo membrane. Razvoj membrana za pojedine separacione membranske procese je zbog toga i usmeren na višeslojne membrane, kao način na koji bi se kontrolisali efekti unutrašnje koncentracije polarizacije [166].

Da bi se minimizovali efekti unutrašnje koncentracije polarizacije, poželjno je da podloga ili nosač membrane bude jako hidrofilna, mehanički otporna i porozna. Drugi sloj koji se nanosi nekom od tehnika depozicije, kao što je na primer elektropredenje, poželjno je da poseduje veliki odnos površine prema zapremini, visoku poroznost i jako dobra mehanička svojstva, što sve dodatno unapređuje performanse membrane [165]. Dodatno, ukoliko se iz nekog razloga kao drugi sloj upotrebi materijal koji nije hidrofilan, onda je poželjno da se preko njega nanese prevlaka od nekog visoko hidrofilnog polimera, kako bi se poboljšalo kvašenje površine membrane, njena permeabilnost i otpornost na zapušenje/onečišćenje [157].



## **5.6. Rezultati testiranja membrana na laboratorijskom postrojenju**

Primenom razvijenog uređaja za testiranje separacionih svojstava membrana [167] opisanog u Poglavlju 4 merena je vodopropustljivosti izrađenih kompozitnih membrana sa Novatexx potporama kako bi se dobio uvid u njihova svojstva u što realnijim uslovima. Šema uređaja za testiranje membrana prikazana je na slici 4.12, a uprošćen prikaz uređaja je dati i na slici 5.27a. Kao napojna smeša za testove je korišćena slana voda koja je prethodno obrađena kako bi se očistila od nerastvorljivih elemenata, koji bi potencijalno mogli mehanički da oštete membrane, kao i od nepoželjnih elemenata kao što je hlor koji ima negativan uticaj na životni vek PA membrane [143]. Temperatura napojne slane vode je bila održavana na sobnoj temperature, a pH vrednost je bila konstantna sa vrednošću od oko 7.4.

Blago slana voda je uvođena u komoru 1 (slika 4.12) na vrhu uređaja dok je membrana pozicionirana između komore 1 i komore 2. Pod pritiskom vazduha voda se potiskuje kroz membranu u komoru 2. Kada pritisak dostigne vrednost od 2.5 bara u komori 1, ventil za ulaz vazduha se zatvara. Promene pritiska u komori 1 i komori 2 se zapisuju softverski pomoću posebno dizajniranog sistema za akviziciju podataka. Dobijeni rezultati za sva tri proučavana uzorka na bazi komercijalnih Novatexx potpora-nosača su prikazani na slici 5.27b–d. S obzirom, da komora 3 nije korišćena za ovo ispitivanje, ventil između komore 2 i komore 3 (slika 5.27a) je bio zatvoren tokom ispitivanja, a izjednačavanje pritisaka u komori 1 i komori 2 je ujedno označavalo kraj testa. Krive promene pritiska (slika 5.27b-d) pokazuju ponašanje testiranog materijala u datim uslovima u realnom vremenu.

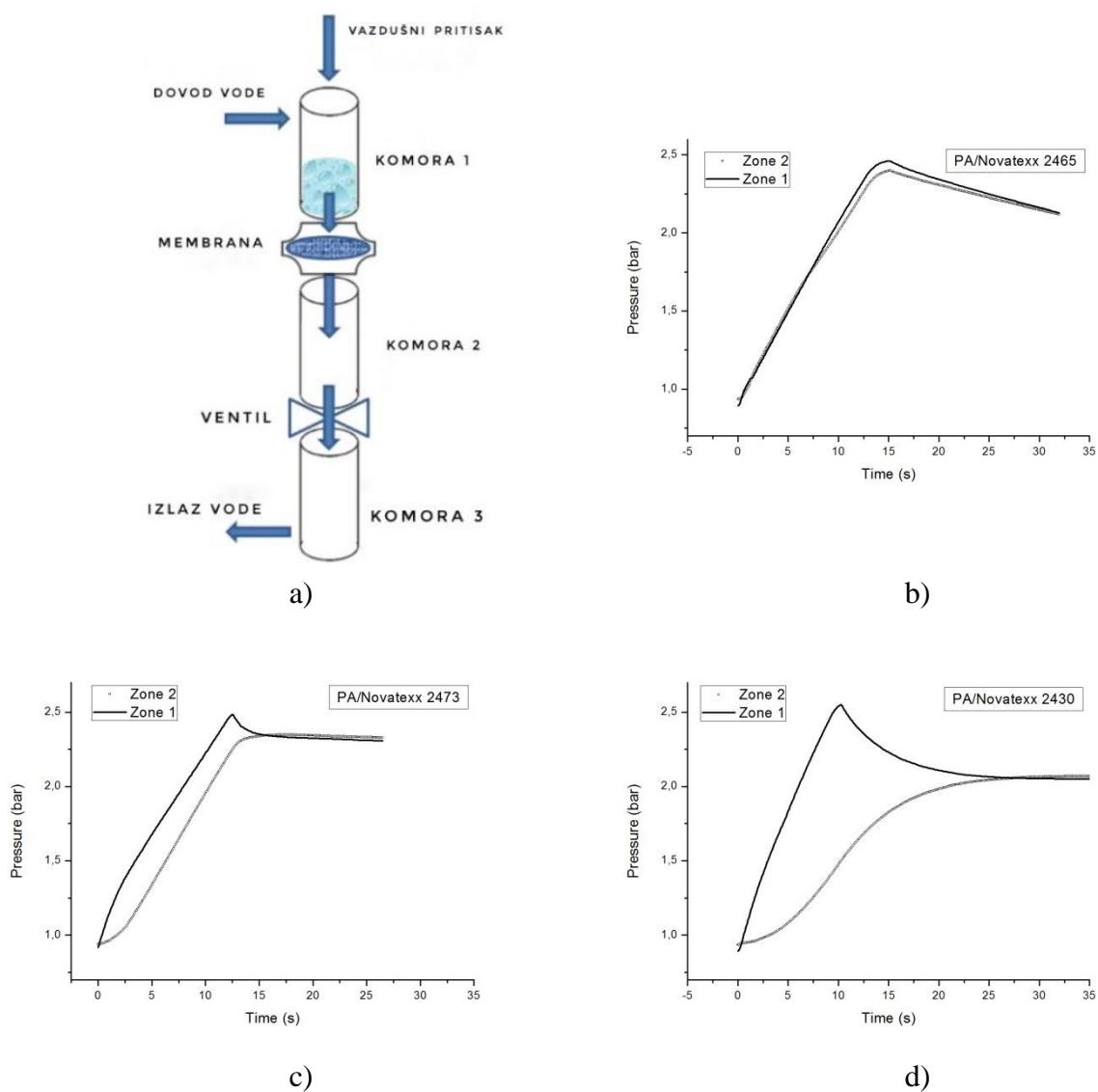
Na slici 5.27b se jasno može uočiti da se pritisci u obe komore istovremeno povećavaju, što znači da prevlaka od PA nanovlakana nema neki praktičan uticaj na vodopropusnost membrane na bazi Novatexx 2465 podloge. Izgleda kao da struktura mreže membrane, odnosno njena poroznost nije dovoljno fina da spreči protok atoma vode i soli (jona). Ovo se može dovesti u vezu i sa tehničkim podacima za Novatexx netkane podloge datih od strane proizvođača, koji su prikazani u tabeli 5.4. Prikazani podaci ukazuju na propustljivost vazduha kroz ovu potporu-nosač membrane (prvi sloj membrane) od 4000 l/s×m<sup>2</sup> na 200 Pa, kao i na njenu znatno manju gustinu u odnosu na druge dve ispitivane podloge.

**Tabela 5.4.** Tehnički podaci od proizvođača o korišćenim Novatexx podlogama

Podloga	Materijal	Masa po jediničnoj površini approx. [g/m <sup>2</sup> ]	Permeabilnost vazduha na 200 Pa [l/s×m <sup>2</sup> ]	Maksimalna zatezna čvrstoća uzdužno/popreko [N/5 cm]	Elongacija na maksimalnoj zateznoj čvrstoći uzdužno/popreko [%]	Debljina approx. [mm]	Gustina* [kg/m <sup>3</sup> ]
Novatexx 2430	PP/PE	100	150	200/300	65/65	0.22	454.54
Novatexx 2465	PP/PE	30	4000	65/60	25/30	0.31	96.87
Novatexx 2473	PP/PE	27	2100	80/55	20/25	0,11	245.45

\* Proračunato na bazi podataka proizvođača.

U poređenju s tim, uočena razlika između crne i sive tačkaste krive na slici 5.27.c sugerirše da u slučaju membrane tipa PA/Novatexx 2473 postoji određeni otpor proticanju fluida. Pritisci u komorama 1 i 2 počinju da se izjednačavaju nakon perioda od nekoliko sekundi, kada voda prođe kroz membranu. Može se pretpostaviti da mnogo gušća mrežasta struktura Novatexx 2473 podlogonosaa (245,45 kg/m<sup>3</sup>) očigledno ima uticaj na propustljivost rastvora. Povećanje gustine mreže nosaa membrane ukazuje na to da postoji veći broj vlakana u strukturi podloge, koja doprinose stvaranju više kapilara sa manjim prosečnim prečnikom. To dovodi do smanjenja permeabilnosti vazduha (tabela 5.4) i do nekih promena u procesu difuzije vode [168]. Ovo takođe može biti povezano i sa izmerenom većom vrednošću kontaktnog ugla za uzorak Novatexx 2473 (118.375°) i slabim zadržavanjem vode (8,3%), jer slabije kvašenje izaziva veću otpornost na vodopropusnost kroz membranu. Istraživanja i sprovedena eksperimentalna istraživanja [169,170,171] pokazuju da, da bi se obezbedila dobra vodopropusnost (za primenu od MF do RO i FO opsega) membrane treba da poseduju jaku hidrofilnost.



**Slika 5.27.** Uprošćen šematski prikaz uređaja za membransku separaciju (a) i dobijene krive zavisnosti pritisak-vreme za membrane na bazi Novatexx netkanih potpora (b-d)

Na slici 5.27d za membranu PA/Novatexx 2430 se može videti da kriva pritisak-vreme za komoru 1 pokazuje strmiji porast od onog za komoru 2, zbog čega se u kratkom vremenskom periodu javlja veća razlika pritiska između komora. Uočeno smanjenje protoka vode kroz PA/Novatexx 2430 membranu najverovatnije potiče od povećanog otpora u novoformiranom sloju rastvorenih soli na površini membrane. Ovo je dodatno u skladu i sa gustom mrežastom strukturom Novatexx 2430 potpore, koja je znatno veća u poređenju sa strukturama drugih istraživanih potpora-podloga membrana. Permeabilnost vazduha je takođe za red veličine manja nego kod druge dve potpore za membrane (tabela 5.4). S obzirom, da izmereni kontaktni ugao za Novatexx 2430 potporu od oko 80° ukazuje na nešto veću hidrofilnost nego kod uzorka Novatexx 2473, ona upravo i predstavlja prikladniji medijum za separaciju vode.

Uopšteno govoreći, rezultati predstavljeni na slici 5.27b–d pokazuju da svojstva dvoslojnih membrana u velikoj meri zavise od strukture nosača membrane. Iako u ovoj fazi razvoja membrana nije bilo moguće zaista proceniti ponovnu upotrebu i životni vek istraživanih membrana, treba napomenuti da je tokom eksperimentalnih aktivnosti korišćene membrane su ponovo upotrebljavane. Posle oko 40 h eksploatacije nije primećeno bilo kakvo oštećenja ili smanjenje funkcionalnosti membrana. U prilog tome je išlo i to da su primenjeni proces i eksperimentalni uslovi odabrani tako da životni vek membrane bude što duži i da se ponovo može upotrebiti. Eksperimenti su izvedeni pri umerenim pritiscima do 6 bara koristeći prethodno tretirane razblažene rastvore (niske koncentracije soli) sa odgovarajućim nivoom pH i TDS vrednostima oko 1400-1600 ppm. Membrane su bile redovno čišćene u dejonizovanoj vodi nakon svakog ciklusa testiranja i zatim ponovo upotrebljene. Ovo je u skladu sa istraživanjima [172,173] gde se navodi da je životni vek komercijalnih RO membrana za desalinizaciju vode oko 7 godina. Da bi se postigla takva dugovečnost membrana neophodno je naneti i treći, zaštitni sloj na površini membrane, što je van okvira ove doktorske disertacije, ali će se istraživanja svakako nastaviti u ovom smeru. Dosadašnji, prikazani i diskutovani rezultati pokazuju da je izbor metode elektroprodenja bio opravdan i da je metoda uspešno primenjena za nanošenje PA nanovlakna na PP/PE nosače membrana.

## 6. RAZVOJ MODELA

Razvoj računara i računarskih tehnika poslednjih decenija, omogućio je da se na njima simulira projektovanje, kao i testiranje procesa i materijala. Na ovaj način značajno se ubrzava postupak razvoja novih materijala i procesa i vrši procena, da li su u prednosti u odnosu na već postojeće. U cilju testiranja novo razvijenog materijala u ovoj doktorskoj disertaciji, bilo je potrebno razviti model koji će biti sposoban da uporedi razvijeni materijal za proces membranske separacije u odnosu na komercijalno dostupne membranske materijale. Komercijalni proizvođači membranske opreme distribuiraju softvere npr. WAVE, AquaGrid, itd., koji omogućavaju da se simulira primena njihovih sistema za različite sastave fluida koji se separišu. Takođe, navedeni softveri su distribuirani u obliku tzv. „crne kutije“, čime je onemogućeno testiranje novorazvijenih membrana.

Da bi omogućili testiranje karakteristika novorazvijenih membrana, razvijen je novi transportni model baziran na osnovnim fizičko – hemijskim principima. Razvijeni transportni model se povezuje sa modelom za membranski modul (*spiralwound, hollow fiber*). Novodobijeni model omogućava testiranje separacionih karakteristika novorazvijenih membrana, kao i komercijalnih membrana čime se vrši brže određivanje unapređenja razvijenih membranskih materijala.

Na osnovu teorijskih postavki i objašnjenih nedostataka poznatih već razvijenih modela, cilj ovog istraživanja je razvoj novog RO transportnog modela, kombinacijom teorije nepovratnosti termodinamike i Solution-diffusion teoriju. Razvijeni RO transportni model će biti primenjen sa postojećim modelima za opremu i modelima za termodinamičke karakteristike.

### 6.1. Teorijske osnove

Da bi se efektivno izračunale performanse celokupnog procesa, model procesa podrazumeva tri različita modela: 1) model termodinamičkih karakteristika (izračunava neophodne termodinamičke osobine), 2) procesni model (prenos kroz membranu) i 3) model opreme.

Transportni model opisuje brzinu prelaska supstance i kroz membranu. Generalni statističko-mehanički model za transport supstance i kroz selektivno propusnu membranu (jednačina 6.1): [174]

$$\sum_{j=1}^N \frac{c_j}{\sum_i D_{i,j} c_i} (u_i - u_j) + \frac{u_i}{D_i^m} = -\frac{1}{RT} (\nabla \mu_i^m - I_i) - \frac{\alpha_i}{D_i^m} (\nabla P - cI) - \sum_{j=1}^N \frac{c_j}{\sum_i D_{i,j} c_i} D_{i,j}^T \nabla \ln T \quad (6.1)$$

Prvi član sa leve strane jednačine (6.1), predstavlja interakciju između supstance i sa svim ostalim supstancama  $j$  koje prolaze kroz membranu, gde su  $c_i, c_j$  molarne koncentracije supstance  $i$  i  $j$  respektivno,  $D_{i,j}$  je koeficijent difuzije supstance  $i$  u odnosu na supstancu  $j$ ,  $u_i$  i  $u_j$  su transportne brzine prenosa supstance  $i$  i  $j$ . Drugi član sa leve strane karakteriše interakciju između supstance  $i$  i membrane. Gde je  $D_i^m$  koeficijent difuzije supstance  $i$  kroz membranu. Desna strana jednačine se sastoji od tri različita člana koja opisuju pokretačku silu za izotermnu difuziju, viskozni protok i termalnu difuzivnost, respektivno. Član izotermalne difuzije se definiše kao razlika gradijenta hemijskog potencijala ( $\nabla \mu_i^m$ ) preko membrane i spoljašnje sile ( $I_i$ ) koja deluje na supstancu  $i$ . Član za viskozni protok se sastoji od odnosa između transportnog koeficijenta ( $\alpha_i$ ) supstance  $i$ , i koeficijenta difuzije supstance  $i$  kroz membranu umnoženog sa razlikom između gradijenta pritiska preko membrane ( $\nabla P$ ) i ukupne spoljašnje sile ( $cI$ ).

Termalna difuzivnost je vezana za molarnu koncentraciju supstance i i j, koeficijenta difuzije supstance i u odnosu na supstancu j, koeficijenta prenosa ( $D_{i,j}^T$ ) supstance i u odnosu na supstancu j, kao i gradijenta ( $\nabla \ln T$ ) prirodnog logaritma temperature T.

Ovaj transportni model se bazira na SD teoriji, kako je objašnjeno u uvodnom delu. Glavna pretpostavka SD teorije je da supstanca i jedino reaguje sa membranom u toku difuzije. Jednačina (6.1) za transportni model se svodi na jednačinu (6.2), ako se uvedu određene pretpostavke, kao što su konstantan pritisak kroz membranu i da nema interakcija između supstanci u membrani pri prolasku kroz nju. Drugi i treći član sa desne strane se poništavaju, zato što je pritisak konstantan kroz membranu i nema termalne difuzije. Na osnovu ovih pretpostavki izvodimo jednačinu (6.2):

$$u_i = -\frac{D_i^m}{RT} \nabla \mu_i^m \quad (6.2)$$

Molarni fluks ( $J_i$ ) supstance i kroz membranu se može definisati kao proizvod koncentracije ( $c_i^m$ ) supstance i u membrani i njihove brzine ( $u_i$ ):

$$J_i = c_i^m \cdot u_i \quad (6.3)$$

Kombinujući jednačine (6.2) i (6.3) dobijamo jednačinu (6.4) za  $J_i$ :

$$J_i = -\frac{D_i^m c_i^m}{RT} \frac{d\mu_i^m}{dz} \quad (6.4)$$

Većina razvijenih transportnih RO modela, koji se baziraju na SD teoriji pretpostavljaju postojanje idealnog rastvora sa strane rastvora koji ulazi u membranu (brine strana dalje u tekstu) i dela rastvora koji je prošao kroz membranu (permeate strana dalje u tekstu).

Na osnovu ove pretpostavke idealnog rastvora dobijaju se jednačine (6.5 i 5.6) iz jednačine (6.4), da bi se izračunao fluks vode jednačina (6.5) i fluks rastvorene supstance jednačina (6.6) (Fikov zakon):

$$J_w = A_w (P^b - P^p - \pi^b + \pi^p) \quad (6.5)$$

$$J_i = B_i \frac{c_i^s - c_i^p}{\delta} \quad (6.6)$$

Međutim, nemogućnost da rigorozno rukovodi termodinamičkim karakteristikama više komponentnog rastvora i primena za jako neidealne rastvore, dovodi do netačnih procena pomenutih flukseva koristeći pretpostavke idealnog rastvora. Ovo je naročito važno kada dolazi do kalkulacija graničnog sloja tokom kojeg se dešava fenomen koncentracione polarizacije (CPP). Dakle, potreban je sveobuhvatan univerzalni model, kako bi se opisali različiti sistemi, naročito kad voda nije rastvarač u sistemu koji treba separatisati.

U cilju savladavanja gore navedenih ograničenja, predloženi pristup se uglavnom bazira na proračunu hemijskog potencijala za procenu separacionih karakteristika. U cilju izračunavanja hemijskog potencijala primenjuje se termodinamičke teorije hemijski potencijal supstance i se sastoji od dva različita faktora, aktivnosti i pritiska [175]:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + V_i(P - P^\circ) = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i \gamma_i) + V_i(P - P^\circ) \quad (6.7)$$

gde je  $\mu_i$  hemijski potencijal supstance i,  $\mu_i^\circ$  je hemijski potencijal supstance i pod referentnim uslovima,  $a_i$  je aktivnost supstance i,  $V_i$  je parcijalna molarna zapremina supstance i.  $P^m$  je pritisak u membrane,  $P^\circ$  je referentni pritisak,  $x_i$  je molski udeo supstance i i  $\gamma_i$  je koeficijent aktivnosti supstance i.

Izračunavanje aktivnosti i koeficijenta aktivnosti u jednačini (6.7) se može izračunati na osnovu odgovarajućeg modela termodinamičkih karakteristika.

Na osnovu termodinamičke teorije, hemijski potencijal ( $\mu_i$ ) supstance i je identičan kao parcijalna molarna Gibbsova energija  $\bar{g}_i$ , [171]:

$$\mu_i = \bar{g}_i \quad (6.8)$$

Parcijalna molarna Gibbsova energija može se razdvojiti na dva člana. Jedan član je za idealnu smešu ( $\bar{g}_i^{id}$ ), dok je drugi član za neidealnu smešu ( $\bar{g}_i^E$ ), [176]:

$$\bar{g}_i = \bar{g}_i^{id} + \bar{g}_i^E \quad (6.9)$$

Takođe, može se napisati  $g^E$  u funkciji koeficijenta aktivnosti:

$$g^E = \sum_i x_i \bar{g}_i^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (6.10)$$

Za proračun koeficijenta aktivnosti postoji veliki broj modela.

Modeli za opremu membrane izračunavaju materijalni, momentni i energetske balans, i zavise od konfiguracije i geometrije membrane, kao i od primenjene kompleksnosti modelovanja.

U sledećem delu, univerzalni model za RO proces je razvijen tako da se može pripojiti sa termodinamičkim modelom i modelom opreme.

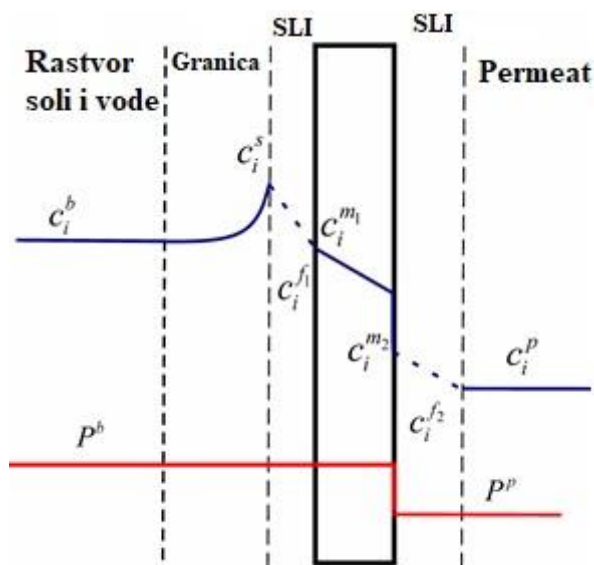
## 6.2. Razvoj modela za transport kroz membranu

Predloženi model se bazira na Mulderovom pristupu, koji kombinuje nepovratnost termodinamike zajedno sa „*Solution-diffusion*” teorijom. [175] Za razliku od ovakvog pristupa koji uzima u razmatranje bilo koju supstancu i koja je direktno rastvorena na površini membrane, model predstavljen ovde pretpostavlja da se stvara čvrsto-tečni međusloj (SLI) između tečnosti i površine membrane, i takođe supstanca i je rastvorena u sloju SLI (na slici 6.1 ilustrativno je prikazano šta je SLI). SLI je uveden na osnovu analogije sa standardnim tečno-čvrstim adsorpcionim procesom. [177]

Da bi razvili ovaj model učinjenje su sledeće pretpostavke:

- 1) Pritisak kroz membranu je konstantan;
- 2) SLI je formiran između rastvora i površine membrane;
- 3) Pritisak SLI je jednak pritisku tečnosti na brine/permeate strani;
- 4) Supstanca i je rastvorena u SLI;
- 5) Termodinamička ravnoteža između supstance i u tečnosti i supstance i u SLI je uspostavljena;
- 6) Supstanca i u SLI i na površini membrane su u fizičkoj ravnoteži;
- 7) Samo elektroneutralne supstance mogu da prođu kroz membranu;

Na slici 6.1. dat je šematski prikaz profila pritiska i koncentracije gde je brine kanal- prostor ispred membrane, prostor koncentrovanog rastvora, a permeate kanal, prostor iza membrane, prostor prečišćenog rastvora.



**Slika 6.1.** Prikaz profila pritiska i koncentracija

Koncentracija supstance i u glavnom delu struje „*bulk*“ na strani brine kanala  $c_i^b$  je uniforman. Ova koncentracija počinje da se povećava u graničnom sloju, kao rezultat odbijanja komponente izazivajući nastanak CPPa sve dok ne dostigne vrednost  $c_i^s$ . U ovoj tački, supstanca i koja je rastvorena u SLI dostiže termodinamičku ravnotežu sa supstancom i u neposrednoj blizini SLI. Fizička ravnoteža se uspostavlja između supstance i u SLI i na površini membrane.

Supstanca  $i$  se tada transportuje pomoću difuzije kroz membranu do druge strane membrane. Fizička ravnoteža se uspostavlja između supstance  $i$  na površini membrane SLI sa permeate strane membrane. U ovom stupnju, supstanca  $i$  u SLI je u termodinamičkoj ravnoteži sa supstancom  $i$  u bulku (glavnoj struji permeate)  $c_i^p$  i ova koncentracija je uniformna. Zbog nezatnog efekta koncentracije polarizacije na permeate strani, koncentracija u blizini SLI i bulku tečnosti se smatra jednakim (slika 6.1.). Pritisak kroz membranu je konstantan sve do SLI sa strane permeate, gde je on jednak pritisku tečnosti sa strane permeate (Pretpostavka 3).

Glavna pokretačka sila za transport po jednačini (6.4) je gradijent hemijskog potencijala supstance  $i$  u membrani. Hemijski potencijal supstance  $i$  u membrani je dat jednačinom (6.7). Zamenom jednačine (6.7) u jednačinu (6.4), dobija se jednačina (6.11), koja definiše molarni fluks supstance  $i$ :

$$J_i = \frac{D_i^m c_i^m}{RT} \left( RT \frac{d \ln a_i^m}{dz} + V_i \frac{dP^m}{dz} \right) \quad (6.11)$$

gde je  $c_i^m$  koncentracija supstance  $i$  u membrani, a  $P^m$  je pritisak u membrani. Kako je pretpostavljeno, da je pritisak kroz membranu konstantan (Pretpostavka 1), gradijent pritiska je jednak nuli ( $dP^m/dz = 0$ ), tako da se drugi član jednačine (6.11) može izostaviti.

U cilju integracije jednačine (6.11), korišćena je aproksimacija konačne razlike, tako da se molarni fluks supstance  $i$  može napisati na sledeći način:

$$J_i = -\frac{D_i^m}{\delta} \bar{c}_i^m (\ln a_i^{m_2} - \ln a_i^{m_1}) = -\frac{D_i^m}{\delta} \bar{c}_i^m \ln \frac{a_i^{m_2}}{a_i^{m_1}} \quad (6.12)$$

Gde je  $\delta$  debljina membrane,  $\bar{c}_i^m$  je prosečna molarna koncentracija supstance  $i$  kroz membranu,  $a_i^{m_2}$  je aktivnost supstance  $i$  na površini membrane u kontaktu sa SLI na strani permeata, i  $a_i^{m_1}$  je aktivnost supstance  $i$  na površini membrane u kontaktu sa SLI sa strane brinea.

Prosečna koncentracija supstance  $i$   $\bar{c}_i^m$  se može opisati kao proizvod prosečne aktivnosti  $\bar{a}_i^m$  i gustine u membrani  $\rho^m$ , tako da se dobija jednačina (6.13):

$$\bar{c}_i^m = \rho^m \bar{a}_i^m \quad (6.13)$$

Odnos između difuzivnosti membrane ( $D_i^m$ ) supstance  $i$  i debljine membrane  $\delta$ , se može kombinovati u jednu promenljivu  $\xi_i$ . Tako da se jednačina (6.14) koja opisuje molarni fluks ( $J_i$ ) supstance  $i$  kroz membranu može napisati:

$$J_i = -\xi_i \rho^m \bar{a}_i^m \ln \frac{a_i^{m_2}}{a_i^{m_1}} \quad (6.14)$$



Primenjujući pretpostavku da su supstance i u SLI i na površini membrane u fizičkoj ravnoteži (Pretpostavka 6), dobija se sledeća zavisnost:

Strana brinea:

$$\mu_i^{f_1} = \mu_i^{m_1} \Rightarrow a_i^{f_1} = a_i^{m_1} \quad (6.15)$$

gde je  $\mu_i^{f_1}$  hemijski potencijal supstance i na SLI sa strane brinea,  $\mu_i^{m_1}$  je hemijski potencijal supstance i na površini membrane u kontaktu sa SLI sa brine strane,  $a_i^{f_1}$  je aktivnost supstance i u SLI sa strane brinea.

Permeate strana:

$$\mu_i^{f_2} = \mu_i^{m_2} \Rightarrow a_i^{m_2} = a_i^{f_2} e^{-\frac{V_i(P^b - P^p)}{RT}} \quad (6.16)$$

gde je  $\mu_i^{f_2}$  hemijski potencijal supstance i u SLI sa permeate strane,  $\mu_i^{m_2}$  je hemijski potencijal supstance i na površini membrane u kontaktu sa SLI sa strane permeate,  $a_i^{f_2}$  je aktivnost supstance i u SLI sa permeate strane,  $V_i$  je parcijalna molarna zapremina supstance i,  $P^b$  je pritisak sa brine strane membrane i  $P^p$  je pritisak na permeate strani membrane.

Primenjujući pretpostavke koje su vezane za termodinamičku ravnotežu između supstance i u tečnoj fazi i supstance i u SLI, mogu se definisati jednačine (6.17) i (6.18) respektivno:

$$a_i^{f_1} = k_i a_i^s \quad (6.17)$$

$$a_i^{f_2} = k_i a_i^p \quad (6.18)$$

gde je  $k_i$  konstantna ravnoteže za adsorpciju/desorpciju supstance i u SLI,  $a_i^s$  aktivnost supstance i u rastvoru u blizini SLI sa brine strane membrane, i  $a_i^p$  je aktivnost supstance i sa permeate strane membrane. Srednja aktivnost komponente i  $\overline{a_i^m}$  se može aproksimirati kao geometrijska sredina vrednosti  $a_i^{m_1}$  i  $a_i^{m_2}$ . Primenjujući jednačine (6.15)-(6.18)  $\overline{a_i^m}$  se može definisati na sledeći način:

$$\overline{a_i^m} = k_i^2 a_i^s a_i^p e^{-\frac{V_i(P^b - P^p)}{RT}} \quad (6.19)$$

Srednja vrednost gustine  $\overline{\rho^m}$  se može aproksimirati kao geometrijska sredina molarne gustine brinea ( $\rho^b$ ) i molarne gustine permeata ( $\rho^p$ ):

$$\overline{\rho^m} = \sqrt{\rho^b \rho^p} \quad (6.20)$$

Pretpostavljajući da je konstanta ravnoteže  $k_i$  jednaka sa strane brine i permeate, molarni fluks supstance  $i$  se može definisati na sledeći način:

$$J_i = -\xi_i^n \sqrt{\rho^b \rho^p} a_i^s a_i^p e^{-\frac{V_i(P^b - P^p)}{RT}} \left( \ln \frac{a_i^p}{a_i^s} - \frac{V_i(P^b - P^p)}{RT} \right) \quad (6.21)$$

Jednačina (6.21) definiše molarni fluks bilo koje elektroneutralne komponente  $i$ . Ako su joni prisutni u rastvoru i rastvoreni u SLI, pretpostavka 7 se primenjuje o prolasku elektroneutralnih supstanci kroz membranu. Jon može kroz membranu proći jedino zajedno sa suprotno naelektrisanim jonima, kao elektroneutralne supstance. Dakle, termodinamička ravnoteža između jona  $i$  i elektroneutralnih supstanci  $i$  u SLI se može opisati koristeći jednačine (6.22) i (6.23), [176]:

$$a_i^{f_1} = K_{i+,-} \left( a_{i+}^{f_1} \right)^{v_{i+}} \left( a_{i-}^{f_1} \right)^{v_{i-}} \quad (6.22)$$

$$a_i^{f_2} = K_{i+,-} \left( a_{i+}^{f_2} \right)^{v_{i+}} \left( a_{i-}^{f_2} \right)^{v_{i-}} \quad (6.23)$$

gde je  $K_{i+,-}$  konstanta ravnoteže brzine reakcije stvaranja elektroneutralne supstance  $i$ ,  $a_{i+}^{f_1}$  je aktivnost katjona  $i$  u SLI sa strane brine membrane,  $a_{i-}^{f_1}$  je aktivnost anjona  $i$  u SLI sa brine membrane,  $a_{i+}^{f_2}$  je aktivnost katjona  $i$  u SLI sa permeate strane membrane,  $a_{i-}^{f_2}$  je aktivnost anjona  $i$  u SLI sa permeate strane membrane,  $v_{i+}$  je stehiometrijski koeficijent katjona  $i$ , i  $v_{i-}$  je stehiometrijski koeficijent anjona  $i$ . Dolazi do spajanja jona u SLI sloju i njihovog prolaska kroz membranu.

Termodinamička ravnoteža između jonskih supstanci  $i$  u tečnoj fazi i jonskih supstanci u SLI se može definisati sa jonskom supstancom  $i$  sa strane brine i permeate pomoću sledećih jednačina (5.26) i (5.27), [176]:

$$a_{i+}^{f_1} = k_{i+} a_{i+}^s \quad (6.24a)$$

$$a_{i-}^{f_1} = k_{i-} a_{i-}^s \quad (6.24b)$$

$$a_{i+}^{f_2} = k_{i+} a_{i+}^p \quad (6.25a)$$

$$a_{i-}^{f_2} = k_{i-} a_{i-}^p \quad (6.25b)$$

gde je  $k_{i+}$  konstanta ravnoteže za adsorpciju/desorpciju katjona  $i$  u SLI,  $k_{i-}$  je konstanta ravnoteže za adsorpciju/desorpciju anjona  $i$  u SLI,  $a_{i+}^s$  je aktivnost katjona  $i$  u rastvoru u blizini SLI sa brine strane membrane,  $a_{i-}^s$  je aktivnost anjona  $i$  u rastvoru u blizini SLI sa brine strane membrane,  $a_{i+}^p$  je aktivnost katjona  $i$  sa permeate strane membrane i  $a_{i-}^p$  je aktivnost anjona  $i$  sa permeate strane membrane. Uzimajući u obzir parcijalnu molarnu zapreminu  $V_i$  koja figuriše u jednačini (6.21), može se zaključiti da se  $V_i$  može napisati za elektroneutralnu supstancu  $i$  pomoću jednačine (6.26): [178]

$$V_i = v_{i+} V_{i+} + v_{i-} V_{i-} \quad (6.26)$$

gde je  $V_{i+}$  parcijalna molarna zapremina kationa  $i$ , i  $V_{i-}$  je parcijalna molarna zapremina anjona  $i$ .

### 6.3. Razvoj modela za separaciju reversnom osmozom

Transportni model definisan jednačinama (6.21-6.26) predstavlja procesni model. Za model koji je potrebno primeniti na ceo sistem RO, moraju se razmotriti dva dodatna aspekta: i) model termodinamičkih karakteristika, da bi se izračunale aktivnosti i parcijalne molarne zapremine supstanci, kao i druge zahtevane karakteristike, i ii) model opreme koji opisuje materijalni, momentni i energetski balans.

Postoje mnogobrojni termodinamički modeli koji se primenjuju. Ovaj deo će se bazirati na razvoju modela opreme.

Model opreme će se bazirati na 2D-spiral wound pristupu modelovanja. [179]

#### 6.3.1. Materijalni i energetski balans

Prikazane su jednačine za materijalni i energetski balans sa brine strane kanala „*spiral wound*“ membrane. Molarni fluks komponente i je definisan na osnovu jednačine (6.27), [179]:

$$\frac{\partial c_i^b}{\partial t} = -\frac{\partial F_i^{x,b}}{\partial x} - \frac{\partial F_i^{y,b}}{\partial y} + \frac{1}{l^b} J_i + \sum v_{i,k} r_k \quad (6.27)$$

gde je  $c_i^b$  molarna koncentracija supstance i za brine struju,  $F_i^{x,b}$  je molarni fluks supstance i u x pravcu brine struje,  $F_i^{y,b}$  je molarni fluks supstance i u y pravcu brine struje,  $l^b$  je visina brine kanala,  $v_{i,k}$  je stehiometrijski koeficijent supstance i u reakciji k,  $r_k$  je brzina reakcije k.

Molarni fluks  $F_i^{x,b}$  supstance i u x pravcu se može definisati jednačinom (6.28). [179]

$$F_i^{x,b} = c_i^b v^{x,b} - D_i \frac{\partial c_i^b}{\partial x} \quad (6.28)$$

gde je  $D_i$  koeficijent difuzije supstance i brine struje i  $v^{x,b}$  je brzina supstance i u x pravcu brine kanala.

Takođe, molarni fluks  $F_i^{y,b}$  supstance i u y pravcu se može definisati jednačinom (6.29), [179]:

$$F_i^{y,b} = c_i^b v^{y,b} - D_i \frac{\partial c_i^b}{\partial y} \quad (6.29)$$

gde je  $v^{y,b}$  brzina komponente i u y pravcu brine struje.

Da bi se rešio materijalni balans, neophodni su sledeći granični uslovi, [179]:

$$\begin{aligned} c_i^b \Big|_{x=0} &= c_{inlet,i} & \frac{\partial c_i^b}{\partial x} \Big|_{x=L} &= 0 \\ \frac{\partial c_i^b}{\partial y} \Big|_{y=0} &= 0 & \frac{\partial c_i^b}{\partial y} \Big|_{y=W} &= 0 \end{aligned} \quad (6.30)$$

gde je  $c_{inlet,i}$  koncentracija supstance i brine struje, L je dužina membrane i w je širina membrane.

Balans momenta u x pravcu brine kanala je definisan jednačinom (6.31) [179]:

$$\frac{\partial(\rho^{mass,b} v^{x,b})}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho^{mass,b} (v^{x,b})^2)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho^{mass,b} v^{x,b} v^{y,b})}{\partial y} - \frac{\partial P^b}{dx} - f^{x,b} \quad (6.31)$$

gde je  $\rho^{mass,b}$  masena gustina brine struje, i  $f^{x,b}$  je faktor trenja pritiska vezan za brine kanal u x pravcu.

Balans momenta u y pravcu je definisan pomoću jednačine (6.32) [179]:

$$\frac{\partial(\rho^{mass,b} v^{y,b})}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho^{mass,b} (v^{y,b})^2)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho^{mass,b} v^{x,b} v^{y,b})}{\partial x} - \frac{\partial P^b}{dy} - f^{y,b} \quad (6.32)$$

gde je  $f^{y,b}$  faktor trenja pritiska u vezi sa brine kanalom u y pravcu.

Da bi rešili balans fluksa momenta, potrebni su sledeći granični uslovi u x i y pravcu [179]:

$$\begin{aligned} v^{x,b} \Big|_{x=0} &= v_{inlet} & \frac{\partial v^{x,b}}{\partial x} \Big|_{x=L} &= 0 \\ v^{x,b} \Big|_{y=0} &= 0 & v^{x,b} \Big|_{y=W} &= 0 \end{aligned} \quad (6.33)$$

$$\begin{aligned} v^{y,b} \Big|_{x=0} &= 0 & v^{y,b} \Big|_{x=L} &= 0 \\ v^{y,b} \Big|_{y=0} &= 0 & v^{y,b} \Big|_{y=W} &= 0 \end{aligned} \quad (6.34)$$

gde je  $v_{inlet}$  ulazna brzina brine struje.

Ukupni energetski fluks je definisan prema jednačini (6.35):

$$\frac{\partial(\rho^b U)}{\partial t} = -\frac{\partial e^{x,b}}{\partial x} - \frac{\partial e^{y,b}}{\partial y} + \frac{1}{l^b} q^b + \sum r_{i,k} \cdot H_k \quad (6.35)$$

gde je  $U$  unutrašnja energija,  $e^{x,b}$  je energetski fluks brine struje u aksijalnom pravcu  $x$ ,  $e^{y,b}$  je energetski fluks brine struje u spiralnom pravcu  $y$ ,  $l^b$  je visina brine kanala,  $q^b$  je toplotni fluks kroz membranu,  $r_k$  je brzina reakcije  $k$ , i  $H_k$  je entalpija reakcije  $k$ .

Energetski fluks u  $x$  pravcu  $e^{x,b}$  se definiše jednačinom (6.36):

$$e^{x,b} = \rho^b v^{x,b} h^b - \lambda^b \frac{\partial T^b}{\partial x} \quad (6.36)$$

Slično tome, energetski fluks u  $y$  pravcu  $e^{y,b}$  se definiše na osnovu jednačine (6.37):

$$e^{y,b} = \rho^b v^{y,b} h^b - \lambda^b \frac{\partial T^b}{\partial y} \quad (6.37)$$

gde je  $h^b$  entalpija brine struje,  $\lambda^b$  je termalna konduktivnost brine struje, i  $T^b$  je temperature brine struje.

Da bi rešili balans energetskog fluksa sledeći granični uslovi su neophodni [180]:

$$\begin{aligned} T^b \Big|_{x=0} &= T_{inlet} & \frac{\partial T^b}{\partial x} \Big|_{x=L} &= 0 \\ \frac{\partial T^b}{\partial y} \Big|_{y=0} &= 0 & \frac{\partial T^b}{\partial y} \Big|_{y=W} &= 0 \end{aligned} \quad (6.38)$$

gde je  $T_{inlet}$  ulazna temperatuta brine struje.

### 6.3.2. Koncentracija polarizacije (CPP)

Koncentracija polarizacije je fenomen koji se dešava u membranskim sistemima, i koji doprinosi stvaranju graničnog sloja u kojem postoji dominantan difuzioni mehanizam prenosa komponente i sa površine membrane u struju tečnosti. Za opisivanje ovog fenomena postoji analitički i numerički pristup. U ovom ispitivanju koristi se analitički metod koji se bazira na teoriji filma.

Koeficijent prenosa mase zavisi od karakteristika membrane, na osnovu jednačine (6.39):

$$km_i = \psi_i(\text{Re}, \text{Sc}, D_i, d_h) \quad (6.39)$$

gde je  $km_i$  koeficijent prenosa mase komponente i,  $\psi_i$  je funkcija koja opisuje koeficijent prenosa mase, koji zavisi od Reynoldsovog broja (Re), Smitovog broja (Sc), difuzionog koeficijenta ( $D_i$ ) supstance i i hidrauličnog prečnika  $d_h$ .

Koeficijent prenosa mase se može izraziti preko jednačine (6.40), [179,93]:

$$km_i = a_m \left( \frac{\rho^{mass,b} \bar{v}^b d_h^b}{\eta^b} \right)^{b_m} \cdot \left( \frac{\eta^b}{\rho^{mass,b} D_i} \right)^{c_m} \frac{D_i}{d_h^b} \quad (6.40)$$

gde je  $km_i$  koeficijent prenosa mase supstance i,  $a_m, b_m, c_m$  su korelacioni koeficijenti mase,  $\rho^{mass,b}$  je masena gustina brine struje,  $\bar{v}^b$  je prosečna brzina u membranom modulu kanala i  $\eta^b$  je viskoznost brine struje.

### 6.3.3. Pad pritiska u membranom modulu

Pad pritiska u membranom modulu se često dešava kao rezultat trenja između rastvora i čvrstog brine kanala. Faktor trenja primarno zavisi od brine i permeate karakteristika kanala, i može se korelisati korišćenjem jednačine (6.41), [181]:

$$f = \psi(d_h, \rho^{mass}, v, \eta) \quad (6.41)$$

gde je  $f$  faktor trenja,  $\psi$  je funkcija koja opisuje vrednost faktora trenja i koja zavisi od hidrauličnog prečnika  $d_h$ , masene gustine brine kanala  $\rho^{mass,b}$ , brzine  $v$  i viskoznosti  $\eta$ .

Sumirajući sve, kompletni model membrane zahteva sledeće modele:

- Termodinamički model koji izračunava aktivnost i druge zahtevane karakteristike,
- Transportni model koji izračunava transport supstance kroz membranu,
- Model opreme koji kombinuje termodinamički model zajedno sa transportnim modelom u odnosu sa materijalnim, energetskim i momentum balansom, zajedno sa jednačinom za CPP.

U Studiji slučaja koja je detaljno opisana, u tri primera su fitovani eksperimentalni podaci pomoću gore datog modela. Studija slučaja je pokazala odlican prikaz eksperimentalnih podataka sa datim modelom. [182]

## 6.4. Studija slučaja

U cilju potvrđivanja primenljivosti datog modela proverene su i prezentovane tri različite studije slučaja. Performanse datog modela su upoređivane sa odgovarajućim eksperimentalnim izvorima. [183, 184, 185]

Svi eksperimentalni podaci u gore navedenim izvorima su korišćeni da bi ispitati performanse modela za različite ulazne rastvore. Pretpostavljeno je da se separacija odvija pod stacionarnim stanjem i izotermalnim uslovima. S tim u vezi, svi dinamički članovi u jednačinama (6.27, 6.31 i 6.32), kao i jednačine koje opisuju energetske balans su izostavljene. U svim studijama slučaja CPP je opisan koristeći analitički izraz predložen od strane Kulkarnija, i koji je dat jednačinom (6.42), gde su aktivnosti korišćene umesto koncentracija. [186]

$$\frac{a_i^s - a_i^p}{a_i^b - a_i^p} = e^{\frac{\sum J_i}{\rho^b \cdot km_i}} \quad (6.42)$$

Za laminarni režim ( $Re < 2000$ )

$$Sh = 0.46(Re Sc)^{0.36} \quad (6.43)$$

Za turbulentni režim ( $Re \geq 2000$ )

$$Sh = 0.0093(Re)^{0.3} (Sc)^{0.6} \quad (6.44)$$

Koeficijent prenosa mase  $km_i$  je proračun pomoću jednačine (6.45), za svaku supstancu  $i$ :

$$km_i = \frac{Sh \cdot D_i}{d_h^b} \quad (6.45)$$

Hidraulički prečnik ( $d_h^b$ ) za brine kanal se izračunava pomoću jednačine (6.46):

$$d_h^b = \frac{4 \cdot \varepsilon^b}{\frac{2}{l^b} + (1 - \varepsilon^b) \frac{8}{l^b}} \quad (6.46)$$

gde je  $\varepsilon^b$  poroznost brine kanala. Hidraulički prečnik permeate kanala se pretpostavlja da je jednak visini permeate kanala  $d_n^p = l^p$ .



Faktor trenja pritiska u brine kanala u x i y pravcu se izračunava korišćenjem korelacije predložene od strane Ruiz-Garcia i Nuez Pestana [187], a na osnovu jednačine (6.47):

$$\begin{aligned}
 f^{x,b} &= \lambda_f \frac{\rho^{mass,b}}{d_h^b} \frac{v^{x,b}}{2} = \alpha_f \left( \text{Re}^{x,b} \right)^{\beta_f} \frac{\rho^{mass,b}}{d_h^b} \frac{v^{x,b}}{2} \\
 f^{y,b} &= \lambda_f \frac{\rho^{mass,b}}{d_h^b} \frac{v^{y,b}}{2} = \alpha_f \left( \text{Re}^{y,b} \right)^{\beta_f} \frac{\rho^{mass,b}}{d_h^b} \frac{v^{y,b}}{2}
 \end{aligned}
 \tag{6.47}$$

Faktor trenja pritiska za permeate kanal je nula u svim studijama slučaja, zato što eksperimentalne vrednosti za pad pritiska u permeate kanalu nisu navedeni u datim eksperimentalnim izvorima. Za prorašun parametara modela predložen je maksimum likelihood metod. [188]

#### 6.4.1. Studija slučaja 1

Uklanjanje NaCl iz fiziološkog rastvora je eksperimentalno određeno pomoću ROGA4000 membrane [183] Sve odgovarajuće karakteristike membranskog modula su prikazane u tabeli 6.1.

**Tabela 6.1.** ROGA 4000 Karakteristike modula membrane

Parametar	Value
Dužina membrane (m)	1.5
Širina membrane (m)	0.7
Visina napojnog (feed) kanala (m)	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Visina permeate kanala (m)	$7.7 \cdot 10^{-4}$
Broj listova membrane	4
Površina membrane (m <sup>2</sup> )	4.2

Da bi se definisao ceo RO model za jedan modul, procesni model je opisan jednačinama (6.21)-(6.26), zajedno sa modelom opreme prikazan jednačinama (6.27)-(6.47). Korišćen je Pitzerov model za odgovarajuće termodinamičke osobine. [189]

Sledeća tri parametra modela su bila proračunata: permeabilnost vode i NaCl respektivno, kao i koeficijent pritiska  $\alpha_f$ . Rezultati proračuna odgovarajućih parametara, zajedno sa njihovim standardnim devijacijama su dati tabelom 6.2.

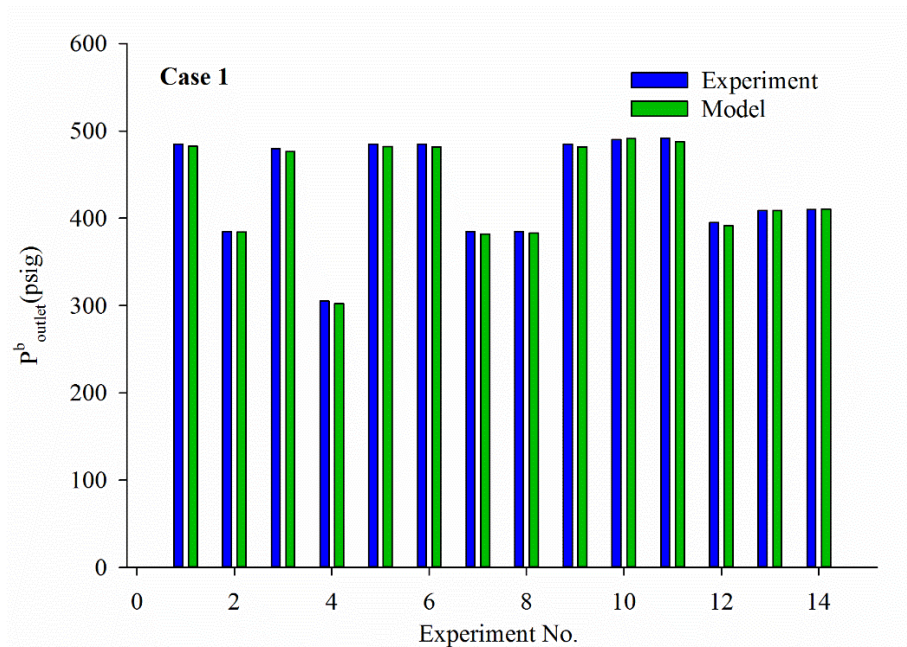
**Tabela 6.2.** Procenjeni parametri za slučaj 1

<b>Procenjeni parametri</b>	<b>Vrednost</b>	<b>Standardna devijacija</b>
<b>Permeabilnost vode, kmol/m<sup>2</sup>/h/kPa</b>	3.75·10 <sup>-4</sup>	2.3510 <sup>-5</sup>
<b>Permeabilnost NaCl kmol/m<sup>2</sup>/h/kPa</b>	9.8110 <sup>-6</sup>	4.1610 <sup>-8</sup>
<b>Koeficijent pritiska <math>\alpha</math></b>	39.955	3.75

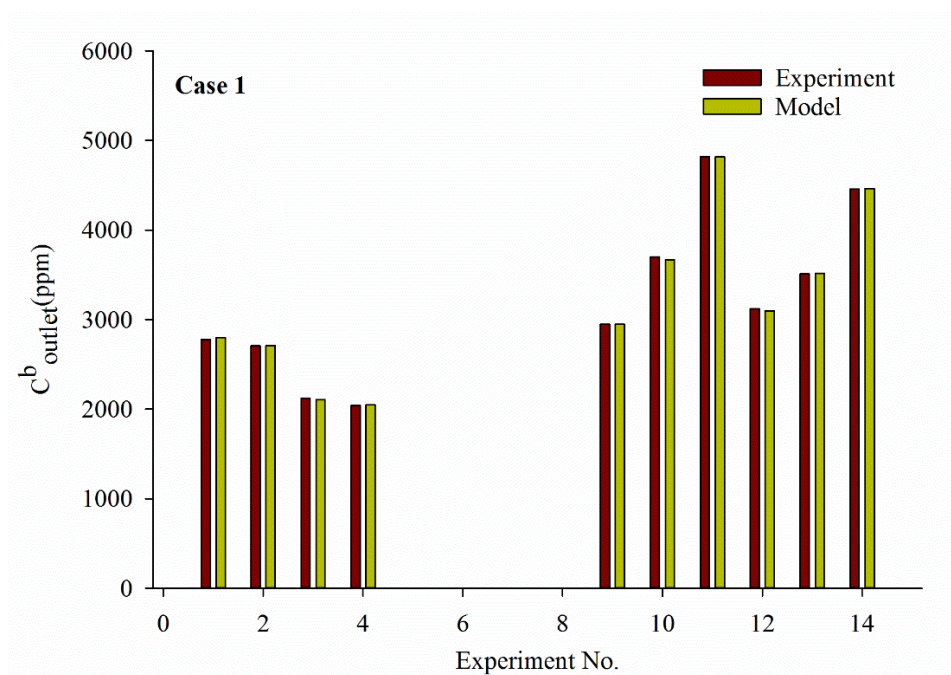
**Tabela 6.3.** prikazuje ulazne eksperimentalne podatke za slučaj 1

<b>Br.</b>	<b><math>T^b(^{\circ}\text{C})</math></b>	<b><math>P_{inlet}^b</math> (psig)</b>	<b><math>C_{inlet}^b</math>(ppm)</b>	<b><math>v_{inlet}^b</math> (l/min)</b>
1	20	500	2600	10.1
2	21	415	2600	16.75
3	21.85	500	2100	9.725
4	22.5	415	2100	16.6
5	7.2	500		11.8
6	8	500		11.8
7	8.8	415		16.2
8	9.2	415		16.2
9	12	500	2850	10.56
10	13.8	500	2850	3.6
11	16	500	2850	1.3
12	17	415	2850	16.76
13	18	415	2850	3.05
14	19.7	415	2850	1.143

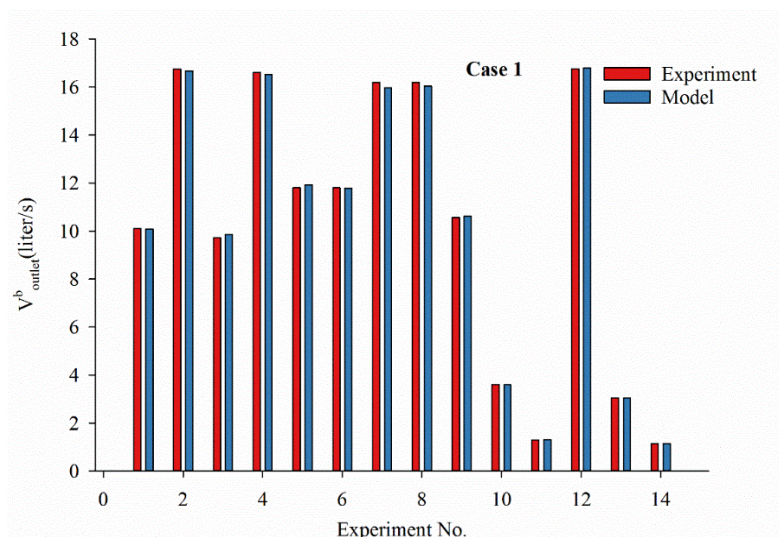
Na slikama 6.2.-6.4. su prikazani izlazni pritisci  $P_{outlet}^b$ , brine koncentracija na izlazu  $c_{outlet}^b$  i brine protok  $\vec{V}^b$ , gde se porede vrednosti dobijene datim modelom sa eksperimentalnim podacima rada Ohya i Taniguchi, iz 1975 godine. Rezultati dobijeni pokazuju dobro slaganje datog modela sa eksperimentalnim podacima. [183]



**Slika 6.2.** Poređenje između dobijenih izlaznih pritisaka slane vode (eksperimentalno naspram modela)



**Slika 6.3.** Poređenje između dobijenih vrednosti koncentracije NaCl u struji slane vode (eksperimentalno naspram modela)



**Slika 6.4.** Poređenje između dobijenih vrednosti zapreminskog protoka toka slane vode NaCl (eksperimentalno naspram modela)

#### 6.4.2. Studija slučaja 2

U cilju testiranja performansi modela za smešu vode i organske komponente, kao primer je uzeto uklanjanje hlorofenola iz rastvora, na osnovu eksperimentalnih podataka. [184] Sve odgovarajuće karakteristike membranskog modula su date u tabeli 6.4.

**Tabela 6.4.** Karakteristike membranskog modula za slučaj 2

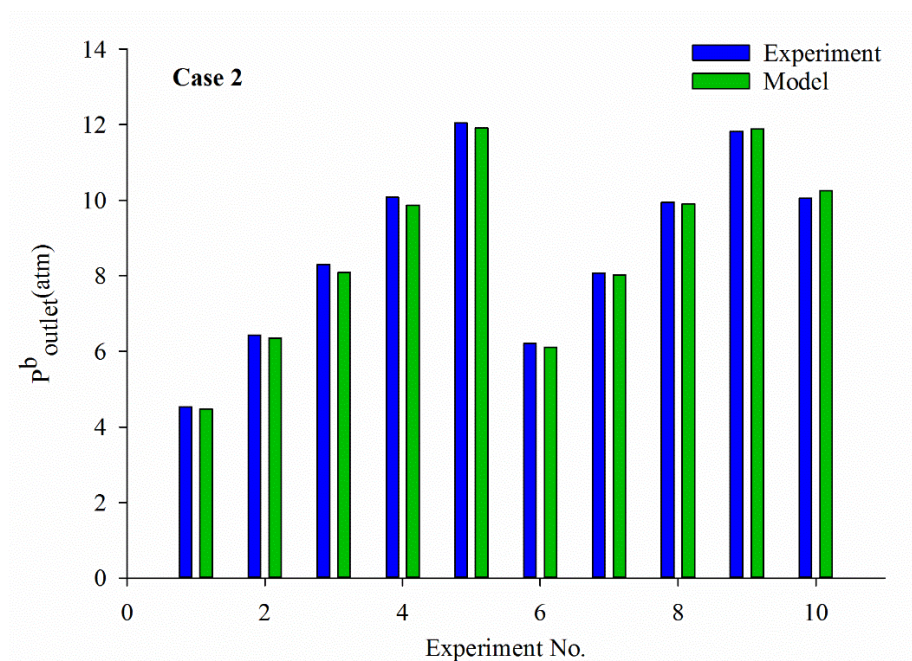
Parametar	Vrednost
Dužina membrane (m)	0.93
Širina membrane (m)	8.40
Visina napojnog kanala (m)	$8 \cdot 10^{-4}$
Visina permeate kanala (m)	$5 \cdot 10^{-4}$
Broj listova membrane	1
Površina membrane (m <sup>2</sup> )	7.85

NRTL termodinamički model se koristi za određivanje termodinamičkih osobina. Tri parametra modela su određivana, a to su permeabilnost vode i hlorofenola, kao i  $\alpha_f$  koeficijent faktora trenja. Odgovarajuće vrednosti parametara su date u tabeli 6.5.

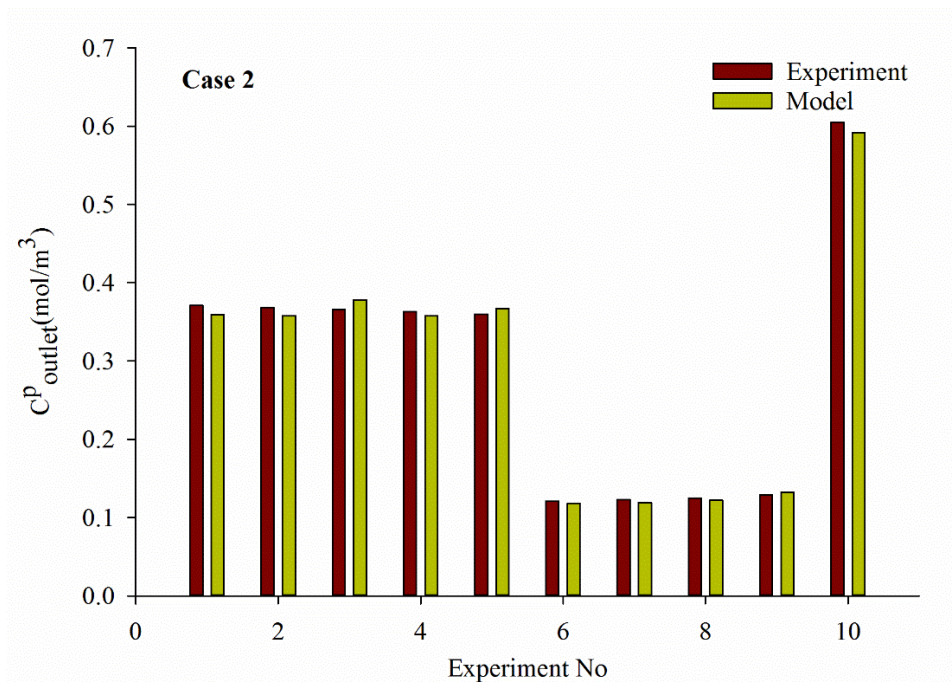
Tabela 6.5. Procenjeni parametri za slučaj 2

Procenjeni parametri	Vrednost	Standardna devijacija
Permeabilnost vode, kmol/m <sup>2</sup> /h/kPa	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$0.21 \cdot 10^{-5}$
Permeabilnost hlorofenola kmol/m <sup>2</sup> /h/kPa	$1.43 \cdot 10^{-5}$	$0.11 \cdot 10^{-7}$
Koeficijent pritiska $\alpha$	54.52	1.33

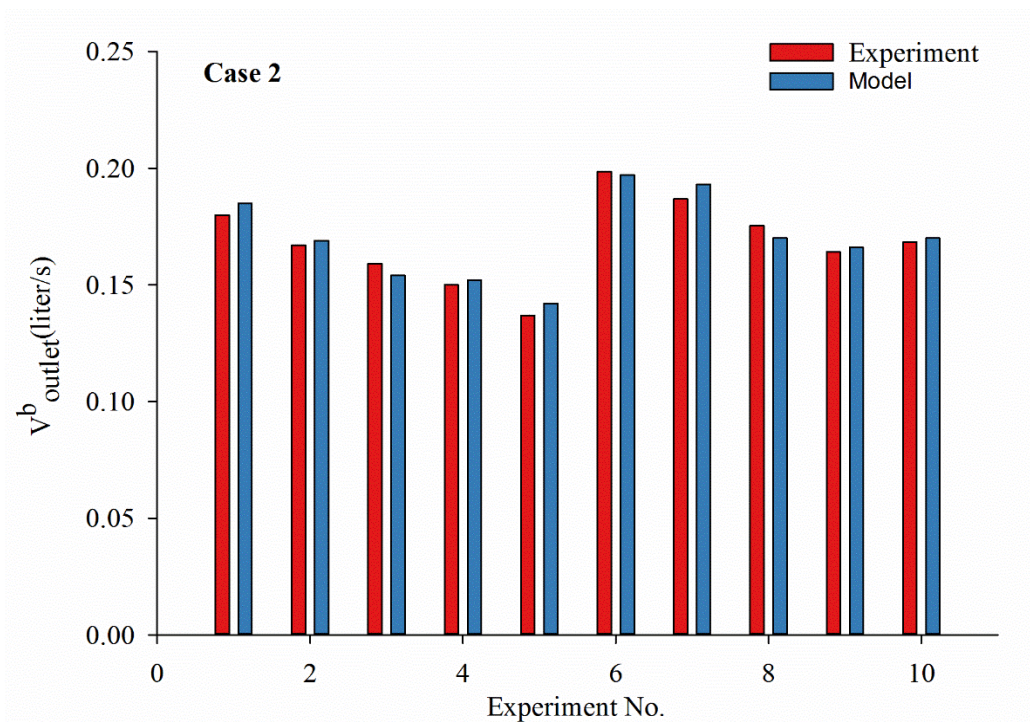
Tabela 6.5. prikazuje ulazne eksperimentalne podatke, dok slike 6.5.-6.7. prikazuju poređenje između eksperimentalnih podataka [184] i ovde ispitivanog modela. Dati model se odlično slaže sa eksperimentalnim podacima.



Slika 6.5. Poređenje između dobijenih vrednosti pritiska na izlazu slane vode za NaCl (eksperimentalno u odnosu na model)



**Slika 6.6.** Poređenje između dobijene koncentracije hlorfenola u struji permeata (eksperimentalno u odnosu na model)



**Slika 6.7.** Poređenje dobijenog zapreminskog protoka toka slane vode (eksperimentalno u odnosu na model)

### 6.4.3. Studija slučaja 3

Uklanjanje borona iz višekomponentne smeše je proučavano u ovoj studiji slučaja. Supstance prisutne u ovom rastvoru su:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Performanse dva različita tipa „*spiral wound*“ membrane su upoređivane. [185]

Određene karakteristike modula membrane su date u tabeli 6.6.

**Tabela 6.6.** Karakteristike membranskog modula za slučaj 3

Parametar	RE4040-SR	RE4040-SH
Dužina membrane (m)	0.88	0.88
Širina membrane (m)	0.80	0.80
Visina napojnog poda (m)	$8 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-4}$
Visina permeate kanala (m)	$5 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$
Broj listova membrane	5	34
Površina membrane ( $\text{m}^2$ )	3.52	23.94

Jedan od jedinstvenih karakteristika procesa uklanjanja borona je ponašanje odbacivanja borona. Odbacivanje borona raste sa povećanjem PH vrednosti rastvora. Ovaj fenomen se objašnjava činjenicom da je boron u vodi prisutan u formi borne kiseline, koja disosuje na osnovu reakcija datih jednačinama (6.48) i (6.49):



Konstanta ravnoteže za reakciju disocijacije borne kiseline je uzeta iz rada Roya i autora iz 1993 [190]

$$\ln K_{\text{H}_3\text{BO}_3} = -\frac{31364.3974}{T} + 1124.3838 - 200.46578 \ln T + 0.34623T \quad (6.50)$$

Konstanta ravnoteže za reakciju disocijacije vode je uzeta iz rada Clevera iz 1968. [191]

$$\log K_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{24746.26}{T} + 948.8760 - 405.86391 \log T + 0.48736T - 0.0002371T^2 \quad (6.51)$$

Termodinamičke karakteristike se izračunavaju pomoću modela Elec-NRTL baziran na radu Chena i autora 1982, i Chena i Evansa iz 1986. [192,193] Sedam parametara modela koje treba odrediti su permeabilnosti  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaB}(\text{OH})_4$ , vode i  $\alpha_f$  koeficijenta faktora trenja.

Vrednosti izračunatih parametara su date tabelom 6.7.

**Tabela 6.7.** Procenjeni parametri za slučaj 3

Procenjeni parametri	Vrednost	Standardna devijacija	Vrednost	Standardna devijacija
	RE4040-SR		RE4040-SH	
Permeabilnost vode, kmol/m <sup>2</sup> /h/kPa	3.5·10 <sup>-4</sup>	0.21·10 <sup>-6</sup>	3.6·10 <sup>-4</sup>	0.38·10 <sup>-4</sup>
Permeabilnost H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> kmol/m <sup>2</sup> /h/kPa	7.43·10 <sup>-6</sup>	0.11·10 <sup>-8</sup>	8.39·10 <sup>-6</sup>	0.51·10 <sup>-8</sup>
Permeabilnost NaCl kmol/m <sup>2</sup> /h/kPa	1.08·10 <sup>-6</sup>	0.11·10 <sup>-8</sup>	1.12·10 <sup>-6</sup>	0.11·10 <sup>-8</sup>
Permeabilnost CaSO <sub>4</sub> kmol/m <sup>2</sup> /h/kPa	3.68·10 <sup>-6</sup>	0.11·10 <sup>-8</sup>	3.76·10 <sup>-6</sup>	0.35·10 <sup>-8</sup>
Permeabilnost MgSO <sub>4</sub> kmol/m <sup>2</sup> /h/kPa	4.32·10 <sup>-6</sup>	0.62·10 <sup>-8</sup>	4.06·10 <sup>-6</sup>	0.08·10 <sup>-8</sup>
Permeabilnost NaB(OH) <sub>4</sub> kmol/m <sup>2</sup> /h/kPa	7.43·10 <sup>-6</sup>	0.88·10 <sup>-7</sup>	8.21·10 <sup>-6</sup>	0.78·10 <sup>-7</sup>
Koeficijent pritiska $\alpha$	29.48	2.01	32.05	3.58

U ovoj studiji slučaja, tri glavna indikatora karakteristika modela koja su poređena su boronova koncentracija u permeatu  $c_{outlet}^p$ , zapremenski protok  $\vec{V}^p$  i odbacivanje drugih soli.

Ulazni eksperimentalni podaci su dati tabelom 6.8.

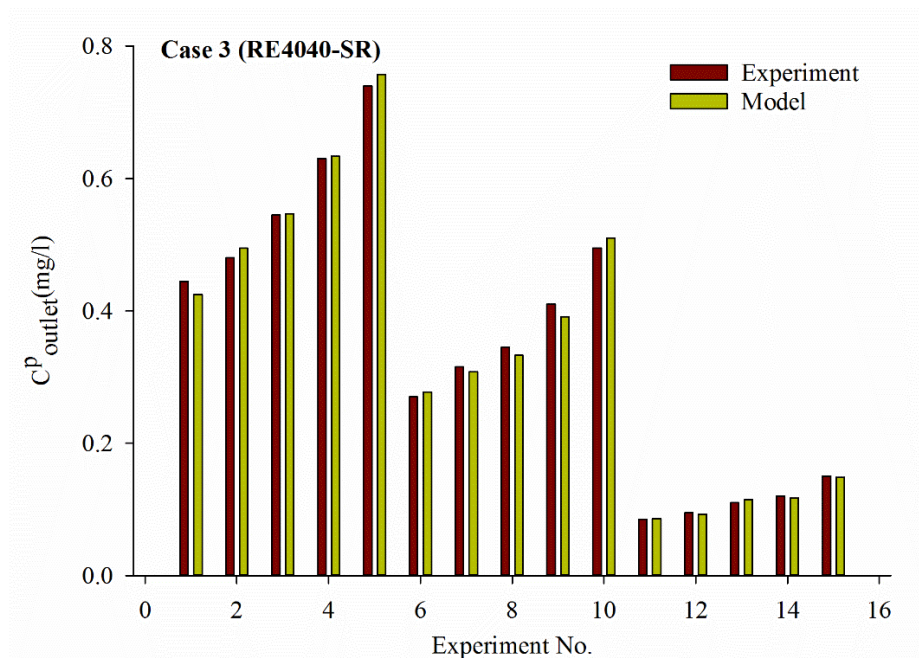
**Tabela 6.8.** Ulazni eksperimentalni podaci za studiju slučaja 3, koristeći tipove membrane RE4040-SR i

Br.	$T^b(^{\circ}\text{C})$	PH	$P_{inlet}^b(\text{psi})$	$C_{inlet}^b(\text{mg/l})$	$v_{inlet}^b(\text{l/s})$	$T^b(^{\circ}\text{C})$	PH	$P_{inlet}^b(\text{psi})$	$C_{inlet}^b(\text{mg/l})$	$v_{inlet}^b(\text{l/s})$
	RE4040-SR					RE4040-SH				
1	25	7.5	800	5	38.125	25	7.5	800	5	50
2	25	7.5	750	5	31.375	25	7.5	750	5	44.625
3	25	7.5	700	5	30	25	7.5	700	5	41
4	25	7.5	650	5	26.25	25	7.5	650	5	33.75
5	25	7.5	600	5	21.875	25	7.5	600	5	28.25
6	25	8.5	800	5	37.5	25	8.5	800	5	50.5
7	25	8.5	750	5	33.25	25	8.5	750	5	44.625
8	25	8.5	700	5	30.25	25	8.5	700	5	39.375
9	25	8.5	650	5	26	25	8.5	650	5	32
10	25	8.5	600	5	22	25	8.5	600	5	28.375
11	25	9.5	800	5	38.625	25	9.5	800	5	50.25
12	25	9.5	750	5	34.625	25	9.5	750	5	44.75
13	25	9.5	700	5	30.375	25	9.5	700	5	40.25
14	25	9.5	650	5	26	25	9.5	650	5	32
15	25	9.5	600	5	22.75	25	9.5	600	5	28.375

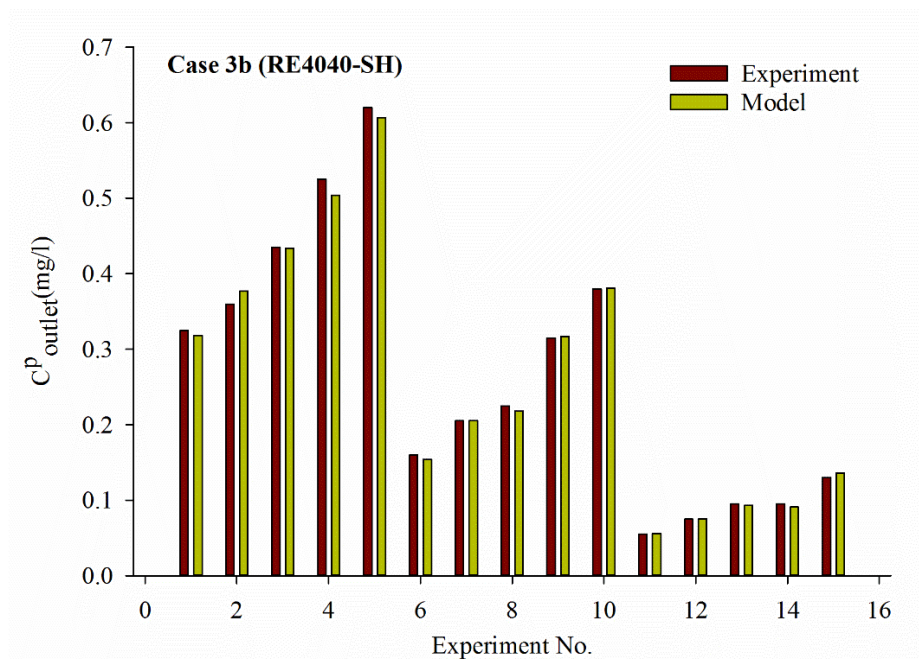
RE4040-SH



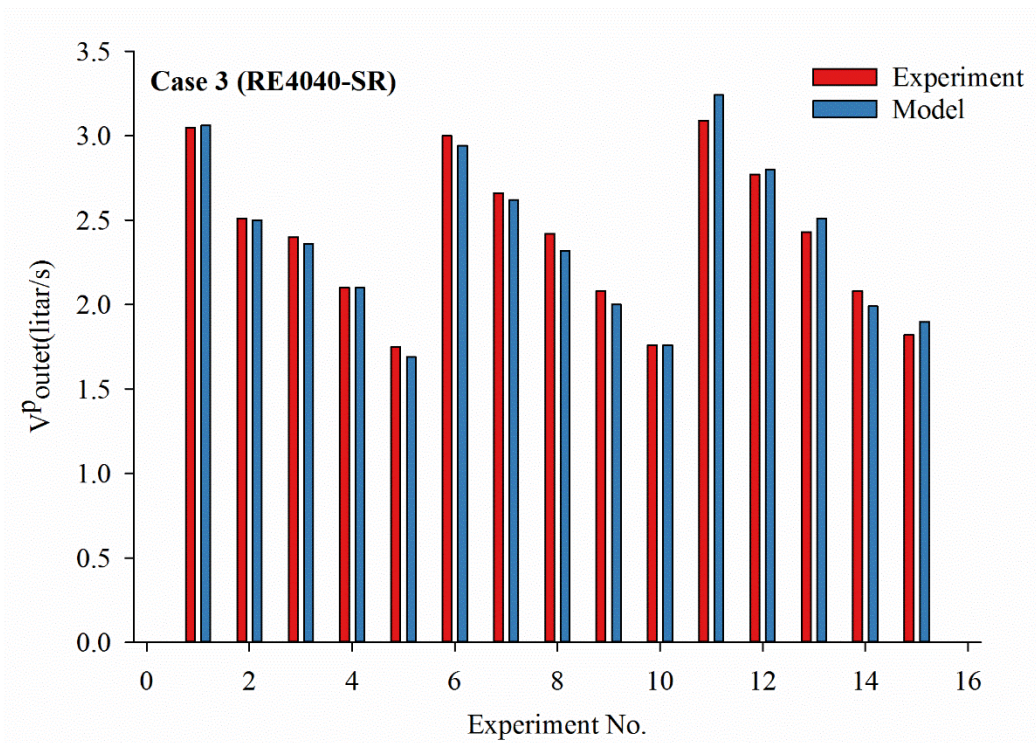
Slike 6.8.- 6.13. porede eksperimentalne rezultate i procenjene vrednosti dobijene modelom. Dobijeni rezultati se dobro slažu sa eksperimentalnim podacima i za ovu studiju slučaja.



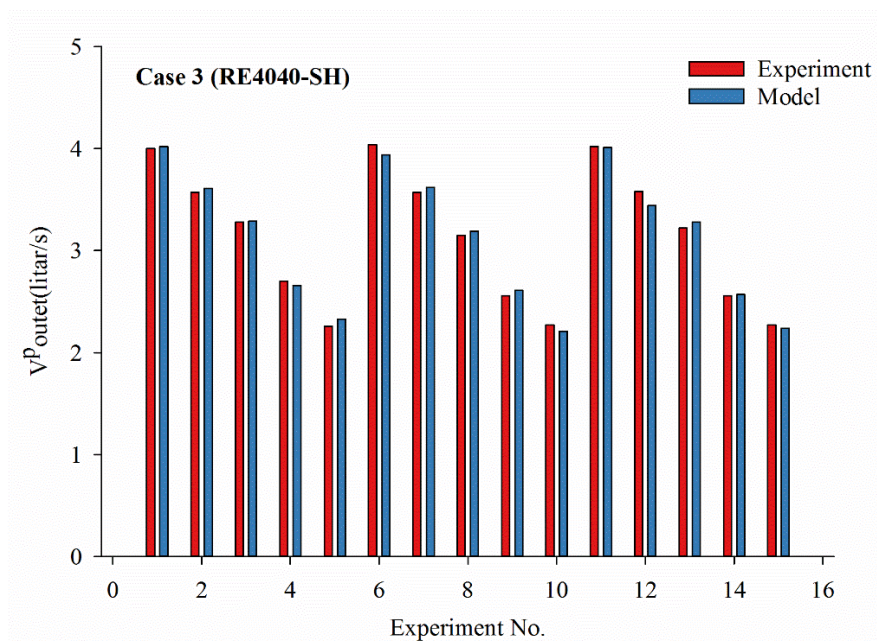
**Slika 6.8.** Poređenje između dobijenih koncentracija bora u struji permeata (eksperimentalno naspram modela) za RE4040-SR



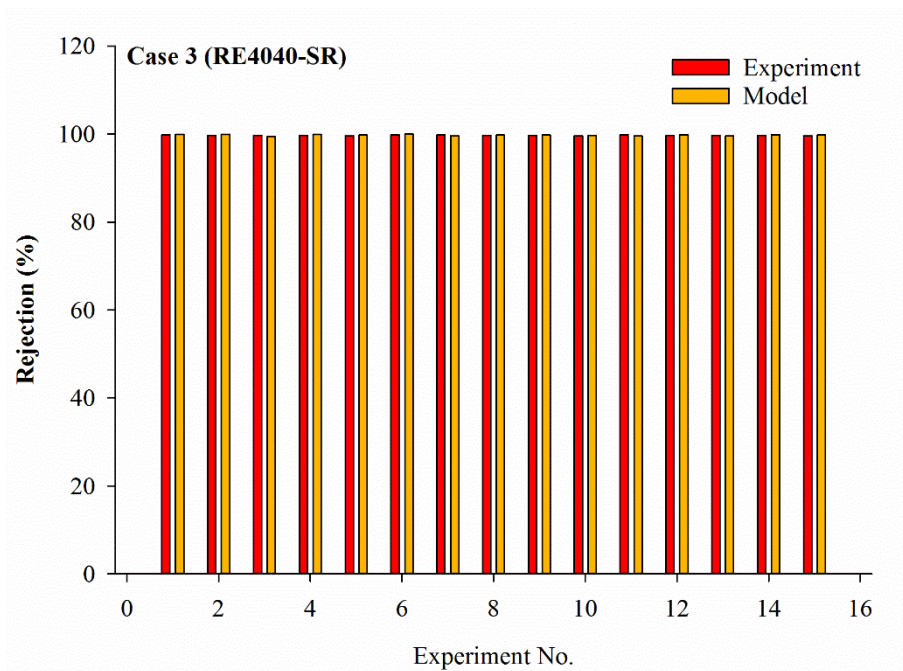
**Slika 6.9.** Poređenje između dobijenih koncentracija bora u struji permeata (eksperimentalno naspram modela) za RE4040-SH



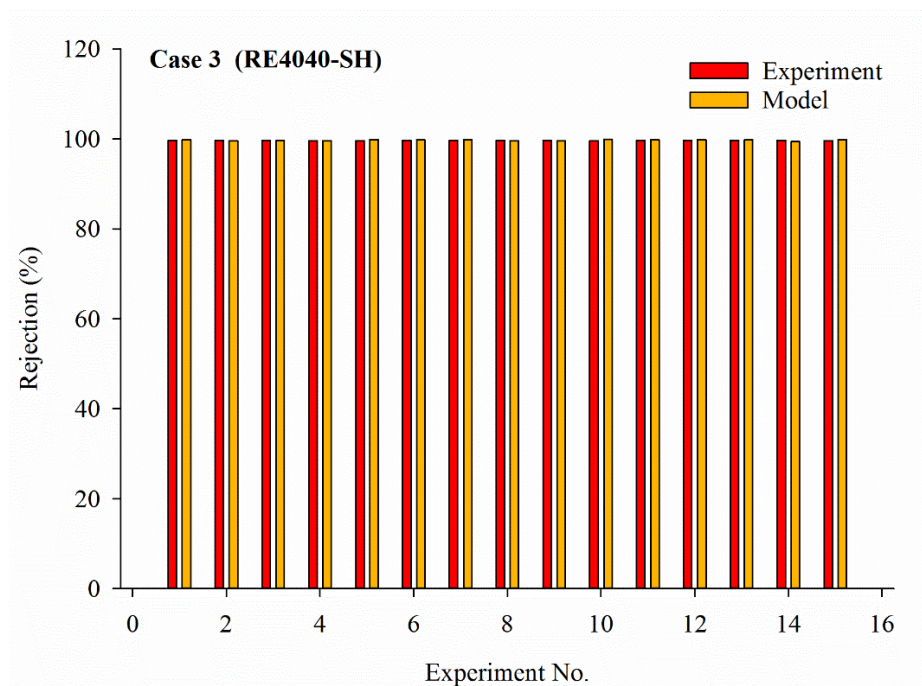
**Slika 6.10.** Poređenje između dobijenog zapreminskog protoka permeata (eksperimentalno u odnosu na model) za RE4040-SR



**Slika 6.11.** Poređenje između dobijenog zapreminskog protoka permeata (eksperimentalno u odnosu na model) za RE4040-SH



**Slika 6.12.** Poređenje između odbacivanja soli (eksperimentalno u odnosu na model) za RE4040-SR



**Slika 6.13.** Poređenje između odbacivanja soli (eksperimentalno u odnosu na model) za RE4040-SH

## 7. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije predstavlja razmatranje mogućnosti izrade dvoslojnih membrana za separaciju tečnosti nanošenjem mreže od nanovlakana na površinu tkanih i netkanih mikroporoznih podloga/potpورا i njihovu karakterizaciju. Za modifikaciju površine komercijalnih potpora, odnosno deponovanje nanovlakana korišćen je postupak elektropredenja.

Prvi deo istraživanja obuhvatio je eksperimentalna ispitivanja u vezi sa modifikacijom površine tkanih i netkanih podloga i njihovu karakterizaciju u pogledu morfologije i mikrostrukture, sastava, termičke postojanosti, mehaničke otpornosti, fizičko-hemijskih svojstava kvašljivosti, zadržavanja i apsorpcije vlage, kao i testiranje performansi u procesu membranske separacije na laboratorijskom postrojenju.

U drugom delu istraživanja je za potrebe testiranja modifikovanih materijala u procesu membranske separacije razvijen matematički model, sposoban da uporedi performanse razvijenih materijala sa komercijalno dostupnim membranskim materijalima.

U okviru ispitivanja mogućnosti za proizvodnju dvoslojnih membrana primenom tehnike elektropredenja, na površinu komercijalnih netkanih i tkanih materijala deponovana je ultra tanka mreža vlakana od PA (Nylon 6). Na ovaj način su modifikovane površine tri netkane membrane na bazi polipropilena i polietilena sa različitim veličinama pora, komercijalnog naziva Novatexx (2430, 2465, 2473), zatim tri komercijalne tkane mreže od poliestra (PES40, PES51, PES60) sa različitim veličinama otvora mreže, kao i tkanine od staklenih vlakana. Inicijalna analiza mikrostrukture korišćenih potpora za membrane primenom FESEM tehnike pokazala je u slučaju netkanih materijala tipa Novatexx da je struktura sačinjena od slučajno orijentisanih vlakana koja se preklapaju, stvarajući na taj način poroznu strukturu sa višestruko povezanim porama. Sa druge strane, FESEM analizom svih tkanih materijala (PES40, PES51, PES60 i staklena vlakna) potvrđena je njihova uređena mrežasta struktura.

Potvrđeno je i da je postupkom elektropredenja uspešno modifikovana površina svih polaznih potpora, pri čemu je dobijena homogena prevlaka od poliamidnih vlakana prečnika u proseku od oko 100 nm sa pojedinačnim trakama prečnika i do 1  $\mu\text{m}$ . Uočen je i veoma mali broj defekata koji potiču od aglomeracije polimera u mreži, a korišćenjem horizontalnog rasporeda (setapa) opreme za elektropredenje izbegnuta je mogućnost stvaranja rupa u mreži.

Rezultati termijske DSC analize izabranih netkanih podloga tipa Novatexx sugerišu da njihov sastav čini smeša polietilena i polipropilena (PE/PP), kao i da se verovatno radi o razgranatom polimeru sa glavnim lancem (kičmom) od PE i sa nekoliko kratkih razgranatih bočnih lanaca PP. Izmerene vrednosti temperature topljenja takođe ukazuju na moguće prisustvo polietilena visoke gustine (HDPE). DSC kriva za PES tkaninu (PES40) pokazuje očekivane karakteristične endotermne pikove, kao i nešto veću termičku stabilnost ove tkanine u poređenju sa Novatexx podlogama. Tkanina od staklenih vlakana poseduje najveću termičku stabilnost, pa se otuda na dobijenoj DSC krivoj, u ispitivanom temperaturnom opsegu  $T_{\text{ambijenta}} - 800^{\circ}\text{C}$ , i ne mogu uočiti nikakvi bitni termički efekti. DSC analiza uzoraka kompozitnih membrana je samo u slučaju PA/PES40 membrane mogla da registruje pojedine blage termičke efekte koji se mogu dovesti u vezu sa prisustvom prevlake od deponovanih PA nanovlakana. Utvrđeni sastavi ispitivanih tkanih i netkanih podloga, pre i posle modifikacije površine, dobijeni FTIR analizom podržavaju i u skladu su sa nalazima termijske DSC analize.

Sprovedena ispitivanja kapilarnosti i kvašljivosti materijala na bazi kojih se izrađuje membrana, kao bitnih svojstava koja utiču na performanse same membrane, su pokazala da praktično nijedan od Novatexx materijala, kao i PES tkanina ne pokazuje kapilarno napredovanje vode. Uzorak tkanine od staklenih vlakana je pored testa u trajanju od 2,5h u okviru kog nije uočeno nikakvo kapilarno napredovanje tečnosti, dodatno bio podvrgnut i ispitivanju u trajanju od 10 časova u okviru kog je zabeleženo napredovanje tečnosti od svega 7.8 mm. Merenjem vrednosti ugla kvašenja utvrđeno je da uzorak PES 60 pokazuje hidrofилna svojstva, dok uzorke Novatexx 2430 (80.483°), Novatexx 2465 (80.512°), PES 51 (80.218°) i tkaninu od staklenih vlakana (86.581°) voda može samo delimično da kvasi. Uzorak PES 40 (106.92°) pokazuje slabo kvašenje, odnosno skoro hidrofobno ponašanje, dok se za površinu uzorka Novatexx 2473 (118.315°) može smatrati da je čak visoko hidrofobna. Izvedeni zaključci se u ovom slučaju moraju uzeti sa određenom dozom rezerve imajući u vidu hidrofobnu prirodu PES vlakana i s obzirom na to da se ne može sa sigurnošću isključiti potencijalno prisustvo vazdušnih džepova ispod kapljice vode, koji donekle mogu da utiču na izmerenu vrednost kontaktnog ugla. Merenjem sadržaja vlage je utvrđeno da je on u svim ispitivanim uzorcima prilično nizak, kao i da je najniži za uzorak tkanine od staklenih vlakana. Utvrđeno je i da sadržaj vlage u okviru iste grupe materijala opada sa smanjenjem otvora mreže/pora, odnosno za Novatexx netkane podloge opada u nizu: Novatexx 2473 > Novatexx 2465 > Novatexx 2430, dok za PES tkane podloge opada u nizu: PES60 > PES51 > PES40. U pogledu sposobnosti materijala za zadržavanje vode, ispitivanjem su uočena dva trenda smanjenja količine zadržane vode koju ispitivani materijali pokazuju. Prvi se vezuje za sastav samih podloga/potpora, odnosno nosača membrane, gde je uočeno da sposobnost zadržavanja vode približno opada u nizu: PP/PE (Novatexx podloge) > poliester (PES podloge) > staklena vlakna. Drugi uočeni trend se odnosi na veličinu otvora mreže ili pora u okviru iste grupe materijala, odnosno da sposobnost zadržavanja vode opada sa povećanjem otvora mreže/pora. Za PES podloge opada u nizu: PES40 > PES51 > PES60, dok za Novatexx netkane podloge opada u nizu: Novatexx 2430 > Novatexx 2465 > Novatexx 2473.

Na osnovu pregleda literature i u skladu sa rezultatima ranije objavljenih studija zaključeno je da se deponovanjem mreže nanovlakana PA na površinu odabranih podloga ne može očekivati nikakav bitan, pa čak ni vidan doprinos poboljšanju njihovih mehaničkih svojstava.

Testiranje performansi sintetisanih dvoslojnih kompozitnih membrana na bazi podloge od Novatexx netkanih materijala u procesu membranske separacije, koja su obavljena na laboratorijskom postrojenju, su pokazala da se sve tri membrane mogu upotrebiti više puta, kao i da nije uočeno smanjenje permeabilnosti niti pojava bilo kakvog vidljivog oštećenja. Najveća razlika pritisaka, iako kratkotrajna, je zabeležena za dvoslojnu kompozitnu membranu PA/Novatexx 2430, što je pripisano njenoj gušćoj strukturi i mogućnosti da je potencijalno došlo do formiranja sloja rastvorene soli na površini membrane. Uopšteni zaključak koji se može izvesti nakon sprovedenih testova je da više faktora i karakteristika vezanih za geometriju membrane mogu znatno da utiču na njene performanse.

Na kraju se može zaključiti da su za postizanje optimalnih performansi membrana neophodna dalja istraživanja u pravcu unapređenja kvašljivosti bilo modifikacijom polaznih potpora ili uvođenjem potpuno novih materijala. Dodatna istraživanja bi trebalo da obuhvate i dalju optimizaciju procesnih parametara postupka elektropredenja, mogućnosti mehaničkog ojačanja i funkcionalizacije površine membrana u skladu sa konkretnim slučajem primene, kao i izradu i ispitivanje performansi membrana sa tri sloja.

Novi transportni model je razvijen u drugom delu teze sa namerom da se prevaziđu ograničenja raspoloživih komercijalnih softvera, koji omogućavaju jedino simulaciju membranskih sistema proizvođača koji ih i distribuiraju, i ne daju mogućnost testiranja novorazvijenih membrana. Otuda je i model je koncipiran tako da omogućava testiranje separacionih karakteristika novorazvijenih membrana, kao i komercijalnih membrana.

Njegov najbitniji doprinos se upravo i ogleda u mogućnosti brzog upoređivanja novorazvijenih i raspoloživih komercijalnih membranskih materijala i sagledavanja postignutih unapređenja.

Novorazvijeni transportni model za separaciju postupkom RO predstavlja relativno jednostavan matematički model koji može da se primeni na ulazne smeše vrlo kompleksnih sastava i pruža mogućnost vrlo tačnih procena separacionih svojstava, kako za separaciju jedne komponente, tako i za veći broj komponenti. Dodatni benefit razvijenog modela je i što je on nezavisan od membranskog modula koji se analizira, pa se može primeniti za različite membranske module i može da uključi širok spektar karakteristika modula i samih membrana. U modelu je ostavljena i mogućnost da se, pored korelacija za prenos mase i pad pritiska, koje su korišćene u ovoj tezi, po želji upotrebe i druge, što se odnosi i na proračune koji uključuju efekte polarizacione koncentracije. Model je uspešno demonstriran na tri različite studije slučaja sa namerom da se pokažu njegove performanse pri primeni podataka dobijenih eksperimentalnim merenjima na tri različita RO membranska sistema. U sva tri slučaja je dobijeno dobro slaganje rezultata.

## 8. LITERATURA

1. J. Elkington, Towards the sustainable corporation: win-win-win business strategies for sustainable development, *Calif Manage Rev*, 36(2) (1994) 90–100,
2. A. Stanislaw, Climate changes everything: the dawn of the green economy. Deloitte, [http://www.cleantechsandiego.org/reports/us\\_er\\_Stanislaw\\_Climate%20Changes%20Everything\\_01-15-08%20FINAL.pdf](http://www.cleantechsandiego.org/reports/us_er_Stanislaw_Climate%20Changes%20Everything_01-15-08%20FINAL.pdf), 2008,
3. P.A. Enkvist, T. Nauc ler, J.M. Oppenheim, Business strategies for climate change, *The McKinsey Quarterly*,
4. S. Bonini, J.M. Oppenheim, The next environmental issue for business, *The McKinsey Quarterly*, [https://www.mckinseyquarterly.com/The\\_next\\_environmental\\_issue\\_for\\_business\\_McKinsey\\_Global\\_Survey\\_results\\_2651](https://www.mckinseyquarterly.com/The_next_environmental_issue_for_business_McKinsey_Global_Survey_results_2651), August, 2010,
5. The Goldman Sachs Group, Change is coming: a framework for climate changes a defining issue of the 21<sup>st</sup> century, <http://www.goldmansachs.com/ourthinking/topics/gs-sustain/gs-sustain/climate-change-research-pdf.pdf>, 2009,
6. Trevor Sparks, *Filters and Filtration Handbook*, Sixth Edition, 2016
7. <https://www.sterlitech.com/blog/post/50-years-of-filtration-technology-history>, 06.03.2018.
8. Prafull P. Kolte, Filtration in Textile, A review, *Indian Textile Journal*, May 2011 issue,
9. T. Christopher Dickenson, *Filters and Filtration Handbook*, 4th Edition, 1997, Reprinted 2004
10. *Filtration Principle and practice*, Chemical Industries, Second Edition, Revised and Explained, Edited by Michael J. Metteson and Clyde Orr, 1987
11. Richard J. Wakeman, E.S. Tarleton, *Filtration Equipment Selection, Modelling and Process Simulation*, First Edition, Elsevier Advanced Technology, 1999
12. <http://bmi.mas.bg.ac.rs/fajlovi/diplomske/BAU2.pdf> 06.03.2018.
13. Derek B. Purchas and Ken Shuterland, *Handbook of Filter Media*, Second Edition, Elsevier Advanced Technology, 2002
14. Chie Thien, *Principle of Filtration*, 2012
15. <https://www.google.com/search?q=DEPTH+staining+filtration+mechanism&tbm=isch&client=firefox-b-d&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwj1hPizj9L9AhVTIKQKHf9jDBwQBXoECAEQIg&biw=1891&bih=932#imgrc=sr6mmz3KvRWV-M> 10.03. 2023.
16. <https://seonline.outletsaleonline2023.com/content?c=depth%20filter&id=10> 10.03.
17. <https://www.pfeffer-filtertechnik.de/en/technical-principles/general-principles-of-filtration> 10.03.
18. T. Mihajlovi c, Dizajn i projektovanje tekstilnih materijala, Interna skripta katedre za TI, Beograd, 2012,
19. Kirk-Othmer , *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>th</sup> edition, 4, 2001,
20. Richard W. Baker, *Membrane Technology and Application*, Third Edition, 2012,
21. H. Strathmann, Membrane Separation Processes, Review, *Journal of Membrane Science*, 9 (1981)121-189,

22. Michael Mulder, Basic Principle of Membrane Technology, Second Edition, 1996,
23. De Jong, J., R. Lammertink and M. Wessling, Membranes and microfluidics: a review. Lab on a chip, 2006 6(9) (1125-1139)
24. National Drinking Water Clearing House, Membrane Filtration, Tech Brief, West Virginia University, 1999,
25. Leos J. Zeman, Andrew L. Zydney, Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Application, Marcell Dekker, 1996,
26. Industrial membrane separation technology, Blackie Academic and Professional, First Edition, Edited by K. Scott and R. Hugges, 1996,
27. Z.F. Chui and H.S. Muralidhara, Membrane Technology: A practical Guide to Membrane technology and Application in Food and Bioprocessing, 2010,
28. <https://xflow.pentair.com/~media/websites/x-flow/technologies/extra%20images/membrane%20bases%20separation%20process.jpg?h=259&w=448&hash=36323FDB8E93F5F39C9DEFC7E265FA336B99D335&hash=36323FDB8E93F5F39C9DEFC7E265FA336B99D335&la=en> 10.03.
29. C. Charcosse, Membrane Processes in biotechnology, An overview, Biotechnology Advanced, 2006, 24(5)482-492
30. [https://www.researchgate.net/figure/Types-of-isotropic-a-b-c-and-anisotropic-d-e-membranes-macroporous-a-nonporous\\_fig2\\_346532143](https://www.researchgate.net/figure/Types-of-isotropic-a-b-c-and-anisotropic-d-e-membranes-macroporous-a-nonporous_fig2_346532143) 05.03.
31. Heinrich Strathmann, Membranes and membrane Separation Processes, 1. Principle, 2012,
32. H. Bechhold, Kolloid studien mit der filtrations methode, Z. Phys. Chem. 60, 1907
33. S. Loeb and S. Sourirajan, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, in Saline water conversion II, Advanced in Chemistry Series, Vol 38. (ed. R.F. Gould), American Chemical Society, Washington, DC, PP.117-132, 1963
34. A.S. Michaels, High flow membranes, US Patent 3,615,024, Oct, 1971
35. M. Kolega, G.S. Grohmann, R.F. Chiew, and A.W. Day, Disinfection and clarification of treated sawage by advanced microfiltration, Water sci technology 23, 1991
36. M.C. Porter, Ultrafiltration, in Handbook of Industrial Membrane Technology, 136-259, 1990,
37. R. Van Reis and A. Zydney, Bioprocess membrane Technology, Journal of membrane Science, 2007, pp 16-50
38. A. Metha and A.L. Zydney, Effect of membrane charge on flow and protein transport during ultrafiltration, Biotechnology progress, 2006, 22(2) pp:484-492
39. C. Charcosset, Membrane process in biotechnology, An overview, Biotechnology Advanced, 2006, 24(5), pp: 482-492
40. R. Van Reis, and A. Zydney, Membrane separation in biotechnology. Current opinion in Biotechnology, 2011 2(2), p: 208-211
41. J. Xue, T Wu, Y. Dai, Y. Xia, Electrospinning and Electrospun nanofibers: methods, materials, and applications. Chem Rev 119(8):5298-5415, (2019)
42. <https://textilevaluechain.in/news-insights/electrospun-nanofibres/>



43. Alireza Valizadeh, Samad Mussa Farkhani, Electrospinning and electrospun nanofibres, *IET Nanobiotechnol*; 8(2):83-92. doi: 10.1049/iet-nbt.2012.0040. 2014,
44. <http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Nanofiber%20Nonwovens.htm>
45. <http://www.intechopen.com/books/nanofibers/preparation-of-functionalized-nanofibers-and-their-applications>
46. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978085709069050001X>
47. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081005507000115>
48. Deogratias Nurwah, Xinhou Wang, Free Surface Electrospinning: Investigation of the Combined Effects of Process Parameters on the Morphology of Electrospun Fibers, *Fibers and Polymers*, Vol 16, No. 4 (850-866), 2015,
49. Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Vol. 63 (2223-2253), 2003,
50. <http://www.fzu.cz/~nanoteam/events/ws2006/jirsak.pdf>, 27.09.2015,
51. <http://www.elmarco.com/application-areas/performance-apparel/>, 27.09.2015,
52. <http://www.internano.org/node/123>
53. Daniel J. Miller, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski, Donald R. Paul, and Benny D. Freeman, Surface Modification of Water Purification Membranes: A Review, *Oberflächenmodifizierung von Wasseraufbereitungsmembranen. Angewandte Chemie*, 129(17), 4734–4788. 2017,
54. R. Brinkman, A. Szent-Gyorgyi, Studien über die physikalisch-chemischen Grundlagen der vitalen Permeabilität 1. Die Wirkung kapillaraktiver Stoffe auf die Permeabilität von Kollodiummembranen, *Biochem Z.* 139, 261-269, 1923,
55. W. J. Elford, The principles of Ultrafiltration as applied in biological studies, *Proceedings of the royal Society B, Biol. Sci.* 1933, 112, 384–406.
56. D. I. Hitchcock, Protein films on collodion membranes, *J. Gen. Physiol.* 8, 61–74. 1925,
57. A. Grollman, ULTRAFILTRATION THROUGH COLLODION MEMBRANES, *J. Gen. Physiol.* 9, 813–826. 1926,
58. M. Ulbricht, G. Belfort, Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. I. Treatment of polyacrylonitrile, *J. Appl. Polym. Sci.* 56, 325–343. 1995,
59. M. Ulbricht, G. Belfort, Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone, *J. Memb. Sci.* 111, 193–215. 1996,
60. T.-H. Bae, T.-M. Tak, Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration, *J. Memb. Sci.* 249, 1–8. 2005,
61. F. S. Denes, S. Manolache, Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science, *Prog. Polym. Sci.* 29, 815–885. 2004.,
62. M. L. Steen, C. I. Butoi, E. R. Fisher, Identification of Gas-Phase Reactive Species and Chemical Mechanisms Occurring at Plasma–Polymer Surface Interfaces, *Langmuir*, 17, 8156–8166, 2001

- 63.** M. L. Steen, L. Hymas, E. D. Havey, N. E. Capps, D. G. Castner, E. R. Fisher, Low temperature plasma treatment of asymmetric polysulfone membranes for permanent hydrophilic surface modification, *J. Memb.Sci.* 188, 97–114, 2001,
- 64.** M. L. Steen, A. C. Jordan, E. R. Fisher, Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H<sub>2</sub>O plasma treatment, *J. Memb. Sci.* 204, 341–357. 2002,
- 65.** L. Zou, I. Vidalis, D. Steele, A. Michelmore, S. P. Low, J. Q. J. C. Verberk, Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling *J. Memb. Sci.* 369, 420–428. 2011,
- 66.** A. Noshay, L. M. Robeson, Sulfonated polysulfone, *Journal of Applied Polymer Science.* 20, 1885–1903. 1976,
- 67.** B. C. Johnson, İ. Yilgör, C. Tran, M. Iqbal, J. P. Wightman, D. R. Lloyd, J. E. McGrath, Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfones), *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 22, 721–737, 1984,
- 68.** M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs) *Chem. Rev.* 104, 4587–4611. 2004,
- 69.** H. B. Park, B. D. Freeman, Z.-B. Zhang, M. Sankir, J. E. McGrath, Highly chlorine-tolerant 557 polymers for desalination, *Angew. Chemie Int.* 47, 6019–6024. 2008,
- 70.** A. Higuchi, N. Iwata, M. Tsubaki, T. Nakagawa, Surface-modified polysulfone hollow fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 36, 1753–1767. 1988,
- 71.** M. Nyström, P. Järvinen, Modification of polysulfone ultrafiltration membranes with UV irradiation and hydrophilicity increasing agents, *J. Memb. Sci.* 60, 275–296, 1991,
- 72.** N. Ehsani, S. Parkkinen, M. Nyström, Fractionation of natural and model egg-white protein solutions with modified and unmodified polysulfone UF membranes, *J. Memb. Sci.* 123, 105–119. 1997,
- 73.** Farah Ejaz Ahmed, Boor Singh Lalia, Raed Hashaikeh, A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications, *ELSEVIER*, 365, 15-30, 2015.
- 74.** Amir Hossein Behroozi, Muayad Al-Shaeli, Vahid Vatanpour, Fabrication and modification of nanofiltration membranes by solution electrospinning technique: A review of influential factors and applications in water treatment, *ELSEVIER*, 558, 116638, 2023.
- 75.** Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Vol. 63 (2223-2253), 2003,
- 76.** <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/24/4419> 10.03.
- 77.** Bernard Vonnegut, Raymond L. Neubauer, Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization, General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York, October, 1952,
- 78.** A. Greiner, and J.H. Wendorff, Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30): p. 5670-5703. 2007.
- 79.** Ali Kilic, Fatih Oruc and Ali Demir, Effects of Polarity on Electrospinning Process, *Textile Research Journal*, Vol.00(0)(1-8), 2007,
- 80.** Dan Li, Thurston Herricks, Younan Xia, Magnetic nanofibers of nickel ferrite prepared by electrospinning, *Applied Physics Letters*, Vol.83(22)(4586-4588), 2003,

- 81.** J. Pelipenko, et al., The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. *International Journal of Pharmaceutics*, 456(1): 125-134, 2013.
- 82.** Amir Houshang Hekmati , Abosaeed Rashidi, Reza Ghazisaeidi i Jean-Yves Drean, Effect of needle length, electrospinning distance, and solution concentration on morphological properties of polyamide-6 electrospun nanowebs, *Textile Research Journal*, Vol. 83(14)(1452-1466), 2013,
- 83.** Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu, *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*, ELSEVIER, 28, 325-347, 2010,
- 84.** A. K. Haghi i M. Akbari, Trends in electrospinning of natural nanofibers, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 204 No 6, 1830-1834, 2007,
- 85.** O. S. Yördem, M. Papila, and Y. Z. Menceloğlu, “Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: an investigation by response surface methodology,” *Materials & Design*, vol. 29, no. 1, pp. 34–44, 2008.
- 86.** P. K. Baumgarten, “Electrostatic spinning of acrylic microfibers,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 36, no. 1, pp. 71–79, 1971.
- 87.** S. B. Mitchell and J. E. Sanders, “A unique device for controlled electrospinning,” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 78, no. 1, pp. 110–120, 2006.
- 88.** W. K. Son, J. H. Youk, T. S. Lee, and W. H. Park, “The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers,” *Polymer*, vol. 45, no. 9, 2959–2966, 2004.
- 89.** W. Zuo, M. Zhu, W. Yang, H. Yu, Y. Chen, and Y. Zhang, “Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 45, no. 5, 704–709, 2005.
- 90.** X. Yuan, Y. Zhang, C. Dong, and J. Sheng, “Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning,” *Polymer International*, vol. 53, no. 11, 1704–1710, 2004.
- 91.** O. Kedem, , A. Katchalsky, Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes. *Biochim. Biophys. Acta* 27, 229–246. 1958.  
doi:10.1016/0 0 06-30 02(58)90330-5.
- 92.** K.S.Spiegler, O. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination* 1 (4), 311–326. 1966.  
doi:10.1016/S0 011-9164(0 0)80 018-1.
- 93.** M. Qasim, M. Badrelzaman, N.N. Darwish, N.A. Darwish, N. Hilal, Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination* 459, 59–104. 2019.  
doi:10.1016/j.desal.2019.02.008.
- 94.** S.W. Thiel, D.R. Lloyd, Application of the stefan-maxwell equations to the pressure-driven membrane separation of dilute multicomponent solutions of nonelectrolytes. *J. Membr. Sci.* 37 (3), 233–249. 1988.  
doi:10.1016/S0376-7388(00)82431-X.
- 95.** Y.S. Oren, P.M. Biesheuvel, Theory of Ion and Water Transport in Reverse-Osmosis Membranes. *Phys. Rev. Appl.* 9 (2), 024034. 2018.  
doi:10.1103/PhysRevApplied.9.024034
- 96.** Anjam Khursheed, *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers*, World Scientific, November 2010.,

- 97.** [https://www.thermofisher.com/rs/en/home/electron-microscopy/products/scanning-electron-microscopes.html?cid=cmp-05676-c1d3&utm\\_source=google-ads&utm\\_medium=cpc&utm\\_campaign=ms\\_xmarket\\_gl\\_sem\\_search\\_google-adwords\\_2022\\_05&utm\\_term=%7Bkeyword%7D&gad=1&gclid=Cj0KCQjw7aqkBhDPAIsAKG a0oK3G6VK\\_CgNLYCpYGHoXULgX0Cv54136g7ruqAKnOvCeYmTjvZd3LgaAkmjEALw\\_wcB](https://www.thermofisher.com/rs/en/home/electron-microscopy/products/scanning-electron-microscopes.html?cid=cmp-05676-c1d3&utm_source=google-ads&utm_medium=cpc&utm_campaign=ms_xmarket_gl_sem_search_google-adwords_2022_05&utm_term=%7Bkeyword%7D&gad=1&gclid=Cj0KCQjw7aqkBhDPAIsAKG a0oK3G6VK_CgNLYCpYGHoXULgX0Cv54136g7ruqAKnOvCeYmTjvZd3LgaAkmjEALw_wcB)
- 98.** [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)  
[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
- 99.** [https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)
- 100.** J. Debbie, Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM), Stokes, November 2008.,
- 101.** <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
- 102.** Mahmoud Nasrollahzadeh, Monireh Atarod, Mohaddeseh Sajjadi, S. Mohammad Sajadi, Zahra Issaabadi, Chapter 6 - Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications Interface Science and Technology, Volume 28,199-322. 2019,
- 103.** R. R. Mather, Surface modification of textiles by plasma treatments Heriot-Watt University, In book: Surface modifications of textiles, 296-317, 2009,
- 104.** Enrico Fatarella, Vera Iversen, Stefan Grinwis, Sabine Paulussen, WP1 - TEXTILE MATERIAL FOR MBR FILTRATION D1 – Characterisation tests on selected nonwoven webs (at least six webs made of three fibres) D7 – WP1 Report
- 105.** <http://www.vinolab.hr/analize/ftir-analize-hr33>
- 106.** Wendy LeAnne Thomas, Use of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Determine the Health-promoting Index (HPI) of Cow's Milk, Iowa State University, 2008
- 107.** P. Griffiths, J. A. de Hasseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry (Second Edition), Wiley, 2007,
- 108.** Raharjo Muttaqin, Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, ThermoNicolet, 2001,
- 109.** Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Edited by P.J. Haines, Royal Society of Chemistry, 2002
- 110.** [http://web.abo.fi/instut/biofuelsGS2/kursen/%C5A/lectures/Lecture\\_Thermal%20Analysis.pdf](http://web.abo.fi/instut/biofuelsGS2/kursen/%C5A/lectures/Lecture_Thermal%20Analysis.pdf)
- 111.** <http://www.agrif.bg.ac.rs/files/subjectfiles/705/Vesna%20Rakic%20predavanje%205%20TA%20Master-2012.pdf>
- 112.** <http://www.agrif.bg.ac.rs/files/subjectfiles/705/Vesna%20Rakic%20predavanje%205%20TA%20Master-2012.pdf>, 27.09.2015,
- 113.** A. W. Coats and J. P. Redfern, Thermogravimetric Analysis: A Review, Vol. 88, No. 1053, 906-924. 1963,  
doi:10.1039/an9638800906.
- 114.** [http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE\\_TGABeginnersGuide.pdf](http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf), 27.09.2015,
- 115.** <http://www.andersonmaterials.com/tga.html>, 27.09.2015,
- 116.** X. Liu, W. YU, Evaluating the Thermal Stability of High Performance Fibers by TGA. Journal of Applied Polymer Science. 99: 937–944. (2006).

- 117.** C. S. Marvel, *Synthesis of Thermally Stable Polymers*. Ft. Belvoir: Defense Technical Information Center. 1972.
- 118.** Tao Zhang, Junhong Jin, Shenglin Yang, Dayong Hu, *Synthesis and Characterization of Fluorinated PBO With High Thermal Stability and Low Dielectric Constant*, *Journal of Macromolecular Science Part B Physics* 48(6):1114-1124, 2009,
- 119.** Emmett S Watson, Michael J O'Neill, U.S. Patent US3263484A
- 120.** B. Wunderlich, *Thermal analysis*. Cambridge: Academic Press, 137–140. 1990,
- 121.** E. S. Watson, M.J. Oneil, J. Justin, N. Brenner, *A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis*. *Anal. Chem.*, 36, 1233-1238. 1964,
- 122.** P. Gray, *Analyt. Calorimetry*, Eds. R.S. Porter, Plenum Press, 209, 1965
- 123.** Erno Pungor, G. Horvai, *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. Florida: Boca Raton. pp. 181–191. 1995,
- 124.** John A. Dean, *The Analytical Chemistry Handbook*. New York: McGraw Hill, Inc. pp. 15.1–15.5. 1995,
- 125.** M. J. O'Neill, *The Analysis of a Temperature-Controlled Scanning Calorimeter*. *Anal. Chem.* 36 (7): 1238–1245. 1964.  
doi:10.1021/ac60213a020.
- 126.** Simon Gaisford, Vicky Kett, Peter Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* 2nd Edition, Royal Society of Chemistry, 2016,
- 127.** J.N. Maycock, *Thermal analysis of explosives and solid propellant ingredients*, *Thermochim. Acta* 1, 4, 389-407, 1970,
- 128.** Marina R. Stamenović, Slaviša S. Putić, *Mehanička i mikromehanička svojstva polimernih kompozitnih cevi u različitim hemijski agresivnim uslovima*, Beogradska politehnika, 2016.
- 129.** P. Terzić, *Ispitivanje metala, deo I: mehanička ispitivanja*, Institut za ispitivanje materijala, SRS, Beograd (1972)
- 130.** W. Hayden, W.G. Moffat, J. Wulff, *Mehaničke osobine III*, TMF Beograd (1982)
- 131.** W. Hayden, W.G. Moffat, J. Wulff, *Mehaničke osobine I*, TMF Beograd (1982)
- 132.** A. Grujić, *Dinamičko – mehanička svojstva hibridnih magnetnih kompozitnih materijala sa polimernom matricom*, doktorska disertacija, TMF Beograd, (2009).
- 133.** D. Džokić, *Površinski aktivne materije (tenzidi)*, TMF, Beograd, 1985,
- 134.** [forme.grf.unizg.hr/media/Forme\\_1/Dizajn\\_2.pps](http://forme.grf.unizg.hr/media/Forme_1/Dizajn_2.pps)
- 135.** E. Kissa, *Wetting and wicking*, *Textile Research Journal*, Vol 66, 660-668, 1996,
- 136.** Y. L. Hsieh, *Liquid Transport in Fabric Structures*, *Textile Research Journal*, Vol 65, 299-307, 1995,
- 137.** D. Rajagopalan, A. P. Aneja, J. M. Marchal, *Modeling Capillary Flow in Complex Geometries*, *Textile Research Journal*, Vol 71, 813-821, 2001,
- 138.** C. B. Simile, *Critical evaluation of wicking in performance fabrics*, master of science in the school of polymer, textile and fiber engineering, Georgia institute of technology, 2004,

- 139.** Aleksandar Grujić, Jasna Stajić Trošić, Mirko Stijepović, Dragutin Nedeljković, Aleksandar Stajčić, Lana Putić, “Uredjaj za odredjivanje separacionih karakteristika membrana”- tehničko rešenje, Beograd 2013.
- 140.** C Ayres, GL Bowlin, SC Henderson, L Taylor, J Shultz, J Alexander, TA Telemeco, DS Simpson. Modulation of anisotropy in electrospun tissue engineering scaffolds: Analysis of fiber alignment by the fast Fourier transform. *Biomaterials*.27: 5524-5534. 2006;
- 141.** SH Ji, JS Yun. Fabrication and Characterization of Aligned Flexible Lead-Free Piezoelectric Nanofibers for Wearable Device Applications. *Nanomaterials*. 8(4): 206. 2018; doi:10.3390/nano8040206
- 142.** <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
- 143.** Z.Li, C.Wang, Effects of Working Parameters on Electrospinning. *One-Dimensional Nanostructures*, Springer, Berlin, Heidelberg , 15–28, 2013,
- 144.** S. Theron, E. Zussman, A. Yarin, Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions, *Polymer*, 45 (6), 2017-2030. 2004,
- 145.** Meng Liang, Spatial organization of electric charges and discharge kinetics of nanofibers elaborated by electrospinning: application to the elaboration of 3D structured nanofibrous materials, PhD Thesis, Physics [physics]. Université de Strasbourg, English. (NNT : 2020STRAE002). (tel-03163063). <https://theses.hal.science/tel-03163063/>, 2020.
- 146.** Saikrishnan S, Jubinville D, Tzoganakis C, Mekonnen TH. Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling. *Polym Degrad Stab*. 182: 109390. 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109390
- 147.** Dr. Konrad Binder, ÖIST, Vienna, M01 Identification of Turf Fibres Using Differential Scanning Calorimetry. Identification of turf fibres using differential scanning calorimetry, *The International Association for Sports Surface Science - Identification and Characteristics of Surface Components Mallorca*, 1999,
- 148.** L. Trif, F.P. Franguelli, G. Lendvay, E. Majzik, K. Béres, L. Bereczki, I.M. Szilágyi, R.P. Pawar, L. Kótai, Thermal analysis of solvatomorphic decakis (dimethylammonium) dihydrogendodecatungstate hydrates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 144, 81-90, 2021,
- 149.** A.M. Manich, C. Alonso, S. Pérez-Rentero, L. Coderch, M. Martí, Thermal analysis (DSC, TGA) of textile flame retardants with lower environmental impact, *AUTEX2019 – 19th World Textile Conference on Textiles at the Crossroads*, Ghent, Belgium, 11-15 June 2019,
- 150.** Xue-Chao Hu, H.H. Yang, 1.11 - Polyamide and Polyester Fibers, in *Comprehensive Composite Materials*, Editor(s): Anthony Kelly, Carl Zweben, Pergamon, 327-344, 2000,
- 151.** M.R. Jung, D.F. Horgen, S.V. Orski, C.V. Rodriguez, K.L. Beers, G.H. Balazs, T. Jones, T.M. Work, K.C. Brignac, S.J. Royer, K.D. Hyrenbach, B.A. Jensen, J.M. Lynch, Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Mar Pollut Bull*. 127, 704-716. 2018,
- 152.** R.C. Asensio, M.S.A. Moya, J.M. de la Roja, M. Gómez. Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy, *Anal Bioanal Chem*. 395(7), 2081-2096. 2009,

- 153.** I. Noda, A.E. Dowrey, J.L. Haynes, C. Marcott, Group frequency assignments for major infrared bands observed in common synthetic polymers, In: J.E. Mark, editor. *Physical Properties of Polymers Handbook*. New York: Springer Science +Business Media LLC, 395-406, 2007,
- 154.** K. Nishikida, J. Coates. Infrared and Raman analysis of polymers. In: H. Lobo, J.V. Bonilla, editors. *Handbook of Plastics Analysis*. New York: Marcel Dekker Inc, 186-316, 2003,
- 155.** G.A. Verleye, N.P. Roeges, M.O. De Moor. *Easy Identification of Plastics and Rubbers*, Shropshire: Rapra Technology Limited, 174, 2001,
- 156.** Z. Wang, H. Yang, N. Pan, W. Li, Y. Xie, Z. Liu, Y. Fang. Effect of Polyethylene Film Lamination on the Water Absorbency of Hydrophilic-finished Polypropylene Non-woven Fabric. *Fibers Polym.* 20(7): 1404-1410, 2019,
- 157.** N.L. Le, S.P. Nunes. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. *Sustain Mater Techno.* 7, 1–28, 2016,
- 158.** G. Rotter, H. Ishida, FTIR separation of nylon-6 chain conformations: Clarification of the mesomorphous and  $\gamma$ -crystalline phases. *J Polym Sci B Polym Phys.* 30(5): 489-495, 1992,
- 159.** George Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition, Wiley, New York, 2004,
- 160.** Barbara H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2004,
- 161.** ASTM Standard D-882-02, “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”, ASTM International, 2002,
- 162.** D.P. Chattopadhyay, 4 - Chemistry of dyeing, Editor(s): M. Clark, In Woodhead Publishing Series in Textiles, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Woodhead Publishing, 1, 150-183, ISBN 9781845696955, 2011,
- 163.** Lana S Putić, Jasna T Stajić-Trošić, Vladan R Čosović, Aleksandar S Grujić, Jovana Z Milanović, Branka M Pilić, Snežana B Stanković, Characterization of microporous PP/PE nonwoven mats surface modified by deposition of electrospun nanofibers. Article. *THE JOURNAL OF THE TEXTILE INSTITUTE*, 114, 110-121, 2023
- 164.** ASTM D 1776-74, Conditioning textiles and textile products for testing ,1974,
- 165.** ASTM D 2402–07, Standard test method for water retention of fibers (Centrifuge method) 2012,
- 166.** Lau, W.J., Lai, G.S., Li, J., Gray, S., Hu, Y., Misdan, N., Goh, P.S., Matsuura, T., Azelee, I. W., Ismail, A. F. Development of microporous substrates of polyamide thin film composite membranes for pressure-driven and osmotically-driven membrane processes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77, 25–59, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.05.010>
- 167.** A. Grujić, M. Stijepović, J. Trošić, J. Ilić, D. Nedeljković, A method for determination of separation properties of membranes. *Journal of Engineering & Processing Management*, 7(1), 45–54, 2015,
- 168.** M. Novaković, J. Milanović, D. Grujić, S. Stanković, Liquid transfer properties of textile fabrics as a function of moisture con-tent. *Hemijska Industrija*, 74(2), 119–132, 2020,

- 169.** Q. Xu, Y. Yang, X. Wang, Z. Wang, W. Jin, J. Huang, Y. Wang, Atomic layer deposition of alumina on porous polytetra-fluoroethylene membranes for enhanced hydrophilicity and separation performances. *Journal of Membrane Science*, 415-416, 435-443, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.031>
- 170.** F. Yan, H. Chen, Y. Lu, Z. Lu, S. Yu, M. Liu, C. Gao, Improving the water permeability and antifouling property of thin-film composite polyamide nanofiltration membrane by modifying the active layer with triethanolamine. *Journal of Membrane Science*, 513, 108–116, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.049>
- 171.** Y. Zhao, Z. Zhang, L. Dai, H. Mao, S. Zhang, Enhanced both water flux and salt rejection of reverse osmosis membrane through combining isophthaloyl dichloride with biphenyl tetraacyl chloride as organic phase monomer for seawater desalination. *Journal of Membrane Science*, 522, 175–182. 2017, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.022>
- 172.** L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, 43(9), 2317–2348, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.010>
- 173.** B. L. Pangarkar, M. G. Sane, M. Guddad, Reverse osmosis and membrane distillation for desalination of groundwater: A review. *ISRN Materials Science*, 1–9, 2011, <https://doi.org/10.5402/2011/523124>
- 174.** E.A. Mason, H.K. Lonsdale, Statistical-mechanical theory of membrane transport. *J. Membr. Sci.* 51 (1), 1–8, 1990, doi:10.1016/S0376-7388(00)80894-7
- 175.** M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*. University of Twente, The Netherlands: Kluwer Academic, Dordrecht, 1996,
- 176.** Gmehling, Jürgen, Kleiber, Michael, Kolbe, Bärbel, Rarey, J. *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Wiley, Hoboken, New Jersey, 808. , 2019,
- 177.** B.-Y. Zhu, T. Gu, Surfactant adsorption at solid-liquid interfaces. *Adv. Colloid and Interface Sci.* 37 (1), 1–32, 1991. doi:10.1016/0001-8686(91)80037-K.
- 178.** F.J. Millero, Molal volumes of electrolytes. *Chem. Rev.* 71 (2), 147–176. 1971, doi:10.1021/cr60270a001.
- 179.** J.I. Marriott, E. Sørensen, I.D.L. Bogle, Detailed mathematical modelling of membrane modules. *Comput. Chem. Eng.* 25 (4), 693–700, 2001, doi:10.1016/S0098-1354(01)00670-6
- 180.** J. Wang, D.S. Dlamini, A.K. Mishra, M.T.M. Pendergast, M.C.Y. Wong, et al. A critical review of transport through osmotic membranes. *Journal of Membrane Science* 454, 516–537, 2014. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.034.
- 181.** A. Ruiz-García, I.d.l.N. Pestana, Feed Spacer Geometries and Permeability Coefficients. Effect on the Performance in BWRO Spiral-Wound Membrane Modules. *Water* 11 (1), 152, 2019,
- 182.** Lana S Putić, Sabla Y Alnouri, Vladimir Z Stijepović, Jasna T Stajić-Trošić, Aleksandar S Grujić, Mirko Z Stijepović, A universal transportation model for reverse osmosis systems, *Article. Computers and Chemical Engineering*, 148, 107264, 2021



- 183.** H. Ohya, Y. Taniguchi, An analysis of reverse osmotic characteristics of ROGA-40 0 0 spiral-wound module. *Desalination* 16 (3), 359–373, 1975, doi:10.1016/S0 011-9164(0 0)880 08-X.
- 184.** S. Sundaramoorthy, G. Srinivasan, D. Murthy, Reprint of: An analytical model for spiral wound reverse osmosis membrane modules: Part II Experimental validation. *Desalination* 277, 257–264, 2011,
- 185.** P.P. Mane, P.-K. Park, H. Hyung, J.C. Brown, J.-H. Kim, Modeling boron rejection in pilot- and full-scale reverse osmosis desalination processes. *J. Membr. Sci.* 338 (1), 119–127, 2009, doi:10.1016/j.memsci.2009.04.014.
- 186.** S. S. Kulkarni, E.W. Funk, N.N. Li, *Membrane Handbook*. Springer, Boston, MA.ed. W.S.W.H. In and K.K. Sirkar, 1992,
- 187.** A. Ruiz-García, I.d.l.N. Pestana, Feed Spacer Geometries and Permeability Coefficients. Effect on the Performance in BWRO Spriral-Wound Membrane Modules. *Water* 11 (1), 2019,
- 188.** D.S. Bunch, D.M. Gay, R.E. Welsch, Algorithm 717: Subroutines for maximum likelihood and quasi-likelihood estimation of parameters in nonlinear regression models. *ACM Trans. Math. Softw.* 19 (1), 109–130, 1993, doi:10.1145/151271.151279.
- 189.** K.S. Pitzer, Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77 (2), 268–277 , 1973. doi:10.1021/j100621a026.
- 190.** R.N.Roy, L.N. Roy, M. Lawson, K.M. Vogel, , Moore, C.Porter, W. Davis, , F.J. Millero, Thermodynamics of the dissociation of boric acid in seawater at  $S = 35$  from 0 to 55°C. *Mar. Chem.* 44 (2), 243–248, 1993, doi:10.1016/0304-4203(93) 90206-4.
- 191.** H.L. Clever, The ion product constant of water: Thermodynamics of water ionization. *J. Chem. Educ.* 45 (4), 231, 1968, doi:10.1021/ed045p231
- 192.** C.-C. Chen, H.I. Britt, J.F. Boston, L.B. Evans, Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE J.* 28 (4), 588–596. , 1982, doi:10.1002/aic.690280410.
- 193.** C.-C. Chen, L.B. Evans, A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE J.* 32 (3), 444–454, 1986, doi:10.1002/aic.690320311

## BIOGRAFIJA AUTORA

Lana (Slaviša) Putić, master inženjer tehnologije, rođena je 03.10.1989. godine u Beogradu. Osnovnu i srednju školu završila je u Beogradu. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Tekstilna tehnologija, završila je 2011. godine sa prosečnom ocenom 7,78. Završni rad odbranila je na Katedri za tekstilnu tehnologiju sa ocenom 10. Master studije završila je 2013. godine sa prosečnom ocenom 8,35. Master rad odbranila je sa ocenom 10. Školske 2013/2014. god. upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, smer Tekstilno inženjerstvo, odslušala predmete predviđene planom i programom doktorskih studija i položila ispite sa prosečnom ocenom 8,58.

Od oktobra 2013. godine angažovana je na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije TR 37001 „Uticaj rudarskog otpada iz RTB-a Bor na zagađenje vodotokova sa predlogom mera i postupaka za smanjenje štetnog dejstva na životnu sredinu”. Zaposlena je u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, u centru za materijale u Beogradu u zvanju stručni saradnik. Usmerila je svoj naučnoistraživački rad u oblasti: Procesiranje i karakterizacija polimernih membranskih materijala.

Koautor je četiri rada, od kojih je jedan u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), dva u istaknutom međunarodnom časopisu (M22) i jedan u međunarodnom časopisu (M23), osam saopštenja sa međunarodnog skupa (M33), jedan rad u vrhunskom časopisu nacionalnog značaja (M51) i jedno novo tehničko rešenje (metoda) primenjeno na nacionalnom nivou (M82). Ukupan broj citata naučnih radova iznosi 18. Hiršov indeks (h-indeks) je  $h = 3$ .

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Лана С. Путић

Број индекса 4013/2013

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Модификација функционалних својстава

текстилних мембрана

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Лана С. Путић

Број индекса \_\_\_\_\_ 4013/2013 \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_ Текстилно инжењерство \_\_\_\_\_

Наслов рада \_\_\_\_\_ Модификација функционалних својстава текстилних мембрана

Ментор \_\_\_\_\_ др Снежана Станковић, ван. проф. Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет; др Јасна Стајић-Трошић, научни саветник Универзитета у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Модификација функционалних својстава

текстилних мембрана

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

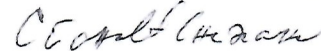
## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Модификација функционалних својстава текстилних мембрана”, аутора Лане Путић, констатујемо да утврђено подударање текста износи 8%. Овај степен подударности последица је општих места, односно употребе стручних термина и података који се тичу обрађене теме, као и дефинисања различитих појмова и објашњења примењених стандардних метода карактеризације материјала. Део подударности односи се на претходно публиковане резултате докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

12.06.2023. године

Ментори



Снежана Станковић



Јасна Стајић-Трошић